



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

*ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE CORROSIÓN CAUSADOS POR LAS
EMULSIONES
ACEITE-AGUA POR MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS*

TESIS

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA

ÁREA MATERIALES - CORROSIÓN

PRESENTA

M EN Q. WILLIAM VILLAMIZAR SUÁREZ

TUTOR:

Dr. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ



2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez por haberme brindado la oportunidad de realizar este trabajo bajo su asesoría y dirección.

A la Dra. Maura Casales Díaz por haberme brindado todo su apoyo y colaboración en la realización de los montajes experimentales, al Dr. José Gonzalo González Rodríguez por su valiosa asistencia técnica y discusión de los resultados.

A los miembros del jurado, los doctores; José Maria Malo Tamayo, Francisco Javier Rodríguez Gómez, José Gonzalo González Rodríguez, Joan Genescá Llongueras, Víctor Manuel Salinas Bravo, Alberto Martínez Villafañe y Juan Mendoza Flores, por sus sugerencias y comentarios.

Al técnico académico Anselmo González Trujillo por su asistencia en el diseño y maquinado de electrodos, celdas y demás dispositivos electroquímicos, al técnico académico Ing. Armando bustos Gómez por su asistencia técnica en el diseño y construcción de algunos dispositivos electrónicos.

A mis padres, Álvaro y en especial a mi madre Bertha M. (q.e.p.d) quien me alentó a seguir adelante con mis estudios, pero la vida nos arrebató antes de tiempo, sin ver culminado todo este esfuerzo y sacrificios. A todos mis hermanos (Yurley, Nancy, Stella, Omaira, Giovanni y Álvaro.) sobrinos y familia, quienes me dieron todo su apoyo y aliento para seguir adelante en esta etapa difícil de la vida.

A mi hijo Andrés Felipe, con quien no he podido recorrer este camino, y por el cual no puedo desfallecer.

A Ita por que con su Apoyo y cariño, hizo más grata mi estadía, gracias por estar conmigo.

Y finalmente a,

Al Centro de Ciencia Físicas de la UNAM por haberme otorgado todas las facilidades para que este trabajo se llevara acabo.

A la DGEP por el apoyo económico recibido.

Esta tesis corresponde a los estudios realizados con una beca otorgada por la Secretaría de Relaciones Exteriores del Gobierno de México

Tabla de contenido

Agradecimientos.....	v
Resumen.....	vii
Lista de Símbolos y Abreviaciones.....	x
Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tablas.....	xix

Capítulo I

REVISIÓN DE LA LITERATURA

1.1 Aspectos fundamentales de la corrosión por dióxido de carbono (CO ₂).....	1
1.1.1 Mecanismos de la corrosión por CO ₂	1
1.1.2 Factores que influyen la corrosión por CO ₂	4
1.1.3 Control de la corrosión por CO ₂	6
1.2 Inhibidores de Corrosión.....	7
1.2.1 Clasificación de los inhibidores de corrosión.....	8
1.2.2 Métodos de aplicación de inhibidores de corrosión.....	11
1.2.3 Factores que influyen la concentración de inhibidor.....	11
1.2.4 Distribución del inhibidor de corrosión.....	12
1.3 Mecanismos de inhibición a la corrosión.....	13
1.4 Estudios teóricos de los mecanismos de inhibición a la corrosión.....	18
1.5 Técnicas y metodologías para evaluar inhibidores de corrosión.....	22
1.5.1 Técnicas directas.....	23
1.5.1.1 Cupones de corrosión.....	23
1.5.1.2 Análisis de iones metálicos en solución.....	23
1.5.2 Técnicas indirectas.....	24
1.5.2.1 Difusión de hidrógeno.....	24
1.5.2.2 Técnicas electroquímicas.....	24
1.5.3 Metodologías de laboratorio.....	33
1.5.3.1 Pruebas a presión atmosférica.....	33
1.5.3.2 Pruebas a altas presiones.....	37
1.6 Problemas y dificultades en la inhibición a la corrosión por CO ₂ en medios salmuera-aceite y los objetivos de investigación de esta tesis.....	38
1.6.1 Problemas aun sin resolver.....	38
1.6.2 Objetivos de este trabajo de investigación.....	41

Capítulo II

MATERIALES Y MÉTODOS

Evaluación Electroquímica

2.1	Materiales y soluciones.....	44
2.1.1	Electrodos.....	44
2.1.1.1	Preparación de los electrodos.....	45
2.1.2	Soluciones.....	46
2.1.2.1	Preparación de las soluciones de inhibidores.....	46
2.1.2.2	Preparación de las soluciones de trabajo.....	47
2.1.3	Celdas electroquímicas y arreglos experimentales.....	48
2.2	Descripción y operación de los equipos electroquímicos.....	49
2.2.1	Equipo <i>SmartCET™</i> de InterCorr.....	49
2.2.2	Equipo <i>GillAC</i> de ACM Instruments.....	50
2.2.3	Equipo <i>Gamry PC4/300</i> de Gamry Instruments.....	50
2.2.4	Calibración de los equipos electroquímicos.....	50
2.2.5	Procesamiento de los datos.....	53
2.2.5.1	Análisis de los datos obtenidos con el equipo <i>SmartCET™</i>	53
2.2.5.2	Análisis de las medidas (RPL) y curvas de polarización.....	54
2.2.5.3	Análisis de las medidas de impedancia (EIE).....	55
2.2.5.4	Análisis estadístico en el dominio temporal para los datos de (RE).....	56
2.3	Ensayos electroquímicos en medios de salmuera y salmuera-diesel.....	62
2.3.1	Metodología utilizada para la evaluación de los inhibidores de corrosión en línea y su registro y posterior análisis por (RE).....	62
2.3.2	Metodología utilizada para la evaluación de los inhibidores de corrosión por extrapolación Tafel.....	64
2.3.2.1	Evaluación a diferentes concentraciones.....	66
2.3.2.2	Isotermas de adsorción.....	66
2.3.3	Metodología utilizada para la evaluación de los inhibidores de corrosión por (EIE).....	69

Cálculos Teóricos

2.4	Detalles Computacionales.....	71
-----	-------------------------------	----

Capítulo III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación electroquímica

3.1	Evaluación electroquímica en línea <i>SmartCETTM</i>	76
3.1.1	Evaluación de las imidazolinas en la solución base de Salmuera al 3%.....	76
3.1.2	Evaluación de las imidazolinas en la en la mezcla salmuera – aceite.....	86
3.2	Evaluación de los registros temporales de (RE) y su posterior análisis.....	93
3.2.1	Evaluación de las imidazolinas a través de la inspección directa del registro de las señales experimentales, en la solución base de salmuera al 3%.....	95
3.2.2	Evaluación de las imidazolinas a través de la inspección directa del registro de las señales experimentales, en la mezcla salmuera - aceite.....	103
3.2.3	Evaluación de las imidazolinas a través del análisis estadístico en el dominio temporal, en solución base de salmuera - 3%.....	110
3.2.4	Evaluación de las imidazolinas a través del análisis estadístico en el dominio temporal, en la mezcla salmuera - aceite.....	119
3.3	Evaluación por curvas de polarización.....	128
3.3.1	Evaluación de las imidazolinas en la solución base de salmuera al 3%.....	128
3.3.2	Evaluación de las imidazolinas en la mezcla salmuera - aceite.....	131
3.4	Evaluación por espectroscopía de impedancia electroquímica.....	134
3.4.1	Evaluación de las imidazolinas en la solución base de salmuera al 3%.....	134
3.4.2	Evaluación de las imidazolinas en la mezcla salmuera - aceite.....	147
3.5	Circuitos eléctricos equivalentes para los sistemas estudiados.....	159
3.6	Caracterización del inhibidor seleccionado más eficiente.....	174
3.6.1	Efecto de la concentración.....	174
3.6.2	Isotermas de Adsorción.....	176

Estudios Teóricos

3.7	Resultados y discusión.....	179
-----	-----------------------------	-----

Capítulo IV

4.1	Conclusiones.....	189
4.2	Sugerencias para futuros trabajos.....	194
4.3	Lista de publicaciones.....	195

REFERENCIAS.....	197
-------------------------	------------

Resumen

Esta tesis se ha enfocado principalmente a las aplicaciones de las técnicas electroquímicas para el monitoreo y evaluación de inhibidores de corrosión en salmuera y una mezcla salmuera – aceite, saturada con CO₂. En esta investigación se usó un equipo de monitoreo de la corrosión en línea (*on line*) que integra múltiples técnicas electroquímicas en un solo instrumento; resistencia a la polarización lineal (RPL), análisis de armónicos (AA) y ruido electroquímico (RE), con el fin de maximizar la información obtenida del monitoreo de corrosión. Conjuntamente con estas medidas se usaron las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y (RE), con el propósito de estudiar y evaluar el mecanismo de formación de la película de inhibidores tipo imidazolinas. Además de las medidas experimentales se llevaron a cabo, cálculos químico-cuánticos con el fin de correlacionar la eficiencia de inhibición, con las propiedades moleculares más relevantes de este tipo de inhibidores.

Las técnicas electroquímicas de (RPL) y (AA) en el monitoreo de la corrosión en línea, han mostrado una respuesta rápida para evaluar la efectividad del tratamiento químico. La técnica (AA) presentó grandes fluctuaciones y diferencias en los valores de velocidad de corrosión comparada con la técnica (RPL). De otro lado la combinación de las técnicas (AA) y (RE), para el monitoreo de corrosión localizada (factor de picado, *FP*) no muestran ninguna correlación con un sistema inhibido, independientemente de los medios evaluados salmuera y salmuera -aceite.

La técnica (EIE) ha mostrado ser una valiosa herramienta para estudiar no solo la formación de la película de inhibidores tipo imidazolinas, sino también la influencia de la fase aceite (diesel) sobre la misma. La formación de la película de inhibidor con el transcurso del tiempo mostró cambios significativos en los diagramas de Bode y en la impedancia del electrodo, siendo estos considerablemente influenciados por la

presencia de la fase aceite. Los parámetros calculados de las medidas de impedancias como resistencias, elementos de fase constante, elementos de Warburg fueron usados para estudiar y caracterizar los mecanismos de adsorción de las moléculas tipo imidazolinas.

Por otra parte la técnica de (RE) ha mostrado ser de gran importancia para detectar cambios instantáneos en el monitoreo y formación de la película de inhibidor. Esta técnica tiene la ventaja de ser capaz de detectar procesos muy rápidos como los que ocurren durante cada segundo de medición. Sin embargo, las fluctuaciones en los registros temporales de voltaje obtenidos con la técnica (RE), no parecen mostrar ninguna correlación con el proceso de formación de la película de inhibidor o velocidad de corrosión. Experimentalmente, el factor de picado (FP) y el índice de localización (IL) mostraron grandes fluctuaciones en los valores de (FP) e (IL), en salmuera y salmuera-aceite, sin ninguna correlación con el proceso de inhibición a la corrosión. Estos resultados, sugieren especial cuidado al utilizar estos parámetros en sistemas inhibidos, ya que las pequeñas corrientes generadas, conlleva a altos valores de (FP) e (IL). Por su parte los valores del sesgo y la curtosis no han mostrado ser útiles, ni en la identificación del mecanismo de corrosión, ni como alternativa al (FP) o (IL). Valores de resistencia de ruido (R_n) mostraron ser muy similares a los valores de resistencia a la polarización lineal (R_p).

Los estudios teóricos de las moléculas estudiadas tanto en fase gas como en solución, indicaron que todas las moléculas presentan una capacidad muy similar para la donación de carga, puesto que los valores de E_{HOMO} presentaron pequeñas diferencias entre ellos. De la misma forma los estudios sugieren que las moléculas son orientadas hacia la superficie metálica a través de las zonas que presentan mayor densidad del HOMO, para ser adsorbidas sobre ésta y que las cadenas grandes de hidrocarburos están asociadas con la formación de una capa protectora que reduce los procesos de corrosión. En este estudio los métodos químico cuánticos muestran muy poca correlación para proveer de manera predictiva los procesos involucrados en los

medios evaluados, y entender los mecanismos de inhibición involucrados en los procesos de corrosión, en presencia de otras fases, como por ejemplo, aceite.

Capítulo I

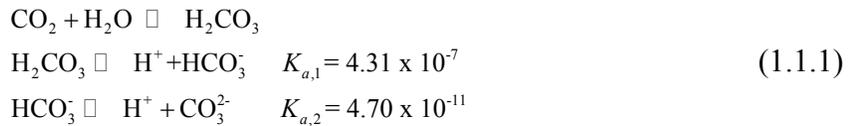
REVISIÓN DE LA LITERATURA

1.1 Aspectos fundamentales de la corrosión por dióxido de carbono (CO₂)

1.1.1 Mecanismos de la corrosión por CO₂

La corrosión por CO₂ o “corrosión dulce” de aceros al carbono y de aceros inoxidables de baja aleación es un problema aún vigente en la industria del petróleo y gas. El impacto económico de los daños por corrosión por CO₂ en esta industria fue reconocido por primera vez en 1943 (NACE Task Group T-1-3 1984) [1]. El CO₂ seco, por sí mismo no es corrosivo a las temperaturas encontradas en la producción de crudo y gas. El CO₂ necesita estar disuelto en fase acuosa para promover una reacción electroquímica entre el acero y la fase acuosa que lo contiene. El CO₂ es soluble tanto en agua como en salmuera, sin embargo, es de resaltar que éste tiene similar solubilidad tanto en la fase gaseosa como en la fase líquida hidrocarbonada. Así para un sistema multifásico, la presencia de la fase hidrocarbonada puede proveer una fuente de almacenamiento para el CO₂ y su partición en la fase acuosa [2].

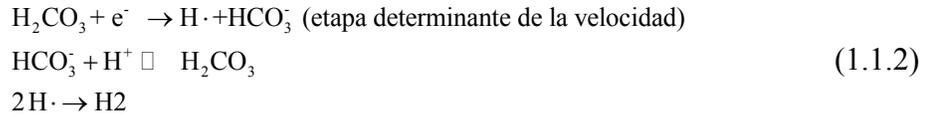
En general el CO₂ disuelto en fase acuosa produce ácido carbónico (H₂CO₃), un ácido débil que no se disocia completamente. Las reacciones químicas asociadas al CO₂ en el agua son:



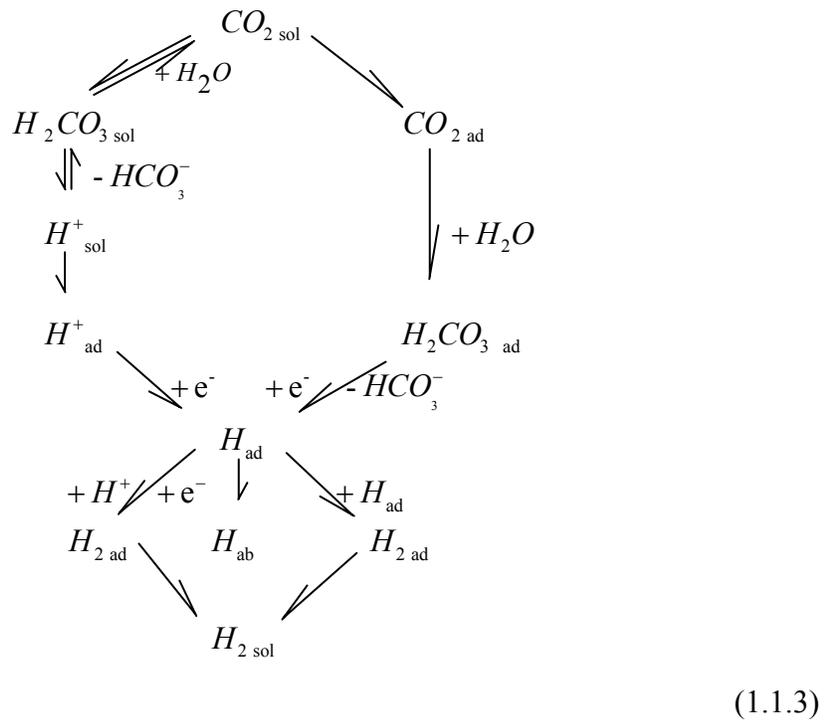
Debido a estas reacciones la solubilidad del CO₂ en agua es mucho mayor que la del oxígeno. Ahora, si la corrosión por CO₂ fuera similar a la corrosión debida a un ácido débil normal, donde la corrosión del acero es debida a la reducción de los iones H⁺ y a la oxidación del hierro, obviamente, de acuerdo a la ecuaciones anteriormente descritas, la corrosividad por el CO₂ debería ser muy débil considerando el bajo porcentaje de disociación del ácido carbónico (menor del 0.1 % a temperatura ambiente). Sin embargo, la corrosividad del ácido carbónico es mucho mayor de lo que sugieren las reacciones mostradas en las ecuaciones (1.1.1). Como consecuencia del equilibrio mostrado en estas ecuaciones, aún hoy en día, el debate permanece latente en la literatura sobre las razones de la alta corrosividad del ácido carbónico y la etapa determinante de la velocidad de reacción.

En 1975 *de Waard and Milliams* [3] propusieron por primera vez una reacción para el proceso de reducción de media celda catódica causado por la corrosión por CO₂. De los resultados experimentales *de Waard and Milliams* concluyeron, que el ácido carbónico (H₂CO₃) adsorbido no disociado, es directamente reducido sobre la superficie metálica del acero por una vía “catalítica”. Estos mecanismos fueron confirmados por *Schmitt and Rothmann* [4], aunque proponen una etapa diferente, para la velocidad determinante de la reacción [5]. De otro lado *Ogundele and White* [6] propusieron la reducción directa de los iones bicarbonato (HCO₃⁻) sobre la superficie metálica. Las etapas determinantes de la velocidad de reacción catódicas son resumidas como sigue:

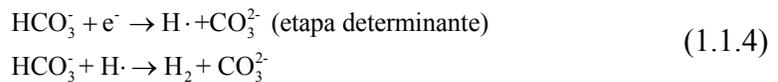
de Waard and Milliams [3]



Schmitt and Rothmann [4, 5]



Ogundele and White [6]



Hoy en día, las reacciones propuestas por *Crolet*, son el mecanismo más probable para los procesos de disolución anódica del hierro en medios que contienen CO_2 . La Tabla 1.1.1 resume estos procesos, basados en las reacciones propuestas por *Crolet*,

las cuales son presentadas en un compendio sobre la corrosión por CO₂ en la industria del petróleo realizado por Kermani M. B. and Morshed A [2].

Tabla 1.1.1 Mecanismo de disolución anódica de hierro en medios que contienen CO₂.

Reacción No.	Reacción o Equilibrio	pH < 4	4 < pH < 5	pH > 5
1a	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons (\text{HCO}_3^-)_{ads}$	1a	1a	1b
1b	$\text{CO}_2 + (\text{OH}^-)_{ads} \rightleftharpoons (\text{HCO}_3^-)_{ads}$			
2	$(\text{HCO}_3^-)_{ads} \rightarrow (\text{HCO}_3^-)_{ads} + e^-$	□	□	EDV →
3	$(\text{HCO}_3^-)_{ads} \rightarrow (\text{HCO}_3^+)_{ads} + e^-$	□	EDV ^(A) →	→
4	$(\text{HCO}_3^+)_{ads} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{CO}_3)_{ads} + \text{H}_2\text{O}$	EDV →	→	→
5	$\text{Fe} - (\text{CO}_3)_{ads} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	→	→	→
1→5	Pendiente de Tafel (mV/década)	60/2 = 30	60/1.5 = 40	60/0.5 = 120
1→5	Orden de Reacción H ⁺	-2	-1	0
1→5	Orden de Reacción CO ₂	1	1	1

^(A)EDV = etapa determinante de la velocidad

1.1.2 Factores que influyen la corrosión por CO₂

La corrosión por CO₂ está influenciada por un gran número de parámetros, los cuales incluyen las variables ambientales, las físicas y las metalúrgicas, como se muestra en la Figura 1.1.1. Todos los parámetros son interdependientes y pueden interactuar en formas diferentes influenciando la corrosión por CO₂.

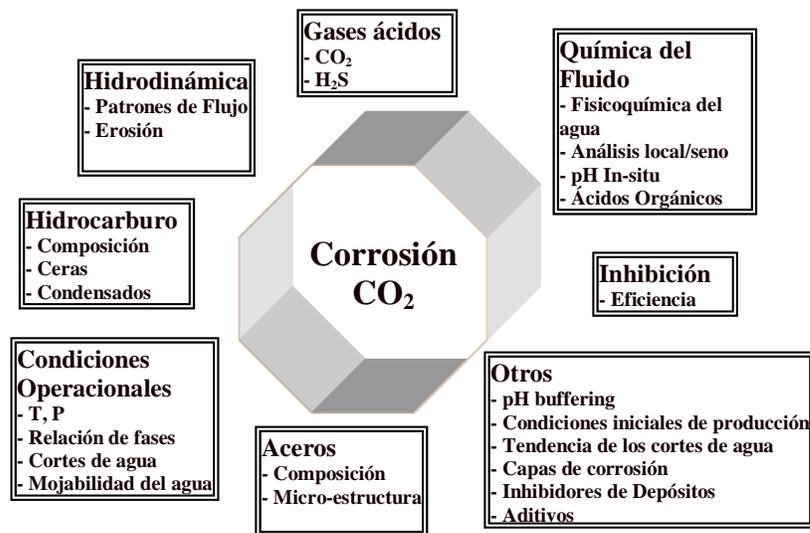


Figura 1.1.1 Parámetros que influyen la corrosión por CO₂ [2].

Dentro de los factores ambientales que afectan inherentemente la corrosividad de la fase acuosa y por tanto influenciarán la corrosión por CO₂, están: La fisicoquímica del agua, la presión parcial de CO₂, la temperatura, el pH *in situ*, y el efecto del sulfuro de hidrógeno (H₂S) y ácidos orgánicos.

Los parámetros metalúrgicos, como la composición química, la microestructura y los tratamientos térmicos juegan un papel preponderante en la corrosión de aceros al carbono en medios con CO₂.

En conjunto con los parámetros ambientales y metalúrgicos, los parámetros físicos juegan un papel importante en la corrosión por CO₂ de aceros al carbono e inoxidables por influencia en la hidrodinámica del sistema y en la interfase metal-solución. Estos parámetros incluyen, cortes de agua, efecto de ceras, películas superficiales, crudo, y la fluido-dinámica del sistema.

Una extensa revisión de los parámetros ambientales y físicos de la corrosión por CO₂ en la producción de crudo y gas se presenta por *M. B Kermani and A. Morshed* [2].

1.1.3 Control de la corrosión por CO₂

En el transporte del petróleo y gas, los fluidos son por naturaleza multifásicos conteniendo tanto crudo, gas y agua (salmuera). Los materiales más comunes de construcción en la industria del petróleo son por lo general aceros al carbono y aceros inoxidable de bajo grado. Sin embargo, los aceros al carbono son susceptibles a daños por corrosión en ambientes de producción de crudo y gas, en el cual gases ácidos tales como dióxido de carbono (CO₂) y/o sulfuro de hidrógeno (H₂S) pueden estar presentes. Uno de los principales riesgos de operación de estos ductos es la corrosión interna, debido a la acidez de la fase acuosa. Para el control de la corrosión interna, en ambientes de producción de crudo y gas una de las principales estrategias es la aplicación de inhibidores de corrosión [7, 8]. Diversas metodologías y técnicas de laboratorio usadas para evaluar inhibidores de corrosión de aplicación en ductos de crudo y gas han sido comparadas, mostrando la técnica de ruido electroquímico ser las más prometedoras para el seguimiento de los procesos de corrosión [9] y la metodología de la caja la de mejor selección para inhibidores en estos medios [10].

Hoy en día muchas tecnologías han sido desarrolladas para el control de la corrosión por CO₂ o “corrosión dulce” en la industria del petróleo y gas, incluyendo;

- Control o modificación de los parámetros operacionales (Flujo, temperatura, presión, sedimento y agua de fondo-*BS&W*)
- Control o modificación de la química del medio (remoción de O₂, H₂S estabilización del pH, adición de inhibidores de corrosión)
- Control o modificación de la superficie metálica por formación de películas protectoras (depósitos protectores), protección catódica.
- Aleaciones resistentes a la corrosión (CRAs de sus siglas en inglés)

Los inhibidores de corrosión son considerados la primera línea de defensa para el control de la corrosión [11] y de allí su extensivo uso.

La corrosión de aceros al carbono en ambientes que contienen CO₂ ha sido objeto de muchos estudios en las últimas décadas, pero a pesar de las múltiples investigaciones, el entendimiento de los mecanismos de la corrosión por CO₂ aún es incompleto y requiere de mayores estudios debido a su enorme complejidad.

La inhibición de la corrosión por CO₂ juega un papel importante en el control de la corrosión en la industria del petróleo y gas. Es así que los estudios experimentales, como los realizados en este trabajo, además de producir datos adicionales para entender mejor el accionar de los inhibidores de corrosión, ayudarán a clarificar el panorama sobre los mecanismos de inhibición de la corrosión en medios “dulces”, salmuera – diesel de moléculas orgánicas, tipo imidazolinas.

1.2 Inhibidores de corrosión

Los primeros trabajos reportados sobre el desarrollo de los inhibidores de corrosión de aplicación en diferentes industrias se remontan a mediados de la década de 1940 en adelante, aunque no existe una fecha exacta de sus inicios [12]. Los inhibidores de corrosión son mezclas complejas de uno o más componentes activos químicamente que se adicionan al sistema de interés a muy baja concentración. El componente químico activo de la formulación interactúa con la superficie metálica retardando o reduciendo efectivamente el proceso electroquímico que tiene lugar en la superficie metálica.

1.2.1 Clasificación de los inhibidores de corrosión [11, 13-16]

Los inhibidores de corrosión se pueden clasificar de acuerdo a su funcionalidad química como:

□ Inhibidores inorgánicos.

Son derivados de fuentes minerales y no contienen carbono en su estructura. Los inhibidores son usualmente sales cristalinas tales como, cromato de sodio (Na_2CrO_4), silicato de sodio (Na_2SiO_3), fosfato de sodio (Na_2PO_4), o molibdato de sodio (Na_2MoO_4). En solución acuosa estas sales se disocian para formar el ión positivo (Na^+) y el anión correspondiente (Ej.: $\text{CrO}_4^{=}$, $\text{SiO}_3^{=}$, $\text{PO}_4^{=}$, $\text{MoO}_4^{=}$). Solamente el anión de estos compuestos es involucrado en la reducción de la corrosión metálica.

El efecto inhibitorio de estos compuestos es mejorado, cuando el catión Zinc (Zn^{2+}) se reemplaza por el ión sodio y de allí que estos compuestos reciban el nombre de inhibidores de carga mixta. La principal aplicación de los inhibidores inorgánicos está en los sistemas de aguas de enfriamiento.

□ Inhibidores Orgánicos

Los inhibidores orgánicos contienen estructuras de carbono en sus moléculas y usualmente son derivados de fuentes animales y vegetales. Estos se pueden clasificar como:

- **Orgánico–aniónicos:** (Ej.: Sulfonatos de sodio, fosfonato y mercaptobenzotriazol (MBT). Estos inhibidores son usados en los sistemas de aguas de enfriamiento y como soluciones anticongelantes.

- **Orgánico-catiónicos:** Estos compuestos en su forma natural, son típicamente grasas líquidas o sólidas y ceras. La parte activa de estas moléculas son por lo general cadenas hidrocarbonadas largas o anillos, con grupos aminos cargados al final de la cadena.

Sin embargo la forma más utilizada de organización de los inhibidores es de acuerdo a su funcionalidad:

□ **Pasivantes (anódicos)**

Los inhibidores pasivantes son los más usados y los más efectivos. Estos inhibidores causan un gran cambio en el potencial de corrosión, debido a que los compuestos que contienen reaccionan con la superficie metálica incorporándose o favoreciendo la adsorción de otros compuestos a la capa pasiva. Hay dos tipos de inhibidores pasivantes: Los aniones oxidantes, tales como el cromato, nitrito y nitrato, que pueden pasivar el acero en ausencia de oxígeno y los iones no oxidantes, tales como el fosfato, tungstato y molibdato, que requieren de la presencia de oxígeno para pasivar el acero.

□ **Catódicos**

Los inhibidores catódicos actúan asimismo retardando la reacción catódica o precipitándose selectivamente sobre las áreas catódicas formando una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie metálica y reducir la difusión de especies activas a estas áreas. El mecanismo de inhibición puede proceder de tres formas: (1) aumentando el sobre-potencial de hidrógeno de la superficie (compuestos del arsénico y del antimonio), (2) precipitándose sobre las áreas catódicas (capas de óxidos provenientes de iones calcio, cinc o magnesio) y (3) restringiendo del acceso del oxígeno.

❑ **Orgánicos**

A los inhibidores orgánicos generalmente se les designa como inhibidores filmicos. Este tipo de compuestos se adsorben sobre la superficie del metal formando películas delgadas que resultan de la atracción física o química entre el compuesto y la superficie del metal. Debido a que la formación de la película es un proceso de adsorción, la temperatura y la presión juegan un papel importante. Los inhibidores orgánicos se adsorben sobre la superficie metálica de acuerdo a la carga iónica del inhibidor y la carga de la superficie metálica. La estructura química de la molécula juega un papel importante y frecuentemente determina si el compuesto es efectivo en inhibir ó no un sistema específico.

❑ **Precipitadores**

Éstos compuestos causan la formación de precipitados sólidos en la superficie del metal, de tal modo que proporciona una película protectora. Los inhibidores más comunes de esta categoría son los silicatos y fosfatos (Poli-fosfato de sodio).

❑ **Volátiles**

Los inhibidores de corrosión volátiles, actúan a partir de su ubicación y posterior volatilización en el interior de un espacio cerrado, dentro del cual se hallan las superficies metálicas a proteger. Los ejemplos son morfolina e hidracina y sólidos volátiles tales como sales de dicitclohexilamina, ciclohexilamina y hexametilenoamina. En contacto con la superficie del metal, el vapor de estas sales se condensa y es hidrolizado por humedad, para liberar iones protectores.

1.2.2 Métodos de aplicación de inhibidores de corrosión [11, 16]

Al igual que la selección de un inhibidor es de primordial importancia, lo es también su método de aplicación. Un inhibidor seleccionado debidamente de acuerdo a su mecanismo de acción, no será efectivo si no tiene acceso a la superficie del metal que está corroyendo. En medios líquidos, los inhibidores pueden ser aplicados por:

- Lotes (Aplicación en grandes cantidades a intervalos de tiempo, típicamente 2 – 10%,)
- Continuo (Aplicación en cantidades medidas, usualmente entre 50 - 1000 ppm)

La selección del método de aplicación es dependiente de uno de los principales parámetros de funcionalidad del inhibidor, la capacidad de persistencia de la película protectora.

1.2.3 Factores que influyen la concentración de inhibidor

La concentración de inhibidor en un ducto tiene un comportamiento variable en función del tiempo y la distancia. La concentración en equilibrio del inhibidor ocurre generalmente lejos del punto de inyección y en un tiempo dado. Este comportamiento está gobernado principalmente por los siguientes factores:

- Hidrodinámica del fluido (relación de fases, fracción volumétrica de agua *in situ*, patrón de flujo)
- Dosificación del inhibidor
- Partición del inhibidor entre fases (concentración del inhibidor en cada fase)
- Coeficientes de transferencia de masa
- Variación en la condiciones operacionales

1.2.4 Distribución del inhibidor de corrosión

La efectividad de un inhibidor en un ducto dependerá de la distribución relativa de éste en cada una de las fases presentes:

- La fase hidrocarbonada
- La fase acuosa
- La pared del ducto
- O en otras superficies/interfases
 - Emulsión (dispersiones)
 - Partículas sólidas (finas)
 - Burbujas/espuma
- Conversión química del inhibidor

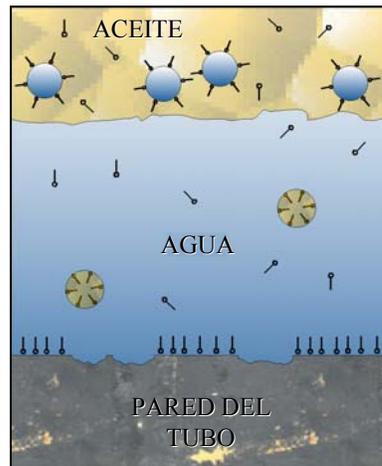


Figura 1.2.1 Partición del inhibidor en las diferentes fases presentes

De allí que el riesgo potencial por el “consumo parásito” del inhibidor por otras fases o superficies, pueda presentar una disminución de la concentración de éste en la fase acuosa, y por lo tanto de su eficiencia, lo que se traducirá en problemas por corrosión. En caso contrario este “consumo parásito” puede llevar a altas dosificaciones, con los consecuentes daños ambientales y materiales.

Idealmente un inhibidor de corrosión soluble en aceite, debería poseer un buen coeficiente de partición para que éste transfiera suficiente cantidad del producto de una fase a otra e inhibir al agua. Esta condición es muy difícil de lograr en sistemas de aceites con bajas cantidades de agua.

Se dice que los componentes totalmente solubles en agua forman películas protectoras débiles por no tener carácter hidrofóbico; en contraste, los productos totalmente solubles en aceite serán bien dispersados pero no inhibirán el agua. Con base en lo anterior, lo mejor es tener un producto que combine afinidad con el agua y con el aceite. De esta manera se podrá dispersar en el aceite y también inhibirá el agua al encontrarla.

1.3 Mecanismos de inhibición a la corrosión

Los inhibidores de corrosión se unen o adsorben al metal/óxidos metálicos a través de diferentes mecanismos (Ej.: quimisorción, fisisorción, formando complejos, o por precipitación) de tal forma previenen tanto el acceso del oxígeno al cátodo y/o la difusión de hidrógeno desde el cátodo o inhiben la disolución del metal (inhibidores anódicos). La eficiencia de los inhibidores depende del medio ambiente de prueba (pH, temperatura, composición de la solución, composición del metal, flujo, etc.) y de la estructura molecular del inhibidor.

Muchas de las composiciones de inhibidores preparadas para la industria de producción del petróleo están basadas en moléculas orgánicas. Los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno como las aminas, amidas, sales de amonio cuaternario y especialmente las imidazolinas, han sido usadas satisfactoriamente como inhibidores de corrosión en la industria del petróleo [11, 17 -24]. De igual forma moléculas orgánicas que contienen uno o más hetero-átomos como azufre,

fósforo, oxígeno, nitrógeno y múltiples enlaces en su estructura han sido usadas también en estos medios eficientemente como inhibidores de corrosión [25 -30].

Es universalmente aceptado que las moléculas orgánicas inhiben la corrosión por adsorción en la interfase metal-solución. Sin embargo los mecanismos de adsorción son dependientes de [13]:

1. La estructura química de la molécula
2. La composición química de la solución
3. La naturaleza de la superficie metálica, y
4. El potencial electroquímico de la interfase metal-solución

Hay tres tipos principales de adsorción asociados con los inhibidores orgánicos:

1. Adsorción de orbitales tipo π
2. Adsorción electroestática, y
2. Quimisorción

Usualmente la adsorción de los inhibidores orgánicos involucra por lo menos dos tipos de adsorción.

En general se cree que el mecanismo de acción de las moléculas orgánicas que inhiben la corrosión por CO_2 en la industria del petróleo y gas es el resultado de la adsorción física y quimisorción sobre la superficie metálica [31]. En muchos casos los mecanismos de acción son muy parecidos a los mecanismos de inhibición en otros ambientes, sin embargo el material publicado en esta dirección sobre los detalles de los mecanismos de inhibición de la corrosión por CO_2 aún no es concluyente y requiere de mayor investigación.

Las compuestos orgánicos tipo imidazolinas son los inhibidores de corrosión más comúnmente usados para proteger los pozos de petróleo/gas y ductos en medios que contienen CO_2 debido a que se adsorben fuertemente, formando una película química sobre la superficie del hierro y acero [17, 18, 19, 23]. La estructura molecular de las imidazolinas se puede dividir en tres partes principales (Figura 1.3.1): un anillo heterocíclico de cinco átomos, con dos átomos de nitrógeno alternados, una cadena lateral variable con un grupo funcional activo (R_1), unido a uno de los átomos de nitrógeno y una cadena carbonada larga variable, (R_2) unida a uno de los carbonos del anillo.

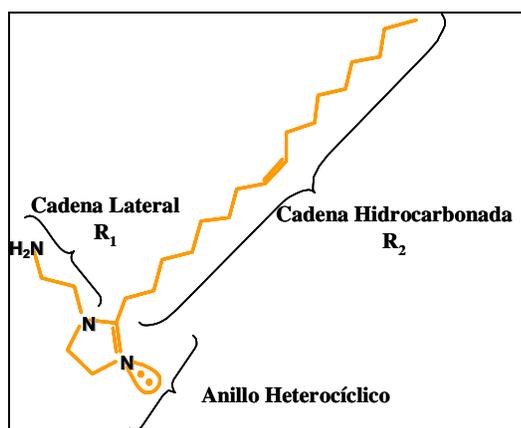


Figura 1.3.1 Estructura generalizada de las imidazolinas

Estudios experimentales llevados a cabo por *Zhang* y colaboradores [23] han mostrado que las imidazolinas con un grupo funcional activo (R_1) en su estructura juega un papel importante en el mecanismo de inhibición de la corrosión por CO_2 , mientras tanto en otro estudio llevado a cabo por *Wang* y colaboradores [32], se mostró que la introducción de un grupo electrodonador particularmente con sistema conjugado en el grupo funcional (R_1) incrementa las propiedades inhibitorias de este tipo de imidazolinas, sin embargo en otro trabajo *Edwards* y colaboradores [33] mostraron el poco efecto de este grupo funcional (R_1) sobre la eficacia de este tipo de inhibidores.

Otros estudios también se han llevado a cabo para investigar el efecto de la cadena carbonada (R_2) en el mecanismo de inhibición de este tipo de imidazolinas. Los resultados encontrados por *Jovancicevic et al.*, [18] en medios saturados con CO_2 y los llevados a cabo por *Szyprowski* [34, 35] en medios saturados con H_2S muestran que la longitud de cadena tiene un efecto significativo en la eficiencia de las imidazolinas. En otro estudio, este último autor ha mostrado como diversos tipos de imidazolinas derivadas inhiben la penetración de sulfuro de hidrógeno (H_2S) sobre aceros al carbono en mezclas salmuera-hidrocarburo [36].

Las imidazolinas son bases orgánicas nitrogenadas térmicamente estables, son lipofílicas, solubles en solventes no polares, aceite mineral, y dispersables en sistemas acuosos. La selección de las imidazolinas puede estar basada sobre su comparativa solubilidad tanto en crudo como su carácter hidrofílico.

Una de las propiedades físicas importante de los inhibidores es su carácter de solubilidad/dispersabilidad en el medio de aplicación, tanto crudo, como salmuera. Un inhibidor debidamente seleccionado de acuerdo a su mecanismo de acción, no será efectivo si este no tiene acceso a la superficie del metal.

Las formulaciones de inhibidores involucran, comúnmente, una dilución en un solvente aromático y alcohol dentro de su formulación. Por adición de emulsificadores, la mezcla que es soluble en aceite, adquiere la capacidad de dispersarse temporalmente en agua, de esta manera el inhibidor se puede distribuir mejor tanto en la fase aceite como en la fase acuosa.

Los inhibidores de corrosión usados en la industria del petróleo son compuestos que contienen típicamente un grupo polar con una cadena larga hidrocarbonada. El resultado es una molécula anfífilica con un grupo polar hidrofílico por uno de sus extremos y una cadena hidrocarbonada larga con características hidrofóbicas.

Los inhibidores orgánicos, usualmente denominados como inhibidores filmicos, protegen la superficie metálica por adsorción de su grupo polar terminal. La cola no polar del inhibidor es orientada en una dirección, generalmente vertical a la superficie metálica. Se cree que la cola hidrocarbonada se entrelaza con otras colas hidrocarbonadas para formar una especie de “cierre” muy estrecho que impide el acceso del agua y las especies agresivas a la superficie metálica. Un segundo efecto de la cola no polar, es el enlazamiento de esta con las moléculas hidrocarbonadas del fluido del proceso. Este enlazamiento incrementa tanto el espesor y la efectividad de la barrera hidrofóbica contra la corrosión [12].

Hay diversas hipótesis y teorías con respecto a la acción de los inhibidores que poseen en sus moléculas compuestos nitrogenados con cadenas largas hidrocarbonadas. Una de estos mecanismos de acción es la llamada teoría “sándwich” [11] en la cual la parte inferior del sándwich es el enlazamiento entre el extremo terminal del grupo polar de molécula con la superficie metálica. La acción protectora dependerá de la fuerza de enlazamiento. La parte central del “sándwich” es el extremo terminal no polar de la molécula, cuyo efecto protector dependerá del grado de cubrimiento de esta parte de la molécula sobre la superficie metálica. La parte superior del “sándwich” es la capa hidrofóbica de aceite unida a la cadena hidrocarbonada larga del inhibidor. Esta capa de aceite externa, sirve como una capa protectora filmica, que cubre la película de inhibidor, creando una barrera que impide la difusión de especies activas hacia dentro o fuera de esta región.

En recientes trabajos *López* y colaboradores [37, 38] ha mostrado que no solo la estructura molecular del inhibidor juega un papel importante en su mecanismo de inhibición (eficiencia) sino también la microestructura del acero tiene un papel preponderante.

Basados sobre los mecanismos de acción anteriores, se puede discernir que para la selección de inhibidores en medios multifásicos como es el caso en la industria del

petróleo es necesario tener en consideración el modo de adsorción del inhibidor en conjunto con su afinidad con la fase hidrocarbonada.

1.4 Estudios teóricos de los mecanismos de inhibición a la corrosión

Como se mencionó anteriormente los compuestos orgánicos son usados satisfactoriamente como inhibidores de corrosión en la industria del petróleo. De los trabajos de investigación sobre estas moléculas se ha encontrado que entre los factores estructurales que contribuyen a su efectividad están:

1. El tamaño de la molécula
2. La aromaticidad y/o enlaces conjugados
3. Longitud de la cadena carbonada
4. Fuerza de enlazamiento al sustrato metálico
5. El tipo y número de átomos o grupos enlazados a la molécula (pueden ser tanto π ó σ)
6. Capacidad de la capa a ser compacta o reticulada (Las moléculas cubren efectivamente una mayor área)
7. La capacidad de formar complejos con la red cristalina metálica

Aunque todos estos factores son muy importantes, ninguno de ellos es tan dominante en la función efectiva del inhibidor. Los estudios teóricos de los mecanismos de inhibición a la corrosión no pueden ser obtenidos en forma rigurosa desde el punto de vista cuántico, debido a la enorme complejidad de este tipo de estudios, y a todas las clases de especies involucradas tales como, moléculas de inhibidor, moléculas de solvente y átomos de la superficie metálica. Aunque los métodos químico cuánticos no tienen la capacidad de proveer de manera predictiva los procesos involucrados en

estos mecanismos en forma absoluta, estos pueden proveer información cualitativa valiosa e igualmente semi-cuantitativa, para entender aún mejor los mecanismos de inhibición involucrados en los procesos de corrosión [39].

En este sentido, el efecto de la estructura molecular sobre la reactividad química ha sido objeto de gran interés para los investigadores [40 -44]. Durante el desarrollo de novedosos y cada vez más eficientes inhibidores de corrosión, se han efectuado varios estudios químico-cuánticos con el fin de relacionar la eficiencia de inhibición con las propiedades moleculares de diferentes tipos de compuestos. La estructura molecular y los parámetros electrónicos que pueden ser obtenidos a través de cálculos teóricos, tales como: energía del HOMO (high occupied molecular orbital) último orbital molecular ocupado, energía del LUMO (low unoccupied molecular orbital) primer orbital molecular desocupado y energía del gap ($\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [39, 45 -54], además de aquellos parámetros que proporcionan valiosa información acerca del comportamiento reactivo: electronegatividad (χ), dureza global (η) y la fracción de electrones transferidos desde la molécula de inhibidor hacia la superficie metálica (ΔN) [47, 48, 55, 56], son involucrados en la actividad de los inhibidores, además del comportamiento reactivo que puede ser tratado mediante la teoría de HSAB (ácidos y bases duros y blandos) [57, 58]. Los índices de *Fukui* también han sido usados para investigar la reactividad local de este tipo de moléculas ya que permiten indicar las regiones activas y el comportamiento nucleofílico o electrofílico de cada átomo en la molécula [59 -63].

La efectividad de un inhibidor puede ser relacionada con su estructura molecular espacial y electrónica. Además existen ciertos parámetros químico-cuánticos que pueden ser relacionados con las interacciones metal-inhibidor, estos son: la energía del HOMO, que es a menudo asociada con la capacidad de una molécula para donar electrones, la energía de gap, ya que a bajos valores de ΔE_g , la molécula presenta un mejor desempeño como inhibidor de corrosión y el momento dipolar, pues a bajos

valores la acumulación de las moléculas de inhibidor sobre la superficie metálica se ve favorecida [42, 44]. En trabajos anteriores se han presentado buenas correlaciones entre las velocidades de corrosión y E_{HOMO} , así como entre la velocidad de corrosión y energía del gap ($\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$) [39, 47, 55]. Sin embargo dada las complejas interacciones que son involucradas en los procesos de corrosión, es a veces difícil encontrar una estrecha correlación entre la eficiencia del inhibidor y algunos de los parámetros químicos cuánticos individualmente.

Un índice compuesto por más de un parámetro químico cuántico propuesto por *Khalil* [44] ha sido descrito para caracterizar la eficiencia (por curvas de polarización) de inhibidores tipo tiosemicarbazidas. *Lukovits* y colaboradores [42] en otro trabajo propuso un índice múltiple de estos parámetros químico cuánticos para tioureas derivadas, pero basado en un tipo de isoterma de adsorción, lo que mejora la correlación del índice utilizado. Correlaciones entre la estructura molecular y la eficiencia de diferentes tipos de inhibidores fue investigado por *Bentiss* y colaboradores [43, 54] usando un modelo lineal que relaciona los valores de eficiencia obtenidos por técnicas electroquímicas con los parámetros químico cuánticos. En otro trabajo *Li* y colaboradores [46] encontraron una ecuación matemática que correlaciona los datos experimentales (Eficiencia %) obtenidos por curvas de polarización y espectroscopía de impedancia, con los parámetros químicos cuánticos tales como la energía del HOMO y energía del LUMO de algunos inhibidores base *Schiff*.

El mecanismo inhibitorio de una imidazolina y sus precursores ha sido estudiado por *Cruz* y colaboradores [64] mediante técnicas electroquímicas y por cálculos químico cuánticos. La reactividad de estos compuestos fue realizada por cálculos de teoría de funcionales de la densidad (DFT de sus siglas en inglés) para explicar los valores de eficiencias encontrados en estos inhibidores de corrosión tanto en forma protonada como en forma neutra. Los resultados muestran que la geometría plana del anillo

heterocíclico de la imidazolina favorece la adsorción con la superficie metálica a través del doble enlace amínico con respecto a sus precursores. En otro trabajo teórico este mismo autor y colaboradores [63] estudio las propiedades estructurales y electrónicas de una serie de imidazolinas derivadas por cambios en los sustituyentes R_1 y R_2 . Los resultados analizados por índices de *Fukui*, indican la alta reactividad de los dos átomos de nitrógeno sobre el anillo de la imidazolina. En general la reactividad de los átomos de nitrógeno depende del grupo sustituyente unido a uno de estos átomos.

Por otro lado *Wang* y colaboradores [32] sintetizaron tres imidazolinas con diferentes grupos sustituyentes a partir de cálculos químicos cuánticos. Los resultados basados en la predicción de los cálculos teóricos y medidas por pérdida de peso y técnicas electroquímicas, indican que el sustituyente electrodonor, particularmente con un sistema conjugado en la cadena lateral, induce al anillo de la imidazolina derivada una mayor eficiencia.

Estudios de mecánica cuántica y dinámica molecular han sido usados para determinar la forma y la fuerza de enlazamiento de las imidazolinas sobre diferentes películas de óxidos de hierro Fe_2O_3 [65] y Fe_3O_4 [19]. También se han realizado estudios de mecánica de la fractura en conjunto con modelamiento molecular, de estructuras porosas de depósitos de carbonato de hierro (Fe_2CO_3) que contienen agua e inhibidor (trimetil n-octadecil bromuro de amonio) [66].

Debido al uso extendido de las imidazolinas como inhibidores de corrosión en la industria del petróleo/gas y a la falta de unificación de criterios en los mecanismos de inhibición en general para explicar la influencia de la estructura molecular de los diferentes tipos de imidazolinas derivadas sobre la eficiencia de la corrosión de aceros al carbono en medios saturados con CO_2 , es de suma importancia la realización de cálculos químico cuánticos con el fin de buscar una correlación entre estos cálculos teóricos y los datos experimentales.

1.5 Técnicas y metodologías de laboratorio para evaluar inhibidores de corrosión

La selección del inhibidor es la primera etapa y posiblemente la más crítica en el diseño de un programa eficaz para la inhibición de la corrosión.

Las pruebas de laboratorio son seleccionadas usualmente para la evaluación de los inhibidores y su uso posterior en campo, pero no son exclusivas [67]. Una prueba ideal debería reproducir todos los parámetros relevantes del sistema a aplicar, tales como, la temperatura, presión, composición de la solución, composición de los gases, sólidos, condiciones de flujo, etc. Pero en la realidad esta reproducción llevaría a un enorme consumo de tiempo, esfuerzos y costos requeridos para la realización de las pruebas.

Por otra parte el producto seleccionado debe ser compatible con otros aditivos químicos, tales como anti-incrustantes y biocidas, además de cumplir con las normatividades ambientales y de seguridad. De la misma manera el producto seleccionado debe ser también compatible con la química del fluido.

A pesar de las dificultades encontradas en la correlación de los parámetros de laboratorio con los parámetros de campo, los métodos de laboratorio son la primera etapa para evaluar y seleccionar los inhibidores de corrosión

Uno de los aspectos más importantes en la evaluación del inhibidor es la medida de los cambios que se generan con su aplicación y que se reflejan en una disminución del proceso de corrosión. Hay dos categorías básicas para seguimiento a los procesos de corrosión, las técnicas directas e indirectas.

1.5.1 Técnicas directas

Estas técnicas miden directamente el resultado o no de los procesos de corrosión, como la pérdida de peso del material.

1.5.1.1 Cupones de corrosión

La evaluación con cupones o testigos de corrosión es una de las técnicas básicas para el seguimiento de la corrosión. Ellos producen información sobre la pérdida de masa promedio o velocidad de corrosión, así como de la extensión y distribución de la corrosión localizada. También suministran información sobre la naturaleza de la corrosión, a través de los productos de corrosión depositados. La principal desventaja esta en el tiempo de duración de la prueba, la susceptibilidad y pérdida de peso del material y la detección de picaduras.

Se han establecidos procedimientos para pruebas de materiales metálicos en laboratorio como los dados en la norma NACE TM0169 - 2000 [68] y para la ubicación, instalación y exposición de cupones de corrosión en planta como los dados en la norma ASTM G 4 - 95 [69]. También se han establecido procedimientos para la preparación, limpieza y pesaje de estos en la norma ASTM G1 [70].

1.5.1.2 Análisis de iones metálicos en solución

Otra técnica menos utilizada es el análisis de iones metálicos (Ej.: Hierro, Cobre, etc.) en solución, mediante colorimetría, espectroscopía de absorción atómica o polarografía. Pero tiene la desventaja de dar resultados imprecisos, si los productos de corrosión son insolubles o adherentes a la superficie metálica, además de requerir de largos tiempos de exposición para obtener resultados preliminares.

El método más utilizado para el seguimiento de la corrosión en fondos de pozo (downhole) de sistemas de gas y condensados que producen bajos niveles de H_2S , es la determinación del contenido de hierro [16].

1.5.2 Técnicas indirectas

Estos métodos miden indirectamente el resultado de los procesos electroquímicos o procesos de disolución del material. Las medidas indirectas involucran reacciones catódicas como la evolución de hidrógeno o medidas de las relaciones corriente-potencial.

1.5.2.1 Difusión de hidrógeno

No es una técnica muy común, pero puede ser usada donde la evolución de hidrógeno es la reacción de reducción catódica, como por ejemplo en el caso de soluciones ácidas. En este caso la cantidad de hidrógeno generado es proporcional a la velocidad de corrosión [15]. Esta técnica puede ser usada en la selección de inhibidores en medios ácidos. Otra técnica de la medida de evolución de hidrógeno, es el uso de probetas (internas y externas), como es el caso de las medidas de la difusión de hidrógeno a través de las paredes del material metálico en ambientes que contiene sulfuro de hidrógeno (H_2S).

1.5.2.2 Técnicas electroquímicas

Las técnicas de seguimiento de la corrosión están basados en la premisa que la corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica que puede ser monitoreado a través de las medidas del potencial y la corriente, que pueden ser utilizadas para estudiar los procesos de corrosión. En términos simples, en un proceso de corrosión, el potencial electroquímico indica la fuerza termodinámica conductora y la corriente

la velocidad de reacción o la cinética del proceso. La corriente de corrosión puede ser convertida a velocidad de corrosión empleando las leyes de *Faraday*.

Las principales ventajas de las técnicas electroquímicas comparada con las técnicas indirectas, es que estas pueden proveer medidas rápidas e instantáneas de la velocidad de corrosión en el sistema, gran precisión y por tanto pueden identificar cambios rápidos en la corrosividad del proceso de corrosión [71]. Otra ventaja de las técnicas electroquímicas es que estas pueden brindar información de los mecanismos de corrosión, como comportamientos activos y pasivos de aceros inoxidable y los mecanismos de acción y eficacia de los tratamientos químicos (inhibidores, biocidas, etc.).

Por otro lado la desventaja de las técnicas electroquímicas es la necesaria perturbación del sistema por la imposición de una señal de polarización externa, la cual conduce inevitablemente a cambios en las propiedades del sistema, tales como la estructura y rugosidad de la superficie, la adsorción y desorción de hidrógeno, la formación de capas sobre la superficie, procesos de adsorción de inhibidores, reacciones oxido-reducción etc.

Las bases teóricas para los ensayos electroquímicos de corrosión se derivan de la teoría del potencial mixto, cuya más moderna concepción es atribuida a *Wagner y Traud*, sus contribuciones a la ciencia de la corrosión han sido reconocidas en un reciente artículo [72]. En esencia esta teoría separa las reacciones de oxidación y de reducción y postula que la velocidad total de todas las reacciones de oxidación es igual al total de las velocidades de todas las reacciones de reducción en la superficie metálica.

La ecuación de *Wagner y Traud*, ecuación (1.5.1), relaciona densidad de corriente de corrosión i_{corr} , densidad de corriente aplicada i , sobre-potencial η y pendientes de *Tafel* anódica y catódica respectivamente ba , bc .

$$i = i_{corr} \left(10^{\frac{\eta}{b_a}} - 10^{\frac{\eta}{b_c}} \right) \quad (1.5.1)$$

Partiendo de esta ecuación se consigue, a través de dos casos límite, con polarizaciones altas (> 60 mV, el método de extrapolación o intercepción de *Tafel*) y con polarizaciones pequeñas (<10 mV, el método de resistencia a la polarización, RPL), una estimación de corriente de corrosión (i_{corr}) o velocidad de corrosión.

Esta ecuación es aplicable a cualquier sistema en corrosión, y en consecuencia da cuenta del control de la corrosión por activación, donde las pendientes de *Tafel* pueden tener valores entre 30 y 200 mV; control de la corrosión por difusión cuando b_c es bastante grande ($b_c \rightarrow \infty$) y, si el material está superficialmente pasivado, b_a es también muy grande ($b_a \rightarrow \infty$).

Con polarizaciones muy pequeñas (<10 mV), se pueden eliminar de esta expresión mediante una expansión de *Taylor*, desde el segundo término hacia delante, obteniéndose la ecuación lineal de *Stern y Geary* (1.5.2).

$$i_{corr} = \frac{1}{(2.3R_p)} \left(\frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (1.5.2)$$

donde R_p es la resistencia de polarización y B es una constante de proporcionalidad

Las técnicas electroquímicas tales como las curvas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal (RPL) y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), son comúnmente usadas en la investigación de inhibidores de corrosión [73].

A partir de las medidas, como en el caso del método de extrapolación de *Tafel* se pueden obtener la densidad de corriente de corrosión o velocidad de corrosión y de allí valores de eficiencia de estos inhibidores. En el caso de la técnica de (RPL) los valores de velocidad de corrosión y eficiencia se obtienen a partir de las medidas de resistencia a la polarización. En algunos casos se puede obtener el tipo de adsorción a la que obedecen estos inhibidores a partir de las gráficas de eficiencia contra la concentración de inhibidor. Sin embargo la aplicabilidad de estas técnicas para estudios de la interfase metal solución es limitada y requiere de otras consideraciones como, el tipo de efecto inhibitorio al que obedecen estas moléculas (bloqueo geométrico, adsorción o efecto electro-catalítico) [73]. Una descripción de los equipos, metodologías, preparación, aplicaciones y problemas de las técnicas de corriente directa es dada en el libro de NACE [74].

Una limitante de la aplicación de las técnicas electroquímicas como en la resistencia de la polarización lineal (RPL) y polarización potenciodinámica es la medida del flujo de corriente en ambientes altamente resistivos (Ej. Gas/aceite/agua), que puede resultar en un alto decaimiento –óhmico, con un consecuente error en la medida de potencial. Otras fuentes de error que pueden afectar las medidas electroquímicas son: la amplitud de excitación de la señal de potencial, la velocidad de barrido, la presencia de ruido AC, presencia de reacciones de oxidación-reducción, adsorción de compuestos, entre otras.

La técnica electroquímica más utilizada para hacer seguimiento la velocidad de corrosión, es la técnica (RPL). En esta técnica basada en la aproximación de *Stern* y *Geary*, se asume que la corriente de polarización cambia linealmente con el potencial. En general, el asumir esto no es válido, pero es una muy buena aproximación, para señales de excitación cerca del potencial de corrosión. A partir de esta aproximación se puede calcular la velocidad de corrosión (ecuación 1.5.2). Una descripción experimental del desarrollo de esta técnica es dada en la norma ASTM G 59 [75].

Métodos electroquímicos y eléctricos pueden ser utilizados en el seguimiento de la velocidad de corrosión en planta de acuerdo a la norma ASTM G 96 – 90 [76].

Con el avance de la tecnología en el procesamiento y adquisición de datos, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) ha empezado a ser usada comúnmente en el seguimiento de la corrosión. En esta técnica, el sistema bajo investigación es perturbado con una señal sinusoidal de corriente o potencial de pequeña amplitud y su respuesta es medida. Sí el sistema es lineal, la respuesta también será sinusoidal de la misma frecuencia y amplitud, pero a diferente fase. Es de resaltar que la amplitud de la señal deberá ser lo suficientemente pequeña para que la respuesta contenga solo los términos de primer orden de la expansión de *Taylor* de la relación corriente-potencial. Por otro lado la utilización de amplio rangos de frecuencias, describen las propiedades dinámicas del sistema.

Uno de los problemas de (EIE) es el complejo análisis de los datos comparada con la técnica de (RPL), además su interpretación no esta completamente desarrollada en algunas aplicaciones. Una de las principales ventajas de la (EIE), es la separación de los valores de resistencia de la solución de los valores de resistencia a la polarización, cual es importante en ambientes de baja conductividad. De allí que la (EIE) pueda ser utilizada para evaluar recubrimientos o materiales inhibidos, más fácilmente que con la técnica de (RPL).

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica es un método electroquímico muy útil para la evaluación de recubrimientos, inhibidores, análisis de los mecanismos electroquímicos y estudio de los procesos de corrosión. Otra importante ventaja de la técnica (EIE), sobre las otras técnicas electroquímicas, es la posibilidad de usar pequeñas señales en amplitud sin perturbar las propiedades del electrodo que esta siendo medido. La técnica (EIE) ha mostrado ser muy valiosa para estudiar la eficacia de inhibidores de corrosión bajo condiciones de flujo multifásico. *Chen* y colaboradores [77] en uno de sus trabajos, encontraron que la presencia de la

fase aceite, incrementa los valores de resistencia a la transferencia de carga y por tanto incrementa la eficacia de inhibidores tipo imidazolina. En segundo trabajo éste mismo autor usó el coeficiente de *Warburg* para analizar cualitativamente la eficacia de estos tipos imidazolinas [22]. Estudios semejantes utilizando la técnica de (EIE), *Hong* y colaboradores encontraron que los valores de resistencia a la transferencia de carga y del coeficiente de *Warburg* decrecen con el incremento del número de *Froude* en flujo tipo slug [21] y que estos valores incrementan con el tiempo de exposición hasta llegar a ser estables[20;Error! Marcador no definido.].

Tan y colaboradores [78] han usado la técnica de (EIE) para estudiar el mecanismo de formación, persistencia y destrucción de películas de inhibidores tipo imidazolinas en ambientes saturados con CO₂.

En un reciente trabajo *Gusmano* y colaboradores [79] evaluaron la actividad de dos diferentes formulaciones de inhibidores tipo imidazolinas por medio de (EIE) y otras técnicas electroquímicas. La técnica (EIE) revela dos diferentes mecanismo de inhibición que son dependientes de la formulación del inhibidor y del agente formador de sales.

Para estudiar el efecto de la concentración del inhibidor, las características del flujo y la combinación de las mezclas aceite-agua en la capa de productos de corrosión sobre la superficie metálica, *Sapre* y colaboradores [80] han utilizado la técnica de haz de iones enfocados (FIB de sus siglas en inglés) y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE).

Las técnicas de medición han avanzado hacia determinaciones especializadas de cambios instantáneos en el potencial y la corriente con el tiempo, lo que se conoce hoy como ruido electroquímico (RE). El ruido electroquímico puede ser definido como fluctuaciones naturales que ocurren en el potencial de corrosión o corriente

galvánica de un electrodo(s) en un sistema que evoluciona libremente. Es de destacar en esta definición que se ha sido cuidadoso en no especificar la naturaleza de las fluctuaciones ya que ellas pueden ser aparentemente aleatorias, caóticas o estocásticas, aunque también se han encontrado algunos comportamientos de tipo determinístico [86; **Error! Marcador no definido.**]. El termino “Ruido Electroquímico” fue acuñado para describir fluctuaciones del potencial con el tiempo. Esta terminología conduce inevitablemente a ciertas malas interpretaciones, dado que “ruido” es medido usualmente a frecuencias relativamente bajas y no es una señal acústica. Por otro lado el avance en las técnicas de medida ha permitido mediciones simultáneas tanto de las señales ruido en potencial y corriente asociadas con procesos que involucran corrosión.

Esta técnica es capaz de captar pequeñas variaciones en el potencial y la corriente del electrodo de trabajo, tanto en frecuencia como en amplitud, sin ser afectada por la resistividad del medio. El análisis estadístico de los registros temporales de potencial y corriente, así como el análisis en el dominio de la frecuencia se puede relacionar con los procesos electroquímicos que están ocurriendo en la interfase metal/emulsión. Una aplicación particularmente interesante del ruido electroquímico es la identificación del tipo de corrosión, especialmente, corrosión localizada [81 -89]. En los últimos años los estudios del ruido electroquímico en sistemas multifásicos han brindado vías interesantes de análisis para determinar cambios en el régimen de flujo, evaluación de inhibidores tanto en laboratorio como en planta y seguimiento de la velocidad de corrosión [90-97].

La técnica de ruido electroquímico (RE) ha mostrado ser una poderosa herramienta para el seguimiento de la formación y destrucción de películas de inhibidores tipo imidazolinas en ambientes saturados con CO₂ [98-99]. A pesar de los grandes avances con la técnica de (RE), esta técnica aún se encuentra en desarrollo.

Una buena revisión de las aplicaciones de las técnicas de medidas de espectroscopía de impedancia y ruido electroquímico para el análisis de corrosión uniforme y localizada es presentado por *Gabrielli y Keddam* [100], en el caso de corrosión de hierro en sistemas activos e inhibidos, corrosión de metales con recubrimientos, corrosión de aluminio y aceros inoxidable. Otra revisión hecha por *Scully* [101] discute el uso de los valores de resistencia a la polarización obtenidos a partir de las medidas de resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia y ruido electroquímico para la determinación de velocidades de corrosión.

Nuevas posibilidades han mostrado las técnicas electroquímicas basadas en mediciones no lineales, como base de incorporación a los nuevos sistemas de seguimiento en línea. Estas técnicas aplican una señal perturbacional que generalmente no excede los 30 – 50 mV, con el fin de evitar cambios irreversibles sobre la superficie del electrodo. La principal ventaja del análisis de armónicos (AA) es que las medidas de las velocidades de corrosión no emplean valores predeterminados de las constantes de *Tafel* y por lo tanto las mediciones pueden ser llevadas a cabo en una fracción del tiempo de las técnicas tradicionales.

Un resumen teórico de esta técnica es descrito a continuación:

En muchos casos la curva de polarización de un electrodo, cerca de su potencial de corrosión puede ser expresada de la siguiente forma,

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad \Delta E = E - E_{corr} \quad (1.5.3)$$

donde i es la densidad de corriente, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, ΔE es el potencial de polarización y b_a y b_c son las pendientes de *Tafel*.

Ahora si el electrodo es polarizado por una señal sinusoidal de potencial, de frecuencia angular ω , y de amplitud U_0 , $\Delta E = U_0 \text{ sen } \omega t$, entonces

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{U_0 \text{ sen } \omega t}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{U_0 \text{ sen } \omega t}{b_c}\right) \right] \quad (1.5.4)$$

y la densidad de corriente de los procesos faradaicos tendrá una forma distorsionada, debido a la no linealidad de la curva de polarización, por efecto de los armónicos de alto orden con frecuencia angular $k\omega$ ($k = 2, 3, \dots$), en adición al armónico fundamental de frecuencia angular ω . Las amplitudes de los componentes de los armónicos son obtenidas por expansión de series de *Fourier* y aproximación de series de *Taylor*, conduciendo a la siguiente expresión

$$i_f = i_0 + i_1 \text{ sen } \omega t - i_2 \cos 2\omega t - i_3 \text{ sen } 3\omega t + \dots \quad (1.5.5)$$

que una vez expandida y simplificada, da las siguientes relaciones

$$i_{corr} = \frac{i_1^2}{\sqrt{48} \sqrt{2i_1 i_3 - i_2^2}}$$

$$\frac{1}{b_a} = \frac{1}{4.6U_0} \left(\frac{i_1}{i_{corr}} + \frac{4i_2}{i_1} \right) \quad (1.5.6)$$

$$\frac{1}{b_c} = \frac{1}{4.6U_0} \left(\frac{i_1}{i_{corr}} - \frac{4i_2}{i_1} \right)$$

donde i_1 , i_2 e i_3 son las amplitudes de corriente del primer, segundo y tercer armónico medidos al potencial de corrosión. De esta forma experimentalmente se requiere, solo las medidas de i_1 , i_2 e i_3 , para obtener los valores de las pendientes de *Tafel* y la corriente de corrosión.

El análisis de armónicos ha sido desarrollado y aplicado en varios estudios de corrosión y como método para el seguimiento de la corrosión bajo la presencia y ausencia de hidrocarburo en conjunto con inhibidores de corrosión [102 - 106].

1.5.3 Metodologías de laboratorio

La selección de un inhibidor empieza con su evaluación en laboratorio y posteriores pruebas en campo. Diversas metodologías de prueba han sido desarrolladas para evaluar la eficiencia y desempeño de inhibidores de corrosión en laboratorio [107, 108].

1.5.3.1 Pruebas a presión atmosférica

- **Prueba de la rueda (Wheel Test)**

El principal interés de la prueba de la rueda (Wheel Test, de sus siglas en inglés), es simular la permanencia en tiempo y frecuencia del material metálico inmersos en diferentes fases (Ej.: salmuera, aceite, gas). La permanencia del material metálico inmerso en estas fases dependerá de la velocidad de rotación o de oscilación de los recipientes contenedores del fluido y del espécimen metálico. Este método de prueba es usado para la evaluación de la persistencia de la película de inhibidores de corrosión de aplicación en campos de petróleo. Una descripción de esta metodología es presentado por uno de los comités técnico de NACE bajo la identificación 1D182 [109]. La principal desventaja de este método es que no cuenta con un desarrollo teórico que pueda correlacionar las velocidades de corrosión encontradas en laboratorio con las determinadas en campo.

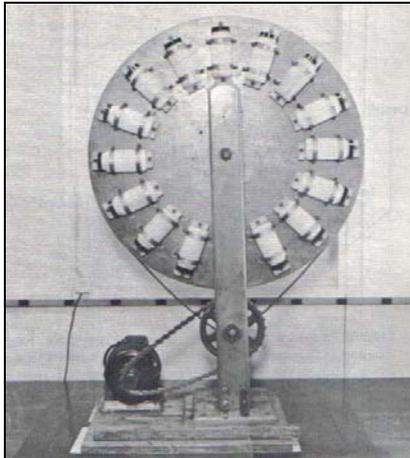


Figura 1.5.1 Prueba de la rueda (Wheel Test)

- **Prueba de corrosión agitada (Bubble Test)**

Esta prueba es también conocida como prueba de Kettle ó corrosión agitada. El objetivo de esta prueba es el seguimiento de la velocidad de corrosión y determinar la eficacia del tratamiento químico. Las velocidades de corrosión pueden ser medidas por técnicas electroquímicas o por cupones de corrosión. En esta prueba se pueden simular tanto la composición y temperatura del fluido encontrada en el campo. La agitación del fluido es lograda por el burbujeo del gas de purga, al igual que la prueba de la rueda, no hay ninguna correlación hidrodinámica entre esta prueba y las condiciones de operación en planta.

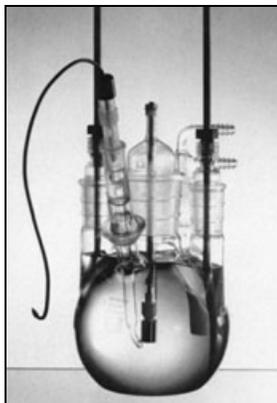


Figura 1.5.2 Prueba de corrosión agitada (Bubble Test)

- **Pruebas Estáticas**

En esta prueba se evalúa la eficacia de los inhibidores en la ausencia de flujo. Las velocidades de corrosión pueden ser medidas por técnicas electroquímicas o por cupones de corrosión. Como las pruebas se desarrollan en ausencia de flujo, simulan las condiciones del ducto en condiciones estáticas (no operando).

- **Pruebas en electrodo de disco-cilindro rotatorio**

El sistema de electrodo de disco rotatorio (RDE de sus siglas en inglés) es un sistema simple y no costoso que suministra una rápida información de un gran uso en estudios electroquímicos. Aunque su hidrodinámica se encuentra teóricamente bien desarrollada en el régimen de flujo laminar y se han derivado relaciones empíricas para correlacionar las velocidades de corrosión de este sistema con los valores encontrados en los ductos, todavía no hay una relación completamente válida entre las geometrías de estos dos sistemas. Una buena revisión de sistema es dada por *Bard A. J., and Faulkener L. R.* [110], y *Gonzaga* [111].

Al igual que el sistema (RDE) el electrodo de cilindro rotatorio (RCE de sus siglas en inglés) es un sistema simple, no costoso, compacto y fácilmente controlable. Su hidrodinámica es bien conocida y opera frecuentemente en el régimen de flujo turbulento. Comparaciones de la geometrías de (RCE) y circuito recirculante (Circuit Loop), muestran que las medidas de transferencia de masa presentan valores muy similares, siempre y cuando no se presente ningún producto de corrosión protector (scale) o película de inhibidor [112]. Por otro lado comparaciones de estos dos sistemas muestran diferentes resultados bajo las mismas condiciones [113]. Una buena revisión de los diversos usos del (RCE) en la evaluación de la corrosión en fluidos monofásicos es presentada por *Silverman* [114]. Un procedimiento para la evaluación y cualificación de inhibidores de corrosión en la industria del petróleo usando el (RCE) es dado en la norma ASTM G 185-06 [115].



Figura 1.5.3 Electrodo de Disco-Cilindro Rotatorio

- **Prueba de la caja o jaula rotatoria (Rotating Cage)**

La prueba de caja rotatoria ha mostrado ser uno de las más prometedoras metodologías de prueba en laboratorio para simular corrosión en ductos y una de las más rigurosas para la selección de inhibidores [10]. La prueba de la caja rotatoria crea un vórtice cuya longitud y anchura aumenta con el incremento de la velocidad de rotación. El patrón de flujo de la caja rotatoria puede dividirse en cuatro zonas: la zona homogénea, la zona afectada por la pared, la zona turbulenta y la zona de afectación superior. Los esfuerzos de corte de pared, pueden ser calculados a partir de una aproximación de las ecuaciones del (RCE) y las características del flujo (Vórtices) [107, 108]. Un procedimiento para la evaluación y cualificación de inhibidores de corrosión en la industria del petróleo usando la caja rotatoria se describe en la norma ASTM G 184-06 [116].

- **Celda de chorro incidente (JIC)**

La celda de chorro incidente (JIC de sus siglas en inglés) es una metodología de laboratorio que es utilizada para simular alta turbulencia y altas condiciones de esfuerzos de corte, es descrita en detalle por *Efird* y colaboradores [117].

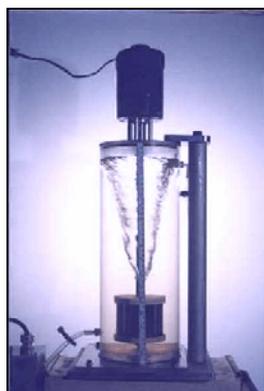


Figura 1.5.4 Prueba de la Caja o Jaula Rotatoria

Esta técnica, además de ser utilizada para estudiar la corrosión acelerada por el flujo, es usada también para la evaluación de la eficacia y persistencia de la película de inhibidores de corrosión [8, 118- 120].

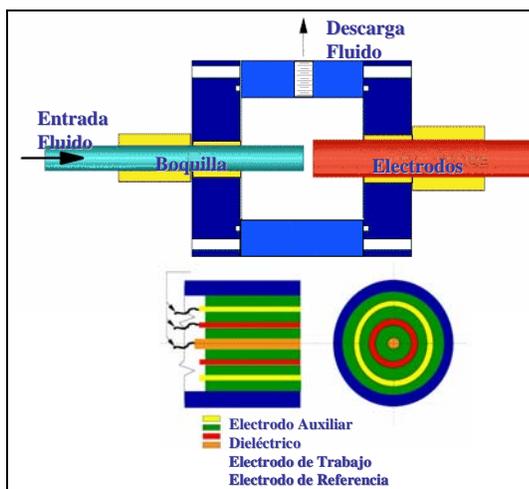


Figura 1.5.5 Celda de Chorro Incidente (JIC)

1.5.3.2 Pruebas a alta presiones

Algunas de las metodologías usadas a presión atmosférica también pueden ser conducidas a altas presiones, para simular las condiciones encontradas en la

operación de los ductos. Metodologías como la del electrodo rotatorio y la celda de chorro incidente a altas temperaturas y presiones, han sido usadas para la evaluación de inhibidores de corrosión [108].

1.6 Problemas y dificultades en la inhibición a la corrosión por CO₂ en medios salmuera-aceite y los objetivos de investigación de esta tesis

A pesar de los grandes esfuerzos económicos, técnicos y de investigación, hechos en estudiar los mecanismos de inhibición de la corrosión por CO₂, y de sus técnicas de estudio, aún quedan muchas preguntas sin resolver. Parte de estas preguntas que permanecen sin resolver serán el objetivo de esta tesis.

1.6.1 Problemas aún sin resolver

Algunos de los problemas no resueltos en los mecanismos de inhibición a la corrosión por CO₂ y sus técnicas de estudio son enunciados:

- (I). Los mecanismos de inhibición a la corrosión por CO₂ y moléculas orgánicas tipo imidazolininas.

En forma general las imidazolininas se adsorben a la superficie metálica formando una película protectora que interfiere con las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión, pero a pesar de su gran uso, los mecanismos de acción son en general desconocidos [18, 19, 23; **Error! Marcador no definido.**], lo que brinda muchas posibilidades de estudio.

El entendimiento de los mecanismos de inhibición de la corrosión por CO₂ aún hoy en día es limitado, especialmente por el poco conocimiento acerca de los mecanismos de formación y destrucción de la película de inhibidor. Obviamente un mejor entendimiento acerca de los procesos involucrados en la formación y destrucción de la película de inhibidor es importante para el desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión y su posterior aplicación en campo.

(II). ¿Como hacer seguimiento para evaluar la eficacia de inhibidores de corrosión?

Los inhibidores de corrosión son comúnmente usados en la industria del petróleo y gas tanto en forma continua y por lotes. Sin embargo, a pesar de los adelantos en las sofisticadas herramientas computacionales y técnicas electroquímicas, aún no hay ninguna técnica que pueda ser usada para hacer seguimiento y evaluar continuamente y rápidamente la eficacia de inhibidores de corrosión en diferentes ambientes. La tecnología que se dispone hoy por hoy para la evaluación de la eficacia de los inhibidores, aún esta sujeta a mucha discusión y en algunos casos no hay acuerdos.

Una técnica ideal de seguimiento de la corrosión debería proveer datos tanto del efecto del inhibidor sobre corrosión general y corrosión por picado. Puesto que ningún método nos provee toda la información, una forma muy conveniente es incrementar la confiabilidad de los datos, mediante la utilización de diferentes técnicas de seguimiento [9].

(III). La composición química de la solución. ¿Qué efecto tiene la fase aceite sobre el proceso inhibitorio de las moléculas tipo imidazolininas?

Una de las situaciones más difíciles cuando se evalúa un inhibidor es simular su ambiente de trabajo. En el caso de sistemas que contienen dos o más fases, un aspecto fundamental es su solubilidad preferencial en una de estas fases.

En general se cree que los hidrocarburos en el petróleo crudo interactúan con la película de inhibidor por co-adsorción sobre la película inhibidor, mejorando la hidrofobicidad de la película y mejorando a un más la efectividad de esta barrera contra la corrosión [121], sin embargo no hay una clara conclusión en la literatura acerca del efecto del hidrocarburo sobre la interacción con la película de inhibidor.

(IV). La estructura química de la molécula. ¿Qué papel juega el grupo funcional activo y la cadena carbonada alquílica sobre el proceso inhibitorio? ¿Qué efecto tienen las características surfactantes de las Imidazolininas sobre el proceso inhibitorio?

A pesar del uso extendido de las imidazolininas como inhibidores de corrosión en la industria del petróleo sus mecanismos de inhibición aún son poco entendidos y todavía no hay criterios unificados tanto del papel del grupo funcional activo (R1) de la cadena lateral variable y el número de carbonos de la cadena carbonada larga variable, (R2) como de la formación de la película inhibitoria, el espesor de la película de imidazolina y la estabilidad de la película imidazolina.

La selección de las imidazolininas puede ser basada de acuerdo a su comparativa solubilidad tanto en aceite como por su carácter hidrofóbico, de allí que tanto la composición de la solución así como las características emulsificantes y co-emulsificantes de las imidazolininas son muy importantes, pues la imidazolina puede ser transportada junto con el aceite a la superficie metálica, mejorando sus propiedades de inhibición de la corrosión.

(V). Relación estructura –eficiencia.

La efectividad de un inhibidor puede ser relacionada con su estructura molecular espacial y electrónica. La estructura molecular y los parámetros electrónicos pueden ser obtenidos a través de cálculos teóricos, tales como E_{HOMO} , E_{LUMO} , energía del gap

(ΔE_g), momento dipolar y pueden ser relacionados con las interacciones metal-inhibidor. En algunos trabajos se han presentado buenas correlaciones entre las velocidades de corrosión y E_{HOMO} , así como entre la velocidad de corrosión y energía del gap (ΔE_g) [39, 47, 55]. Pero otros trabajos no han encontrado una estrecha correlación entre estos parámetros y la eficiencia de los inhibidores [44]. La no clarificación en la relación estructura-eficiencia y la realización de estudios teóricos adicionales, permitirán producir datos adicionales para la construcción de una teoría general.

1.6.2 Objetivos de este trabajo de investigación

En esta tesis se propone crear conocimiento original dirigido a resolver algunos de los problemas arriba enunciados. Los objetivos de investigación a desarrollar son:

1. Comparar la efectividad de inhibición a la corrosión de tres tipos diferentes de imidazolinas (tres hidroxietil, dos amino-etil y una amido-etil imidazolina) en una salmuera con y sin aceite, saturada con CO_2 , por medio de técnicas electroquímicas. El desarrollo de este objetivo es muy relevante para los problemas no resueltos en el numeral (II) y puede ser direccionado para dar respuesta a los numerales (I) y (III)
2. Determinar los posibles mecanismos de inhibición de la corrosión de inhibidores tipo imidazolinas. Este objetivo está direccionado a dar respuesta al numeral (I) y puede ser relevante para los numerales (IV) y (III)
3. Establecer una relación entre la estructura molecular del inhibidor y su efectividad en el proceso de inhibición de la corrosión. Este objetivo está direccionado a dar respuesta al numeral (IV) y puede ser relevante para el numeral (I).

4. Establecer la interacción entre la fase hidrocarbonada (fase aceite) con la adsorción de película de inhibidor. Este objetivo está direccionado a dar respuesta al numeral (III) y puede ser relevante para los numerales (I), (II) y (IV)

5. Realizar cálculos teóricos sobre las propiedades moleculares de las imidazolininas y su accionar como inhibidores de corrosión. Este objetivo está direccionado a dar respuesta al numeral (V) y puede ser relevante para el numeral (I)

Capítulo II

MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo tiene como objetivo la descripción y montaje del sistema experimental que permitiese el estudio de los procesos electroquímicos de la inhibición a la corrosión por imidazolinas comerciales en diferentes medios; salmuera y salmuera-diesel, saturados con dióxido de carbono.

La primera etapa de este trabajo describe brevemente los materiales, soluciones electrolíticas, celdas y equipos electroquímicos utilizados en el desarrollo experimental de los ensayos y más adelante se mostrará en forma detallada como se hizo el montaje de las celdas y los procedimientos para los ensayos electroquímicos.

En este capítulo también se describirá en forma breve los cálculos teóricos realizados para correlacionar las propiedades moleculares más relevantes con la acción inhibitoria de moléculas tipo imidazolinas.

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

2.1 Materiales y soluciones

2.1.1 Electroodos

Como electrodos de trabajo se utilizaron electrodos cilíndricos de acero al carbono UNS G10180 adquiridos a la compañía Metal Samples de aproximadamente 4.55 cm de longitud, 0.63 cm de diámetro y área aproximada de 9 cm². La composición química del material metálico, fue suministrada por el proveedor. En la Tabla 2.1.1 se presenta la composición química promedio de los elementos más representativos de la muestra analizada y la especificación de los elementos más importantes del acero UNS G10180.

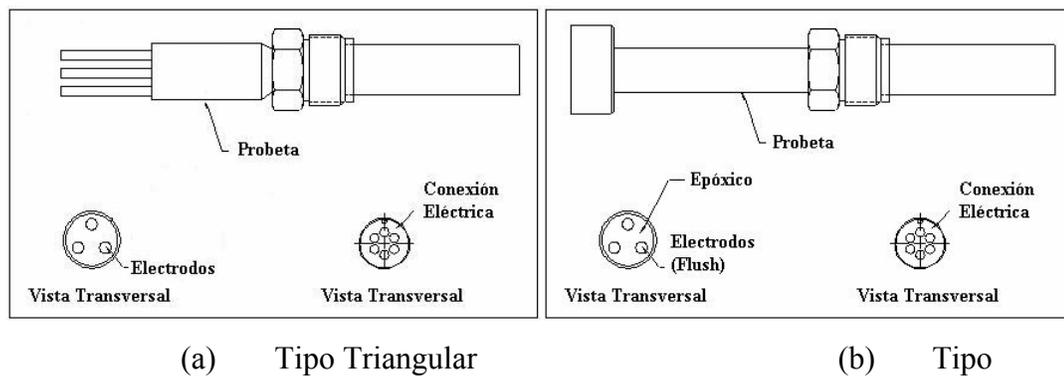
Tabla 2.1.1 Composición química de los electrodos

	ELEMENTOS (%)			
	C	Mn	P	S
Muestra	0.190	0.670	0.003	0.001
UNS G10180	0.14-0.20	0.60-0.90	0.035	0.04

En este trabajo se utilizaron dos arreglos de electrodos. El primer arreglo corresponde al sistema de tres electrodos del mismo material e iguales dimensiones en dos configuraciones, Figura 2.1.1 (a) Arreglo Triangular y Figura 2.1.1 (b) Arreglo Rasante, muy comúnmente usados en el seguimiento de la corrosión en campo o donde las condiciones de operación y la alta resistividad del medio impiden el uso de un electrodo de referencia. Estos tipos de arreglos son convenientes, cuando las medidas de potencial no son prioritarias. Ahora, sí la resistencia de la solución alcanza valores extremadamente altos (10k Ω cm⁻¹), la selección de alguna de estas configuraciones es importante. Esto se debe al efecto propagatorio producido por la alta resistividad en el campo de corriente entre el electrodo de prueba y el electrodo auxiliar, afectando el potencial del electrodo de referencia. En principio, el arreglo

razante opera satisfactoriamente siempre que el ambiente presente alguna conductancia electrolítica. Sin embargo este arreglo de trabajo fue descartado, por oscilaciones y discrepancias en los resultados preliminares, debido a que pequeñas burbujas de gas o aceite interrumpían el paso de corriente.

El segundo arreglo corresponde al sistema convencional de tres electrodos de uso común en laboratorio. En este caso se utilizaron dos electrodos de grafito, como contra-electrodos y un electrodo saturado de calomel (ESC) como electrodo de referencia, con un puente salino.



Rasante

Figura 2.1.1 Probetas: (a) con configuración tipo triangular (b) con configuración tipo rasante

2.1.1.1 Preparación de los electrodos

Dos horas antes del inicio de los ensayos electroquímicos los electrodos de trabajo fueron pulidos con lija de carburo de silicio (SiC) grano 240, hasta 600. Después desengrasados con alcohol, acetona, lavados con agua destilada y finalmente secados con aire caliente seco (ASTM G-5). Una vez secos, los electrodos son ensamblados en el porta-electrodos, debidamente aislados y por último almacenados en un desecador hasta el momento de inmersión e inicio de los ensayos electroquímicos.

2.1.2 Soluciones

2.1.2.1 Preparación de la soluciones de inhibidores

Las imidazolininas son compuestos con la capacidad de formar cationes, lo que les posibilita ser adsorbidos fuertemente sobre superficies cargadas negativamente, como los metales, fibras, plásticos, vidrio y minerales; por lo tanto estas superficie hidrofílicas son convertidas a superficies hidrofóbicas [122] Las principales aplicaciones de estos compuestos son: Inhibidores de corrosión/herrumbre, repelentes del agua, dehumectantes, emulsificantes, etc. [122].

En esta investigación se evaluaron seis (6) imidazolininas oleicas comerciales como inhibidores de corrosión, tres hidroxil-etil, dos amino-etil y una amido etil imidazolinina, las características de estos productos se resumen en la Tabla 2.1.2.

Tabla 2.1.2 Características de las imidazolininas usadas en este trabajo

Producto	Nomenclatura	Aspecto	Cadena alquila (derivada)
HIDROXI-ETIL IMIDAZOLINA			
HEI-18I	1H-imidazole-1-ethanol, 4,5-dihydro,-2-C ₁₅₋₁₇ unsaturated alkyl derivatives	Líquido de color marrón ligeramente claro a marrón oscuro.	C ₁₇ (aceite, cadena larga)
HEI-12	1H-imidazole-1-ethanol, 4,5-dihydro,-2-nor coco alkyl derivatives	Pasta de color verde/marrón a 20 °C. Líquido claro de color verde/marrón a 40 °C	C ₁₂ (aceite de coco)
HEI-18	1H-imidazole-1-ethanol, 2-Heptadecyl-4,5-Dihydro	Sólido de color blanco a ligeramente marrón a 20 °C.	C ₁₇ (ácido esteárico)
AMINO-ETIL IMIDAZOLINA			
AEI-18a	Ácidos grasos de cadena larga aceitosa producto de la reacción de ácidos grasos de cadena larga aceitosa con dietilen triamina 1.1	Líquido, de color marrón claro-oscuro	C ₁₇ (aceite, cadena larga)
AEI-18b	Ácidos grasos de cadena larga aceitosa producto de la reacción con dietilen triamina	Líquido, de color marrón/verde claro-oscuro 35 °C	C ₁₇ (aceite, cadena larga)
AMIDO-ETIL IMIDAZOLINA			
AMEI-18	9-Octadecenamide N-[2-[2-[(8-Heptadecenyl) 4,5-Dihydro-1H-Imidazole-1-Y]Ethyl-]	Líquido, de color marrón/verde claro-oscuro 20 °C	C ₁₇ (aceite, cadena larga)

Para lograr la compatibilidad de las imidazolinas con la fase acuosa, estos productos fueron disueltos en una solución de alcohol isopropílico (RA) al 10%. En la Tabla 2.1.3 se reportan una serie de estudios comparativos sobre la solubilidad de los diferentes tipos de imidazolinas evaluadas en este trabajo [122].

Tabla 2.1.3 Características de solubilidad de las imidazolinas evaluadas en solución acuosa y medios de hidrocarburos

Producto	Solubilidad en solución acuosa con 10% de la imidazolina			Solubilidad en hidrocarburos con 5% de la imidazolina			
	HCl	H ₃ PO ₄	Acido Acético	Aceite Mineral	Xileno	Éter de Petróleo	2-Propanol
HEI-18I	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
HEI-12	Soluble	Soluble	Soluble	Dispersable	Soluble	Insoluble	Soluble
HEI-18	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Dispersable*	Soluble*	Insoluble	Soluble*
AEI-18a	Dispersable	Dispersable	Dispersable	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
AEI-18b	Dispersable	Dispersable	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
AMEI-18	Dispersable	Dispersable	Dispersable	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

* Requiere de calentamiento y puede llegar a ser inestable

2.1.2.2 Preparación de las soluciones de trabajo

Como soluciones de trabajo se utilizaron dos soluciones: Una solución base de salmuera al 3 % (p/v) y una mezcla salmuera-aceite. La solución base se preparó a partir de cloruro de sodio – NaCl (RA) y agua tridestilada. La mezcla salmuera-aceite fue preparada a partir de la solución base de salmuera al 3% y diesel como fase aceite en una relación salmuera-diesel 90/10. Ambas soluciones de trabajo fueron purgadas y saturadas con CO₂ (99.9%) dos horas antes del inicio de las pruebas electroquímicas.

A cada solución de trabajo se le midió el valor de pH y la concentración de CO₂ antes de sumergir los electrodos. El pH fue determinado utilizando un medidor de pH Modelo pH120 de Conductronic. El modelo pH120 es un medidor indicación digital,

con una resolución de 0.01 pH y 1 mV (rel.) en rangos de 0.00 a 14.00 unidades de pH y de ± 1999 mV. La compensación de la temperatura es automática de 0° a 100°C. El medidor fue calibrado a dos puntos con soluciones patrón de pH 7.00 y pH 4.00 antes de cada medida. La concentración de CO₂ fue determinada usando kits de ensayo de la compañía CHEMetrics. Este método de ensayo se basa en un valorante cáustico y fenolftaleína como indicador. Los resultados se expresan en ppm (mg/L) como CO₂.

Por experiencias de campo la temperatura medida en muestreos de aguas en ductos esta entre 35 a 55 °C. Como temperatura de trabajo se tomo un valor mayor a la media, de 50°C. La temperatura de trabajo fue mantenida mediante un controlador externo, que se adapto a la placa de calentamiento. En la Tabla 2.1.4 se muestran los valores promedios de la concentración de dióxido de carbono como CO₂ y pH para las soluciones de trabajo a 50°C.

Tabla 2.1.4 Concentración de dióxido de carbono como CO₂ y pH a 50°C en NaCl 3% y NaCl 3% - Diesel.

	Soluciones de trabajo	
	CO ₂ (mg/L)	pH (50°C)
NaCl 3%	350	4.26
NaCl 3% - Diesel	350	4.31

2.1.3 Celdas electroquímicas y arreglos experimentales

En este trabajo se utilizaron dos tipos de celdas electroquímicas. La primera celda usa el de arreglo de tres electrodos del mismo material e iguales dimensiones como se muestra en la Figura 2.1.2 (a). El segundo arreglo corresponde al sistema convencional de tres electrodos de uso común en laboratorio como se muestra en la Figura 2.1.2 (b). En este caso se utilizaron dos electrodos de grafito, como contra-electrodos y un electrodo saturado de calomel (SCE) como electrodo de referencia, con un puente salino de acuerdo a la norma ASTM G5 [123].

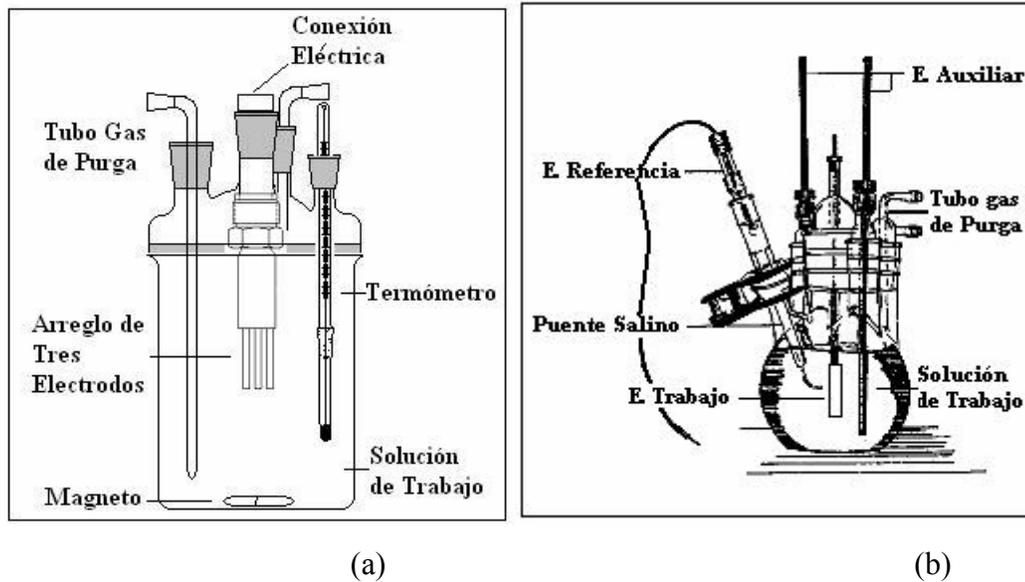


Figura 2.1.2 Celdas electroquímicas: (a) con el arreglo de tres electrodos del mismo material y (b) con arreglo convencional de tres electrodos de acuerdo a la norma ASTM G5.

2.2 Descripción y operación de los equipos electroquímicos

2.2.1 Equipo *SmartCET™* de InterCorr

Este es un equipo para el seguimiento de la corrosión en línea, tanto en laboratorio como en campo que utiliza una combinación de múltiples técnicas electroquímicas; (RPL), (AA) y (RE). El *SmartCET™* está diseñado para operar con un arreglo de tres o dos electrodos. En el arreglo de tres electrodos, usado en esta investigación, el material de los tres electrodos debe ser el mismo y nominalmente idénticos. Si el equipo es operado con un arreglo de dos electrodos, el electrodo auxiliar debe tener un área diez veces mayor que la del electrodo de trabajo, igualmente del mismo material.

2.2.2 Equipo GillAC de ACM Instruments

Este equipo es un Potenciostato/Galvanostato y amperímetro de resistencia cero (ZRA, de sus siglas en inglés) automatizado, con un generador de ondas y analizador de respuesta de frecuencia. Permite aplicar técnicas electroquímicas tales como, (RPL), (RE), y (EIE). La flexibilidad de este instrumento se demuestra en el gran número de opciones que ofrece, permitiendo modificar fácilmente las variables electroquímicas del instrumento para satisfacer los requisitos particulares de acuerdo a las necesidades de uso.

El centro de operación del equipo ACM es su sistema, *Sequencer and Core Running application V 5.0.4*.

2.2.3 Equipo Gamry PC4/300 de Gamry Instruments

El equipo utilizado para realizar los experimentos con corriente alterna es un potenciostato PC4/300 de la compañía *Gamry Instruments*, que consiste de dos circuitos integrados, el potenciostato PC4 que puede operar en forma de potenciostato/galvanostato y una tarjeta para la adquisición de datos, ensamblados en un equipo de cómputo. Un generador de ondas sobre el potenciostato PC4, permite medidas de impedancia hasta por los menos 100 kHz. El potenciostato es operado por el software EIS300.

2.2.4 Calibración de los equipos electroquímicos

□ Ensayos electroquímicos de corriente directa

Los equipos electroquímicos para mediciones de corriente directa fueron calibrados periódicamente con un resistor de 100 Ω (presición de 1%). La relación corriente

potencial debe estar dada por la ley de Ohm, $i = E/R$. Por ejemplo a 1 Voltio, la corriente debe ser 10 miliamperios (ohmios 1 V/100 $\Omega = 0.01$ amperios). El método utilizado para la calibración esta basado en la ley de Ohm. En la Figura 2.2.1 se muestra la relación corriente potencial obtenida.

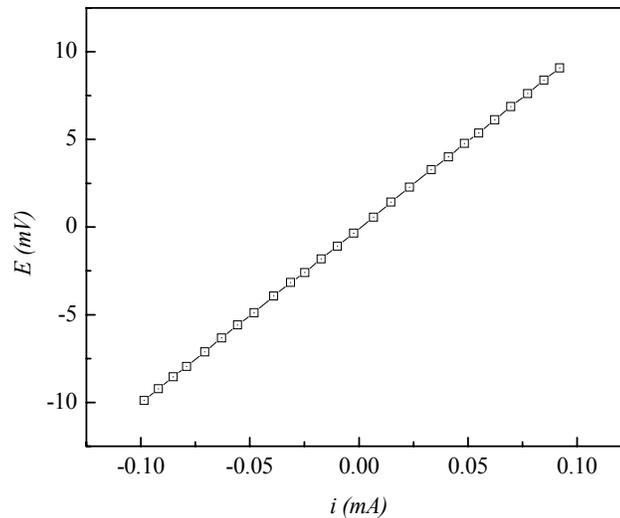


Figura 2.2.1 Relación corriente potencial para el resistor de 100 Ω

□ *Ensayos electroquímicos de corriente alterna*

En la Norma ASTM G106-89 [124] se describe el procedimiento experimental que se utiliza para comprobar la instrumentación y técnica usadas en la recolección y presentación de los datos de impedancia electroquímica.

El circuito de prueba (celda Dummy) utilizado para comprobar la operación del sistema de espectroscopia de impedancia electroquímica es mostrado en la Figura 2.2.2. El circuito de prueba es básicamente una celda de *Randles*. Una simple inspección visual del espectro es suficiente para determinar si el sistema de (EIE) está trabajando en forma correcta. En la Figura 2.2.3 se muestra el diagrama de Bode obtenido para el circuito de prueba. Los valores calculados de la Figura 2.2.3 son los siguientes: $R_p = 3002 \Omega$, $R_s = 198.6 \Omega$, $C_d = 0.98304 \mu\text{F}$.

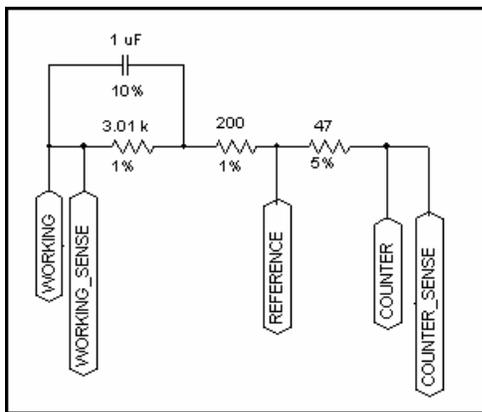


Figura 2.2.2 Circuito de prueba utilizado en la calibración del equipo Gamry

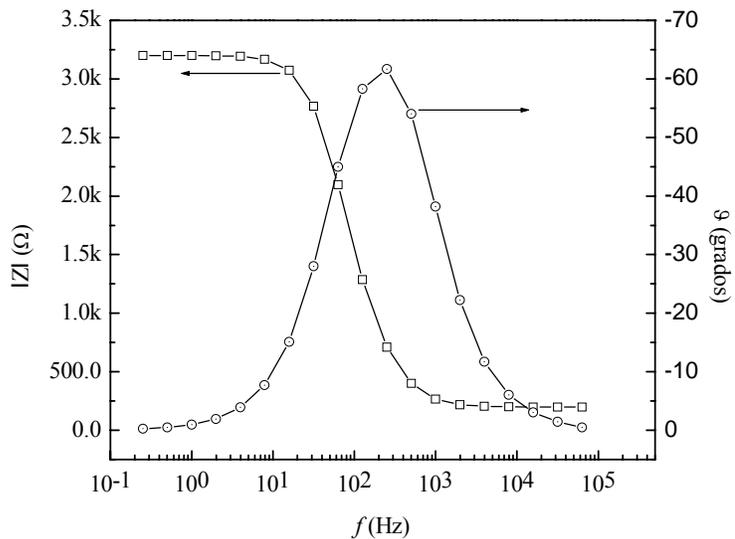


Figura 2.2.3. Diagrama de Bode obtenido del circuito de prueba

2.2.5 Procesamiento de los datos

2.2.5.1 Análisis de los datos obtenidos con el equipo El *SmartCET™*

Los datos obtenidos del seguimiento con el equipo *SmartCET™* se importaron a una hoja de cálculo de Microsoft Office Excel® y se graficaron en *Origin® 6.0 Professional*. Los valores graficados fueron la velocidad de corrosión por (RPL) y (AA), el coeficiente de *Stern and Geary* y las constantes de *Tafel* obtenidas de (AA), el sesgo y la curtosis de la corriente y el potencial obtenidos de (RE).

Revisión de las técnicas usadas en el SmartCE™;

- ❑ (RE)
 - Ciclos de medida de 300 segundos
 - Medidas de potencial y corriente un punto por segundo
 - Cálculos de media, varianza, coeficiente de asimetría y curtosis

- ❑ (RPL/AA)
 - Ciclos de medida de 100 segundos
 - (AA) usa una onda sinusoidal (50 mV pico a pico) a 10 mHz y analiza las señales de corriente de 10, 20 y 30 mHz.

- ❑ Resistencia de la Solución
 - Ciclos de medida de 30 segundos
 - Aplica una señal de 30 mV a 2kHz, dando un promedio sobre treinta lecturas

Presentación de los resultados

- ❑ Velocidad de corrosión
 - i_{corr} (de las medidas de RPL y AA)
 - Unidades mpy o mmpy

- ❑ Identificación de corrosión localizada
 - Factor de Picado es derivado de los datos electroquímicos de (RE) y (AA) ecuación (2.2.1).

$$FP = \frac{i_{RE}}{(Ai_{AA})} \quad \text{ó} \quad \frac{E_{RE}}{B} \quad (2.2.1)$$

donde, i_{RE} es la corriente de (RE), A el área de la superficie del material, i_{AA} la corriente de (AA) y B la constante de *Stern y Geary* obtenida de (AA).

- Sesgo del potencial y la corriente
 - Curtosis del potencial y la corriente
-
- ❑ Coeficientes electroquímicos
 - b_a, b_c, B

 - ❑ Intervalo de confiabilidad
 - $i_{corr} \pm 3\sigma_I$ (desviación estándar)

2.2.5.2 Análisis de las medidas de resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización

La velocidad de corrosión obtenida de las medidas de (RPL), fue estimada de relación de *Stern y Geary*. En este caso se asumió un valor de las constantes de Tafel anódicas y catódicas de 120 mV. El error estimado para el cálculo de las velocidades de corrosión, asumiendo estas constantes, esta en un factor de 1.6 más grande que

calculado, en el caso de una b_c grande (0.5V para corriente límite) [74].

$$i_{corr} = \frac{1}{(2.3R_p)} \left(\frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (2.2.2)$$

$$V_{corr} = \frac{K_1(i_{corr})Peq}{\rho} \quad (2.2.3)$$

donde, V_{corr} es la velocidad de corrosión, K_1 constante dimensional, (i_{corr}) la corriente de corrosión, Peq y ρ peso el equivalente y densidad del material respectivamente.

Los datos obtenidos de las curvas de polarización del equipo *GillAC* se importaron igualmente a una hoja de cálculo de Microsoft Office Excel® y se graficaron en *Origin® 6.0 Professional*. El análisis de extrapolación de *Tafel* se realizó con el software *CorrView Versión: 2.6b The Scribner Associates, Inc.*

Las pendientes de *Tafel* fueron determinadas en las curvas, en la región comprendida entre 50 a 150 mV por encima y por debajo del (E_{corr}) , utilizando el software *CorrView 2*. Esta es una buena aproximación para la estimación de las pendientes de *Tafel*, cuando no hay una clara evidencia de comportamiento *Tafeliano* o éste no existe. Cabe aclarar que éste procedimiento es usado para cálculos de velocidad de corrosión y no para la determinación de las pendientes de *Tafel* para estudios de mecanismos [174].

2.2.5.3 Análisis de las medidas de impedancia (EIE)

El procesamiento y análisis de los datos de impedancia obtenidos por el equipo Gamry PC4/300, se realizó en dos etapas. Un primer ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos equivalentes se realizó con el software *ZView Versión: 2.6b The Scribner Associates, Inc.* debido a la gran versatilidad y rapidez en el ajuste de la

matemática del software para describir los espectros de impedancia experimentales. Pero este software tiene la limitante de no ajustar todos los datos experimentales obtenidos y los trunca a una determinada frecuencia lo cual puede inducir a errores (ver Figura 2.2.4).

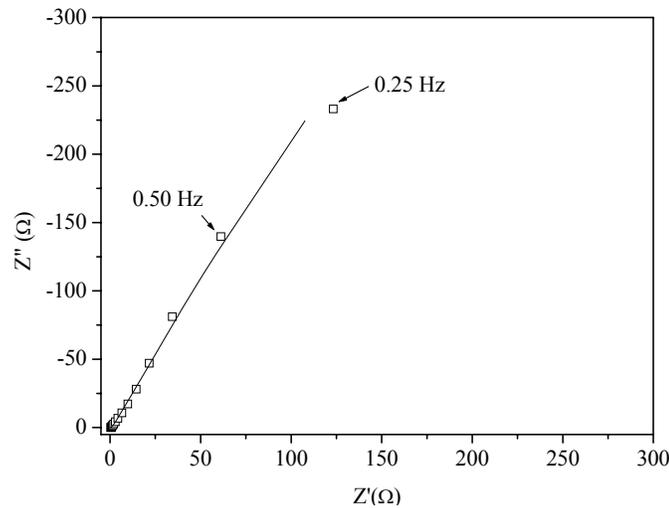


Figura 2.2.4 Ejemplo de ajuste utilizando el software ZView, frecuencia de 100 kHz – 0.1 Hz. (Línea sólida muestra el ajuste, Inhibidor AEI-18B – 40h)

Para disminuir errores en los ajustes, se procedió a tomar los valores preajustados con el *ZView* y llevarlos al software *EIS 300*, debido a que este software toma todos los datos experimentales para hacer el ajuste matemático y de esta forma obtenemos un ajuste más preciso con los datos experimentales (ver Figura 2.2.5). Todas las curvas de impedancia se graficaron en *Origin 6.0[®] Professional*

2.2.5.4 Análisis estadístico en el dominio temporal para los datos de (RE)

En esta sección se efectúa una revisión de los parámetros estadísticos más utilizados en la literatura científica para el análisis de las señales de (RE) en el dominio temporal.

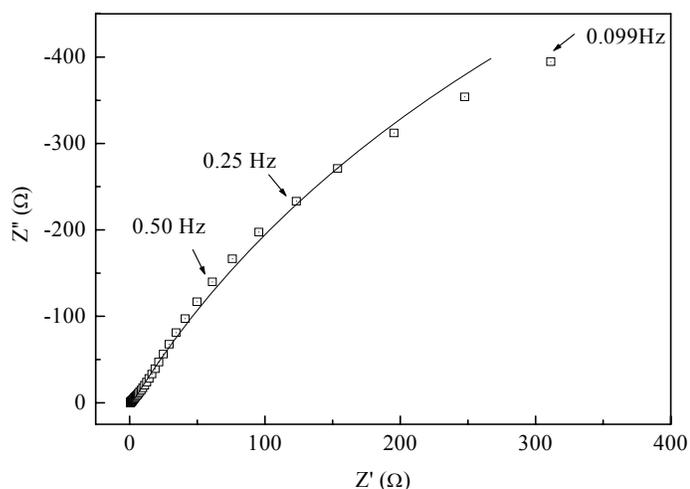


Figura 2.2.5 Ejemplo de ajuste utilizando Gamry Framework 3.20, frecuencias de 100 kHz – 0.1 Hz. (Inhibidor AEI-18B – 40h)

Las relaciones matemáticas que se realizan a continuación son aplicables a los datos de (RE) registrados previamente de 1024 puntos y son dadas por *Eden D. A.* [87].

Los datos “crudos” de ruido electroquímico (RE) obtenidos con el equipo *GillAC* se importaron a una hoja de cálculo de Microsoft Office Excel® y se graficaron en *Origin® 6.0 Professional*. Antes de analizar la señal se requirió hacer la remoción de la tendencia o corrimiento en DC mediante un ajuste matemático. En este caso se utilizaron dos métodos matemáticos, el método de remoción de promedios móvil (MAR de sus siglas en inglés) [98, 99] y el método mediante de una regresión lineal por el método de mínimos cuadrados [125, 126].

□ **Desviación Estándar**

La desviación estándar es una medida de la dispersión de los datos alrededor de la media. Es un parámetro natural para describir la amplitud general de la señal de ruido. Por tanto, su aplicación a los registros de $E(t)$ e $i(t)$ puede ser de gran utilidad para cuantificar la amplitud de las fluctuaciones. Es importante recalcar que la

desviación estándar (la raíz cuadrada de la varianza) depende de la frecuencia de muestreo para una medida dada [127]. En general, el incluir un rango amplio de frecuencias conducirá a un valor alto de desviación estándar. Este es el resultado de la directa relación entre la varianza y la densidad de potencia espectral.

$$\sigma = (m_2)^{1/2} \quad (2.2.4)$$

Mansfeld y colaboradores [128] han encontrado que la desviación estándar del ruido en corriente aumenta con la velocidad de corrosión uniforme, aunque no llega a proponer una relación exacta. En otro trabajo algunos autores han propuesto algunos parámetros estadísticos como la desviación estándar para discernir entre corrosión general y corrosión localizada [129]. *Jovancicevic V., and Rothwell A. N.* [130], han encontrado que la adición de inhibidores (ej., una amina cuaternaria), resulta en un decrecimiento súbito de la raíz cuadrática media de la corriente (i_{rms}) y una significativa reducción de las fluctuaciones de corriente en la desviación estándar (σ_i) en medidas potencioestáticas del ruido electroquímico.

□ **Resistencia de ruido**

El término resistencia de ruido fue definido por *Eden* y colaboradores en 1986 [131]. La resistencia de ruido se define como la relación entre las desviaciones estándar de ruido de voltaje y de corriente.

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_i} \quad (2.2.5)$$

La resistencia de ruido ha mostrado ser experimentalmente [98, 99, 128, 132 - 134] y teóricamente [133, 135, 136] similar o equivalente a la resistencia a la polarización lineal (R_p). Estos resultados han permitido que (R_n) sea usada para determinar la velocidad de corrosión usando la ecuación de *Stern and Geary*.

La determinación de (R_n) ofrece muchas ventajas sobre las demás técnicas electroquímicas. Primero, las medidas son hechas sobre procesos que ocurren de forma natural o espontánea, sin la necesidad de perturbar el sistema con la imposición de alguna polarización externa, cual puede inevitablemente cambiar las propiedades del sistema, tales como su estructura superficial, su rugosidad o cualquier proceso de adsorción. Segundo, no requiere de sofisticada instrumentación y es experimentalmente simple, lo que ofrece gran conveniencia para muchas aplicaciones. De esta forma la técnica de ruido electroquímico, a empezado ha ser utilizada en los equipos de seguimiento de la corrosión a escala industrial.

Sin embargo, desde el punto de vista experimental algunos autores han encontrado que no existe una buena proporcionalidad entre los valores de (R_n) y (R_p) [137].

□ **Índice de Localización**

El índice de localización (LI) [138], es similar al coeficiente de variación, sin embargo, la media es remplazada por la raíz cuadrática media de la corriente. Este índice es de particular interés en la aplicación del ruido electroquímico, por que permite identificar el tipo de corrosión localizada. El índice de localización tiene valores entre cero y uno. Se ha mostrado que el índice de localización puede ser usar para identificar el tipo de mecanismo del proceso de corrosión, valores cercanos a uno son típicos de corrosión localizada, valores cercanos a cero se supone que son característicos de procesos de corrosión uniforme.

$$LI = \frac{\sigma_i}{i_{rms}} \quad (2.2.6)$$

La razón de usar este parámetro esta en que los metales con capas pasivas, son los que en general ocurre o se inicia el picado. Los metales con capas pasivas exhiben

pequeñas corrientes de acoplamiento y la iniciación y propagación de picaduras, produce variaciones abruptos en la corriente, cuál conduce a altos valores de la desviación estándar.

Este índice esta relacionado con un proceso básico estadístico, conocido como proceso de *Poisson*, donde la desviación estándar es igual a la media, Ej. Un (*IL*) con un valor de uno (1).

Típicamente este índice es aplicado para los valores de corriente, sin embargo oscilaciones de la corriente cercanas a cero, pueden dar valores altos de (*IL*), no representativos del proceso de corrosión presentada [87, 128, 138].

□ *Sesgo y Curtosis*

Se define el sesgo como el momento normalizado de orden tres. Es derivado el momento central de orden tres dividido por el cubo de la desviación estándar. Es una medida de la simetría de los datos alrededor de la media. El error estándar obtenido del valor del sesgo es relativamente grande, ($\sqrt{6/N}$) para una distribución normal. Una distribución normal tendrá un sesgo de cero. Una distribución con una dirección del sesgo en la dirección positiva, tendrá un valor positivo. Y una distribución con una dirección del sesgo en la dirección negativa, tendrá un valor negativo.

$$Sesgo = \frac{m_3}{(m_2)^{3/2}}$$

donde: (2.2.7)

$$m_3 = \frac{\sum_{k=1}^N (x[k] - \bar{x})^3}{N - 1}$$

La curtosis es el momento normalizado de orden cuatro (4). Es derivado del momento central de orden cuatro dividido por la cuarta potencia de la desviación estándar. El valor de curtosis para una distribución normal (*Gauss*) es de tres, por tanto es común reportar los valores obtenidos sustrayendo el valor de tres.

La curtosis describe la forma (agudeza) de la distribución relativa a la distribución normal. Un valor positivo, generalmente implica una distribución con un pico más agudo, es decir que la mayoría de valores están concentrados en un rango pequeño. Un rango negativo implica una distribución más plana. El error estándar del valor de curtosis es de $(\sqrt{24/N})$, un error significativamente mayor que el valor del sesgo. Se ha propuesto que ambos parámetros también pueden ser útiles en la identificación del tipo de corrosión siendo una alternativa al índice de localización [86, 87].

$$Curtosis = \frac{m_4}{(m_2)^2}$$

donde: (2.2.8)

$$m_4 = \frac{\sum_{k=1}^N (x[k] - \bar{x})^4}{N - 1}$$

2.3 Ensayos electroquímicos en medios de salmuera y salmuera – diesel

2.3.1 Metodología utilizada para la evaluación de los inhibidores de corrosión en línea y su registro y posterior análisis por (RE).

La celda electroquímica utilizada es mostrada en la Figura 2.1.2 (a). La preparación de los electrodos, la solución base de NaCl al 3%, y la de mezcla NaCl 3 % - Diesel fue dada en la sección 2.1.1.1 y 2.1.2.1 respectivamente. Para la mezcla salmuera - aceite primero se adicionó la fase acuosa y después la fase aceite en una relación 90/10. Una vez las soluciones de trabajo se adicionaron a la celda electroquímica, se inició el calentamiento (50 °C) y se burbujeó la solución de trabajo por dos horas con CO₂. Después de este periodo de saturación se introdujo los electrodos en la celda y estos se pre-corroyeron por dos horas más.

La inmersión de los electrodos en la mezcla salmuera - aceite se hizo lo más cuidadosamente posible, con el fin de evitar que estos se cubrieran con una película de aceite. Para esto se suspendió la agitación momentáneamente, evitando el vórtice, mientras se sumergían los electrodos. Una vez colocados los electrodos, la ubicación del termómetro y la entrada de gas a 180 grados, sirven como baffles, para disminuir el efecto del vórtice por la agitación y evitar que los electrodos quedaran cubiertos por la fase aceite (ver Figura 2.3.1).

Un equipo *SmartCETTM* fue utilizado para el seguimiento de la corrosión. Este equipo está diseñado para operar con un arreglo de tres electrodos del mismo material e iguales dimensiones. El *SmartCETTM* permite el seguimiento de la corrosión en línea mediante la combinación de múltiples técnicas electroquímicas: (RPL), (AA) y (RE). El equipo hace ciclos de medida cada 7 minutos y actualiza los valores medidos en cada ciclo, como se describió en la sección 2.2.5.1.

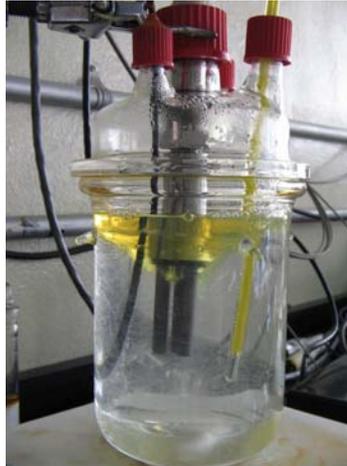


Figura 2.3.1 Celda electroquímica mostrando el arreglo de tres electrodos con la mezcla salmuera-diesel.

Una vez se introdujo los electrodos en la celda, se conecta la probeta al equipo y se inicia los ciclos de medida por un periodo de tiempo de 20 horas. Alcanzado el periodo de pre-corrosión de dos horas por los electrodos, se adicionaron los diferentes tipos de inhibidores a una concentración de 20 ppm a las soluciones de trabajo.

En esta etapa también se realizaron pruebas con el equipo de laboratorio *GillAC* de *ACM Instruments*, con el fin de comparar los valores obtenidos con el equipo *SmartCET™*. Se utilizó el mismo arreglo experimental mostrado en la Figura 2.1.2 (a). Las medidas de ruido electroquímico y resistencia a la polarización lineal fueron realizadas secuencialmente usando el mismo arreglo de electrodo de la celda electroquímica. De esta forma las medidas de (RE) y (RPL) fueron comparadas directamente. Las fluctuaciones del potencial y la corriente fueron registradas en grupos de 1024 con una velocidad de muestreo de uno (1) Hz cada hora. Registros entre 256 y 1024 puntos dan una buena indicación de las fluctuaciones de corto tiempo relativo, presentando resultados con errores aceptablemente bajos [139]. Después de cada medida de ruido se realizaron medidas de (RPL), en este caso el

espécimen fue polarizado alrededor de unos 10 mV catódicamente y anódica del potencial de corrosión, E_{corr} . La velocidad de barrido fue de 0.6 V/h, registrando continuamente la corriente con el cambio de potencial [75]. Para efectos comparativos se hicieron mediciones en blanco de las dos soluciones de trabajo, a las mismas condiciones anteriormente descritas

La eficiencia de inhibición en porcentaje ($E\%$) fue determinada a partir de los cálculos de velocidad de corrosión, de acuerdo a la siguiente expresión

$$E(\%) = \frac{V_{corr, b} - V_{corr, i}}{V_{corr, b}} \times 100 \quad (2.3.1)$$

donde $V_{corr, b}$ es la velocidad de corrosión (RPL o AA) en la ausencia del inhibidor, (blanco).y $V_{corr, i}$ es la velocidad de corrosión (RPL o AA) después de la adición de inhibidor.

2.3.2 Metodología utilizada para la evaluación de los inhibidores de corrosión por extrapolación de Tafel.

Las celdas electroquímica utilizadas para los estudios por extrapolación *Tafel* son mostrada en la Figura 2.1.2 (a) y (b). Para la mezcla salmuera - diesel se usó la celda mostrada en la Figura 2.1.2 (a), debido a la imposibilidad de hacer las medidas electroquímicas en este medio. Como con las pruebas anteriores se tuvieron en cuenta los mismos procedimientos y cuidados para la inmersión de los electrodos y evitar el efecto del vórtice.

Un equipo *GillAC* fue utilizado para la realización de las curvas de polarización potenciodinámica. En este caso el espécimen fue polarizado alrededor de unos 300 contra el potencial de corrosión, E_{corr} mV, iniciando con el barrido catódico y

finalizando con el barrido anódico. La velocidad de barrido fue de 0.6 V/h, registrando continuamente la corriente con el cambio de potencial. Hay que recordar que una curva de la polarización es el diagrama de estado cuasi-estacionario de la función corriente-potencial, representado típicamente como el registro de corriente $|i|$ contra el potencial aplicado E (donde $|i|$ es el módulo de la corriente, Ej. Con la amplitud de la corriente en forma positiva, para poder tomar el logaritmo). Un estado cuasi-estacionario implica que las medidas se hagan lo suficientemente lentas, para que la respuesta en corriente que fluye en el sistema sea un valor constante a cada valor de potencial alcanzado.

Obtenido el periodo de pre-corrosión de los electrodos de dos horas, se conectó la probeta al equipo y se adicionaron los diferentes tipos de inhibidores a una concentración de 20 ppm en las soluciones de trabajo. Una vez adicionadas las imidazolinias, se logro la estabilización del potencial pasados 15 minutos, e inmediatamente después se inicio el barrido potenciodinámico.

Para efectos comparativos se hicieron mediciones en blanco de las dos soluciones de trabajo, a las mismas condiciones anteriormente descritas.

La eficiencia de inhibición en porcentaje ($E\%$) fue determinada a partir del método de extrapolación de *Tafel* de acuerdo a la siguiente expresión

$$E(\%) = \frac{i_{corr, b} - i_{corr, i}}{i_{corr, b}} \times 100 \quad (2.3.2)$$

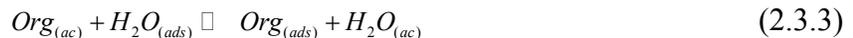
donde, $i_{corr, b}$ es la densidad de corriente de corrosión en la ausencia del inhibidor (blanco) y $i_{corr, i}$ es la densidad de corriente de corrosión con la adición de inhibidor.

2.3.2.1 Evaluación a diferentes concentraciones

De los experimentos anteriores se selecciono el inhibidor más eficientemente y se procedió a evaluar el inhibidor a diferentes concentraciones con la técnica electroquímica de extrapolación *Tafel*. Como con las pruebas anteriores se tuvieron en cuenta los mismos procedimientos y cuidados para la inmersión de los electrodos y evitar el efecto del vórtice.

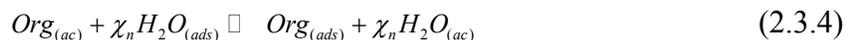
2.3.2.2 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio entre la concentración de una determinada especie en la fase en que está presente y la interfase metal/electrolito. Así, el equilibrio de adsorción se puede escribir de la siguiente forma:



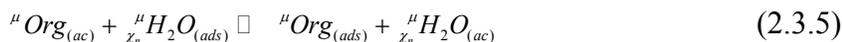
donde *Org* es el compuesto orgánico (adsorbato) que se adsorbe y desorbe a la misma velocidad sobre la superficie metálica. El fenómeno de adsorción tiene lugar en la solución acuosa que contiene el compuesto orgánico *Org*_(ac) y ello implica el desplazamiento de un número determinado de moléculas de agua (χ_n) por el adsorbato orgánico, y que están adsorbidas sobre la superficie del electrodo *H*₂*O*_(ads).

En general, el proceso de adsorción de un compuesto orgánico sobre la superficie de un metal puede tener lugar mediante el desplazamiento de un número de moléculas de agua (χ_n) de acuerdo con la siguiente reacción:



donde χ_n es la relación de tamaño y, como se ha indicado anteriormente, representa el número de moléculas de agua desplazadas por una molécula del adsorbato orgánico.

El proceso descrito en la Ecuación (2.3.4) alcanza el equilibrio cuando se cumple la siguiente reacción:



donde μ es el potencial químico. Dependiendo de las formas de expresar μ , se pueden obtener isothermas de adsorción con diferentes factores configuracionales. Así, el grado de recubrimiento (θ) de la superficie metálica se puede representar gráficamente como una función de la concentración del inhibidor (c) en la solución acuosa estudiada [140].

La Tabla 2.3.1 muestra algunas de las isothermas más frecuentemente utilizadas en la literatura para el estudio de moléculas con carácter inhibitorio [23, 26; **Error! Marcador no definido.** -28, 30, 35, 141 -146]

Tabla 2.3.1 Isothermas de adsorción

Autor	Isotherma	Parámetros
Temkin	$K_{ad}C = \exp(f\theta)$	K, f
Langmuir	$K_{ad}C = \frac{\theta}{1-\theta}$	K
Freundlich	$K_{ad}C^{1/n} = \theta$	K
Frumkin	$K_{ad}C = \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\exp(f\theta)$	K, f

donde (c) es la concentración del inhibidor en la solución, (f) es el parámetro de interacción ($f < 0$ indica la fuerza de repulsión y $f > 0$ fuerza de atracción latera entre moléculas orgánicas adsorbidas). Se puede indicar que en la literatura también se encuentra el parámetro f definido como: $f = 2a$ ($a > 0$ fuerza de atracción, y $a > 0$

fuerza de repulsión) [147, 148], K_{ad} es la constante de equilibrio de la reacción de adsorción dada por la siguiente expresión:

$$K_{ad} = \left(\frac{1}{55,5} \right) \exp \left(\frac{-\Delta G_{ad}^0}{RT} \right) \quad (2.3.6)$$

donde el valor de 55.5 es la concentración de agua en la solución en mol/L, R es la constante de los gases indicada anteriormente (8.31447 J/mol K), T es la temperatura absoluta, y ΔG_{ad}^0 es la energía de adsorción [147,148].

Las características fundamentales de las isothermas indicadas en la Tabla 2.3.1 se exponen a continuación. *Temkin y Frumkin* consideran la interacción entre adsorbatos y se refiere al desplazamiento de una molécula de agua; *Langmuir y Freundlich* hacen referencia al desplazamiento de una molécula de agua.

La descripción del equilibrio termodinámico de adsorción requiere conocer la concentración de los reactantes y de los productos que forman parte del proceso de adsorción. Mientras que la concentración en la solución acuosa es una cantidad conocida en un determinado ensayo de corrosión, la concentración en la superficie no es una cantidad conocida directamente de los resultados experimentales. El bloqueo de la superficie metálica mediante la formación de una mono-capa es el modelo más habitual de la inhibición. En este modelo, la concentración de inhibidor en la interfase metal/inhibidor se puede considerar proporcional a la superficie recubierta. Así, la concentración de inhibidor en la superficie metálica (C_i) está relacionada con el recubrimiento de la superficie (θ) de la forma siguiente:

$$C_i = \theta, C_{\theta=1} \quad (2.3.7)$$

donde $C_{\theta=1}$ corresponde a la saturación de la superficie metálica por el inhibidor ($\theta=1$).

Si el fenómeno de corrosión tiene lugar sobre los sitios activos de la superficie metálica y el efecto del inhibidor es bloquear dichos lugares mediante su adsorción, entonces la habilidad del inhibidor para reducir la velocidad de corrosión se puede relacionar con el grado de recubrimiento (θ) de la forma siguiente:

$$\theta = \frac{i_{corr,b} - i_{corr,inh}}{i_{corr,b} - i_{corr,inh,m\acute{a}x}} \quad (2.3.8)$$

donde $i_{corr,b}$ y $i_{corr,inh}$ son la densidad de corriente de corrosión sin inhibidor (blanco) y la presencia de inhibidor, respectivamente, e $i_{corr,inh,m\acute{a}x}$ es la densidad de corriente de corrosión para el máximo de inhibición. Si la densidad de corriente de corrosión para el máximo de inhibición ($i_{corr,inh,m\acute{a}x}$) es despreciable, comparada con la velocidad de corrosión en ausencia de inhibidor: $i_{corr,b} \gg i_{corr,inh,m\acute{a}x}$, la ecuación (2.3.8) se puede simplificar a la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{i_{corr,b} - i_{corr,inh}}{i_{corr,b}} \quad (2.3.9)$$

Para entender el mecanismo del inhibidor de corrosión, el comportamiento de adsorción del adsorbato debe ser conocido sobre la superficie metálica. La variación de recubrimiento (θ) con la variación de la concentración fue evaluada a partir de los datos de curvas de polarización.

2.3.3 Metodología utilizada para la evaluación de los inhibidores de corrosión por (EIE)

La celda electroquímica utilizada para los estudios por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es mostrada en la Figura 2.1.2 (a). Estas pruebas se realizaron también con las dos soluciones de trabajo, la solución de salmuera y la de mezcla

salmuera-aceite. Al igual con que con las pruebas anteriores se tuvieron en cuenta los mismos procedimientos y cuidados para la inmersión de los electrodos y así evitar el efecto del vórtice.

Un equipo *Gamry PC4/300* fue utilizado para la realización de las medidas de (EIE). Las medidas de impedancia fueron realizadas en el rango de frecuencias de 100 kHz a 100 mHz, usando una señal sinusoidal de amplitud de voltaje de ± 10 mV rms vs. el potencial de corrosión, E_{corr} .

Las medidas electroquímicas por (EIE) se iniciaron una vez que el electrodo fue inmerso en las soluciones de trabajo, tomando medidas cada 30 min. durante las dos primeras horas. Después de este periodo las medidas se llevaron a cabo cada hora hasta las 9 h de inmersión (para la mezcla salmuera-diesel, por no mostrar cambios significativos en la impedancia con el tiempo) y a 22, 32, 42 y 52 horas para la solución blanco de salmuera.

Alcanzado el periodo de pre-corrosión de los electrodos de dos horas, se adicionaron los diferentes tipos de inhibidores a una concentración de 20 ppm en las soluciones de trabajo.

La eficiencia de inhibición en porcentaje ($E\%$) fue calculada de acuerdo a la siguiente expresión

$$E(\%) = \frac{R_{ct,i} - R_{ct,b}}{R_{ct,i}} \times 100 \quad (2.3.10)$$

donde, $R_{ct,i}$ es la transferencia de carga con la adición de inhibidor, $R_{ct,b}$ es la transferencia de carga en la ausencia del inhibidor, (blanco).

CÁLCULOS TEÓRICOS

El objetivo de estos cálculos fue obtener las propiedades moleculares más relevantes de este tipo de compuestos como inhibidores de corrosión, buscando la relación existente entre estas moléculas y la eficiencia calculada experimentalmente de las medidas electroquímicas. Estas propiedades son: la estructura molecular, momento dipolar, E_{HOMO} y E_{LUMO} , energía del gap ΔE_g y aquellos parámetros que proporcionan valiosa información acerca del comportamiento reactivo: electronegatividad (χ), dureza global (η) y la fracción de electrones transferidos desde la molécula de inhibidor hacia la superficie metálica (ΔN).

2.4 Detalles computacionales

Los cálculos teóricos fueron ejecutados aplicando la Teoría de Funcionales de la Densidad (*DFT*, de sus siglas en inglés) [149], empleando el programa de *Gaussian03W* [150] y utilizando una química modelo especialmente diseñada para trabajar con sistemas heterocíclicos que ha sido reportado recientemente [151 - 153]. En el nuevo funcional de la densidad (*PBEg*) correspondiente a dicha química modelo, se ha introducido un coeficiente g , el cual adopta diferentes valores dependiendo del número de heteroátomos en el anillo presente en la molécula. Tomando en cuenta el tamaño de los sistemas bajo estudio (ver Figura 2.4.1), los cálculos teóricos se efectuaron empleando *CHIH (small)*, este modelo utiliza el conjunto de base 3-21G* [154] para la optimización de geometrías y cálculo de frecuencias, además el conjunto de base CBSB2** [154- 156] fue utilizado para el cálculo de otras propiedades electrónicas. Esta combinación es empleada en moléculas heterocíclicas con grandes grupos funcionales unidos a su estructura.

Para la molécula hidroxietil (HEI-18I), amino-etil (AEI-18a) y amido-etil imidazolina (AMEI-18) (Figura 2.4.1), el valor del coeficiente g es de 0.19 y fue calculado por medio de $g = (0.02) + (0.14 \times 1 \times 1) + (0.03 \times 1)$, lo cual implica que el 19% de intercambio *Hartree Fock* será mezclado con el 81% de intercambio PBE [158, 159]. Para aquellos casos en los cuales la molécula contenga varios anillos heterocíclicos, el coeficiente g será calculado como el promedio de coeficientes correspondientes a cada heterociclo. Las optimizaciones de geometría, así como los cálculos y localizaciones del *HOMO*, fueron ejecutados en *Gaussian 03W*.

La reactividad local se analizó mediante los índices de *Fukui* que fueron calculados en el programa *DMol³* [160-161] (Density Functional Theory Electronic Structure Program), empleando el funcional PBE (*Perdew, Burke and Enzerhof*) [158,159] y un conjunto de base numérico (*DND*) con funciones de polarización cuyo tamaño es comparable al conjunto de base de tipo *Gaussiano 6-31G** [154]. Los conjuntos de base numéricos son mucho más exactos que los conjuntos de base tipo *Gaussian* del mismo tamaño.

Capítulo III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación electroquímica

Como se revisó en la sección 1.1.3 una de las principales estrategias para el control de la corrosión interna en ambientes de producción de crudo y gas es la aplicación de inhibidores de corrosión. Los dos principales métodos de aplicación de los inhibidores son; la dosificación continua y la dosificación por lotes.

La dosificación continua, utilizada en este trabajo, es el método más común en la industria del petróleo e involucra la inyección del inhibidor en el sistema mediante una bomba dosificadora, la cual mantiene una concentración especificada de inhibidor para proteger el sistema. En la práctica sin embargo la aplicación de los inhibidores es complicada, debido a la variabilidad de los ambientes en la producción de crudo y gas. De allí que el seguimiento de la eficiencia de los inhibidores de corrosión sea una de las principales estrategias para su propia aplicación.

En el seguimiento de la corrosión una técnica ideal debería suministrar datos de tanto del efecto del inhibidor sobre corrosión general, así como de corrosión localizada. Puesto que ningún método suministra toda esta información, una forma muy conveniente para mejorar la confiabilidad de los datos medidos, es usar diferentes técnicas de seguimiento.

En esta investigación, se presentan los estudios electroquímicos sobre inhibición a la corrosión por CO₂ en medios salmuera-aceite, utilizando diferentes técnicas de seguimiento. Como se describió en la sección 2.2, en este trabajo se utilizó un sistema en línea que utiliza múltiples técnicas electroquímicas para el seguimiento de

la corrosión en línea: resistencia a la polarización lineal (RPL), análisis de armónicos (AA), y ruido electroquímico (RE), además de las técnicas de espectroscopia de impedancia de (EIE) y ruido electroquímico (RE) para estudiar la eficacia y mecanismo de inhibición a la corrosión.

Aunque hoy en día son muchas las técnicas (RPL, AA, RE, EIE) que pueden ser utilizadas para la evaluación de inhibidores de corrosión, solo algunas de estas técnicas (EIE y RE) pueden suministrar información fundamental sobre los procesos de corrosión y mecanismos de inhibición involucrados. De allí que las ventajas y desventajas de cada una de las técnicas deberían ser conocidas, para mejorar la confiabilidad de los métodos de seguimiento de la corrosión en diferentes medios.

Por otro lado como se mencionó en la sección 1.3, las investigaciones publicadas sobre los mecanismos de inhibición a la corrosión por CO₂, aún no son concluyentes. Así que un mejor entendimiento acerca de los procesos de formación, destrucción y mecanismos de la película de inhibidor es muy importante para el desarrollo de nuevos inhibidores en estos sistemas.

3.1 Evaluación electroquímica en línea-*SmartCET*TM

3.1.1 Evaluación de las imidazolinas en la solución base de salmuera al 3%

Como se ha descrito en el capítulo anterior, la evaluación de los inhibidores se llevó a cabo en una primera etapa, utilizando un equipo de seguimiento de la corrosión en línea (on line) que utiliza múltiples técnicas electroquímicas. De esta manera, resulta evidente la aplicación de estas técnicas a un amplio rango de operaciones y ambientes, que no podrían ser aplicables con una sola técnica. En este apartado se analizarán los registros obtenidos de la evaluación en línea con los aspectos teóricos relacionados. Se procederá inicialmente a describir los resultados de velocidad de corrosión obtenidos por las técnicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y análisis de armónicos (AA) y posteriormente se analizarán los resultados de las pendientes de *Tafel* y algunos parámetros estadísticos como el sesgo y la curtosis.

Con la tecnología implementada en este equipo, los datos “crudos” son pre-procesados en línea, resultando en una señal, con un simple dato, el cual puede ser fácilmente transmitido y almacenado. Los datos obtenidos de esta forma por múltiples técnicas, permitirían discriminar la eficacia de inhibidores de corrosión sobre una base cualitativa en línea.

□ *Evaluación por (RPL/AA)*

La Figura 3.1.1 y la Figura 3.1.2 muestran el seguimiento de velocidad de corrosión en línea obtenida por las técnicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y Análisis de Armónicos (AA) respectivamente, para el acero al carbono 1018, en salmuera (NaCl 3%), saturado con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor (blanco) y con la adición de 20

ppm de los tres tipos de imidazolinas: las hidroxietil imidazolinas, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las aminoetil imidazolinas (AEI-18a, AEI-18b) y la amidoetil imidazolina (AMEI-18), para un periodo de evaluación de 20 horas.

Los resultados por (RPL) muestran (Figura 3.1.1) que en la solución base de salmuera (NaCl 3%) la velocidad de corrosión decrece rápido durante los primeros minutos (7-21 min) (gráfico interior) con la adición de las imidazolinas, para después decaer casi lentamente o en forma exponencial, hasta estabilizarse después de varias horas de la adición de los inhibidores.

En la Figura 3.1.1 se observa que las dos aminoetil imidazolinas AEI-18a y AEI-18b, junto con la hidroxietil imidazolina HEI-18I, presentan los mayores niveles de eficiencia en disminuir la velocidad de corrosión durante los primeros minutos de actuación del inhibidor. La hidroxietil imidazolina HEI-12, a pesar de ser la molécula más hidrofílica de las seis (6) imidazolinas evaluadas, no se ve favorecida su eficacia en este medio acuoso, lo cual podría indicar la gran influencia de la cadena carbonada (R_2) en la eficiencia de este tipo de moléculas como se ha descrito en la literatura [18, 34, 35].

Al igual que con la técnica de (RPL), los resultados por (AA) también muestran (Figura 3.1.2), que en presencia de la solución base, la velocidad de corrosión decrece muy lentamente después de la adición de las imidazolinas, presentado aproximadamente la misma tendencia, hasta alcanzar los niveles de eficiencia que se obtienen por (RPL).

Los valores de velocidad de corrosión estimada por análisis de armónicos son aproximadamente menos de la mitad de los valores de velocidad de corrosión estimados por (RPL). Esto es debido a que para el cálculo de los valores de velocidad de corrosión estimados por (AA), se utilizan los valores determinados de

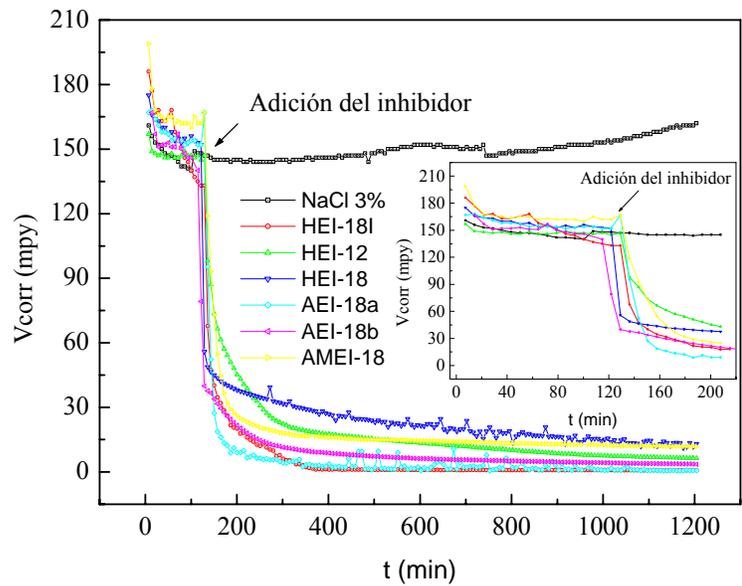


Figura 3.1.1 Velocidad de corrosión obtenida por (RPL) para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturada con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C y con la adición 20 ppm de las diferentes tipos de imidazolinás.

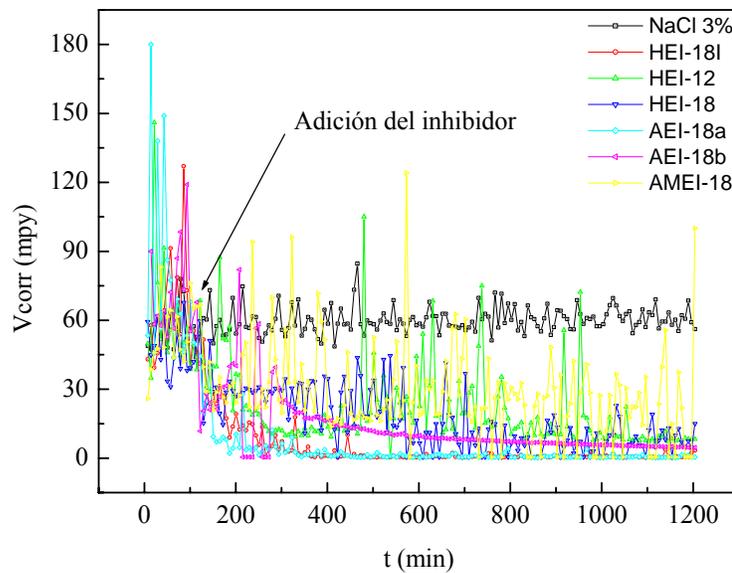


Figura 3.1.2 Velocidad de corrosión obtenida por (AA) para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturada con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C y con la adición de 20 ppm los diferentes tipos de imidazolinás.

las pendientes de *Tafel* anódicas y catódicas obtenidos del análisis en línea en cada una de las medidas por la técnica (AA) (ver sección 1.5.2.2, para más detalles). Por el contrario para el cálculo de los valores de velocidad de corrosión obtenidos por (RPL) se utilizan valores predeterminados de las pendientes de *Tafel*, anódicas y catódicas de 120 mV respectivamente. Los valores de velocidad de corrosión antes y después de la adición de inhibidor, así como los valores de eficiencia calculados de acuerdo a la ecuación (2.3.1) son resumidos en la Tabla 3.1.1 para las técnicas de (RPL) y (AA).

Tabla 3.1.1 Valores de velocidad de corrosión en blanco y después de la adición de las diferentes imidazolinas, en salmuera al 3% saturada con CO₂, tomados de las Figuras (3.1.1 y 3.1.2).

Inhibidor	RPL			AA		
	$V_{corr, b} (mpy)$	$V_{corr, i} (mpy)$	$E (%)$	$V_{corr, b} (mpy)$	$V_{corr, i} (mpy)$	$E (%)$
HEI-18I	154.4	0.70	99.5	59.52	0.91	98.5
HEI-12	147.6	6.70	95.5	60.50	8.29	86.3
HEI-18	140.2	8.60	93.9	67.41	18.26	72.9
AEI-18a	157.4	0.65	99.6	74.92	0.59	99.2
AEI-18b	152.1	3.50	97.7	73.12	4.53	93.8
AMEI-18	166.4	11.50	93.1	54.92	21.97	59.4

La Figura 3.1.2, muestra que los valores de velocidad de corrosión obtenidos por la técnica de análisis de armónicos muestran variaciones en los valores de velocidad de corrosión en el tiempo de inmersión, por efecto de los cambios introducidos en los valores de las pendientes de *Tafel* obtenidas por esta técnica, aunque los valores de velocidad de corrosión y eficiencia muestran aproximadamente la misma tendencia que los obtenidos por la técnica de (RPL) como se muestra en la Tabla 3.3.1.

Fluctuaciones en los valores de velocidad de corrosión, pueden ser también originadas en la inestabilidad de las medidas de (AA), independientemente del medio evaluado.

□ *Evaluación por ruido electroquímico en salmuera*

Debido a los adelantos tecnológicos y a los mayores desarrollos en la técnica de ruido electroquímico (RE) hoy en día, esta técnica puede ser utilizada en el seguimiento en línea, para la determinación de velocidad de corrosión, usando la resistencia de ruido, R_n , y en la determinación de corrosión localizada, mediante una variedad de parámetros, que incluyen el factor de picado o índice de localización y otros parámetros estadísticos como el sesgo y la curtosis [87, 91, 95]. Todos estos factores reunidos permiten la caracterización del sistema que se está corroyendo en un corto tiempo (minutos), como es el caso del sistema electroquímico con múltiples técnicas utilizado en este trabajo.

▪ *Factor de picado*

La Figura 3.1.3 muestra el factor de picado en línea obtenido, para el acero al carbono 1018, en salmuera (NaCl 3%), saturado con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor (blanco) y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxietil imidazolinas, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolinas (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolinas (AMEI-18), para un periodo de evaluación de 20 horas.

De acuerdo con los resultados (Figura 3.1.3), en los primeros minutos de la inmersión de los electrodos se presentan valores del factor de picado en el rango de 0.01-0.001, cuyos valores van disminuyendo a medida que transcurre el tiempo de inmersión de los electrodos, hasta alcanzar valores aproximadamente constantes y menores a 0.001, después de los primeros 30 minutos de inmersión de los electrodos. De los rangos propuestos para el factor de picado en la Tabla 3.1.2, el tipo de corrosión presente para el acero al carbono 1018, en salmuera (NaCl 3%), saturado con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, durante los primeros 120 minutos de inmersión, es del tipo corrosión general.

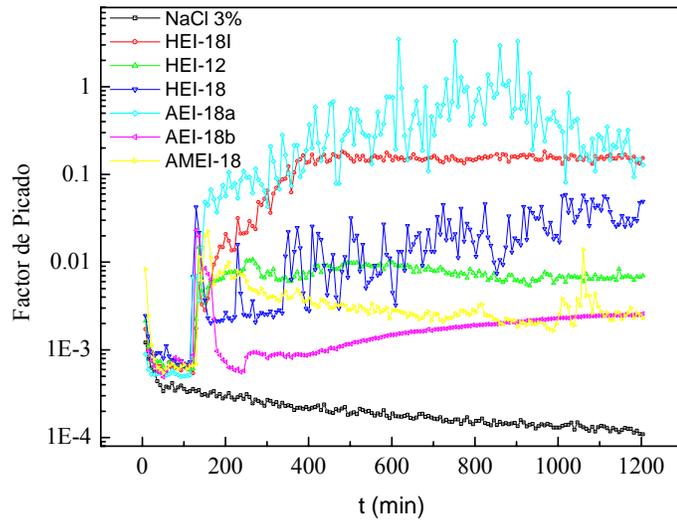


Figura 3.1.3 Factor de Picado para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ con la adición de 20 ppm de los diferentes tipos de imidazolininas.

Por otro lado después de la adición de las imidazolininas, el factor de picado muestra un aumento en sus valores durante los primeros minutos de aplicación, alcanzando valores mayores a 0.01 para todas las diferentes imidazolininas adicionadas. En el caso de la adición de la amino imidazolinina AEI-18b, los valores del factor de picado aumentan con su aplicación durante los primeros minutos de su adición, pero después de este tiempo decrecen, para aumentar nuevamente hasta estabilizarse con valores por debajo de 0.003.

Tabla 3.1.2 Intervalos para el factor de picado propuestos [162] para indicar el tipo de corrosión

Tipo de Corrosión	Factor de Picado
Corrosión General	0 - 0.1
Tendencia hacia corrosión localizada o picado	0.1 - 0.2
Corrosión Localizada/Régimen de Picado	> 0.2

De la misma forma la hidroxietilimidazolina HEI-12 y la amidoetilimidazolina AMEI-18, presentan un aumento en el factor de picado durante los primeros minutos de su aplicación, para luego decrecer con valores del factor de picado menores a 0.01. La aminoetilimidazolina AEI-18a, junto con las hidroxietilimidazolinas HEI-18I y HEI-12, muestran un crecimiento paulatino de los valores del factor de picado con el tiempo alcanzando valores en el rango de entre 0.1-1 en el caso de la imidazolina AEI-18a, valores en el rango de entre 0.01-0.2 en el caso de la imidazolina HEI-18I y valores en el rango de entre 0.002-0.07 en el caso de la imidazolina HEI-12.

Los resultados experimentales en el sistema inhibido (salmuera), no muestran ninguna correlación con el sistema estudiado, el cual se esperaría que mostrara valores pequeños del factor de picado (FP). Aunque el crecimiento en estos valores, son probablemente debidos a las grandes fluctuaciones en los valores de la corriente (con valores muy cercanos a cero) de (AA), por el mismo proceso inhibitorio y no por efecto de la tendencia a tener corrosión localizada. Esto provoca grandes fluctuaciones en los valores del factor de picado, independientemente del tipo de corrosión. De acuerdo con estos resultados hay que tener especial cuidado a la hora de aplicar este factor a sistemas inhibidos, ya que ellos pueden generar corrientes muy bajas. Para poder dar respuestas a algunas de estas dudas, generadas en el manejo de esta “caja negra” como lo es el equipo *SmartCET™*, se hizo necesario corroborar estos resultados con un equipo de laboratorio, en el cual se pudieran almacenar los registros de potencial y corriente de las medidas de ruido electroquímico, para posteriormente analizarlos.

Observaciones hechas a simple vista y en algunos casos con microscopio (*Jeol JSM 6400*) no muestran la evidencia de ataque localizado o picaduras en los electrodos evaluados con las diferentes imidazolinas.

- *Sesgo y Curtosis*

Las Figura 3.1.4 (a) - (b) y las Figura 3.1.5 (a) - (b) muestran los valores del sesgo y la curtosis para la corriente y el potencial respectivamente, obtenidos en línea, para el acero al carbono 1018, en salmuera (NaCl 3%), saturado con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor (blanco) y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas: las hidroxietil imidazolinas, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolinas (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolina (AMEI-18), para una periodo de evaluación de 20 horas.

Los resultados del sesgo de la corriente y potencial (Figura 3.1.4 (a) y (b)) para la solución de salmuera-NaCl 3% (blanco) no muestran cambios abruptos en el potencial y la corriente con el tiempo (salvo en los primeros minutos de inmersión), lo cual indica una buena correlación con el fenómeno de corrosión general para el sistema estudiado. De igual manera los valores del sesgo de la corriente y potencial cercanos a cero indican una distribución de los datos alrededor de la media, sin ninguna anchura y dirección prevaeciente de los datos, tomando en cuenta que la desviación estándar para un registro de distribución normal y formado por N puntos es ($\sqrt{\frac{6}{N}}$, para 300 puntos 0.141).

Una vez las imidazolinas son adicionadas se presentan variaciones en el sesgo tanto de la corriente como el potencial en una u otra dirección (línea punteada vertical), que en algunos casos disminuyen después de algunos minutos de aplicación, como el sesgo en la corriente para (HEI-18I) o permanecen oscilando en tanto la dirección positiva y negativa (HEI-18, AEI- 18a y AMEI-18) con el transcurso del tiempo. Es de resaltar que la adición de las diferentes imidazolinas produce un aumento en los valores del sesgo tanto de la corriente y del potencial con respecto al blanco, lo cual.

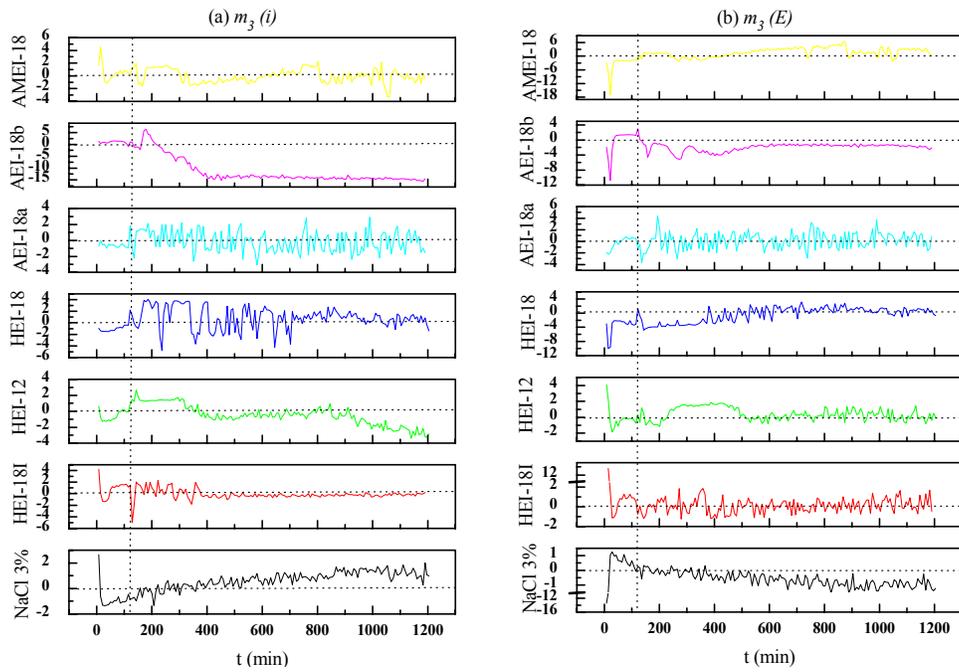


Figura 3.1.4 Dependencia del Sesgo de la corriente (a) y potencial (b) con la adición de las imidazolinas en la solución base de salmuera al 3%, saturada con CO_2 .

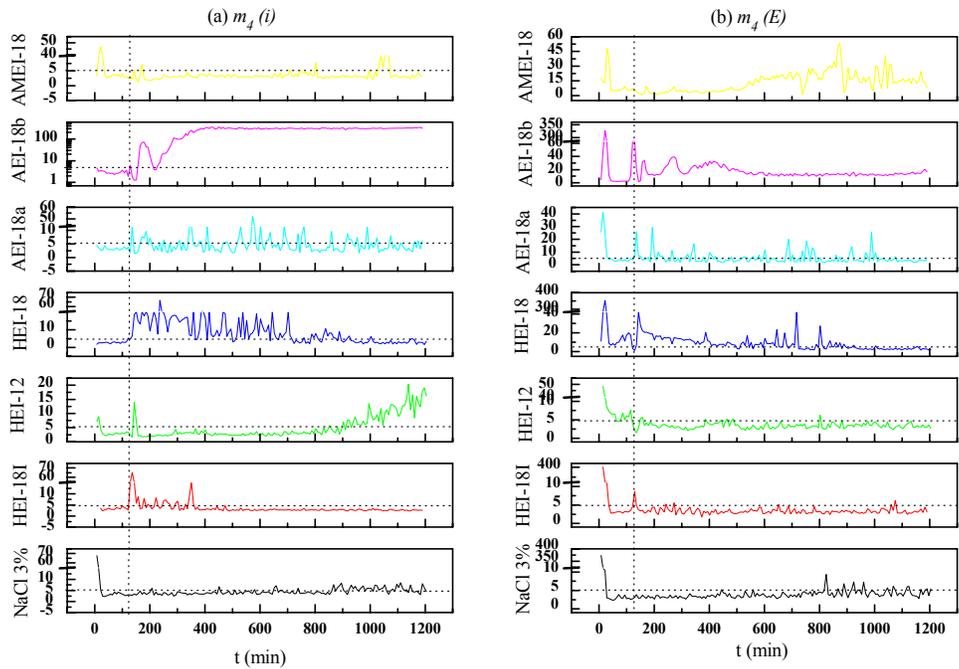


Figura 3.1.5 Dependencia de la Curtosis de la corriente (a) y potencial (b) con la adición de las imidazolinas en la solución base de salmuera al 3%, saturada con CO_2 .

muestra muy poca correlación con un periodo de inhibición del acero se esperaría muy poca actividad

Los resultados de la curtosis de la corriente y potencial (Figura 3.1.5 (a) y (b)) para la solución de salmuera-NaCl 3% (blanco) no muestran cambios abruptos en el potencial y la corriente (salvo en los primeros minutos de inmersión) con el tiempo, lo cual indica una buena correlación con el fenómeno de corrosión general para el sistema estudiado. En este caso hemos asumido que los valores de curtosis no son normalizados (el valor para una distribución normal es de tres (3), así que valores mayores a cinco (5) exhibirán cambios espontáneos en la amplitud de la distribución. La desviación estándar de la curtosis esta definida como ($\sqrt{24/N}$, para 300 puntos 0.28).

De la misma forma que en los valores del sesgo, los valores de la curtosis de la corriente y potencial presentan variaciones en la curtosis en una u otra dirección una vez las imidazolinas son adicionadas, y en algunos casos estos valores disminuyen después de algunos minutos de aplicación, como en el caso de las hidroxietil imidazolinas HEI-18I y HEI-12, pero en esta última los valores de la curtosis de la corriente aumentan después de 900 minutos. En otros casos los valores de la curtosis permanecen oscilando en la dirección positiva (HEI-18, AEI-18a y AMEI-18) con el transcurso del tiempo, lo que refleja cambios súbitos en el sistema estudiado, lo que muestra muy poca correlación con el fenómeno observado, ya que durante el periodo de inhibición del acero se esperaría muy poca actividad.

Hay que tener en cuenta que tanto los valores del sesgo como la curtosis se ven afectados por la posible tendencia DC que pueda tener la señal estudiada. En este caso no es posible hacer una remoción de la tendencia DC, debido a que los datos crudos obtenidos durante las medidas no son almacenados, sino son procesados en línea durante las medidas.

3.1.2 Evaluación de las imidazolinas en la mezcla salmuera - aceite

Las Figuras 3.1.6 y 3.1.7 muestran el cambio de velocidad de corrosión obtenida por las técnicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y Análisis de Armónicos (AA) respectivamente, para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor (blanco) y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxietil imidazolinas, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolinas (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolina (AMEI-18).

Hay que resaltar que las imidazolinas por su efecto emulsificador o co-emulsificador producen una dispersión de la fase aceite en el agua, después de su adición en la mezcla salmuera-diesel. Sin embargo la dispersión cesa, si la agitación es detenida.

Los resultados por (RPL) muestran (Figura 3.1.6) que en presencia de la fase aceite la velocidad de corrosión decae casi instantáneamente después de la adición de las imidazolinas, comparada con la solución de salmuera, como es el caso de las amino imidazolinas AEI-18a y AEI-18b y la amido imidazolina AMEI-18, cuyas velocidades de corrosión disminuyen a valores menores a uno (1) mpy después de siete (7) minutos para la AEI-18a, 14 minutos para la AMEI-18 y 21 minutos para la AEI-18b, teniendo en cuenta que el tiempo equipo *SmarCET™* toma lecturas aproximadamente cada 7 minutos. Las tres hidroxietil imidazolinas (HEI-18I, HEI-12 y HEI-18) por ser los compuestos más hidrofílicos de los tres grupos de imidazolinas estudiadas, les toma mayor tiempo alcanzar niveles de velocidad de corrosión por debajo de uno (1) mpy.

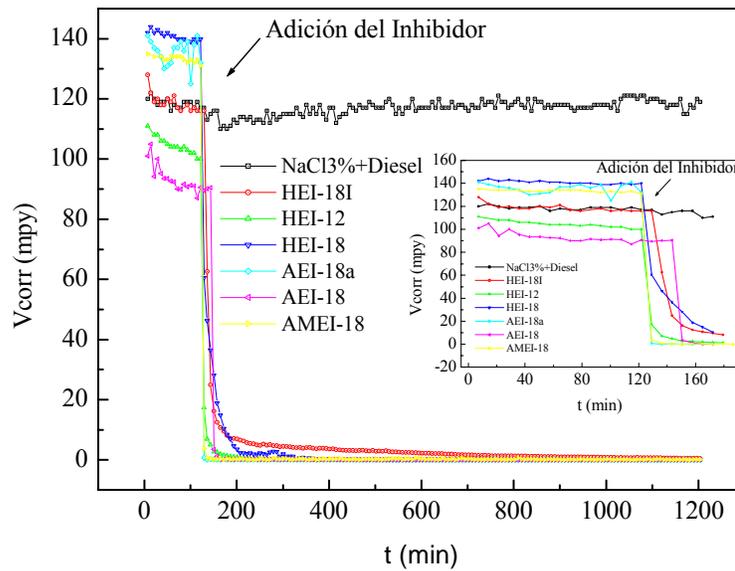


Figura 3.1.6 Velocidad de corrosión obtenida por (RPL) para el acero al carbono 1018 en la mezcla salmuera-diesel, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y con la adición de 20 ppm de los diferentes tipos de imidazolininas.

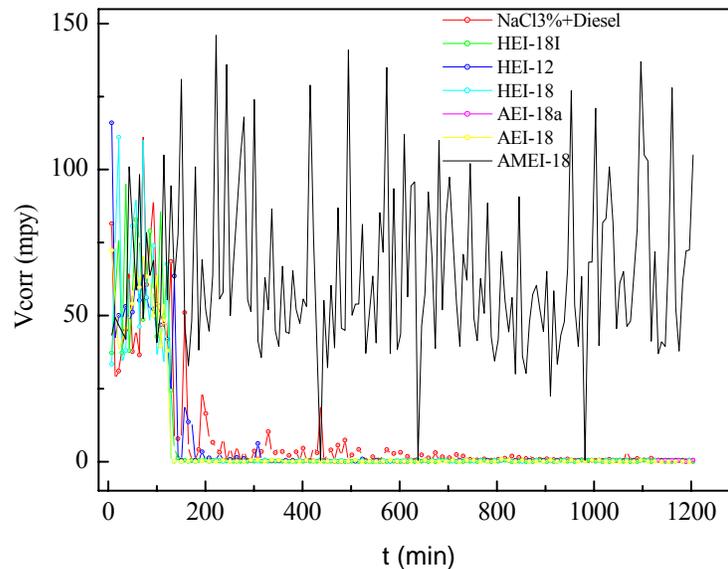


Figura 3.1.7 Velocidad de corrosión obtenida por (AA) para el acero al carbono 1018 en la mezcla salmuera-diesel, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y con la adición de 20 ppm de los diferentes tipos de imidazolininas.

Al igual que con la técnica de (RPL), los resultados por (AA) también muestran (Figura 3.1.7), que en presencia de la fase aceite la velocidad de corrosión decae casi instantáneamente después de la adición de las imidazolininas comparada con la solución base, presentando aproximadamente los mismo tiempos para alcanzar los niveles de eficiencia que se obtienen por (RPL).

La Figura 3.1.7, muestra igualmente como se presentó en la solución base, variaciones los valores de velocidad de corrosión en el tiempo para la técnica de análisis de armónicos, por efecto de los cambios introducidos en los valores de las pendientes de Tafel obtenidas por esta técnica, aunque los valores de velocidad de corrosión por (AA) son mayores después de 20 horas de inmersión, comparados con la técnica (RPL). En la Tabla 3.1.3 se resumen los valores de velocidad de corrosión antes y después de la adición de las diferentes imidazolininas en la mezcla.

Tabla 3.1.3 Valores de velocidad de corrosión en blanco y después de la adición de las diferentes imidazolininas, en mezcla salmuera-aceite, saturada con CO₂, tomados de las Figuras (3.1.6 y 3.1.7).

Inhibidor	RPL			AA		
	$V_{corr, b}(mpy)$	$V_{corr, i}(mpy)$	E (%)	$V_{corr, b}(mpy)$	$V_{corr, i}(mpy)$	E (%)
HEI-18I	118.7	0.600	99.5	58.51	0.500	99.1
HEI-12	104.7	0.006	99.99	65.81	0.160	99.8
HEI-18	140.9	0.001	100	54.93	0.460	99.2
AEI-18a	135.5	0.050	99.96	71.86	0.230	99.7
AEI-18b	93.5	0.003	100	45.99	0.460	99.0
AMEI-18	135.6	0.100	99.9	55.82	0.130	99.8

Los resultados demuestran una interacción aparente de la fase hidrocarbonada con la película de inhibidor, mejorando las propiedades de hidrofobicidad y adherencia de esta película. Como se mencionó anteriormente, la adición de las imidazolininas en la fase aceite tienden a producir una dispersión de la mezcla salmuera-aceite, debido al carácter surfactante que poseen este tipo de moléculas y es probable que las gotas

emulsificadas de hidrocarburo con el inhibidor en vez de desorberse y partirse en la fase aceite, fueran adsorbidas sobre la superficie metálica.

□ *Evaluación por ruido electroquímico en salmuera-aceite*

▪ *Factor de picado*

La Figura 3.1.8 muestra el factor de picado en línea obtenido, para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-diesel, saturado con CO₂ a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor (blanco) y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxi-etil imidazolinas, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolinas (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolina (AMEI-18), para una periodo de evaluación de 20 horas.

De acuerdo con los resultados (Figura 3.1.8) en los primeros minutos de la inmersión de los electrodos en la mezcla salmuera –diesel, se presentan valores del factor de picado en el rango de 0.01-0.001, cuyos valores van disminuyendo a medida que transcurre el tiempo de inmersión de los electrodos, hasta alcanzar valores aproximadamente constantes y menores a 0.001 después de los primeros 30 minutos de inmersión de los electrodos. De acuerdo a los rangos del factor de picado (*FP*) dados en la Tabla 3.1.2, el tipo de corrosión presente para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-diesel saturado con CO₂ a la temperatura de 50 ± 2 °C, durante los primeros 120 minutos de inmersión, es del tipo corrosión general.

La Figura 3.1.8 muestra por otro lado, que después de la adición de los inhibidores, el factor de picado muestra un aumento abrupto en sus valores durante los primeros minutos de aplicación en la presencia de la fase aceite, alcanzando valores en el rango entre 0.1-5 para todas las diferentes imidazolinas adicionadas, salvo la imidazolina HEI-18I, cuyos valores están por debajo de este valor. Estos valores no muestran

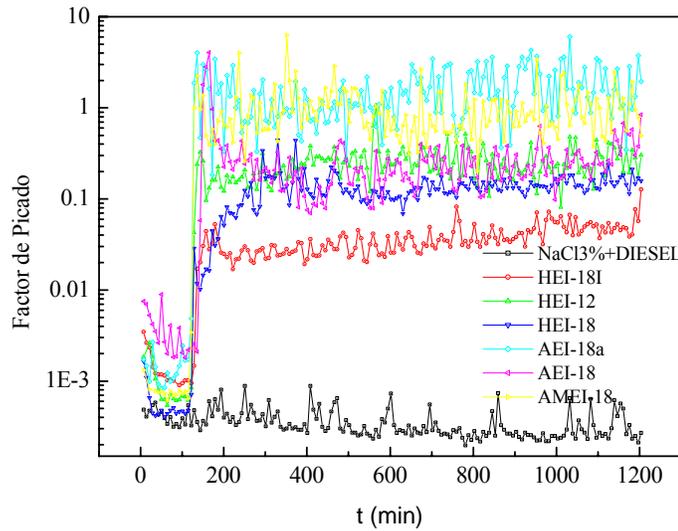


Figura 3.1.8 Factor de Picado para el acero al carbono 1018 en la mezcla salmuera-diesel, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ con la adición 20 ppm de los diferentes tipos de imidazolinas.

ninguna correlación con un proceso de inhibición del que se esperaría poca actividad después de la formación de la película de inhibidor. Como se mencionó anteriormente, estas fluctuaciones pueden ser debidas a la inestabilidad en la medidas de la técnica de (AA).

- **Sesgo y Curtosis**

Las Figuras 3.1.9 (a) - (b) y las Figuras 3.1.10 (a) - (b) muestran los valores del sesgo y la curtosis para la corriente y el potencial respectivamente, obtenidos en línea para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-diesel, saturado con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor (blanco) y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxi-etil imidazolinas, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolinas (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolinas (AMEI-18), para una periodo de evaluación de 20 horas.

Los resultados del sesgo de la corriente y potencial (Figura 3.1.9 (a) - (b)) para la solución blanco muestran mayores oscilaciones en los valores del sesgo de la corriente y el potencial con el tiempo de inmersión en la presencia de la fase diesel, comparado con los valores del sesgo para la solución base de salmuera. Cabe destacar que en los primeros minutos de inmersión de los electrodos en la fase aceite, se presentan grandes cambios en la magnitud de los valores del sesgo en el potencial.

Una vez las imidazolinas son adicionadas (línea a trazos vertical) se presentan variaciones en el sesgo tanto en la corriente como el potencial en una u otra dirección, pero presentando mayores aumentos en la magnitud de las oscilaciones en la presencia de la fase aceite. Es de resaltar que la adición de las diferentes imidazolinas en fase aceite produce un aumento en los valores del sesgo tanto de la corriente y potencial con respecto al blanco, lo cual muestra muy poca correlación con un fenómeno de inhibición del que esperaríamos muy poca actividad.

Los resultados de la curtosis de la corriente y potencial (Figura 3.1.10) para la mezcla salmuera-aceite (blanco) no muestran cambios abruptos en el potencial y la corriente (salvo en los primeros minutos de inmersión) con el tiempo, lo cual indica una buena correlación con el fenómeno de corrosión general para el sistema estudiado.

Así como con los valores del sesgo, de igual manera los valores de la curtosis de la corriente y potencial presentan variaciones en la curtosis en una u otra dirección una vez las imidazolinas son adicionadas, pero mostrando mayores aumentos en la magnitud de sus valores.

Las altas fluctuaciones en (FP) en ambos medios, pueden ser explicadas por la asimetría de las señales del sesgo, lo cual muestra valores tanto positivos y negativos, dependiendo de si la asimetría se da hacia valores más altos o más bajos que la media. Por su parte la curtosis muestra una fuerte dispersión de los datos, mostrando valores de curtosis mayores a 5 en muchos de los casos.

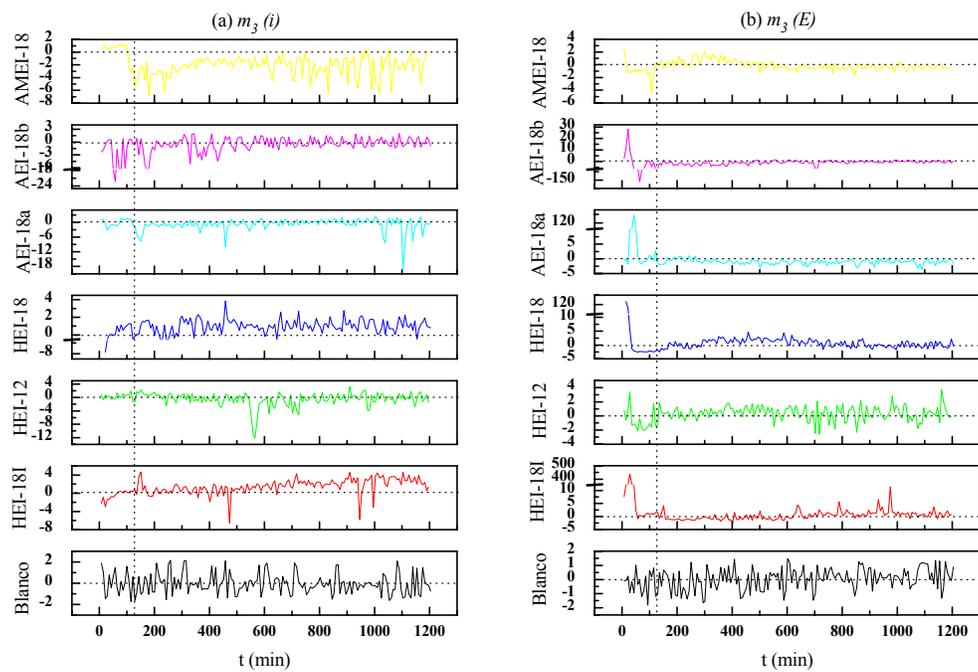


Figura 3.1.9 Dependencia del sesgo de la corriente (a) y potencial (b) con la adición de las imidazolinas en la mezcla salmuera-diesel, saturada con CO₂.

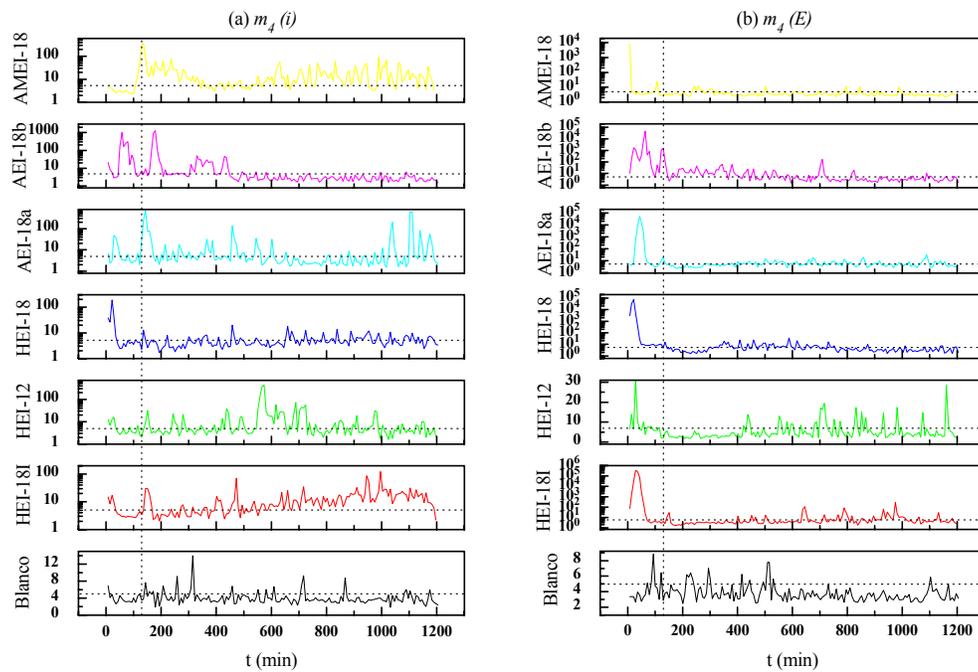


Figura 3.1.10 Dependencia de la kurtosis de la corriente (a) y potencial (b) con la adición de las imidazolinas en la mezcla salmuera-diesel, saturada con CO₂.

3.2 Evaluación de los registros temporales de (RE) y su posterior análisis

La técnica de ruido electroquímico ofrece muchas ventajas sobre las otras técnicas electroquímicas. Primero, la técnica de (RE) mide las fluctuaciones del sistema en forma natural sin la necesidad de la aplicación de una señal de perturbación externa, la cual puede inevitablemente producir cambios en las propiedades del sistema. Segundo, no requiere de sofisticada instrumentación y es experimentalmente simple, lo que ofrece gran conveniencia para muchas aplicaciones. Además, la técnica de (RE) ha mostrado ser capaz de hacer seguimiento, tanto a corrosión general, como corrosión localizada, mostrando una gran ventaja sobre las otras técnicas electroquímicas.

Sin embargo la técnica de (RE) se encuentra aún en desarrollo y muchas de sus aplicaciones están basadas sobre correlaciones matemáticas empíricas. En esta parte de la investigación, se intentará un desarrollo más de esta técnica como una nueva herramienta para hacer seguimiento y estudiar continuamente la eficacia de inhibidores de corrosión tipo imidazolinas en ambientes de salmuera y salmuera-aceite, saturados con CO₂. Una detallada información acerca del proceso de formación y rompimiento de la película puede ser muy útil para analizar las causas de fallas de la película de inhibidor y determinar su persistencia.

Como se ha descrito en la sección 1.5.2.2 la medida de (RE) se realiza a través del registro de las magnitudes de voltaje $E(t)$ y corriente $i(t)$. La forma más simple de extraer información relativa al sistema estudiado es a través de la observación directa de los registros temporales de $E(t)$ e $i(t)$. La identificación detallada de los registros de (RE) puede permitir distinguir entre procesos de corrosión uniforme, corrosión localizada y situaciones de pasividad, sin embargo no provee ninguna respuesta acerca de la velocidad de corrosión. Uno de los métodos cuantitativos para la

identificación del tipo de corrosión y la cinética del proceso que han sido propuestos es el de recurrir al análisis matemático de las señales de (RE).

El registro y posterior análisis de ruido electroquímico forma la base de la técnica denominada Ruido Electroquímico. Usualmente diversos tipos de arreglos han sido empleados para realizar este tipo de medidas [87, 163 - 166]. Entre ellos, el más extendido es el denominado sistema de tres electrodos (ver Figuras 2.1.3 (a)) [87, 163, - 165]. Este procedimiento consiste, por una parte en conectar dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos y registrar las variaciones de la corriente que fluyen en función del tiempo. Simultáneamente, se registran las variaciones del potencial común de ambos electrodos frente a un tercer electrodo de referencia, en este caso se ha remplazado el electrodo de referencia por otro electrodo del mismo material que el de los electrodos de trabajo.

Las medidas de (RE) fueron llevadas a cabo como se describió en la metodología dada en la sección 2.1.3. Las mediciones fueron llevadas regularmente (cada hora) para hacer seguimiento al proceso de formación de la película de inhibidor, durante un periodo de 20 horas. Mediciones de (RPL) fueron realizadas en conjunto con las medidas de (RE) como técnica de referencia para el análisis comparativo de R_n usando el mismo arreglo de electrodos.

Como se describió en la sección 2.2.5, la remoción de la tendencia o el corrimiento en DC se realizó por dos métodos, seleccionando el método de ajuste de una recta por mínimos cuadrados. El método MAR, produce resultados erróneos y como se ha descrito en la literatura [167 - 169], no se recomienda para la sustracción del corrimiento en DC de los datos de (RE). Comparación de los registros temporales de voltaje $E(t)$ y corriente $i(t)$ antes y después de la sustracción de la tendencia con el método MAR, muestran cambios apreciables en la forma de la señal.

3.2.1 Evaluación de las imidazolinas a través de la inspección directa del registro de las señales experimentales, en la solución base de salmuera al 3%

En las Figuras 3.2.1 (a) - (b) se muestran los registros temporales de voltaje $E(t)$ y corriente $i(t)$ representativos para el acero al carbono 1018, en la solución base de salmuera, saturada con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C, para un periodo de evaluación de 2, 3, 6, 12, y 20 horas.

La principal característica de los registros de voltaje mostrados en la Figura 3.2.1 (a), es un alto grado de estabilidad del potencial, ya que las fluctuaciones son de pequeña amplitud, lo que se correlaciona con un proceso de corrosión uniforme. Este hecho se asocia a que el proceso transcurre a través de la sucesión de una multitud de eventos anódicos y catódicos, con lo cual, cualquier pequeña variación en el potencial debido a un evento anódico es rápidamente compensado por otro catódico y viceversa. La magnitud de las fluctuaciones de los registros de voltaje tiende a disminuir en amplitud con el tiempo de inmersión.

La característica más importante de la señal de los registros de ruido en corriente mostrados en la Figura 3.2.1 (b), es de fluctuaciones rápidas, en ambas direcciones y de pequeña amplitud, asociados a la superposición de la multitud de procesos individuales anódicos y catódicos que tiene lugar durante procesos de corrosión uniforme. Estas fluctuaciones tienden a disminuir en amplitud con el tiempo de inmersión, probablemente debido a la formación de una débil película protectora de carbonato de hierro (FeCO_3).

Aunque tanto la amplitud de las fluctuaciones en los registros del potencial $E(t)$ y la corriente $i(t)$ tienden a disminuir con el transcurso del tiempo de inmersión, la multitud de eventos individuales anódicos y catódicos no decrece.

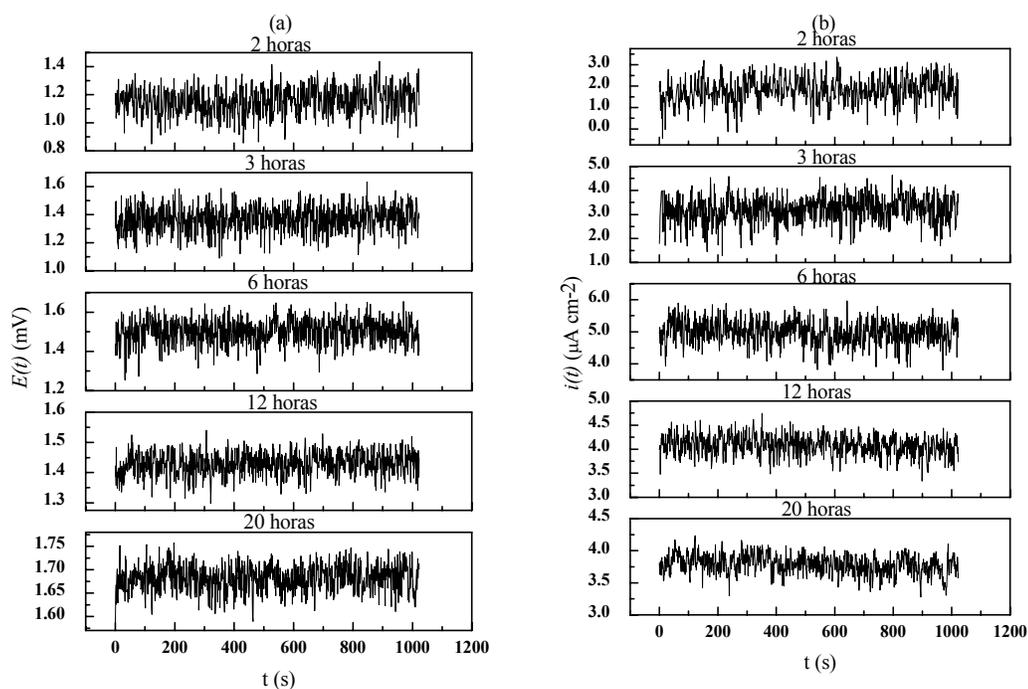


Figura 3.2.1 Registros (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en NaCl 3%, saturado con CO_2 , a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Otra característica de los registros del potencial $E(t)$ y la corriente $i(t)$, de la Figura 3.2.1 es que las señales tanto de voltaje y corriente no muestran aparentemente superpuesta una fuerte tendencia DC, que pueda indicarnos alguna pasividad en el sistema estudiado.

En las Figuras 3.2.2 (a) - (b) hasta las Figura 3.2.7 (a) - (b) se muestran los registros temporales de voltaje $E(t)$ y corriente $i(t)$ representativos para el acero al carbono 1018, en la solución base de salmuera al 3%, saturado con CO_2 a la temperatura de $50 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolin; las hidroxietil imidazolin, HEI-18I (Figura 3.2.2), HEI-12 (Figura 3.2.3), HEI-18 (Figura 3.2.4); las amino-etil imidazolin; AEI-18a (Figura 3.2.5), AEI-18b (Figura 3.2.6); y la amido-etil imidazolin AMEI-18 (Figura 3.2.7).

Como se observa en la Figura 3.2.2 (a), una vez la hidroxietilimidazolina HEI-18I es adicionada a la solución base, se presenta un leve cambio en la dirección del potencial de corrosión con una pequeña disminución en la magnitud de los registros temporales de voltaje $E(t)$. Después de dos (2) horas, la magnitud de los registros de voltaje $E(t)$ no muestran una apreciable disminución, solo después de 18 horas se presenta un decrecimiento en la magnitud de la señal de voltaje $E(t)$. De esta forma parece haber una correlación en la amplitud de la señal del registro temporal del voltaje con la velocidad de corrosión o la formación de una película de inhibidor.

De la misma forma, la magnitud del registro de la corriente mostrado en la Figura 3.2.2 (b), presenta un gran decrecimiento en la amplitud de la señal de la corriente una vez el inhibidor es adicionado, mostrando un apreciable disminución después unos pocos minutos de su aplicación. Después de 18 horas la amplitud de la señal de la corriente es muy pequeña comparada con la amplitud de la señal durante el periodo de pre-corrosión de dos (2) horas. El decrecimiento continuo en la amplitud de la señal de los registros en corriente, puede corresponder a la formación de una película de inhibidor.

Se destaca en las Figuras 3.2.2 (a) y (b) para 18 horas después de inyección del inhibidor, un tránsito en la misma dirección en tanto los registros de voltaje $E(t)$ y corriente $i(t)$. Este tránsito podría asociarse al nacimiento y repasivación de una picadura metaestable en uno de los electrodos de trabajo, debido al largo tiempo de duración del proceso. Como puede observarse este tránsito en $E(t)$ y $i(t)$ se inician simultáneamente tomando el mismo tiempo de duración.

En la Figura 3.2.3 (a), una vez la hidroxietilimidazolina HEI-12 es adicionada a la solución base de salmuera, se presentan grandes fluctuaciones del potencial de corrosión en la dirección negativa, pero con una disminución en la amplitud de los registros temporales de voltaje $E(t)$ durante las primeras horas de inyección. Después de 18 horas las fluctuaciones en el potencial de corrosión tienden a ser menores. En

la Figura 3.2.3 (b) se destaca una disminución en la amplitud del registro temporal de la corriente $i(t)$, pero con grandes fluctuaciones en la corriente de corrosión de los electrodos, como se presenta una vez la HEI-12 es adicionada. El decrecimiento continuo en la amplitud de la señal de los registros en corriente, puede corresponder a los valores de velocidad de corrosión en el tiempo la formación de una película de inhibidor y los grandes cambios en el potencial muestran que este sistema es muy polarizable.

En las Figuras 3.2.4 – 3.2.5 (a), una vez la hidroxietilimidazolina HEI-18 y la amino-etilimidazolina AEI-18a son adicionados a la solución base de salmuera respectivamente se presenta un cambio en la dirección del potencial de corrosión en la dirección positiva presentando un máximo para luego decaer en forma muy lenta. Las características más relevantes de las señales mostradas son una disminución en la amplitud de la señal y grandes fluctuaciones en los registros temporales de voltaje $E(t)$. Los registros temporales de corriente $i(t)$, muestran también grandes fluctuaciones después de la adición de las imidazolinas y durante las primeras horas de actuación del inhibidor pero mostrando una disminución en la amplitud de la señal. Después de 18 horas las fluctuaciones en la corriente de corrosión tienden a disminuir lo mismo que en su magnitud.

En la Figura 3.2.6 (a) y (b) una vez la amino-etilimidazolina AEI-18b es adicionada a la solución base, se presentan igualmente grandes fluctuaciones en los registros temporales de voltaje $E(t)$ y corriente $i(t)$, presentando este último los mayores cambios y una fuerte tendencia de corriente DC superpuesta a la señal de corriente durante los primeros minutos de inyección del inhibidor. De la misma manera que con los demás imidazolinas estudiadas se presenta grandes fluctuaciones con una disminución en la amplitud de las señales en los registros del potencial y la corriente después de varias horas de adicionado el inhibidor.

Como con los demás inhibidores adicionados la inyección de la amido-etil imidazolina AMEI-18 (Figura 3.2.7 (a)) presenta igualmente fluctuaciones en los registros temporales de voltaje $E(t)$ pero con una menor inestabilidad comparado con las demás imidazolinas estudiadas. La magnitud de los registros temporales de voltaje $E(t)$ tienden a disminuir una vez el inhibidor HEI-18I es adicionado a la solución base de salmuera, con un leve decrecimiento en la magnitud de las señal de voltaje $E(t)$.

De la misma forma, la magnitud del registro de la corriente mostrado en la Figura 3.2.7 (b), muestra muy poco decrecimiento en la amplitud de la señal de la corriente una vez el inhibidor es adicionado, mostrando un apreciable disminución después de 18 horas de aplicación.

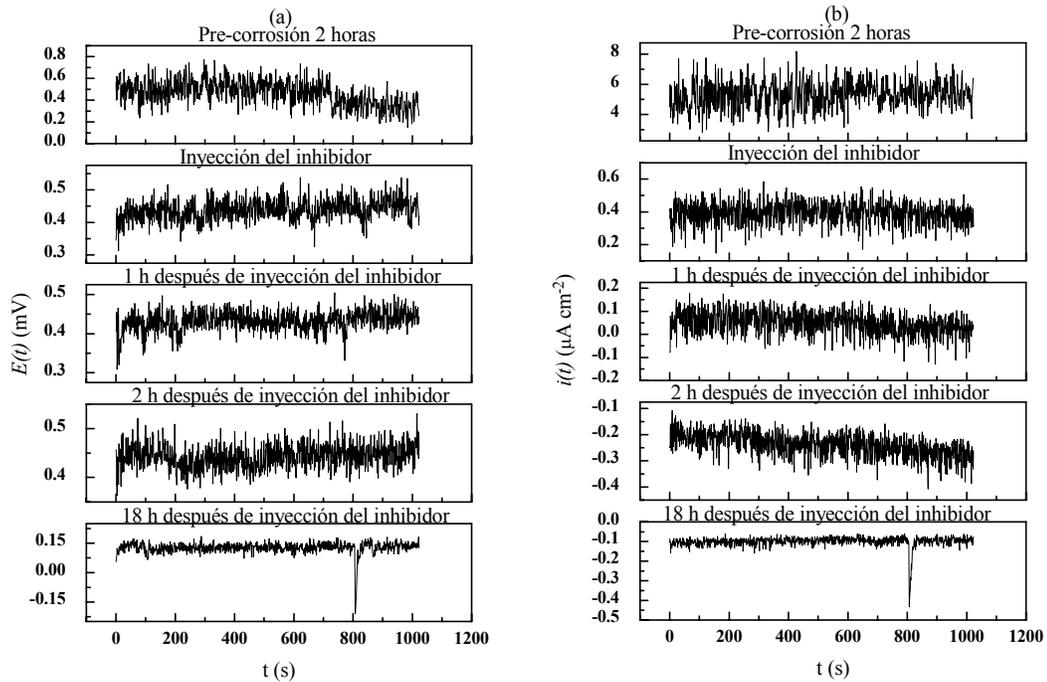


Figura 3.2.2 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en NaCl 3%, saturado con CO_2 , a 50°C , con la adición de la imidazolina HEI-18I.

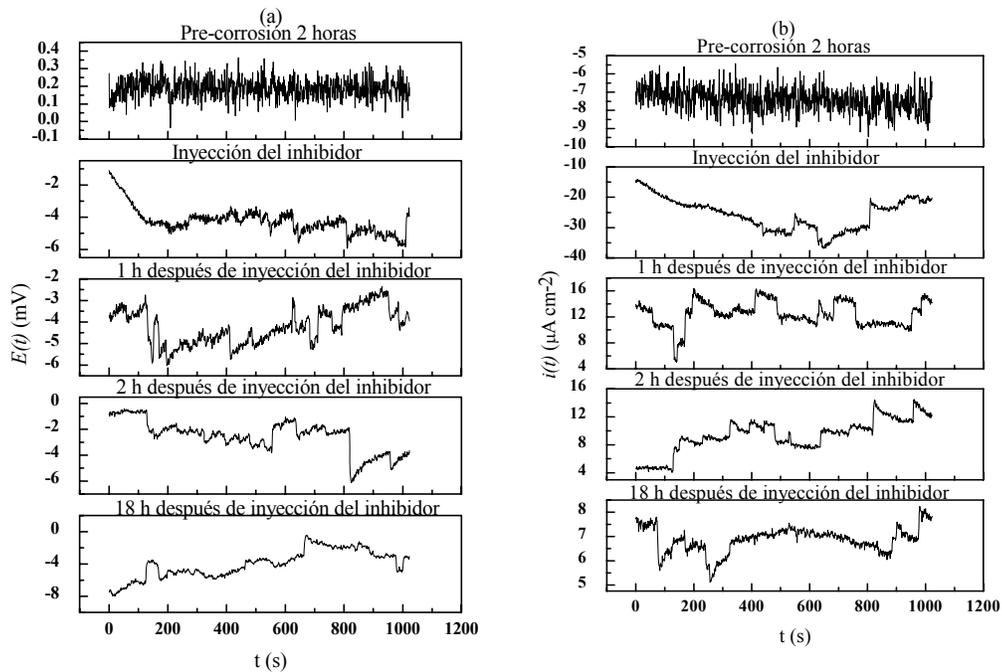


Figura 3.2.3 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en NaCl 3%, saturado con CO_2 , a 50°C , con la adición de la imidazolina HEI-12.

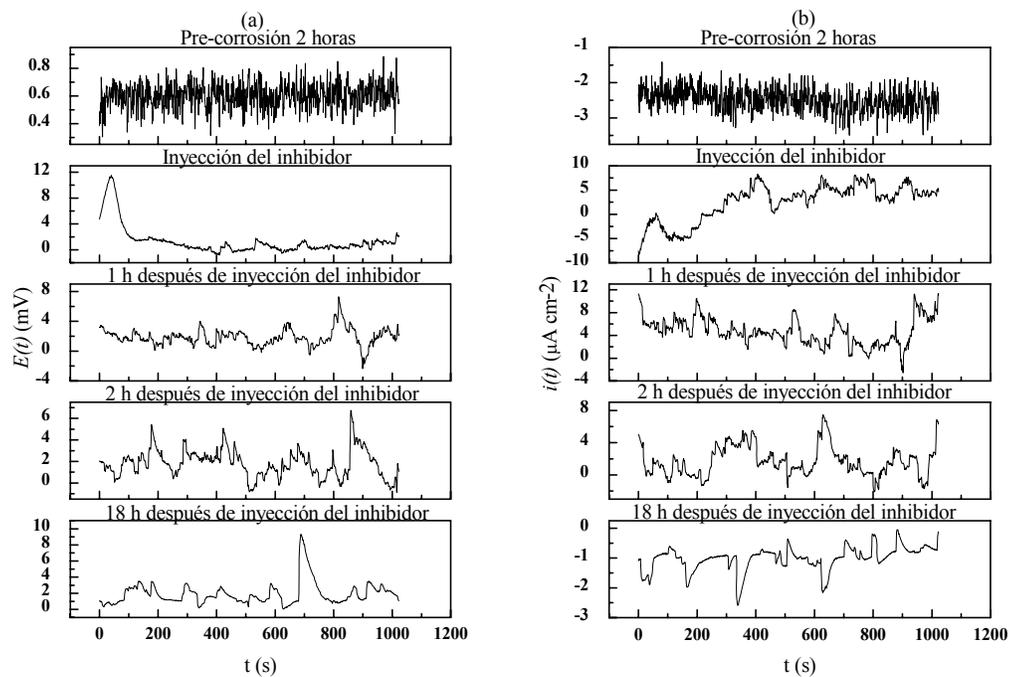


Figura 3.2.4 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en NaCl 3%, saturado con CO_2 , a 50°C , con la adición de la imidazolina HEI-18.

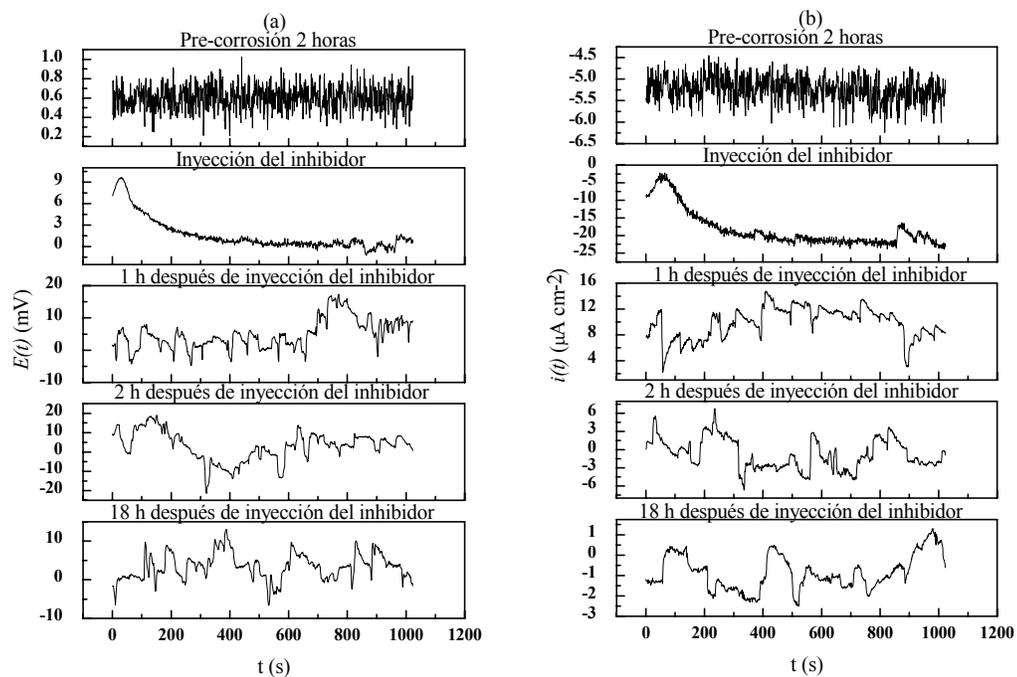


Figura 3.2.5 Registros $E(t)$ e $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en NaCl 3%, saturado con CO_2 , a 50°C , con la adición de la imidazolina AEI-18a.

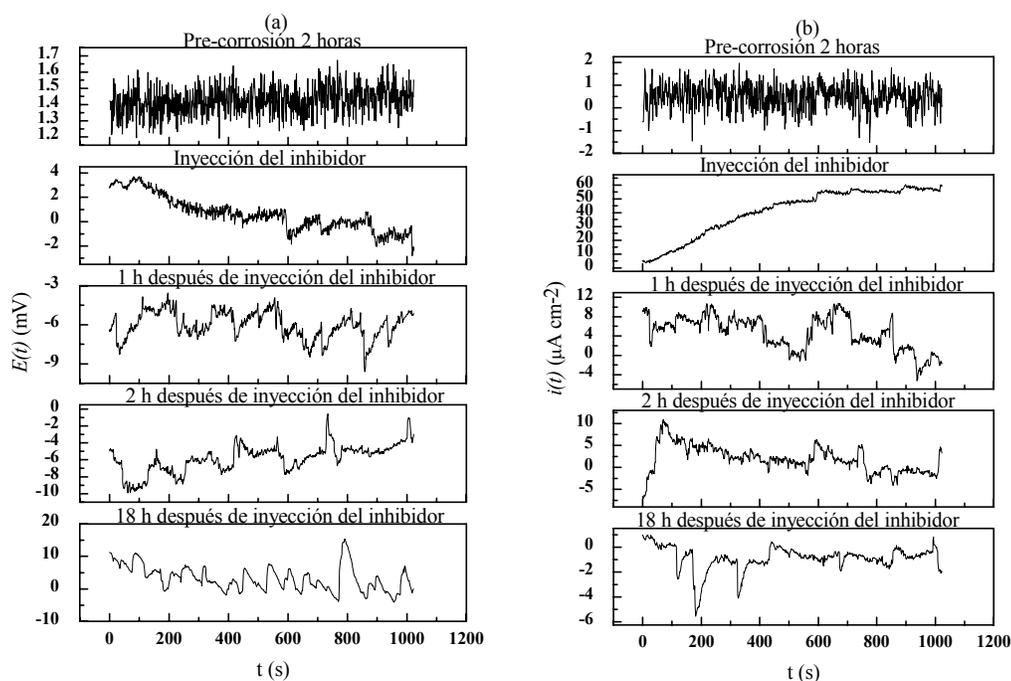


Figura 3.2.6 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en NaCl 3%, saturado con CO_2 , a 50 °C, con la adición de la imidazolina AEI-18b.

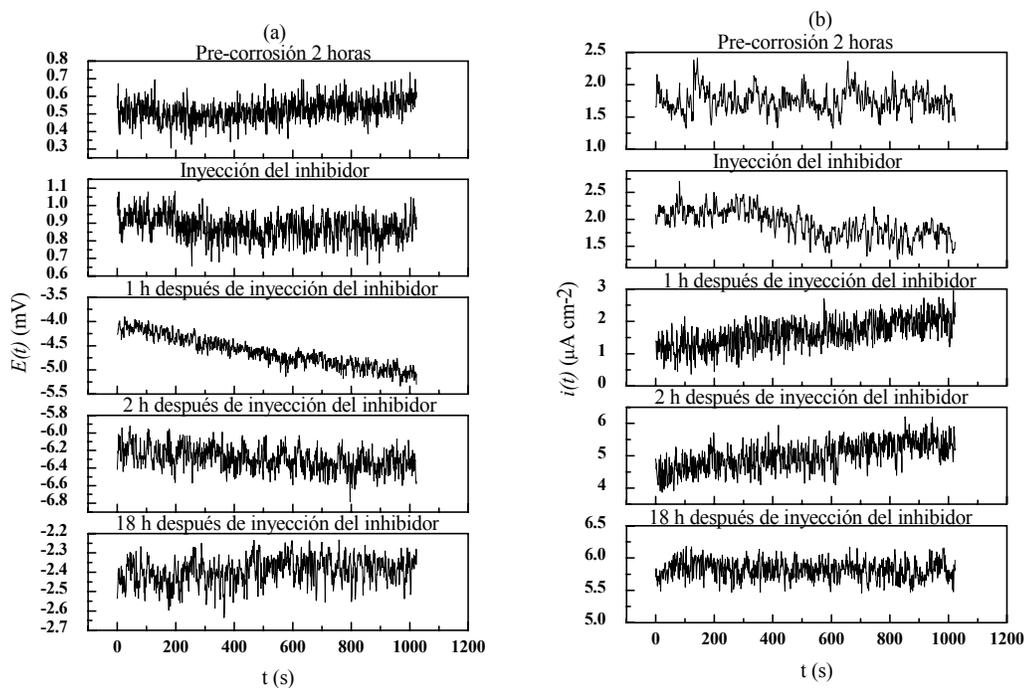


Figura 3.2.7 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en NaCl 3%, saturado con CO_2 , a 50 °C, con la adición de la imidazolina AMEI-18.

3.2.2 Evaluación de las imidazolinas a través de la inspección directa registro de las señales experimentales, en la mezcla salmuera - aceite

En las Figuras 3.2.8 (a) y (b) se muestran los registros temporales de voltaje $E(t)$ y corriente $i(t)$, representativos para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturada con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C, para un periodo de evaluación de 2, 3, 6, 12, y 20 horas.

La principal característica de los registros de voltaje mostrados en la Figura 3.2.8 (a), es un alto grado de estabilidad del potencial, ya que las fluctuaciones son de pequeña amplitud, lo que se correlaciona con un proceso de corrosión uniforme. Este hecho se asocia a que el proceso transcurre a través de la sucesión de una multitud de eventos anódicos y catódicos, con lo cual, cualquier pequeña variación en el potencial debido a un evento anódico es rápidamente compensado por otro catódico y viceversa. La magnitud de las fluctuaciones de los registros de voltaje tiende a disminuir en amplitud con el tiempo de inmersión.

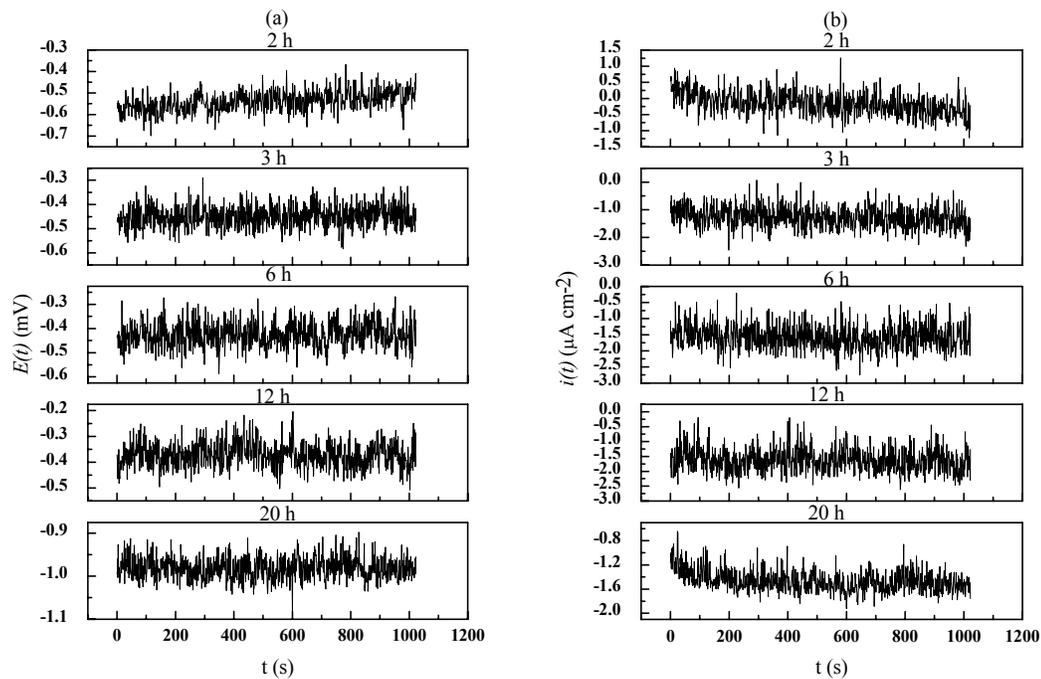


Figura 3.2.8 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO_2 , a $50\text{ }^\circ\text{C}$.

De las Figuras 3.2.9 (a) - (b) a las Figura 3.2.14 (a) y-(b) se muestran los registros temporales de voltaje $E(t)$ y corriente $i(t)$ representativos para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO_2 a la temperatura de $50 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxietil imidazolinas, HEI-18I (Figura 3.2.9), HEI-12 (Figura 3.2.10), HEI-18 (Figura 3.2.11); las amino-etil imidazolinas AEI-18a (Figura 3.2.12), AEI-18b (Figura 3.2.13); y la amido-etil imidazolina AMEI-18 (Figura 3.2.14).

De las Figuras 3.2.9 (a) a las Figuras 3.2.11 (a), se observa que una vez las hidroxietil imidazolinas; (HEI-18I, HEI-12 y HEI-18) son adicionadas a mezcla salmuera-aceite, se presenta una gran inestabilidad del potencial de corrosión con grandes fluctuaciones en los registros temporales de voltaje $E(t)$, presentando la hidroxietil

imidazolina HEI-18I, la menor inestabilidad comparativamente hablando de las tres imidazolinias estudiadas en las primeras dos horas de actuación del inhibidor. Pasadas 18 horas las grandes fluctuaciones en el potencial de corrosión como en la magnitud de las señales de los registros temporales de voltaje $E(t)$, para las tres imidazolinias estudiadas, no cesan. Esto es debido que a las pequeñas corrientes observadas en este lapso de tiempo producen grandes cambios en el potencial de corrosión. Los registros temporales de corriente $i(t)$, (Figura 3.2.9 (b) hasta la Figura 3.2.11 (b)) muestran grandes fluctuaciones después de la adición de las imidazolinias en la presencia de la fase diesel, presentando una decreciente disminución en la magnitud de los valores de la corriente con el tiempo de actuación del inhibidor durante las dos primeras horas. Cabe destacar que las hidroxietil imidazolinas HEI-12 y HEI-18 presentan un aumento en la magnitud de las señales de los registros temporales de corriente $i(t)$, durante los primeros minutos de su inyección, para luego decrecer con el tiempo de actuación del inhibidor. Los registros de corriente del sistema inhibido después de 18 horas muestran una forma muy similar a los registros del sistema no inhibido, sin embargo la amplitud de la señal de las fluctuaciones es muy pequeña alcanzando niveles de pico amperios por unidad de área, la cual se aproxima al nivel de ruido instrumental del equipo electroquímico utilizado.

En la Figura 3.2.12 (a) y la Figura 3.2.13 (a), se observa que una vez las amino-etil imidazolinias; (AEI-18a y AEI-18b) son adicionadas a la mezcla salmuera-aceite, se presenta una gran inestabilidad del potencial de corrosión con grandes fluctuaciones en los registros temporales de voltaje $E(t)$, de la misma forma que ocurre con la adición de las hidroxietil imidazolinias. Durante los primeros minutos de adición de la amino-etil imidazolina AEI-18a no hay ningún cambio sustancial en el potencial de corrosión, solo aproximadamente después de 10 minutos se presentan grandes fluctuaciones en el potencial. Pasadas 18 horas las grandes fluctuaciones en el potencial de corrosión como en la magnitud de las señales de los registros temporales de voltaje $E(t)$, no cesan, presentando la imidazolina AEI-18b, las menores fluctuaciones en el potencial durante este tiempo, para las dos amino-etil imidazolinias

estudiadas. Al igual que las hidroxietilimidazolinas, las grandes fluctuaciones observadas en el potencial con la adición de las aminoetilimidazolinas, son debidas a las pequeñas corrientes registradas en el sistema estudiado con la fase diesel. Los registros temporales de corriente $i(t)$, (Figura 3.2.12 (b) - 3.2.13 (b)) muestran grandes fluctuaciones después de la adición de las imidazolinas en la presencia de la fase diesel, presentando una decreciente disminución en la magnitud de los valores de la corriente con el tiempo de actuación del inhibidor durante las dos primeras horas. Cabe destacar que la hidroxietilimidazolina AEI-18a presenta alguna variación en el potencial de corrosión en los primeros minutos de actuación del inhibidor, sin embargo la magnitud de las señales de los registros temporales de corriente $i(t)$, decrece con su aplicación. Los registros de corriente del sistema inhibido después de 18 horas muestran cierta inestabilidad de la corriente, sin embargo la amplitud de la señal de las fluctuaciones es muy pequeña alcanzando niveles de pico amperios.

En la Figura 3.2.14 (a), se observa que una vez la amidoetilimidazolina; (AMEI-18) es adicionada a la mezcla salmuera-aceite, se presenta una gran inestabilidad del potencial de corrosión con grandes fluctuaciones en los registros temporales de voltaje $E(t)$, de la misma forma que ocurre con la adición de las hidroxietilimidazolinas y las aminoetilimidazolinas. La amidoetilimidazolina AMEI-18 es una de las imidazolinas estudiadas que presenta los mayores fluctuaciones en el potencial de corrosión después de su inyección. Al igual que las demás imidazolinas, las grandes fluctuaciones observadas en el potencial con la adición de la amidoetilimidazolina, son debidas a las pequeñas corrientes registradas en el sistema estudiado con la fase diesel. Los registros temporales de corriente $i(t)$, (Figura 3.2.14 (b)) muestran grandes cambios después de la adición de la imidazolina AMEI-18 en la presencia de la fase diesel, sin embargo esta imidazolina presenta el mayor decrecimiento en la magnitud de los valores de la corriente con el tiempo.

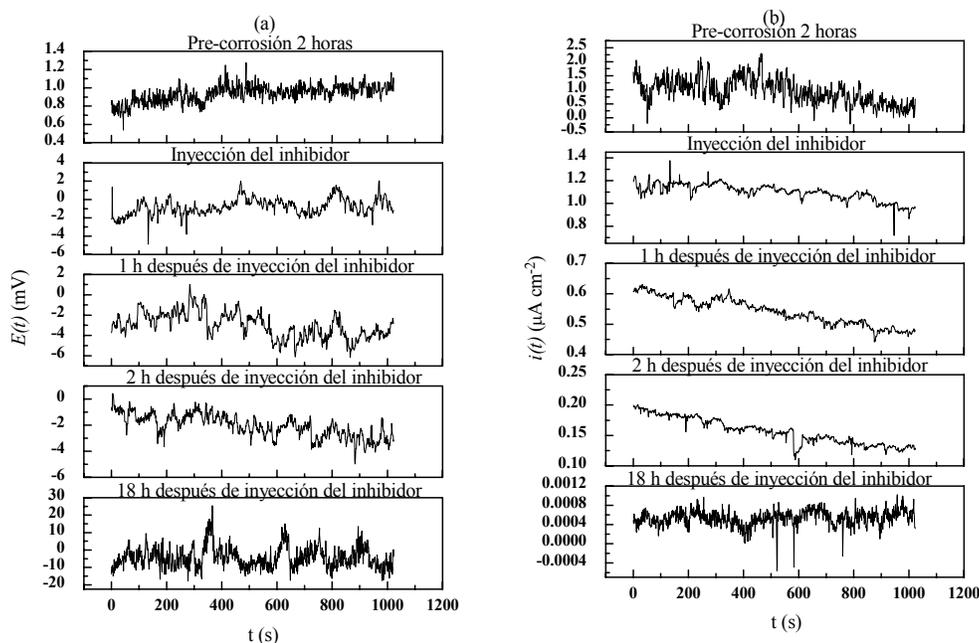


Figura 3.2.9 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO_2 , a 50°C , con la adición de la imidazolina HEI-18I.

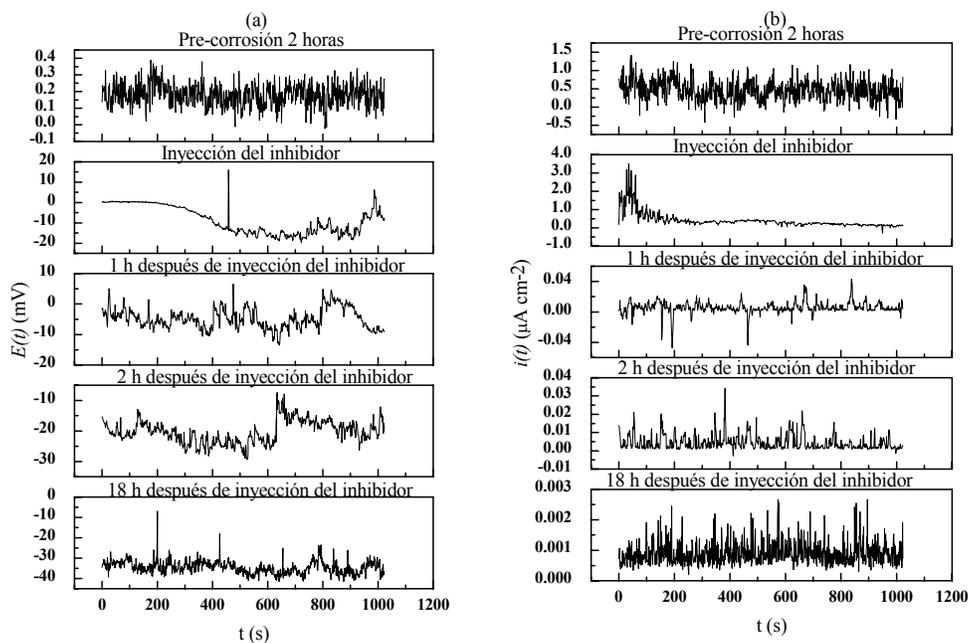


Figura 3.2.10 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO_2 , a 50°C , con la adición de la imidazolina HEI-12.

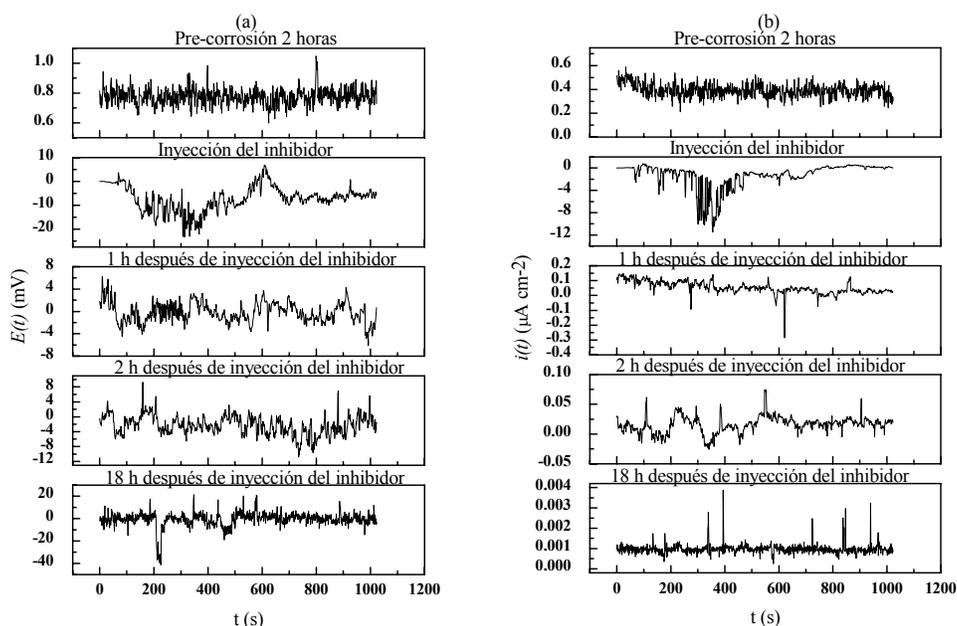


Figura 3.2.11 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO_2 , a 50°C , con la adición de la imidazolina HEI-18.

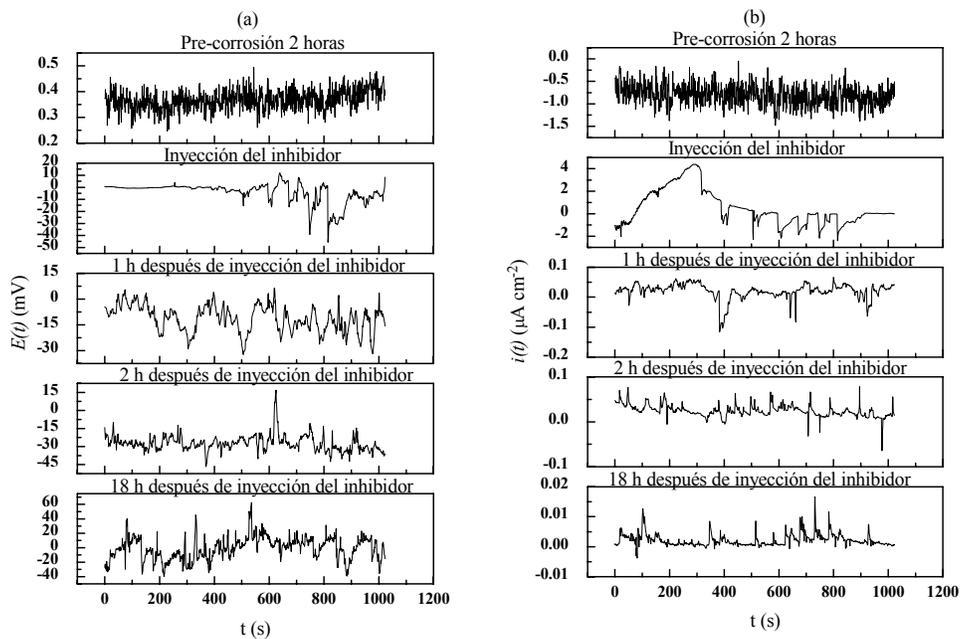


Figura 3.2.12: Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO_2 , a 50°C , con la adición de la imidazolina AEI-18a.

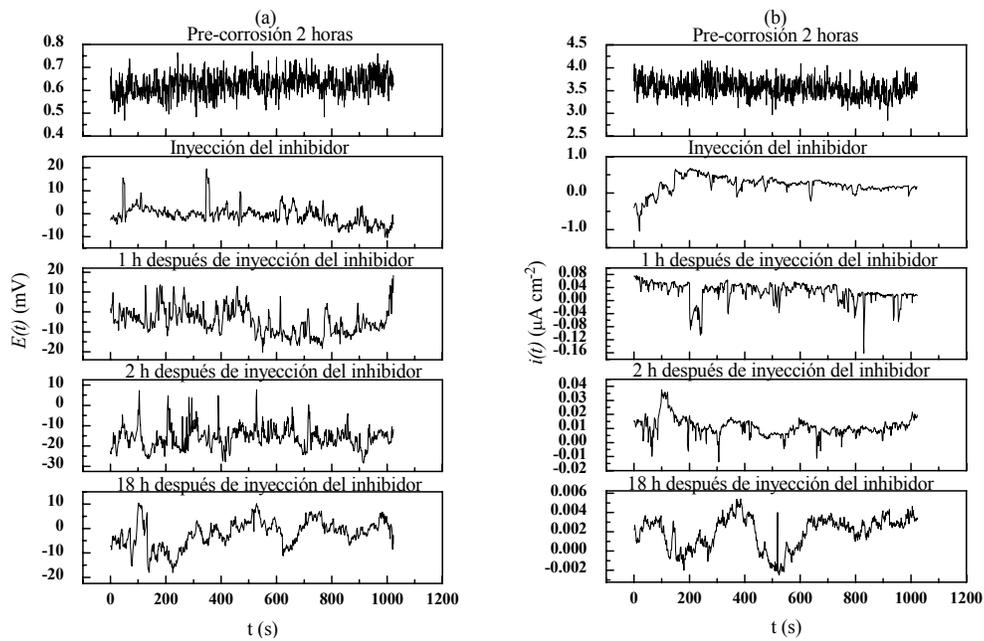


Figura 3.2.13 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO_2 , a 50°C , con adición de la imidazolina AEI-18b.

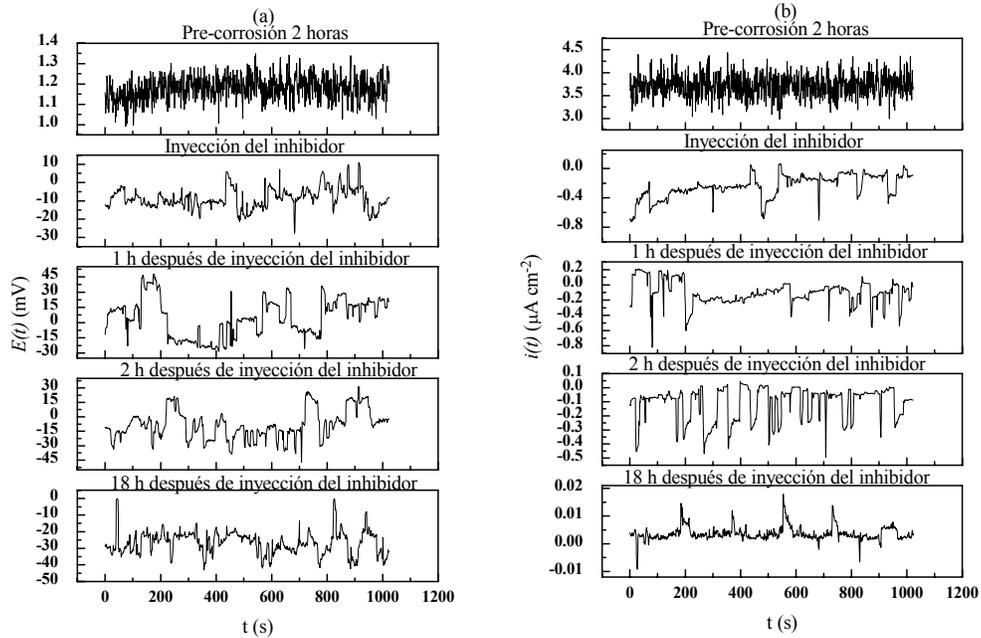


Figura 3.2.14 Registros: (a) $E(t)$ y (b) $i(t)$ para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO_2 , a 50°C , con adición de la imidazolina AMEI-18.

3.2.3 Evaluación de las imidazolinas a través del análisis estadístico en el dominio temporal, en solución base de salmuera 3%.

□ *Desviación Estándar*

En las Figuras 3.2.15 (a) y (b) se muestran la desviación estándar del ruido en potencial y ruido en corriente, para el acero al carbono 1018, en la solución base de salmuera al 3%, saturado con CO₂ a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxi-etil imidazolinas, HEI-18I, HEI-12, HEI-18; las amino-etil imidazolinas AEI-18a, AEI-18b; y la amido-etil imidazolina AMEI-18.

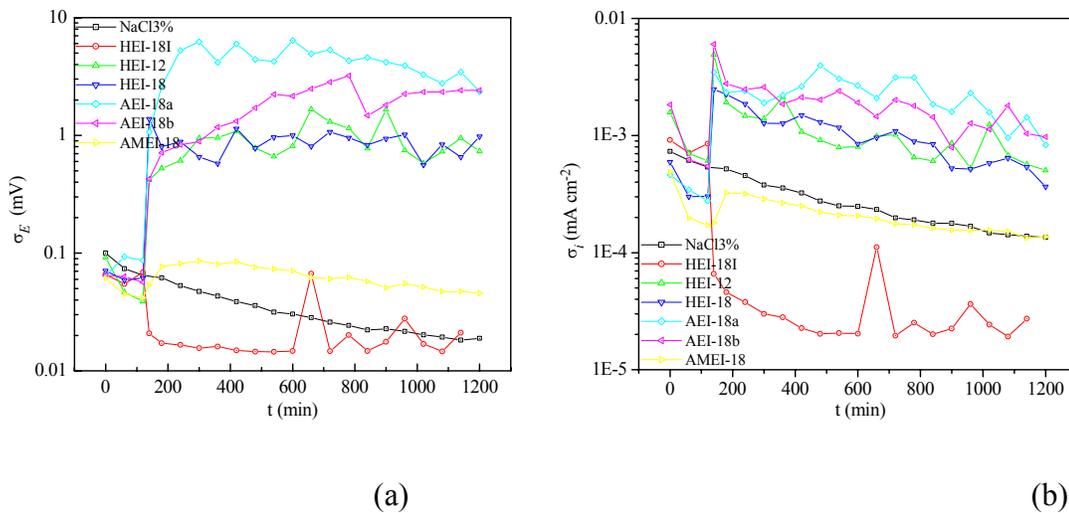


Figura 3.2.15 Desviación estándar del ruido (a) en potencial y (b) corriente para el acero al carbono 1018, en NaCl 3%, saturado con CO₂, a 50 °C, con la adición de los diferentes tipos de imidazolinas.

Como se aprecia en la Figura 3.2.15 (a) la desviación estándar del ruido en potencial (σ_E) decrece paulatinamente con el tiempo de inmersión para la solución de salmuera al 3% (Blanco), esto es debido a una aparente disminución en la actividad de los procesos de corrosión. En esta figura también se observa que una vez las

imidazolinas son adicionadas se presentan grandes aumentos en los valores de (σ_E), con excepción de la hidroxietil imidazolina HEI-18I, para la cual estos valores decrecen con la adición por debajo de la solución en blanco. Después de aproximadamente 120 minutos de inyectadas las imidazolinas, los valores de (σ_E) no presentan grandes aumentos en sus valores, con excepción de la amino-etil imidazolina AEI-18b, cual muestra un crecimiento constante hasta 780 minutos, tiempo después del cual decae y permanece relativamente constante.

Las grandes fluctuaciones en los valores de la desviación estándar del ruido en potencial (σ_E), parecen ser más el reflejo de la alta polarizabilidad de los electrodos de trabajo debidos a la adsorción de la película de inhibidor, que a una alta actividad corrosiva.

Al igual que sucede con la desviación estándar del ruido en potencial (σ_E), los valores de la desviación estándar del ruido en corriente (σ_i), Figura 3.2.15 (b), presentan un decrecimiento paulatino con el tiempo de inmersión para la solución de salmuera al 3% (Blanco), esto es debido a una aparente disminución en la actividad de los procesos de corrosión. En contraste como se observa en esta misma esta figura, una vez que las imidazolinas son adicionadas se presentan grandes aumentos en los valores de (σ_i), con excepción nuevamente de la hidroxietil imidazolina HEI-18I, para la cual estos valores decrecen continuamente con la adición de la imidazolina por debajo de los valores de (σ_i) de la solución en blanco. A diferencia de los valores de (σ_E), después de inyectado los inhibidores, los valores de (σ_i) alcanzan una valor máximo, para luego decrecer paulatinamente con el tiempo de inmersión.

Los altos valores de la desviación estándar del ruido en corriente (σ_i) en los electrodos de trabajo con la adición de las imidazolinas parecen ser el resultado de una gran actividad producto de la formación de una película de inhibidor, y no deben confundirse como el resultado de una alta actividad de los procesos de corrosión.

□ **Resistencia de ruido**

Las Figuras 3.2.16 (a) y (b) muestran los valores de resistencia de ruido (R_n) y resistencia a la polarización lineal (R_p) respectivamente, obtenidos para el acero al carbono 1018, en la solución base de salmuera al 3%, saturado con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor (blanco) y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxi-etil imidazolinas, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolinas (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolinas (AMEI-18), para una periodo de evaluación de 20 horas.

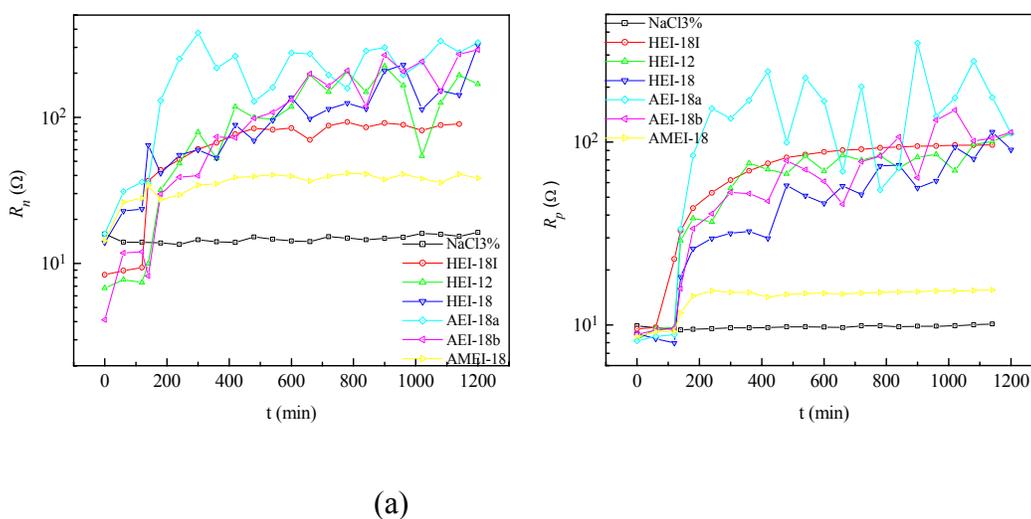


Figura 3.2.16 Dependencia de la resistencia de ruido R_n (a) y la resistencia a la polarización lineal R_p (b) con la adición de las imidazolinas en NaCl 3%, saturada con CO_2

Las Figuras 3.2.16 (a) y (b) muestran una cercana correlación entre las medidas de (R_n) y (R_p) para la solución de salmuera al 3%. Sin embargo en la Figura 3.2.16 (a), se muestran fluctuaciones en los valores (R_n) en el sistema durante los primeros minutos de pre-corrosión de los electrodos, probablemente debidos a la gran actividad de los electrodos desnudos durante los primeros minutos de inmersión y a los grandes

cambios en la estructura superficial de los electrodos. Caso contrario con las medidas de (R_p) que muestran una buena correlación en las medidas durante los primeros minutos de pre-corrosión de los electrodos.

En la Figura también se muestra claramente un aumento en los valores de (R_n) y (R_p), lo que indica claramente la inhibición del sistema por la formación de alguna película de inhibidor. Sin embargo después de inyectado el inhibidor, los valores de resistencia de ruido y resistencia a la polarización crecen de manera lenta, fluctuando con el tiempo de inmersión. El lento incremento en los valores de resistencia de ruido, sugiere que la formación de la película de inhibidor de imidazolina no es proceso muy rápido. Tanto las fluctuaciones observadas en los valores de (R_n) y (R_p) sugieren probablemente alguna inestabilidad en la formación de la película de inhibidor. Las Figuras 3.2.16 (a) y (b) muestran también una buena correlación entre las medidas de (R_n) y (R_p) para el sistema inhibido con la adición de las imidazolininas.

Por otro lado como se aprecia en la Figura 3.2.16 (a) las amido-etil imidazolininas (AEI-18a y AEI-18b), muestran los mayores valores de (R_n), seguidos de las hidroxietil-imidazolininas (HEI-12, HEI-18I y HEI-18) y por último la amido-etil imidazolina AMEI-18.

A pesar de que los valores de la desviación estándar del ruido en potencial (σ_E) presentan altas fluctuaciones y son mucho mayores que los valores de desviación estándar del ruido en corriente (σ_i), los valores de resistencia de ruido muestran una buena correlación con los valores de resistencia a la polarización.

□ ***Índice de Localización***

En las Figuras 3.2.17 (a) y (b) se muestran índice de localización sin remoción y con remoción de la tendencia DC, para el acero al carbono 1018, en la solución base de salmuera al 3%, saturado con CO₂ a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un

periodo de pre-corrosión de dos horas y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxi-etil imidazolinas, HEI-18I, HEI-12, HEI-18; las amino-etil imidazolinas AEI-18a, AEI-18b; y la amido-etil imidazolina AMEI-18.

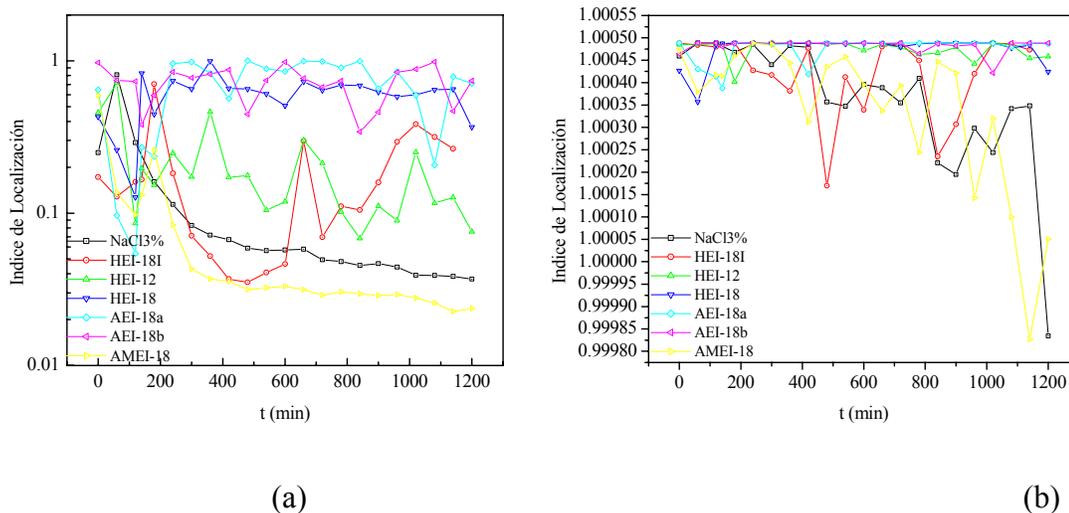


Figura 3.2.17 Índice de localización para el acero al carbono 1018, en NaCl 3%, saturado con CO_2 , a $50\text{ }^\circ\text{C}$, con la adición de los diferentes tipos de imidazolinas. (a) Sin remoción de tendencia (b) Con remoción tendencia MAR.

La Figura 3.2.17 (a) muestran claramente valores altos para medidas del índice de localización (IL) en la solución de salmuera al 3% para la solución en blanco durante los primeros minutos. Sin embargo los valores de (IL) decrecen en el sistema paulatinamente con el transcurso del tiempo, debido posiblemente a la lenta formación de la película protectora, como por ejemplo de carbonato de hierro. Los valores altos de (IL) durante los primeros minutos son debidos probablemente a la gran actividad de los electrodos desnudos durante los primeros minutos de inmersión y a los grandes cambios en la estructura superficial de los electrodos. De acuerdo a los rangos dados en la Tabla 3.1.2, para el sistema estudiado se presenta un fenómeno de corrosión general.

En general los valores de (IL) muestran mucha dispersión durante los primeros minutos, pero mostrando una tendencia a disminuir con el transcurso del tiempo. Una vez los inhibidores son adicionados a la solución base de salmuera, se presenta nuevamente un salto en los valores de (IL). En algunos casos estos valores permanecen fluctuando con valores altos, mayores a los presentados para la solución en blanco. Una excepción a este fenómeno lo presenta la hidroxietilimidazolina HEI-18I, cuyos valores disminuyen durante los primeros 360 minutos de adición del inhibidor, transcurrido este tiempo, los valores incrementan con el paso del tiempo. Otra de las pocas imidazolinas que presenta una disminución es la amido-etilimidazolina AMEI-18, cuyos valores decrecen durante todo el tiempo de prueba.

Los resultados experimentales no muestran ninguna correlación con el sistema inhibido estudiado, el cual se esperaría que mostrara valores bajos de (IL). Los altos valores encontrados, son probablemente debidos a las grandes fluctuaciones en los valores (i_{rms}) del ruido en corriente, independientemente del tipo de corrosión. En estos casos (IL) muestra erróneamente la presencia de un proceso de corrosión localizada, aunque el sistema se encuentra inhibido. En este caso este índice indica más una asimetría del sistema.

La Figura 3.2.17 (b) muestra los valores del índice de localización después de remoción de la tendencia DC. La gráfica muestra claramente que los valores de (IL) tienden a un valor de uno (1) después de la sustracción de la tendencia con el ajuste de una recta por el método de mínimos cuadrados. Lo que nos lleva a concluir para este caso, que (IL) no puede ser usado para determinar el tipo de corrosión prevaleciente.

Como un ejercicio, se hizo la remoción de la tendencia por método MAR, mostrando este método la misma tendencia de valores cercanos a uno para el índice de localización. (Estos resultados no son presentados).

□ *Sesgo y Curtosis*

Las Figuras 3.2.18 (a) y (b) y las Figuras 3.2.19 (a) y (b) muestran los valores del sesgo y la curtosis para la corriente y el potencial respectivamente (sin tendencia DC), obtenidos para el acero al carbono 1018, en la solución base de salmuera al 3%, saturado con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor (blanco) y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxi-etil imidazolinas, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolinas (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolina (AMEI-18), para una periodo de evaluación de 20 horas.

Los resultados del sesgo de la corriente y potencial (Figura 3.2.18 (a) y (b)) para la solución de NaCl 3% (blanco) no muestran cambios abruptos en el potencial y la corriente con el tiempo (salvo en los primeros minutos de inmersión), lo cual indica una buena correlación con el fenómeno de corrosión general para el sistema estudiado. De igual manera los valores del sesgo de la corriente y potencial cercanos a cero indican una distribución de los datos alrededor de la media, sin ninguna anchura y dirección prevaleciente de los datos, tomando en cuenta que la desviación estándar para un registro de distribución normal y formado por N puntos es ($\sqrt{6/N}$, para 1024 puntos 0.077) [163].

Una vez las imidazolinas son adicionadas se presentan variaciones en el sesgo tanto de la corriente como el potencial en una u otra dirección (línea punteada vertical), que en la mayoría de los casos disminuyen después de algunos minutos de aplicación pero permanecen fluctuando tanto en la dirección positiva y negativa con el transcurso del tiempo. La adición de las diferentes imidazolinas produce un leve aumento en los valores del sesgo tanto de la corriente y del potencial con respecto al blanco, pero no tan significativo como indicar que los datos no sigan una distribución normal. La hidroxi-etil imidazolina HEI-18I presenta valores altos del sesgo de la corriente y

potencial, después de 600 minutos, que no están en correlación con la estabilidad que se esperaría de un sistema inhibido. Por tanto los valores del sesgo de la corriente no muestran una importante asimetría de las señales estudiadas.

Los resultados de la curtosis de la corriente y potencial (Figura 3.2.19 (a) y (b)) para la solución de NaCl 3% (blanco) no muestran cambios abruptos en el potencial y la corriente (salvo en los primeros minutos de inmersión) con el tiempo, lo cual indica una buena correlación con el fenómeno de corrosión general para el sistema estudiado. En este caso los valores de curtosis son normalizados (el valor para una distribución normal es de tres (3) el cual se ha sustraído), así que valores mayores a dos (2) exhibirán cambios espontáneos en la amplitud de la distribución. La desviación estándar de la curtosis esta definida como $(\sqrt{24/N})$, para 1024 puntos 0.023) [**Error! Marcador no definido.**].

De la misma forma que en los valores del sesgo, los valores de la curtosis de la corriente y potencial presentan variaciones en la curtosis en una u otra dirección una vez las imidazolinas son adicionadas, para luego disminuir y fluctuar en una u otra dirección. Cabe destacar que para la hidroxietil imidazolina HEI-18I los valores de la curtosis de la corriente y potencial aumentan después de 600 minutos, como se presenta en los valores del sesgo de la corriente y el potencial. A excepción de la amino-etil imidazolina AEI-18a y la amido-etil imidazolina AMEI-18 todas las demás imidazolinas presentan altos valores de la curtosis después de su adición, lo que refleja cambios súbitos en el sistema estudiado, cual muestra muy poca correlación con el fenómeno observado, ya que durante el periodo de inhibición del acero se esperaría muy poca actividad.

En el caso de los valores de curtosis del potencial, a excepción de hidroxietil imidazolina HEI-18 y HEI-18I después de 600 minutos todas las demás imidazolinas presentan valores bajos de la curtosis después de su adición.

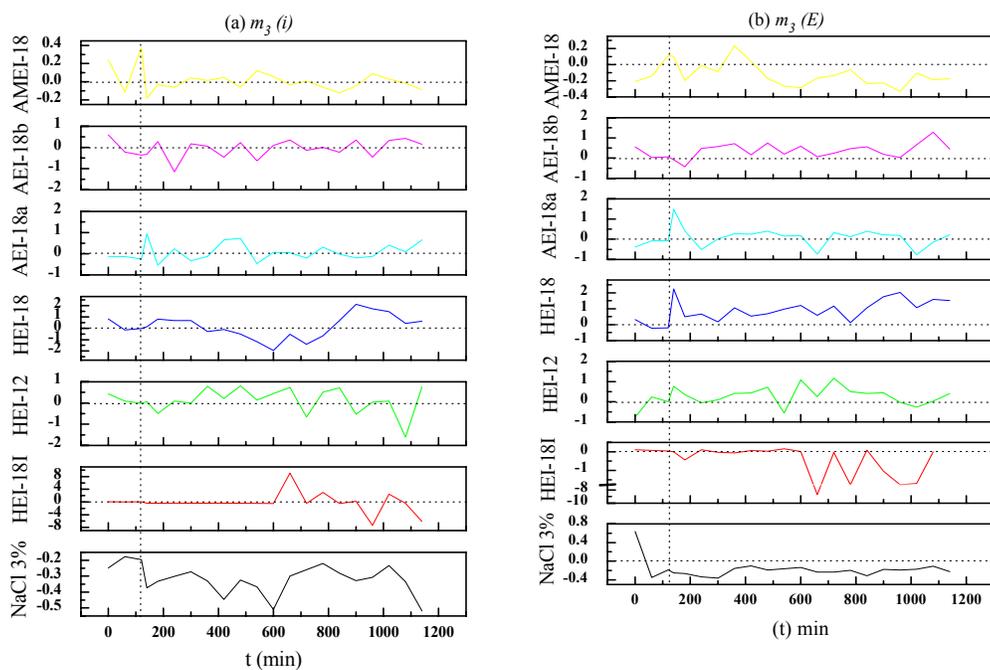


Figura 3.2.18 Dependencia del sesgo de la corriente (a) y potencial (b) con la adición de las imidazolinas en NaCl 3%, saturada con CO₂.

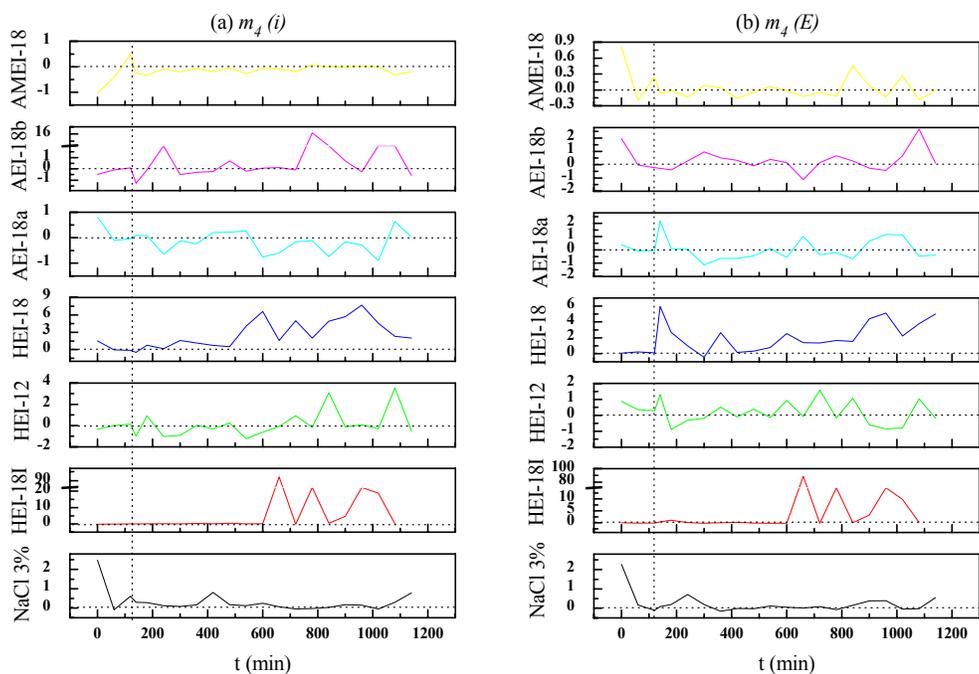


Figura 3.2.19 Dependencia de la kurtosis de la corriente (a) y potencial (b) con la adición de las imidazolinas en NaCl 3%, saturada con CO₂.

3.2.4 Evaluación de las imidazolinas a través del análisis estadístico en el dominio temporal, en la mezcla salmuera - aceite

□ *Desviación Estándar*

En las Figuras 3.2.20 (a) y (b) se muestran la desviación estándar del ruido en potencial y ruido en corriente, para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO₂ a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxi-etil imidazolinas, HEI-18I, HEI-12, HEI-18; las amino-etil imidazolinas AEI-18a, AEI-18b; y la amido-etil imidazolina AMEI-18.

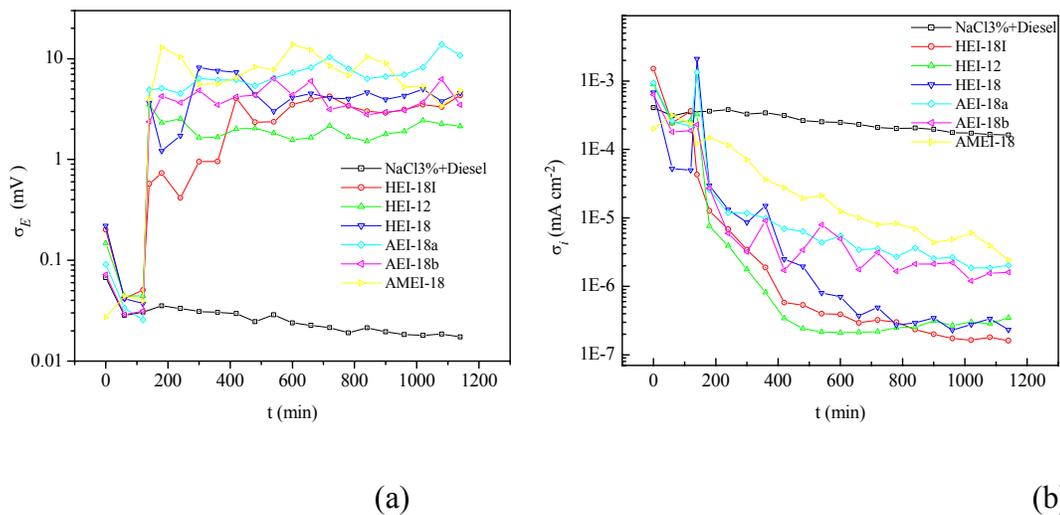


Figura 3.2.20 Desviación estándar del ruido en potencial (a) y ruido en corriente (b) para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO₂, a 50 °C, con la adición de los diferentes tipos de imidazolinas.

Como se aprecia en la Figura 3.2.20 (a) la desviación estándar del ruido en potencial (σ_E) decrece paulatinamente con el tiempo de inmersión para la mezcla salmuera-diesel (Blanco), esto es debido a una aparente disminución en la actividad de los

procesos de corrosión y estabilidad en el potencial de corrosión. En esta figura también se observa que una vez las imidazolinas son adicionadas se presentan grandes fluctuaciones en los valores de (σ_E), en presencia de la fase diesel, mostrando mayores valores en la desviación comparados con la solución de NaCl 3%. Después de aproximadamente 120 minutos de inyectado el inhibidor, los valores de (σ_E) no presentan grandes cambios en sus valores permaneciendo fluctuando alrededor de un valor determinado.

Las grandes fluctuaciones en los valores de la desviación estándar del ruido en potencial (σ_E), parecen ser más el reflejo de la alta polarizabilidad de los electrodos de trabajo debidos a la inhibición del sistema, que a una alta actividad corrosiva.

Al igual que sucede con la desviación estándar del ruido en potencial (σ_E), los valores de la desviación estándar del ruido en corriente (σ_i), Figura 3.2.20 (b), presentan un decrecimiento paulatino con el tiempo de inmersión para la mezcla salmuera-aceite (Blanco). Caso contrario como ocurrió en la solución de NaCl 3%, una vez las imidazolinas son adicionadas en presencia de la fase diesel, se presenta una notable disminución en los valores de (σ_i), para todas las imidazolinas estudiadas, con un decrecimiento continuo en los valores de aproximadamente dos ordenes de magnitud. Durante los primeros minutos de su adición los valores de (σ_i) presentan un salto, para luego decaer drásticamente y mostrar una tendencia a estabilizarse durante las últimas horas.

El gran decrecimiento de los valores de la desviación estándar del ruido en corriente (σ_i) en los electrodos de trabajo con la adición de las imidazolinas son el resultado de la formación de una película de inhibidor, favorecida probablemente por un mejor transporte de las imidazolinas en presencia de la fase diesel.

□ **Resistencia de Ruido**

Las medidas de resistencia a la polarización lineal en medio de la fase diesel, no se lograron obtener en conjunto con las medidas de resistencia de ruido, debido a la alta inestabilidades presentadas durante la adición de las imidazolinias en esta fase y la gran resistividad del medio.

La Figura 3.2.21 muestra los valores de resistencia de ruido (R_n), obtenidos para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor (blanco) y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinias; las hidroxi-etil imidazolinias, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolinias (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolinias (AMEI-18), para una periodo de evaluación de 20 horas.

Las Figuras 3.2.21 (a) se muestran fluctuaciones en los valores de (R_n) en el sistema durante las primeros minutos de pre-corrosión de los electrodos, probablemente debidos a la gran actividad de los electrodos desnudos durante los primeros minutos de inmersión y a los grandes cambios en la estructura superficial de los electrodos. En esta Figura también se muestra claramente un gran aumento en los valores de (R_n), después de la adición de las imidazolinias, lo que indica claramente la inhibición del sistema por la formación de alguna película de inhibidor. Sin embargo después de los primeros minutos de inyectado el inhibidor, los valores de resistencia de ruido aumentan hasta dos ordenes de magnitud. El gran incremento en los valores de resistencia de ruido, sugiere que la formación de la película de inhibidor de imidazolina es proceso muy rápido en la presencia de la fase diesel.

Caso contrario a lo presentado con los valores de (R_n) para en la solución de salmuera, en presencia de la fase diesel, las hidroxi-etil imidazolinias (HEI-18I, HEI-18 y HEI-12) presentan los mayores valores de (R_n) seguidos de las amino-etil

imidazolinas (AEI-18a y AEI-18b) y presentando los menores valores al igual que en la solución de salmuera la amido-etil imidazolina AMEI-18.

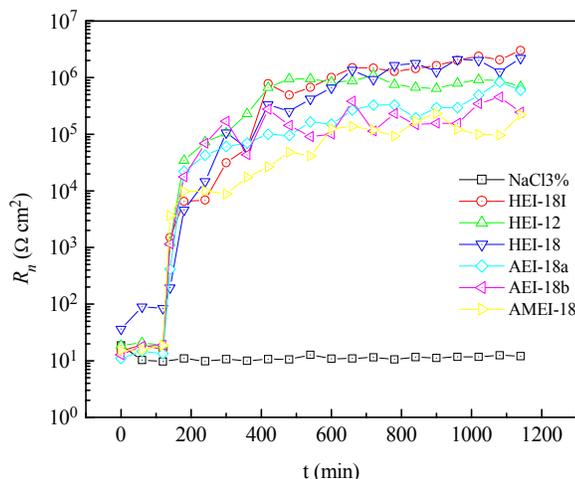


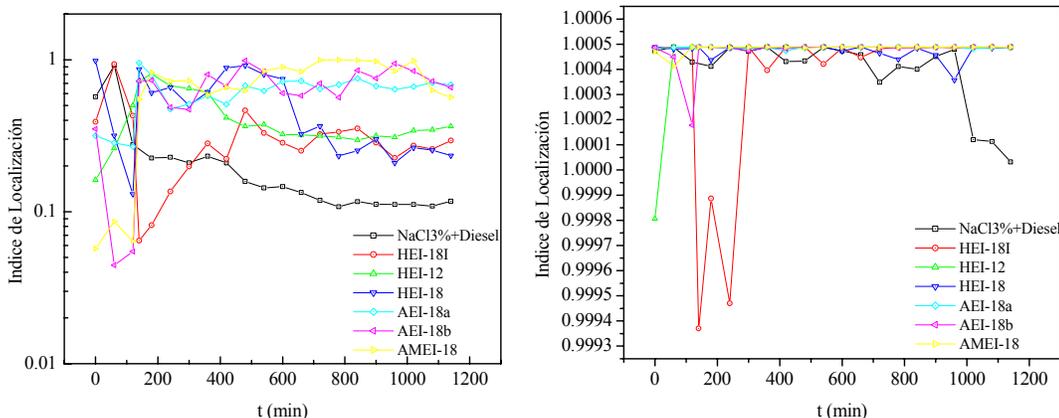
Figura 3.2.21 Dependencia de la resistencia de ruido R_n con la adición de las imidazolinas en la mezcla salmuera-aceite, saturada con CO_2 .

□ **Índice de Localización**

En las Figuras 3.2.22 (a) y (b) se muestran índice de localización con y sin la tendencia DC, para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO_2 a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxi-etil imidazolinas, HEI-18I, HEI-12, HEI-18; las amino-etil imidazolinas AEI-18a, AEI-18b; y la amido-etil imidazolina AMEI-18.

La Figura 3.2.22 (a) muestran claramente valores altos para medidas del índice de localización (IL) en la mezcla salmuera-diesel para la solución en blanco durante los primeros minutos. Sin embargo los valores de (IL) decrecen en el sistema paulatinamente con el transcurso del tiempo, debido posiblemente a la lenta formación de la película protectora, como por ejemplo de carbonato de hierro. Los valores altos de (IL) durante los primeros minutos son debidos probablemente a la

gran actividad de los electrodos desnudos durante los primeros minutos de inmersión y a los grandes cambios en la estructura superficial de los electrodos. De acuerdo a la Tabla 3.1.2 en este caso tendríamos una alta tendencia a la formación de corrosión localizada.



(a)

(b)

Figura 3.2.22 Índice de localización para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-aceite, saturado con CO₂, a 50 °C, con la adición de los diferentes tipos de imidazolininas. (a) Sin remoción de tendencia (b) Con remoción tendencia MAR.

En general los valores de (*IL*) muestran mucha dispersión durante los primeros minutos, pero mostrando una tendencia a disminuir con el transcurso del tiempo. Una vez los inhibidores son adicionados a la solución base de salmuera, se presenta nuevamente un salto en los valores de (*IL*). En algunos casos estos valores permanecen fluctuando con valores altos, mayores a los presentados para la solución en blanco. Caso contrario con los valores de (*IL*) en la solución de salmuera, todos los valores de (*IL*) aumentan después de la adición de la imidazolininas, en comparación con la solución blanco.

Los resultados experimentales no muestran ninguna correlación con el sistema inhibido estudiado, el cual se esperarías que mostrara valores bajos de (*IL*). Los altos

valores encontrados, son probablemente debidos a las grandes fluctuaciones en los valores (i_{rms}) del ruido en corriente, muy cercanos a cero e independientemente del tipo de corrosión. En estos casos (IL) muestra erróneamente la presencia de un proceso de corrosión localizada, aunque el sistema se encuentra inhibido. En este caso este índice indica más una asimetría del sistema.

La Figura 3.2.22 (b) muestra los valores del índice de localización en presencia de la fase aceite, después de remoción de la tendencia DC. La gráfica muestra claramente que los valores de (IL) tienden a un valor de uno (1) después de la sustracción de la tendencia con el ajuste de una recta por el método de mínimos cuadrados. Los que nos lleva a concluir para este caso, que (IL) no puede su uso para determinar el tipo de corrosión prevaleciente.

□ **Sesgo y Curtosis**

Las Figuras 3.2.23 (a) y (b) y las Figuras 3.2.24 (a) y (b) muestran los valores del sesgo y la curtosis para la corriente y el potencial respectivamente (sin tendencia DC), obtenidos para el acero al carbono 1018, en la mezcla salmuera-diesel, saturado con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor (blanco) y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxietil imidazolinas, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolinas (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolina (AMEI-18), para un periodo de evaluación de 20 horas.

Los resultados del sesgo de la corriente y potencial (Figura 3.2.23 (a) y (b)) para la mezcla salmuera-aceite (blanco) no muestran cambios abruptos en el potencial y la corriente con el tiempo (salvo en los primeros minutos de inmersión), lo cual indica una buena correlación con el fenómeno de corrosión general para el sistema estudiado. De igual manera los valores del sesgo de la corriente y potencial cercanos

a cero indican una distribución de los datos alrededor de la media, sin ninguna anchura y dirección prevaleciente de los datos.

Una vez las imidazolininas son adicionadas se presentan variaciones en el sesgo tanto de la corriente como el potencial en una u otra dirección (línea punteada vertical), que en la mayoría de los casos disminuyen después de algunos minutos de aplicación pero permanecen fluctuando tanto en la dirección positiva y negativa con el transcurso del tiempo. La adición de las diferentes imidazolininas en presencia de la fase diesel produce aumento en los valores del sesgo tanto de la corriente y del potencial con respecto a los valores del sesgo en la solución de salmuera. Variaciones abruptas tanto en la corriente como en el potencial, son el resultado de grandes oscilaciones presentadas tanto en los registros temporales de la corriente y el potencial, que no están en correlación con la estabilidad que se esperaría de un sistema inhibido.

Los resultados de la curtosis de la corriente y potencial (Figura 3.1.24 (a) y (b)) para la mezcla salmuera-aceite (blanco) no muestran cambios abruptos en el potencial y la corriente (salvo en los primeros minutos de inmersión) con el tiempo, lo cual indica una buena correlación con el fenómeno de corrosión general para el sistema estudiado. En este caso los valores de curtosis son normalizados (el valor para una distribución normal es de tres (3) el cual se ha sustraído), así que valores mayores a dos (2) exhibirán cambios espontáneos en la amplitud de la distribución.

De la misma forma que en los valores del sesgo, los valores de la curtosis de la corriente y potencial presentan variaciones en la curtosis en una u otra dirección una vez las imidazolininas son adicionadas, para luego disminuir y fluctuar en una u otra dirección. Cabe destacar que los valores de la curtosis de la corriente presentan grandes fluctuaciones para todas las imidazolininas en presencia de diesel, en comparación con los valores de la curtosis de la corriente en la solución base. Estos grandes cambios muestran muy poca correlación con el fenómeno observado, ya que durante el periodo de inhibición del acero se esperaría muy poca actividad.

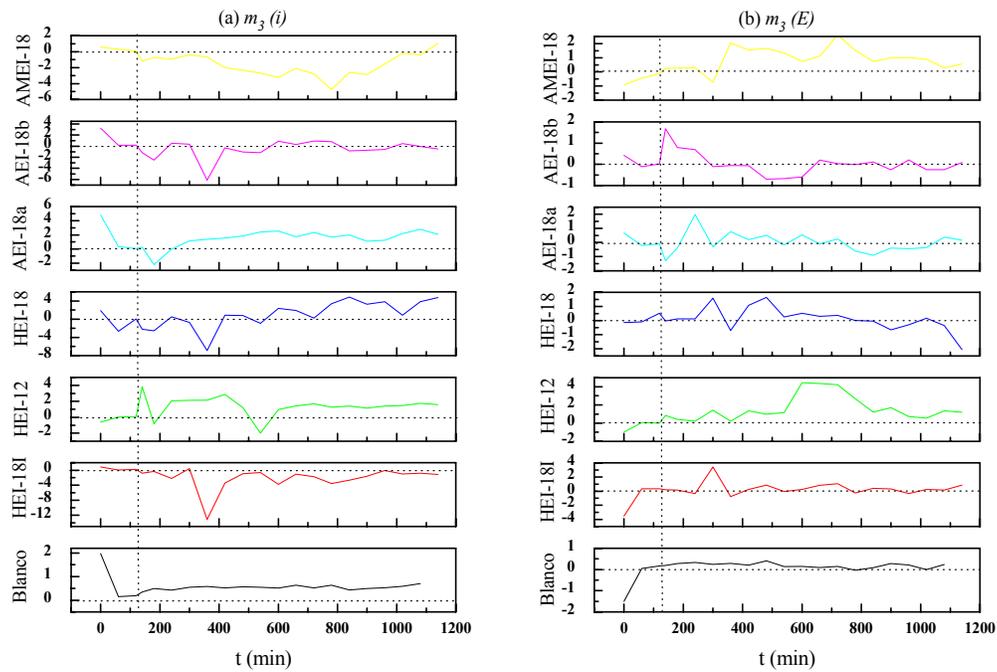


Figura 3.2.23 Dependencia del sesgo de la corriente (a) y potencial (b) con la adición de las imidazolinas en la mezcla salmuera-aceite, saturada con CO_2 .

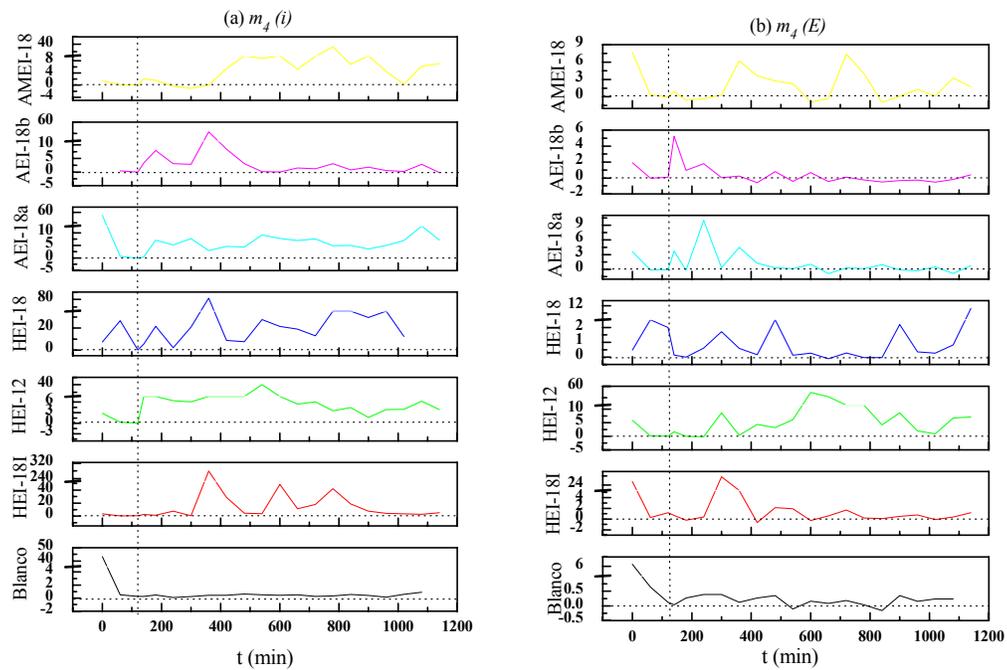


Figura 3.2.24 Dependencia de la curtosis de la corriente (a) y potencial (b) con la adición de las imidazolinas en la mezcla salmuera-aceite, saturada con CO_2 .

En el caso de los valores de curtosis del potencial, casi todas las imidazolininas presentan valores altos de la curtosis después de su adición en diesel, a excepción de amino-etil imidazolina AEI-18a y AEI-18b cuyos valores tienden a disminuir después de 240 minutos. En comparación con los valores de la curtosis en la solución de salmuera, los valores de la curtosis en presencia de diesel, aumentan.

3.3 Evaluación por curvas de polarización

3.3.1 Evaluación de las imidazolininas en la solución base de salmuera al 3%

La Figura. 3.3.1 muestra las curvas de polarización voltaje-corriente para el acero al carbono 1018 en NaCl 3% saturado con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolininas; las hidroxi-etil imidazolininas, (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolininas (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolinina (AMEI-18). Los parámetros electroquímicos (potencial de corrosión, E_{corr} ; densidad de corriente de corrosión, i_{corr} ; las pendientes anódicas y catódicas de *Tafel*, b_a , b_c), además de los valores de velocidad de corrosión y porcentajes de eficiencia de los diferentes tipos de imidazolininas utilizadas, son mostrados en la Tabla 3.3.1.

Las curvas en la Figura 3.3.1, muestran que tanto los procesos catódicos y anódicos fueron inhibidos por la adición de los tres tipos diferentes de inhibidores como imidazolininas en la solución base. Además la adición de este tipo de moléculas produce un cambio significativo en el potencial de corrosión en la dirección positiva (noble), con excepción de la imidazolinina AMEI-18. Este desplazamiento hacia potenciales positivos retarda el cambio de carga positivo de los iones hidrogeno [11]. La adsorción de estos tipos de imidazolininas reduce la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) obtenidas por extrapolación de las curvas de *Tafel* del acero al carbono 1018 en solución base de NaCl 3%. Los mayores valores de eficiencia alcanzados en la disminución de la velocidad de corrosión calculados con la ecuación (2.2) fueron para la imidazolinina; HEI-12 (63.9%), seguido de las imidazolininas HEI-18I (62.2%), AEI-18a (62.1%), y AEI-18b (60.2%) con valores de eficiencias muy cercanos. Las imidazolininas HEI-18 (54.9%) y AMEI-18 (35.8%) presentan los menores valores de eficiencia. Es claro que las imidazolininas HEI-12, HEI-18I, AEI-

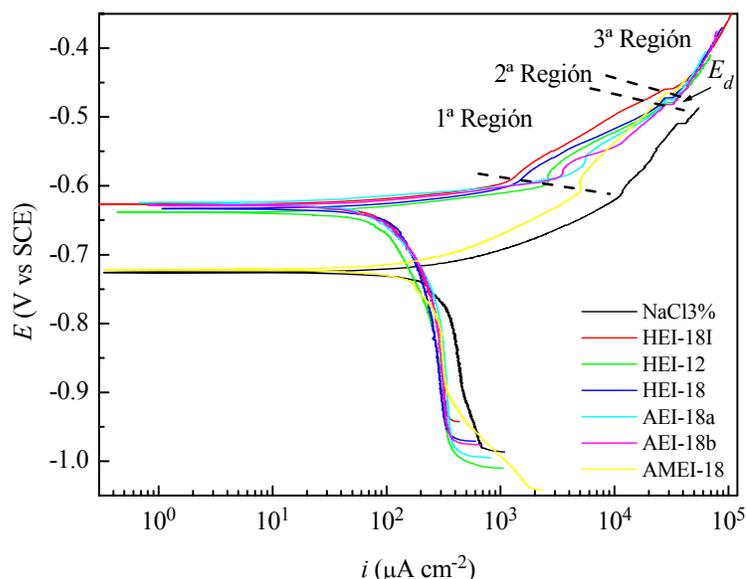


Figura 3.3.1 Curvas de polarización de *Tafel* para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y con los diferentes tipos de imidazolinas. (Velocidad de barrido 0.6V/h)

18a y AEI-18b muestran el mayor efecto inhibitorio en este medio a las condiciones de experimentación, pero con valores de eficiencia muy bajos para criterios de aceptación mayores al 90%.

Las curvas de polarización exhiben en el sistema inhibido una característica común, presentando tres regiones con diferentes características a lo largo de la región anódica, con un cambio positivo en el potencial de corrosión (ver Tabla 3.3.1).

La primera región en la curva anódica corresponde al comportamiento *Tafel*, seguido de esta región aparece una segunda región, pequeña, donde el potencial permanece estable y la pendiente de *Tafel* se hace aproximadamente cero. Después de esta segunda región aparece una tercera región no inhibida y que corresponde al proceso de disolución del Fe, mostrada por el traslape de las curvas de polarización de las diferentes imidazolinas.

Tabla 3.3.1

Parámetros electroquímicos para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturada con CO₂ y con los diferentes tipos de imidazolinas

Inhibidor	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_a (mV/década)	b_c (mV/década)	V_{corr} (mpy)	E (%)
Blanco	-0.730 ± 0.004	273.9 ± 64.7	63.3.1 ± 2.3	- 872.7 ± 129	125.3 ± 29.6	
HEI-18I	-0.636 ± 0.007	103.8 ± 32.9	52.7 ± 7.5	- 448.7 ± 143.3	47.4 ± 15.00	62.2
HEI-12	-0.643 ± 0.005	98.8 ± 23.14	42.7 ± 9.3	- 344.1 ± 35.6	45.1 ± 18.1	63.9
HEI-18	-0.638 ± 0.004	123.6 ± 3.8	53.5 ± 0.95	- 476.0 ± 32.6	56.6 ± 1.7	54.9
AEI-18a	-0.624 ± 0.001	103.7 ± 17.1	40.3 ± 11.7	-331.7 ± 65.0	40.5 ± 8.2	62.1
AEI-18b	-0.631 ± 0.002	109.0 ± 17.1	37.5 ± 10.6	- 355.9 ± 65.0	49.9 ± 7.8	60.2
AMEI-18	-0.719 ± 0.001	176.1 ± 3.5	70.6 ± 2.2	- 458.1 ± 23.2	80.5 ± 1.6	35.8

El punto de intercepción entre la segunda región y la tercera región es llamado el potencial de desorción. Este potencial de desorción ha sido reportado también para otros tipos de moléculas orgánicas [23, 170]. Todas las moléculas adicionadas exhiben un potencial de desorción (E_d) por encima de los 0.5 V contra el (SCE). Cuando el potencial aplicado sobre la superficie metálica alcanza este valor las moléculas se consideran desorbidas. En la región catódica, no se observa ningún proceso de desorción de las moléculas de imidazolina, lo que indica que estas moléculas pueden ser adsorbidas sobre la superficie del acero 1018 sin la aplicación de ningún potencial sobre la superficie metálica. La corriente limite observada y por tanto los grandes valores de las pendientes reportados (ver Tabla 3.3.1) es el resultado del decaimiento de los iones H⁺ cerca de la superficie metálica y la lenta velocidad hidratación de CO₂ [171], además de la influencia de los efectos de la agitación mecánica [3].

3.3.2 Evaluación de las imidazolinas en la mezcla salmuera-aceite.

La Figura 3.3.2 muestra las curvas de polarización voltaje-corriente para el acero al carbono 1018 en la mezcla salmuera-aceite saturada con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas sin inhibidor y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas, las hidroxi-etil imidazolinas (HEI-18I, HEI-12, HEI-18), las amino-etil imidazolinas (AEI-18a, AEI-18b) y la amido-etil imidazolinas (AMEI-18). Los parámetros electroquímicos (potencial de corrosión, E_{corr} ; densidad de corriente de corrosión, i_{corr} ; las pendientes anódicas y catódicas de Tafel, b_a , b_c), además de los valores de velocidad de corrosión y porcentajes de eficiencia de los diferentes tipos de imidazolinas utilizadas, son mostrados en la Tabla 3.3.2.

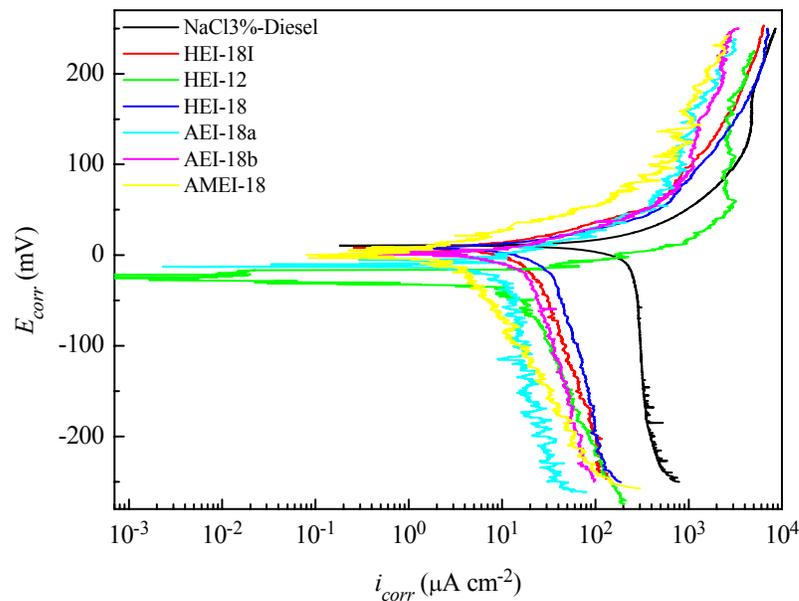


Figura 3.3.2 Curvas de polarización de *Tafel* para el acero al carbono 1018 en la mezcla salmuera-aceite saturada con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C y con los diferentes tipos de imidazolinas. (Velocidad de barrido 0.6V/h)

Las curvas en la Figura 3.3.2, muestran de igual manera como en la solución base, que tanto los procesos catódicos y anódicos fueron inhibidos por la adición de los tres tipos diferentes de imidazolinas en la mezcla salmuera-aceite, pero mostrando una disminución significativa de aproximadamente un orden de magnitud en la densidad de corriente de corrosión i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) en la presencia de la fase aceite (diesel) en la mezcla, con respecto a la solución base. Al igual que con la adición de este tipo de moléculas en la solución base (Figura 3.3.1) la adsorción de las imidazolinas produce un pequeño cambio en el potencial de corrosión, con respecto a la solución blanco sin inhibidor, como se puede observar por el desplazamiento del (E_{corr}) de las curvas *Tafel* con la adsorción de cada una de las imidazolinas. Los mayores valores de eficiencia alcanzados en la disminución de la velocidad de corrosión calculados con la ecuación (2.3.2) fueron para las imidazolinas; AMEI-18 (98.4%), y AEI-18a (97.1%), seguido con valores de eficiencia muy cercanos y mayores al 90 % por las imidazolinas HEI-12 (94.3%), AEI-18b (92.5%) y la imidazolina HEI-18I (62.2%). La imidazolina HEI-18 con un valor de eficiencia de (87.2%) presentan el menor valor de eficiencia en la mezcla salmuera-aceite de las imidazolinas evaluadas.

Un análisis comparativo en los dos medio evaluados, muestra que la amido-etil imidazolina (AMEI-18) paso ser de la imidazolina con menor eficiencia en la solución base, con un valor de solo 35.8%, ha ser la molécula de imidazolina más eficiente en la mezcla salmuera-aceite con un valor de 98.4%. Este cambio en la eficiencia puede estar basado en las características de solubilidad e hidrofobicidad de los diferentes tipos de imidazolina evaluados. Las hidroxietil imidazolinas son comparativamente hablando las moléculas más hidrofílicas de los tres tipos de imidazolinas estudiados (ver Tabla 2.1.3), con la hidroxietil imidazolina de 12 carbonos (HEI-12) la más hidrofílica, seguido de la HEI-18I y la HEI-18. Las imidazolinas tipo amido son las moléculas más hidrofóbicas de los tres tipos de imidazolinas seleccionadas debido a la presencia de los dos grandes grupos alquílicos (ver Figura 2.5.1.) en su estructura, de allí su baja solubilidad en la disolución base y por tanto su menor eficiencia.

De los resultados obtenidos en la evaluación electroquímica en los dos medios electrolíticos, se seleccionó la amino-etil imidazolina AEI-18a para estudiar el efecto de la concentración del inhibidor con la adsorción, por mostrar esta imidazolina los mejores resultados de eficiencia comparativamente en los dos medios evaluados.

Tabla 3.3.2

Parámetros electroquímicos para el acero al carbono 1018 en la mezcla salmuera-aceite, saturada con CO₂ y con los diferentes tipos de imidazolinas

Inhibidor	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_a (mV/década)	b_c (mV/década)	V_{corr} (mpy)	E (%)
blank	258.5 ± 33.8	82.7 ± 15.9	- 1536.0 ± 131.4	118.1 ± 15.4	
HEI-18I	21.2 ± 1.6	65.4 ± 16.0	- 308.0 ± 20.6	9.7 ± 0.7	91.8
HEI-12	14.7 ± 1.6	54.9 ± 17.2	- 226.4 ± 14.0	6.7 ± 0.7	94.3
HEI-18	33.0 ± 3.1	70.9 ± 21.7	- 388.6 ± 48.5	15.1 ± 1.4	87.2
AEI-18a	7.4 ± 1.3	60.2 ± 17.6	- 312.7 ± 74.5	3.4 ± 0.6	97.1
AEI-18b	19.4 ± 1.6	69.7 ± 18.6	- 358.2 ± 26.5	8.9 ± 0.7	92.5
AMEI-18	4.0 ± 0.3	54.5 ± 6.3	- 160.4 ± 8.2	1.8 ± 0.1	98.4

3.4 Evaluación por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

La terminología, nomenclatura, parámetros y representación usados en este trabajo de tesis, para describir los sistemas de impedancia electroquímica, son tomados de las recomendaciones dadas por la *International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC* [172].

3.4.1 Evaluación de las imidazolinas solución base de salmuera al 3%

Las Figura 3.4.1 y 3.4.2 muestran el diagrama en el plano complejo o diagrama de *Nyquist* y el diagrama de *Bode-fase* respectivamente, para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera, saturado con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, sin la adición de inhibidor y para un tiempo de 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 h y después de 22, 32, 42 y 52 h de inmersión (recuadro interior). En líneas sólidas son mostrados los ajustes de la simulación del diagrama en el plano complejo y el diagrama de *Bode-fase* presentados en la Figura 3.4.1 y 3.4.2 con el software *ZView Versión: 2.6b* y *EIS 300*.

El diagrama en el plano complejo presenta una característica común para un tiempo de 0.5-22 h, con un crecimiento continuo en su diámetro con el tiempo de inmersión. Después de este periodo de inmersión, el semicírculo capacitivo muestra un leve decrecimiento en su diámetro para un tiempo de 32, 42 y 52 horas. Todos los diagramas muestran la forma de un semi-círculo achatado en el plano complejo con su centro bajo el eje real (Z') a los diferentes tiempos de inmersión. A altas frecuencias no se observa la formación de otro semicírculo y por tanto los diagramas de *Nyquist* muestran una sola constante de tiempo. Esto es un indicativo de la no

formación de alguna capa estable de protección, como por ejemplo de carbonato de hierro (FeCO_3). La formación y crecimiento de depósitos de (FeCO_3) es un proceso lento, dependiente de la temperatura, pH y otras variables. Este depósito tiene muy poca protección a bajas temperaturas ($<60^\circ\text{C}$), pero a mayores temperaturas ($60^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$) la protección de esta película mejora notablemente [2]. En ambientes saturados con CO_2 , la precipitación de (FeCO_3) sobre la superficie metálica tiende a reducir velocidad de corrosión. Pero por otro lado los procesos corrosivos sobre la superficie crean vacíos, bajo la película de (FeCO_3) que se ha precipitado, incrementando la porosidad y conduciendo a altas velocidades de corrosión. El equilibrio entre estos dos procesos dependerá de la temperatura, pH, presión parcial de CO_2 , presión, velocidad etc., [173] Como se evidencia de las curvas en el plano complejo, los valores de impedancia crecen hasta un determinado tiempo por formación de una película de (FeCO_3), pero luego tienden a decrecer al ser esta capa porosa y no protectora

El diagrama de *Bode-fase* (Figura 3.4.2) para la solución de salmuera al 3% no inhibida, muestra únicamente una sola constante de tiempo, lo que evidencia que no se ha formado alguna capa protectora sobre la superficie metálica con el transcurso del tiempo. En este diagrama también se muestra un leve crecimiento en la altura del pico de las curvas, tendiendo a cambiar con la disminución de la frecuencia. Después de 22 horas, la altura del pico alcanza su valor máximo para luego decaer con el transcurso del tiempo. Esto corrobora que la película de (FeCO_3) que se ha formado sobre la superficie metálica, es porosa, no protectora, sin características capacitivas a las condiciones estudiadas.

Este único ángulo de fase puede ser atribuido a las características de transferencia de carga y a la capacitancia de la doble capa y no alguna débil película de (FeCO_3) que se haya formado.

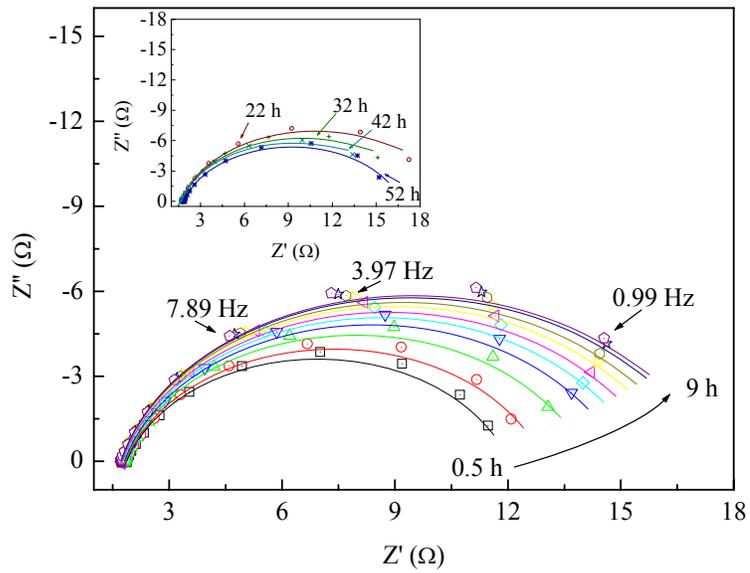


Figura 3.4.1 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, sin la adición de inhibidor, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

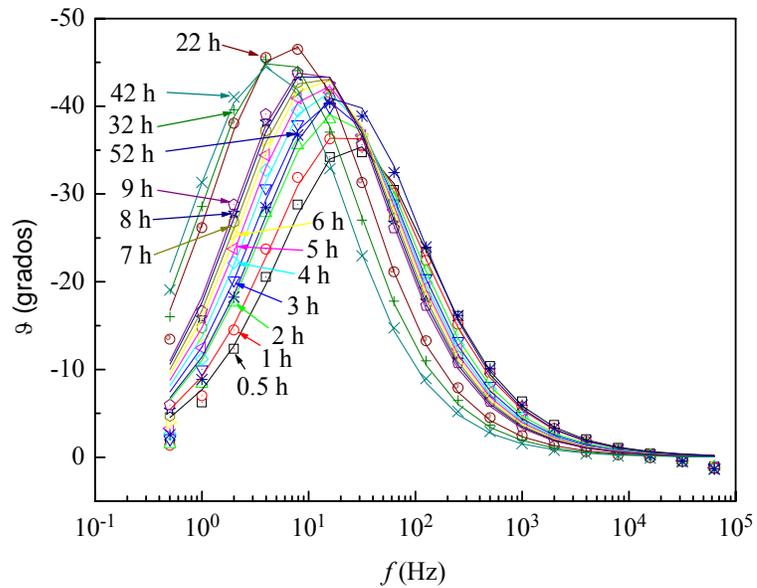


Figura 3.4.2 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, sin la adición de inhibidor, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las Figuras 3.4.3 – 3.4.8 muestran los diagramas en el plano complejo o diagramas de *Nyquist* para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera, saturado con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxietil imidazolinas, HEI-18I (Figura 3.4.3), HEI-12 (Figura 3.4.4) , HEI-18 (Figura 3.4.5); las amino-etil imidazolinas AEI-18a (Figura 3.4.6), AEI-18b (Figura 3.4.7); y la amido-etil imidazolina AMEI-18 (Figura 3.4.8), para un tiempo 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 h y después de 22, 32, 42 y 52 h de inmersión. En líneas sólidas son mostrados los ajustes de la simulación de los diagramas en el plano complejo presentados en las Figuras 3.4.3 – 3.4.8 con el software *ZView Versión: 2.6b y EIS 300*.

Como se muestra en las Figuras 3.4.3 – 3.4.8 los diagramas en el plano complejo presentan una característica común para las seis imidazolinas adicionadas con un cambio significativo en su diámetro después de su inyección, mostrando un aumento continuo y significativo de la magnitud de los valores de impedancia con el tiempo de inmersión. Todas las curvas muestran la forma de un semi-círculo achatado en el plano complejo con su centro bajo el eje real (Z') durante las primeras horas de inyección del inhibidor, para luego aumentar paulatinamente hasta alcanzar la forma de casi una línea recta, en algunos casos. Como se puede observar en la Figura 3.4.6, la amino-etil imidazolina AEI-18a presenta el mayor crecimiento en el diámetro del semi-círculo capacitivo durante las primeras nueve (9) horas (recuadro interior) y por tanto los mayores incrementos de los valores de impedancia, seguido de las hidroxietil imidazolinas HEI-18I (Figura 3.4.3) y HEI-12 (Figura 3.4.4) y la otra amino-etil imidazolina AEI-18b (Figura 3.4.7), con valores de impedancia muy similares entre estas.

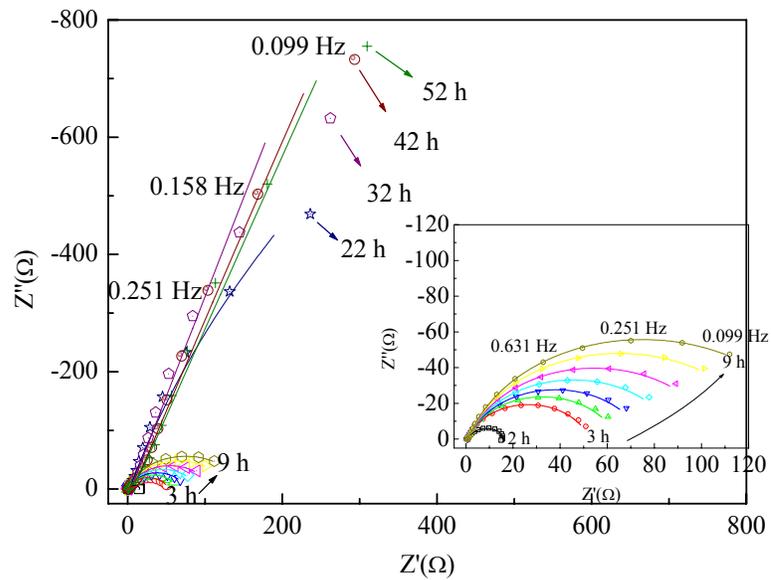


Figura 3.4.3 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina HEI-18I, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

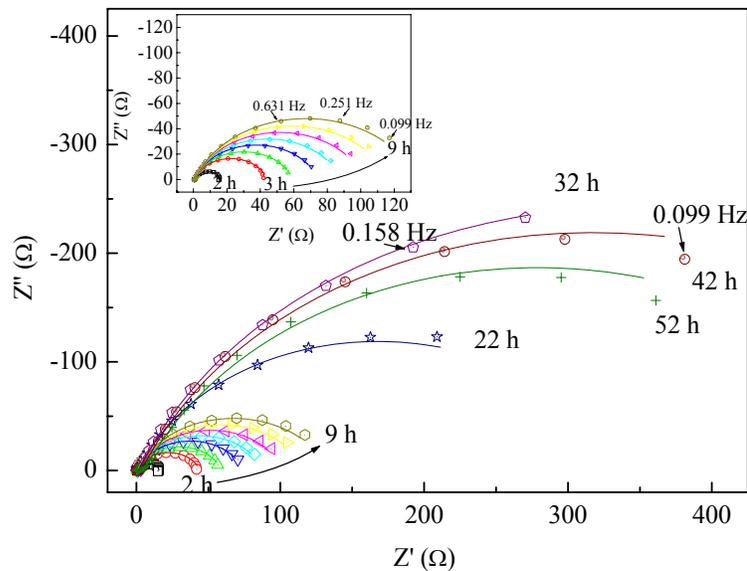


Figura 3.4.4 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina HEI-12, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

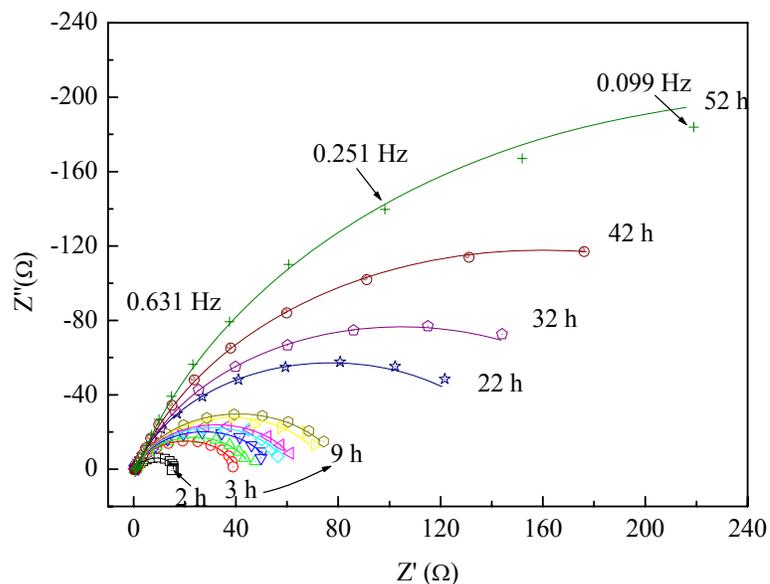


Figura 3.4.5 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la hidroxí-etil imidazolína HEI-18, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

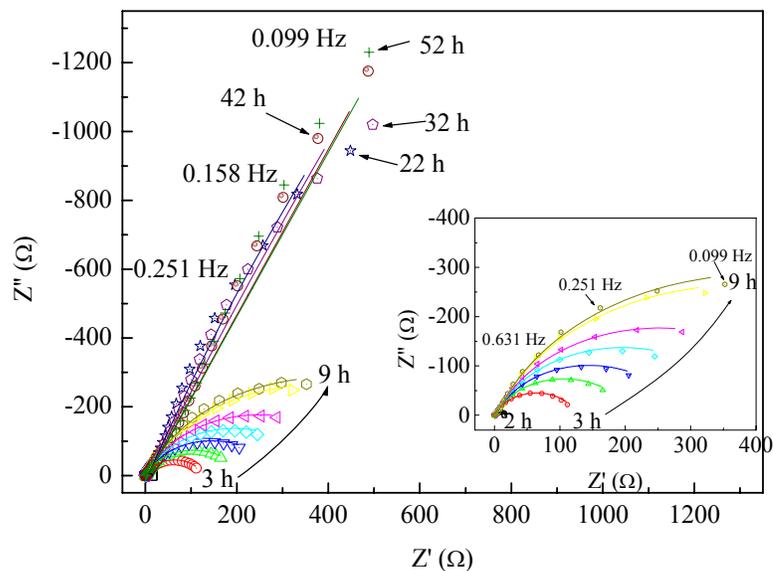


Figura 3.4.6 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la amino-etil imidazolína AEI-18a, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

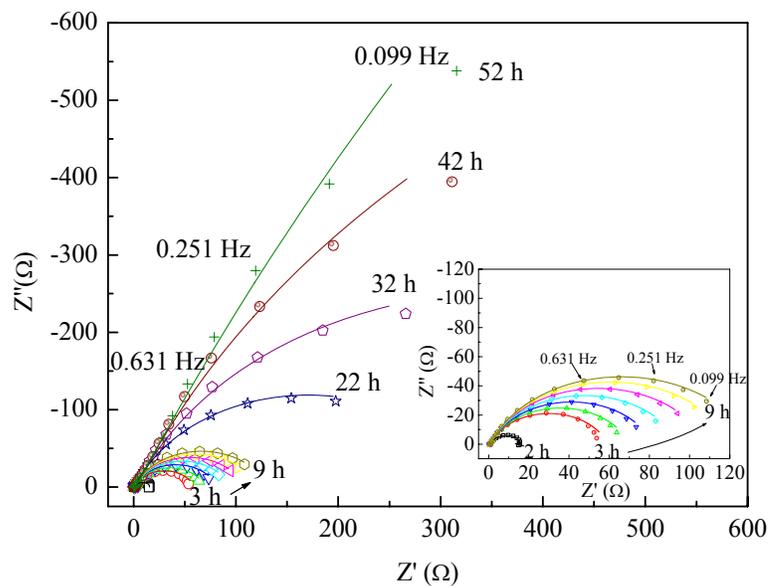


Figura 3.4.7 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la amino-etil imidazolina AEI-18b, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$

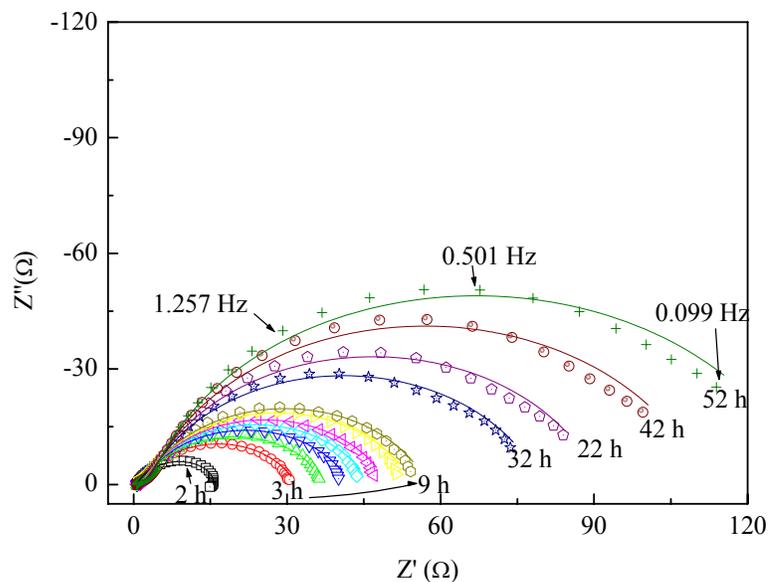


Figura 3.4.8 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la amido-etil imidazolina AMEI-18, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

La hidroxietilimidazolina HEI-18 y la amidoetilimidazolina AMEI-18, presentan los menores incrementos en los valores de impedancia del semi-círculo capacitivo.

Después de 22 horas de inmersión todas las imidazolinas presentan un continuo crecimiento del semi-círculo capacitivo hasta llegar en algunos casos a presentar una ligera línea a bajas frecuencias, como en el caso de la aminoetilimidazolina AEI-18a a 42 y 52 horas y la hidroxietilimidazolina HEI-18I a 52 horas. Los grandes semi-círculos capacitivos mostrados en las Figuras 3.4.3 – 3.4.8, indican que el proceso dominante debido a la adsorción de las moléculas de imidazolinas, es controlado por procesos de resistencia a la transferencia de carga. La ligera línea a baja frecuencia, es un ejemplo de la impedancia *Warburg* y es atribuida a la difusión de reactivos o productos solubles hacia o desde la superficie metálica a través de la película de inhibidor.

Es de destacar en las Figuras 3.4.3 – 3.4.8, que todas ellas muestran la forma de un semi-círculo capacitivo asimétrico en mayor o menor grado, desde la primera hora de inyección del inhibidor. En la Figura 3.4.9, se muestra un ejemplo de esta asimetría debido a la aparición de otro semi-círculo, para la aminoetilimidazolina AEI-18a después de 22 horas de inmersión. Esta asimetría en el diagrama en el plano complejo es debida a la presencia de otro semi-círculo a altas frecuencias, tan pequeño que es casi ocultado o solapado por el semi-círculo de mayor diámetro o la ligera línea a bajas frecuencias. La presencia de este otro semi-círculo revela la aparición de otra constante de fase, lo cual es indicativo de la presencia de una película adsorbida de inhibidor sobre la superficie metálica, como ha sido reportado previamente para este tipo de moléculas [78, 174 - 176].

En teoría las imidazolinas tienen la capacidad de formar cationes, lo que significa que son fuertemente adsorbidas sobre superficies metálicas cargadas negativamente, por tanto las superficies metálicas hidrofílicas son convertidas a superficies hidrofóbicas, siendo capaz de aislar la superficie metálica del medio corrosivo (H_2O , O_2 , iones,

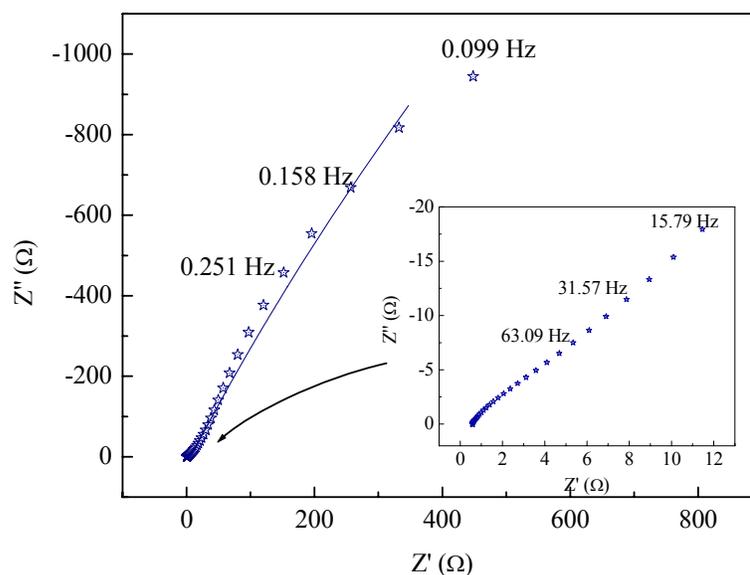


Figura 3.4.9 Asimetría del diagrama en el plano complejo, mostrando en el recuadro la aparición de otro semicírculo a altas frecuencias, con la adición de 20 ppm de la amino-etil imidazolina AEI-18a.

electrones, etc.). Ahora, sí la película de imidazolina es protectora y libre de defectos, capaz de resistir el ataque corrosivo por parte de los iones y gases corrosivos, el diagrama en el plano complejo o diagrama de *Nyquist*, debería ser una ligera línea recta normal al eje x (Z'). Sin embargo los resultados muestran que los electrones pueden penetrar la película de inhibidor, por los defectos encontrados en el ensamble de las moléculas de los diferentes tipos de imidazolina, lo cual conlleva inevitablemente a producir diferencias en los mecanismos de inhibición. De esta manera las películas de inhibidor usualmente llegan a comportarse como capacitores defectuosos.

El incremento en la magnitud de los valores de impedancia durante la evaluación de las imidazolinas indica claramente que estas reducen la velocidad de corrosión electroquímica sobre la superficie del electrodo.

Las Figuras 3.4.10 - 3.4.15 muestran los diagramas de *Bode-fase* para los mismos datos experimentales con las diferentes tipos de imidazolinas. Como se puede observar en los diagramas, luego del periodo de pre-corrosión (2 h) y de la adición del inhibidor, las curvas muestran cambios significativos tanto en el tamaño y la forma, con respecto a la solución base de salmuera (blanco), mostrando claramente la presencia de dos constantes de tiempo. Estas dos constantes de tiempo en el diagrama de *Bode-fase* sugieren que hay dos o más procesos cinéticos sobre la superficie del electrodo. La aparición de la constante de tiempo a altas frecuencias, se puede correlacionar con la formación de la película de inhibidor sobre la superficie metálica [37, 38, 77, 79; **Error! Marcador no definido.**]. Esta nueva constante de tiempo significa que la estructura de la superficie del electrodo ha cambiado como consecuencia de la adsorción y crecimiento de la película de inhibidor.

Como se muestra en las curvas de *Bode-fase*, la altura de los picos de la nueva constante de tiempo a altas frecuencias se hace más pronunciada en mayor o menor grado con el tiempo de inmersión, dependiendo de la imidazolina evaluada. Este aumento en la altura de la nueva constante de tiempo indica el efecto capacitivo de la película de inhibidor y por ende una menor penetración de la solución, lo que se correlacionaría con un menor ataque de la misma sobre la superficie metálica. El diagrama de *Bode-fase* de la hidroxi-etil imidazolina HEI-12, muestra los mayores efectos capacitivos de la película inhibitoria durante las primeras 9 horas de inmersión, seguido de la amino-etil imidazolina AEI-18a y la amido-etil imidazolina AMEI-18. El diagrama de *Bode-fase* de hidroxi-etil la imidazolina HEI-18 muestra muy pocos efectos capacitivos de la película adsorbida sobre la superficie metálica durante todo el periodo de prueba.

Una característica importante que presenta esta nueva constante de fase a altas frecuencias es el de no mostrar drásticos cambio en la posición de los picos con el tiempo de inmersión, lo que indica una estabilidad de la película sobre la superficie metálica con el tiempo de inmersión como se muestra con la flecha (punteada) en las

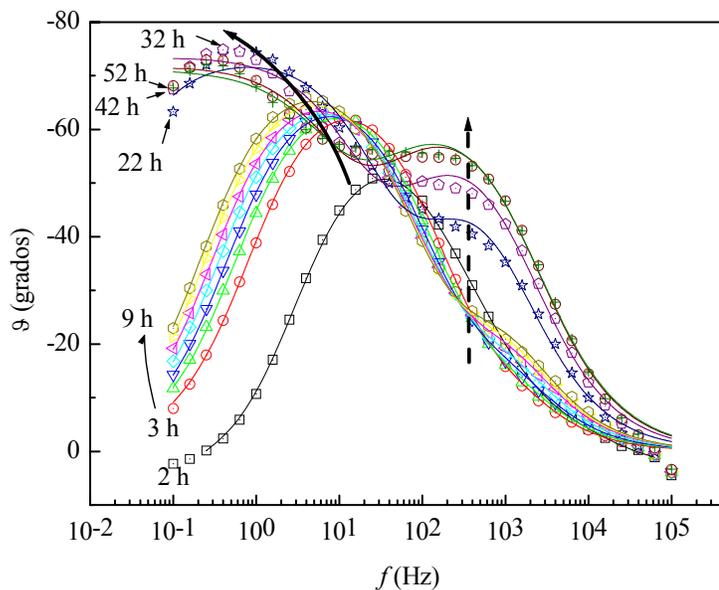


Figura 3.4.10 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la hidroxi-etil imidazolina HEI-18I, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

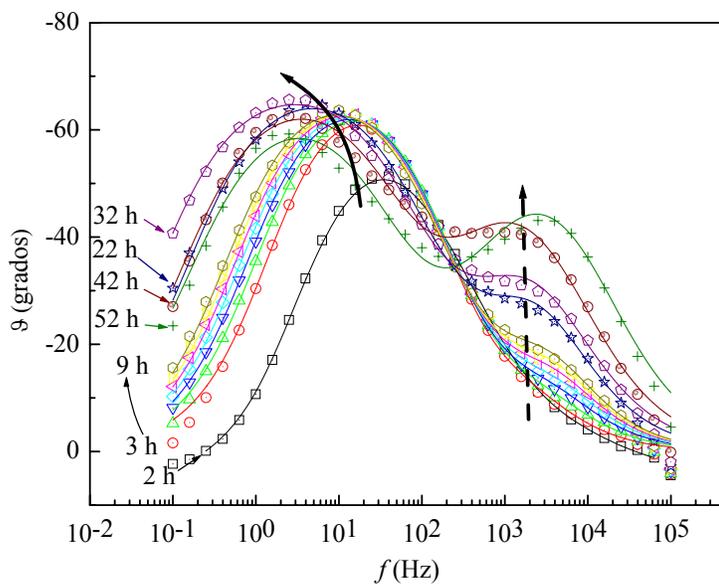


Figura 3.4.11 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la hidroxi-etil imidazolina HEI-12, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

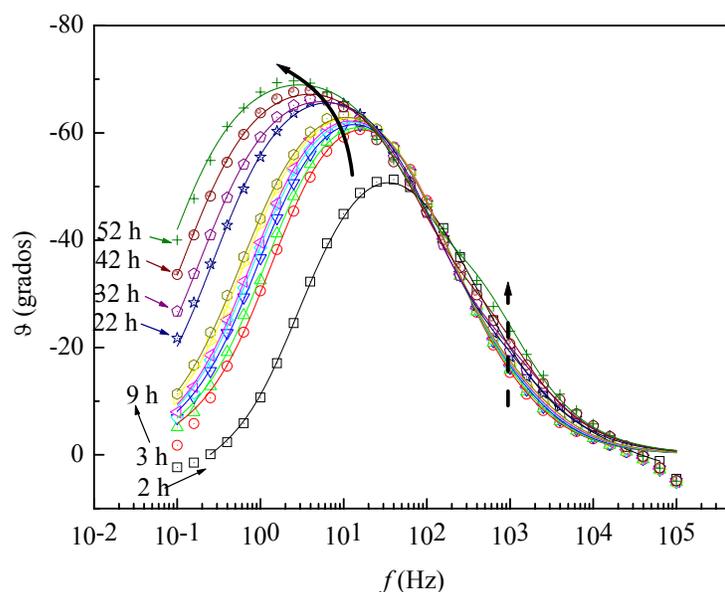


Figura 3.4.12 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina HEI-18, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

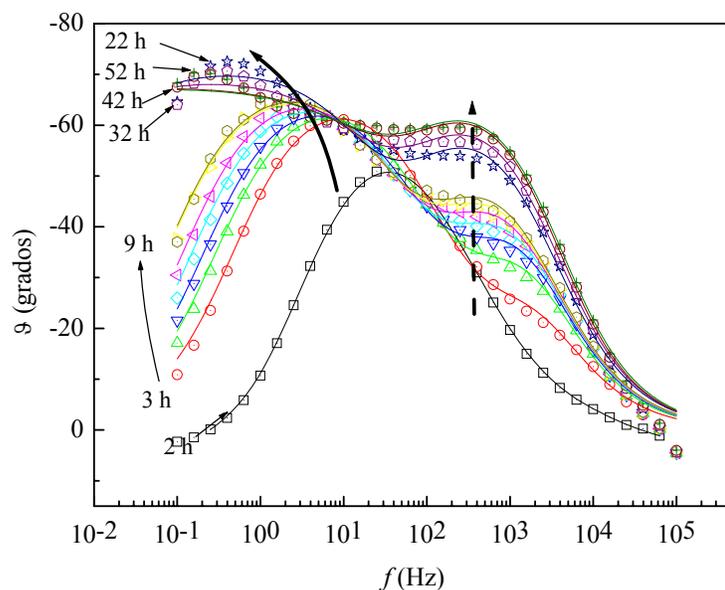


Figura 3.4.13 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina AEI-18a, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

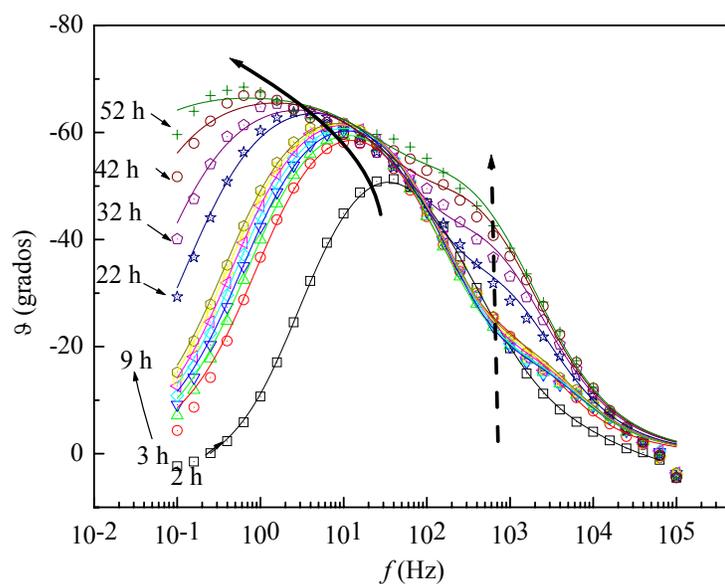


Figura 3.4.14 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la hidroxi-etil imidazolina AEI-18b, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

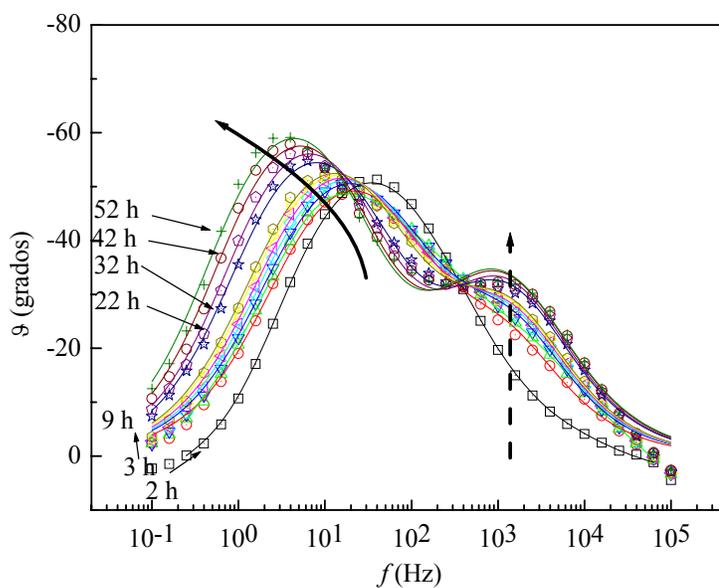


Figura 3.4.15 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, con la adición de 20 ppm de la hidroxi-etil imidazolina AMEI-18, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C.

curvas de *Bode-fase*. Hay que destacar que la hidroxietilimidazolina HEI-12, la aminoetilimidazolina AEI-18a, y la amidoetilimidazolina AMEI-18, muestran la presencia de esta nueva fase en el rango de altas frecuencias mayor a 1 kHz, por el contrario las hidroxietilimidazolin HEI-18I y HEI-18 y la aminoetilimidazolina AEI-18b muestran esta fase a frecuencias menores a 1 kHz.

Por otro lado a bajas frecuencias, la altura de los picos incrementa igualmente con el tiempo, pero la posición de los picos tiende a desplazarse hacia más bajas frecuencias con el tiempo de inmersión, como se muestra con la flecha (continua). Otra característica que muestran los diagramas de *Bode-fase* en esta región a bajas frecuencias, es el de mostrar un notable crecimiento en la curva con el tiempo de inmersión, aumentando hasta valores casi puramente capacitivos como en el caso de las aminoetilimidazolin AEI-18a y AEI-18b y la hidroxietilimidazolin HEI-18I. Esto evidencia que las películas adsorbidas sobre la superficie metálica, son porosas, pero se van haciendo más densas y compactas (menos porosas) oponiendo mayor resistencia al paso de electrolito en la interfase metal solución. El inhibidor adsorbido ha formado una película que actúa como barrera física difusiva y restringe la difusión de los iones agresivos a la superficie metálica retardando los procesos de corrosión. Esto ocurre particularmente con moléculas que tienen una cadena alquílica grandes en su estructura.

3.4.2 Evaluación de las imidazolin en la mezcla salmuera - aceite

Las Figuras 3.4.16 y 3.4.17 muestran el diagrama en el plano complejo o de Nyquist y el diagrama de *Bode-fase* respectivamente, para el acero al carbono 1018 en la mezcla salmuera – diesel, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, sin la adición de inhibidor y para un tiempo de 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 h y después de 22, 32, 42 y 52 h de inmersión (recuadro interior). En líneas sólidas son mostrados los ajustes de la simulación de los diagramas en el plano complejo y de *Bode-fase*

presentados en la Figura 3.4.16 y 3.4.17 con el software *ZView Versión: 2.6b y EIS 300*.

El diagrama en el plano complejo para la mezcla salmuera-aceite presenta una característica común para un tiempo de 0.5 - 7 h, con un crecimiento casi despreciable en su diámetro con el tiempo de inmersión. Después de este periodo de inmersión, el semicírculo capacitivo muestra un leve decrecimiento en su diámetro hasta 32 h y luego crece nuevamente, pero muy poco a 42 y 52 horas. Todas las curvas muestran la forma de semi-círculo achatado en el plano complejo con su centro bajo el eje real (Z') a los diferentes tiempos de inmersión. Igualmente como con la solución de NaCl 3%, a altas frecuencias no se observa la formación de otro semicírculo en este medio y por tanto los diagramas de *Nyquist* muestran una sola constante de tiempo.

De la misma manera que se presenta en el diagrama de *Bode-fase* para la solución de NaCl 3% (Figura 3.4.2), el diagrama de *Bode-fase* para la mezcla salmuera -aceite sin inhibidor, muestra únicamente una sola constante de tiempo y no evidencia la formación de alguna capa protectora de carbonato de hierro con el transcurso del tiempo. En la figura 3.4.17 se aprecia también que no hay ningún cambio notable en la altura de los picos de la constante de fase con el tiempo de inmersión.

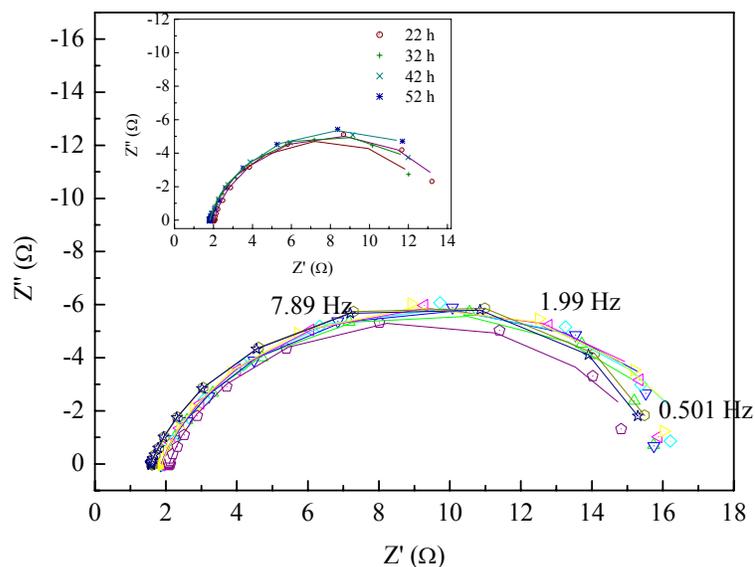


Figura 3.4.16 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la mezcla salmuera -aceite, sin la adición de inhibidor, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

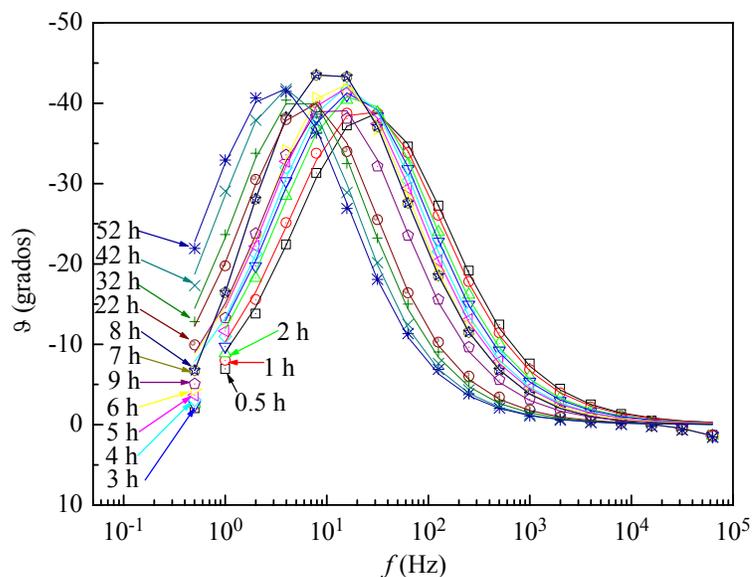


Figura 3.4.17 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la mezcla salmuera -aceite, sin la adición de inhibidor, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

Las Figuras 3.4.18 – 3.4.23 muestran los diagramas en el plano complejo o diagramas de *Nyquist* para el acero al carbono 1018 en la mezcla salmuera -diesel, saturado con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas y con la adición de 20 ppm de los tres tipos de imidazolinas; las hidroxietil imidazolinas, HEI-18I (Figura 3.4.18), HEI-12 (Figura 3.4.19), HEI-18 (Figura 3.4.20); las amino-etil imidazolinas AEI-18a (Figura 3.4.21), AEI-18b (Figura 3.4.22); y la amido-etil imidazolina AMEI-18 (Figura 3.4.23), para un tiempo 3, 4, 5, 6, 7, 8, y 9 h inmersión. En líneas sólidas son mostrados los ajustes de la simulación de los diagramas en el plano complejo presentados en las Figuras 3.4.17 – 3.4.22 con el software *ZView Versión: 2.6b y EIS 300*.

Como se muestra en los diagramas en el plano complejo (Figuras 3.4.18 – 3.4.23) la adición de las imidazolinas en presencia de diesel, produce un notable incremento en la magnitud de los valores de impedancia comparados con los valores en NaCl al 3%. El mayor aumento en los valores de impedancia se presenta en la primera hora de actuación del inhibidor, tiempo después, los valores de impedancia siguen creciendo de manera constante, pero muy pequeña, tendiéndose a estabilizar con el transcurso del tiempo. Es de resaltar que en este medio, con la adición de las imidazolinas, no se pudo observar con claridad la presencia del semicírculo a altas frecuencias, probablemente debido a la gran magnitud del semi-círculo presente, el cual pudo haber ocultado o solapado el semi-círculo a altas frecuencias observado con la adición de las imidazolinas en NaCl 3%.

Caso contrario como ocurrió en la solución de NaCl 3%, la amido-etil imidazolina AMEI-18 (Figura 3.4.23) muestra el mayor crecimiento en el semi-círculo capacitivo y por tal de los valores de impedancia en presencia de fase aceite, con un aumento en los valores de impedancia mayor a cinco (5) ordenes de magnitud. Todas las demás imidazolinas presentan grandes incrementos en este medio, las amino-etil imidazolinas AEI-18a (Figura 3.4.21) con un aumento de aproximadamente uno orden de magnitud, y la AEI-18b (Figura 3.4.3.22) no muestran grandes cambios, salvo en las

primeras horas. Las hidroxi-etil imidazolinas, HEI-18 (Figura 3.4.20) con un aumento de aproximado de dos (2) ordenes de magnitud, la HEI-18I (Figura 3.4.18) no muestra mucha diferencia, salvo en los primeras horas y la HEI-12 (Figura 3.4.19) también con un aumento de aproximado de dos (2) ordenes de magnitud. El notable crecimiento en los valores de impedancia en la fase aceite, puede ser debido a la interacción de la fase aceite con la película de inhibidor co-adsorbiéndose sobre esta, mejorando la hidrofobicidad de la película de inhibidor formada sobre la superficie metálica, proveyendo una berrera más efectiva contra los iones cloruros y gases corrosivos.

Por otro lado las imidazolinas evaluadas muestran una tendencia a emulsionarse o co-emulsionarse en la mezcla salmuera – aceite, y es muy probable que las gotitas emulsionadas del aceite en inhibidor, en vez de desorberse y de repartirse en la fase del aceite, sean fijadas por adsorción en la superficie metálica, por acción de la agitación mecánica.

En resumen los resultados demuestran que la interacción de la fase aceite (diesel) con la película de inhibidor tiene un efecto notable sobre la hidrofobicidad y por tanto la eficiencia de la película sobre la superficie metálica., como ha sido corroborado por *De Marco R.*, y colaboradores [25] y *Chen* y colaboradores [77]

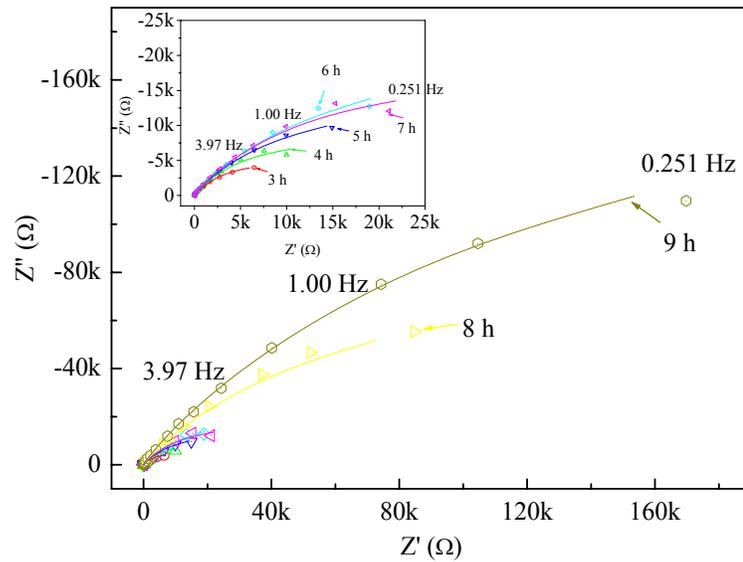


Figura 3.4.18 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina HEI-18I, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

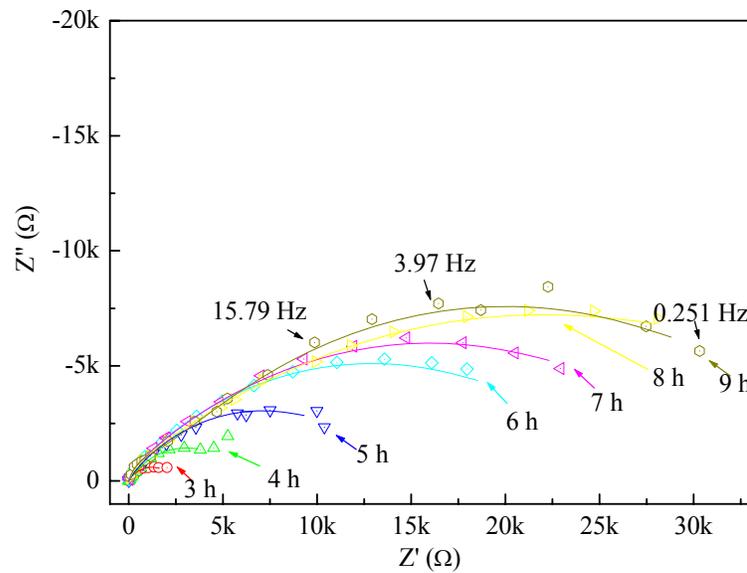


Figura 3.4.19 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina HEI-12, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

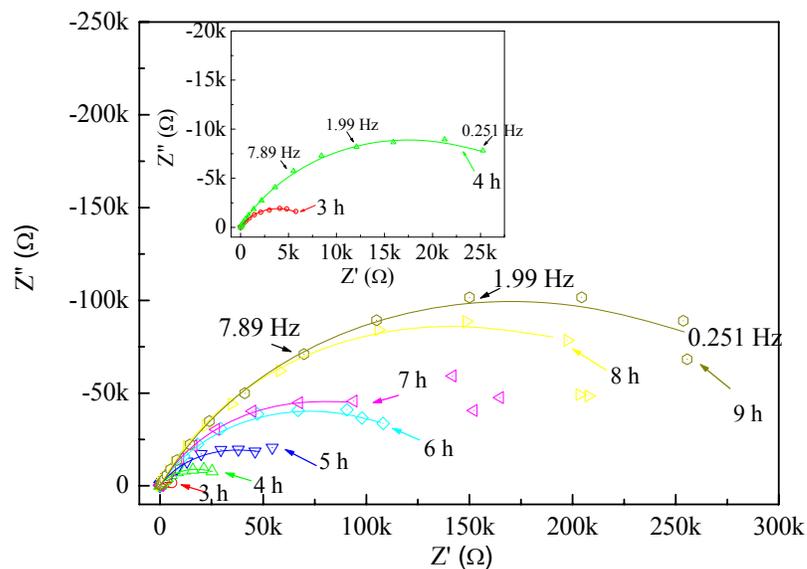


Figura 3.4.20 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina HEI-18, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$

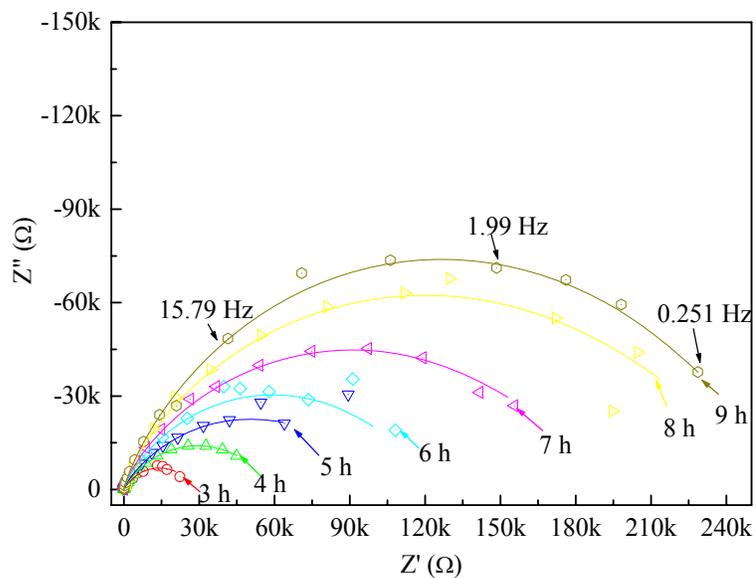


Figura 3.4.21 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina AEI-18a, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$

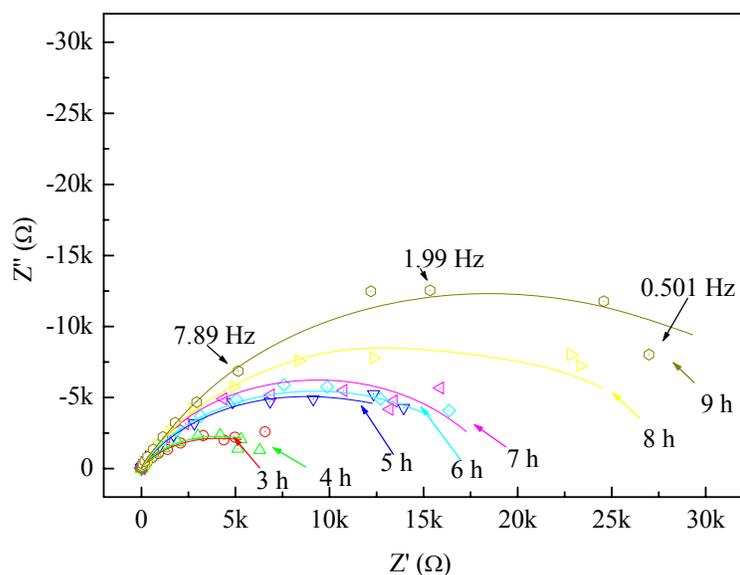


Figura 3.4.22 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina AEI-18b, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$

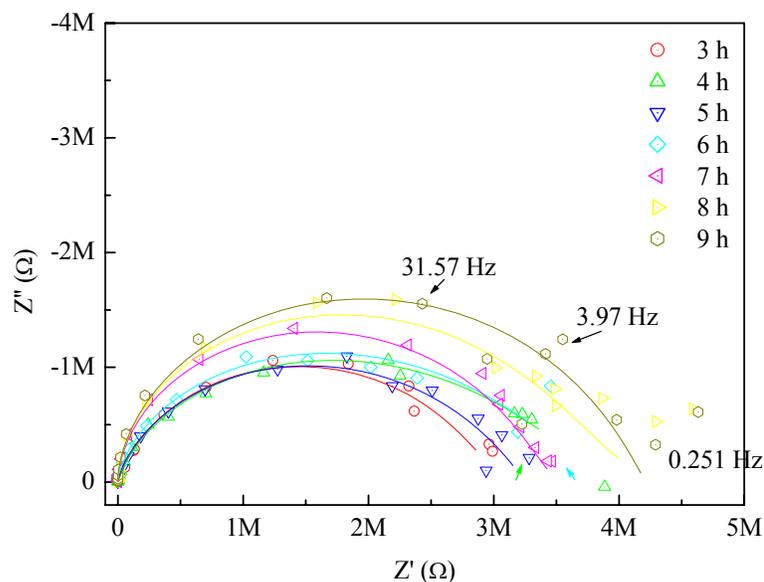


Figura 3.4.23 Diagrama en el plano complejo para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina AMEI-18, saturada con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$.

Las Figuras 3.4.24 - 3.4.29 muestran los diagramas de *Bode-fase* para los mismos datos experimentales en diesel con las diferentes tipos de imidazolinas. Como se puede observar en los diagramas, la adición del inhibidor muestran cambios significativos tanto en el tamaño y la forma, con respecto a la solución base de salmuera (blanco), mostrando en algunos casos claramente dos constantes de tiempo; Hidroxi-etil imidazolinas (HEI-18I, HEI-12 y HEI-18) y amino etil imidazolina (AEI-18b) y en otros casos una gran amplitud del diagrama *Bode-fase*; amino etil imidazolina (AEI-18a) y amido etil imidazolina (AMEI-18), que no permite la resolución de la otra constante de tiempo, pero por su amplitud es indicativo del solapamiento de la otra constante de fase. La aparición de esta nueva constante de tiempo, se puede correlacionar con la formación de la película de inhibidor sobre la superficie metálica al igual que como se presentó en NaCl 3% [**Error! Marcador no definido.**].

Una característica importante que presenta esta nueva constante de fase a altas frecuencias en la fase aceite al igual que la solución de NaCl 3%, es el de no mostrar cambios notables en la posición de los picos con el tiempo de inmersión, lo que indica una estabilidad de la película sobre la superficie metálica con el tiempo de inmersión. Es de destacar que la altura de los picos de la constante de fase a altas frecuencias es mayor que la que se obtiene en salmuera, con la adición de las diferentes imidazolinas. Lo que indica un mayor efecto capacitivo de la película de inhibidor formada. Este mayor efecto capacitivo, puede ser debido a que las imidazolinas evaluadas son solubles mayormente en fase aceite, y de esta forma los inhibidores podrían ser transportados más fácilmente a la superficie metálica, cuando la fase hidrocarbonada (diesel) esta presente. De la misma manera la interacción de la fase hidrocarbonada con las colas de las moléculas de imidazolinas, podría mejorar la hidrofobicidad de este tipo de moléculas.

Por otro lado a bajas frecuencias, hay grandes diferencias en los diagramas Bode-fase en tanto salmuera y la mezcla salmuera-diesel. A bajas frecuencias la altura de las curvas no muestra notables cambios con el tiempo de inmersión.

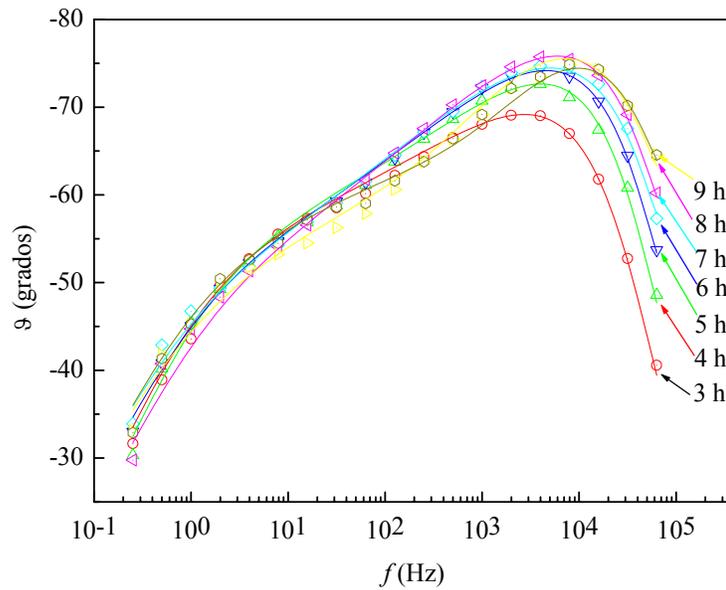


Figura 3.4.24 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel, con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina HEI-181, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

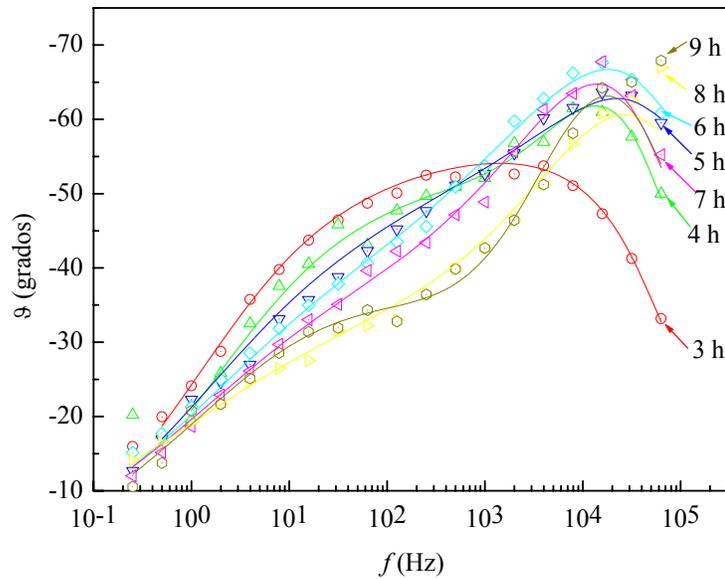


Figura 3.4.25 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel, con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina HEI-12, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

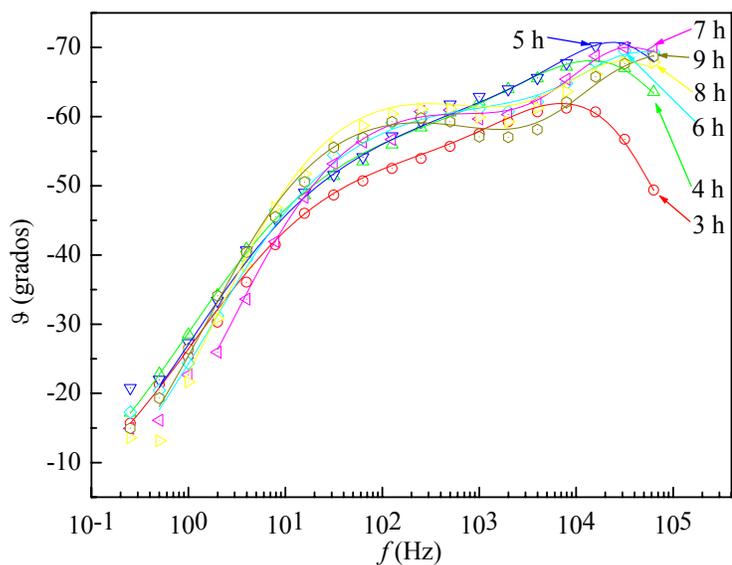


Figura 3.4.26 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel, con la adición de 20 ppm de la hidroxi-etil imidazolina HEI-18, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C.

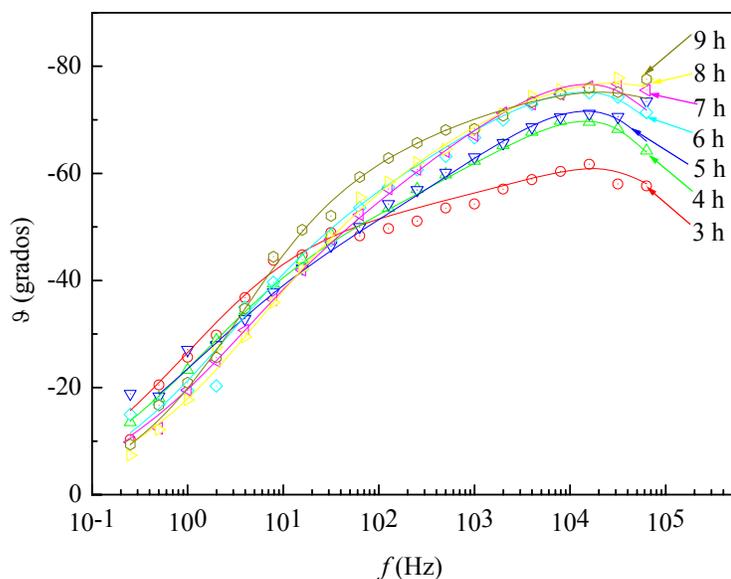


Figura 3.4.27 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel, con la adición de 20 ppm de la hidroxi-etil imidazolina AEI-18a, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

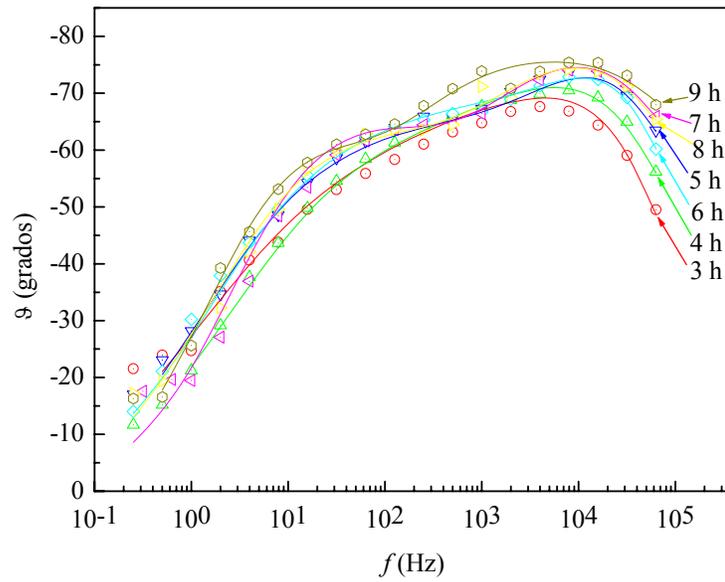


Figura 3.4.28 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel, con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina AEI-18b, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C

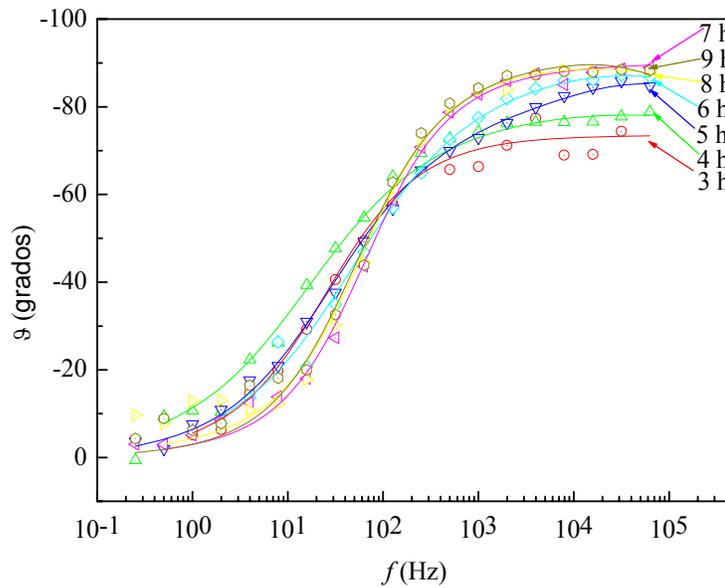


Figura 3.4.29 Diagrama de *Bode-fase* para el acero al carbono 1018 en la mezcla de salmuera-diesel, con la adición de 20 ppm de la hidroxietilimidazolina AMEI-18, saturada con CO₂, a la temperatura de 50 ± 2 °C.

3.5 Circuitos Eléctricos Equivalentes para los Sistemas Estudiados

Los diagramas de impedancia tanto para el acero 1018 en salmuera (NaCl 3%) y la mezcla salmuera-aceite (Diesel), saturados con CO₂, no inhibidos, pueden ser modelados por el circuito equivalente mostrado en la Figura 3.5.1. En este circuito (R_s) esta relacionado con la resistencia de la solución, entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, (R_{ct}) esta relacionado a la resistencia de transferencia de carga para el proceso de corrosión del acero 1018 y (CPE_d) representa la capacitancia de la doble capa de la interfase metal solución. Aquí un elemento de fase constante (CPE_d) se ha utilizado en vez de los valores de capacitancia (C_d), para ajustar mejor la depresión del semi-círculo capacitivo, debido a irregularidades de la superficie metálica en al menos dos formas: tanto la superficie metálica es geoméricamente rugosa (ej. poros, ralladuras etc.), o la superficie es lisa, pero sus propiedades no son uniformemente distribuidas (ej. Capacitancia de la doble capa, velocidad de transferencia de carga) [137]. En estudios de corrosión, los (CPE) son más útiles, debido a que describen mejor el comportamiento capacitivo no ideal. La impedancia de un (CPE) esta dada por

$$Z(CPE) = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (3.5.1)$$

para un capacitor ideal Y_0 es igual a $1/C$ y $n=1$, para un capacitor no ideal n es menor que uno.

Para electrodos sin ningún tipo de recubrimiento, el diámetro del semi-círculo a alta frecuencias es tratado como la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) [177], y puede ser usado para evaluar la velocidad de corrosión del metal. Sin embargo, para electrodos recubiertos, el semi-círculo a altas frecuencias esta relacionado con las propiedades de barrera y protección de del recubrimiento [178], y las constantes de

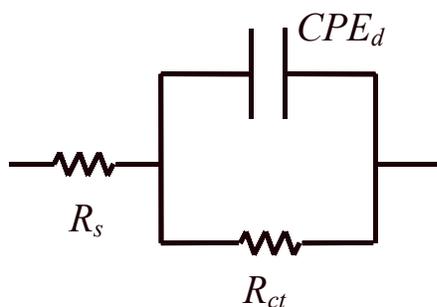


Figura 3.5.1 Circuito equivalente usado para describir el comportamiento electroquímico de las soluciones de salmuera con y sin diesel no inhibidas.

tiempo de relajación de los procesos *Faradaicos*, aparecen usualmente a bajas frecuencias puesto que las constantes de tiempo son relativamente grandes. Para interpretar el comportamiento de la impedancia de electrodos cubiertos por películas adsorbidas de moléculas orgánicas, diferentes circuitos equivalentes han sido propuestos [37, 38, 77, 79]. En el circuito equivalente mostrado en la Figura 3.5.2, (R_s), (R_{ct}), y (CPE_d) tienen el mismo significado físico como el circuito de la Figura 3.5.1 y (R_f) esta relacionado a la resistencia de la película de inhibidor, y (CPE_f) esta relacionado la capacitancia no ideal de la película de inhibidor. Cuando los procesos de transferencia de carga tienen una menor influencia y los procesos de transferencia de masa son predominantes, la impedancia de *Warburg* tiene una gran influencia y el circuito dado en la Figura 3.5.2, puede ser simplificado al circuito dado en la Figura 3.5.3.

Los diagramas de impedancia tanto para el acero 1018 en salmuera (NaCl 3%) y la mezcla salmuera-aceite (Diesel), saturados con CO₂, con la adición de los diferentes tipos de imidazolinas, pueden ser modelados por los circuitos dados en las Figuras 3.5.2 y 3.5.3. Los ajustes de las curvas en todas las Figuras son mostrados en líneas sólidas para cada una de las curvas. En el caso de los ajustes para la solución de salmuera (NaCl 3%) se puede observar un excelente ajuste entre el modelo utilizado

con los datos experimentales, con un error promedio de aproximadamente el cuatro (4) % en muchos de los casos.

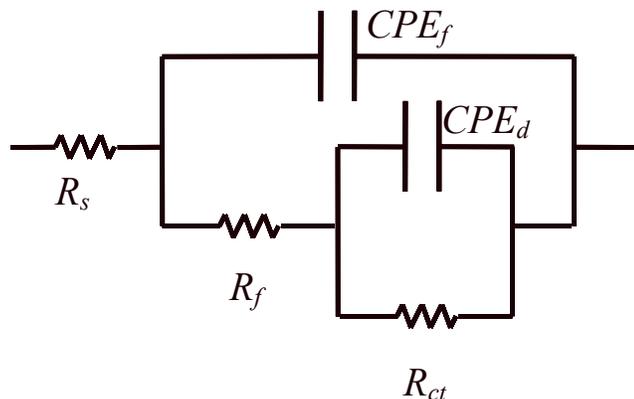


Figura 3.5.2 Circuito equivalente usado para describir el comportamiento electroquímico de las soluciones de salmuera con y sin diesel con la formación de la película inhibitoria.

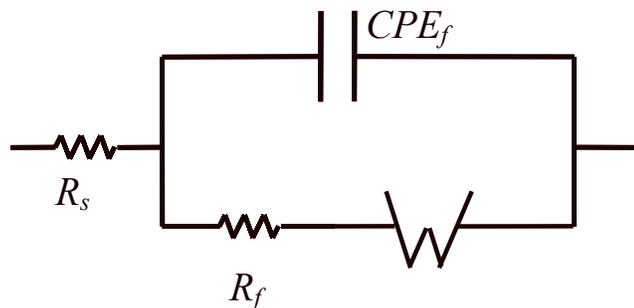


Figura 3.5.3 Circuito equivalente usado para describir el comportamiento electroquímico de las soluciones de salmuera con y sin diesel con la formación de la película inhibitoria, que muestran una fuerte dependencia de la impedancia de *Warburg*.

Los ajustes en las curvas para la mezcla salmuera-diesel en todos las Figuras son mostrados en líneas sólidas para cada una de las curvas. En este medio, los datos muestran alguna dispersión en presencia de la fase aceite, en algunos experimentos. Se puede observar un aceptable ajuste entre el modelo utilizado con los datos

experimentales, con un error promedio de aproximadamente menos del diez (10) % en muchos de los casos.

Comparación de R_s en salmuera y la mezcla salmuera-aceite

La Figura 3.5.4 (a) y (b) muestra la variación de (R_s) con el tiempo de inmersión en la solución base de salmuera y en la mezcla salmuera-aceite, con la adicción de los diferentes tipos de imidazolinas. Por comparación los valores de (R_s) en la mezcla salmuera – aceite, muestran un aumento notable después de la inyección de las imidazolinas durante el periodo de evaluación (2-9h), mientras los valores de (R_s) en NaCl 3% no muestran ningún cambio apreciable con la adición de las mismas durante todo el periodo de experimentación (2-52h). En este último caso los valores de (R_s) de la solución en blanco tienden a aumentar después de 22 horas. La amido-etil imidazolina AMEI-18 muestra los mayores incremento durante las primeras cuatro (4) horas, para luego tender a decrecer. Le siguen, las hidroxietil imidazolinas HEI-12 y la HEI-18 y la amino-etil imidazolina AEI-18, cual muestra muchas fluctuaciones. La hidroxietil imidazolina HEI-18I y la amino-etil imidazolina AEI-18b muestran los menores aumentos en los valores de (R_s), aunque la primera muestra un aumento súbito después de siete (7) horas. Independientemente de las diferencias encontradas en los valores de (R_s) después de adicionadas las imidazolinas, la pequeña diferencia entre los valores de estos, no muestra ninguna influencia apreciable de las moléculas en (R_s).

El aumento en los valores de la resistencia a la mezcla salmuera - diesel después de la inyección de las imidazolinas es originado por las características emulsificadoras y co-emulsificadoras de este tipo de moléculas. La adición de las imidazolinas en la fase aceite tienden a producir una dispersión de la mezcla, debido al carácter surfactante que poseen este tipo de moléculas, produciendo un aumento en los valores de resistencia a la solución.

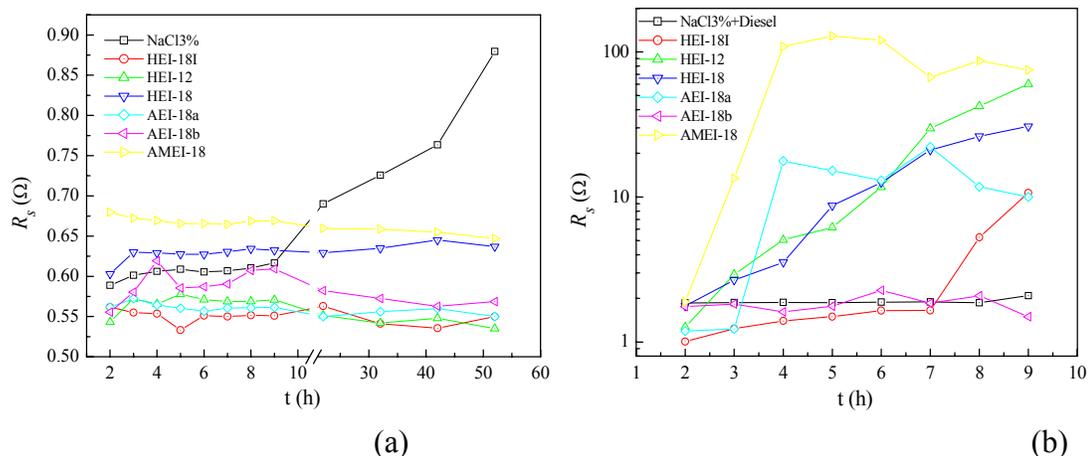


Figura 3.5.4 Variación de R_s con el tiempo de inmersión y con la adición de las imidazolinas en; (a) NaCl 3% y (b) mezcla salmuera-aceite.

De acuerdo a sus características la amido-etil imidazolina AMEI-18 presenta gran solubilidad en fase aceite y por sus propiedades emulsificadoras, produce una gran dispersión del aceite en agua, conduciendo a aumento de los valores de resistencia a la solución.

Comparación de CPE_f en salmuera y la mezcla salmuera-aceite

La Figura 3.5.5 (a) y (b) y la Figura 3.5.6 (a) y (b) muestra la variación de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) y n de (CPE_f) respectivamente con el tiempo de inmersión en la solución base y la mezcla salmuera-diesel, con la adición de los diferentes tipos de imidazolinas. En ambos casos, la adición de la imidazolinas muestra una disminución de los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$), presentando en fase aceite (diesel), un gran decrecimiento, de uno (1) a cinco (6) órdenes de magnitud en comparación con la solución base de salmuera. Esto demuestra la adsorción de las moléculas de imidazolinas sobre la superficie metálica con el tiempo de inmersión y por tanto una disminución de la capacitancia de la película de inhibidor.

En la Figura 3.5.5 (a) se observa que el factor de proporcionalidad Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) de (CPE_f), en NaCl 3% decrece con el tiempo de inmersión con la adición de las

imidazolinas, durante las primeras horas y tiende a crecer después de nueve (9) horas, para la hidroxietilimidazolina HEI-18 y la aminoetilimidazolina AEI-18b. La hidroxietilimidazolina HEI-18i presenta un leve aumento de los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) durante las primeras 5 (cinco) horas para luego decrecer hasta 52 horas. La hidroxietilimidazolina HEI-12 muestra el mayor decrecimiento en los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$), durante el tiempo de evaluación, seguido de la aminoetilimidazolina AEI-18a y la amidoetilimidazolina AMEI-18. Estos resultados corroboran el análisis gráfico hecho en los diagramas de *Bode-fase* donde la hidroxietilimidazolina HEI-12, junto con la aminoetilimidazolina AEI-18a y la amidoetilimidazolina AMEI-18 muestra los mayores efectos capacitivos de la película inhibitoria. En general la mayoría de las imidazolinas alcanzan un estado estacionario de los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) durante las primeras nueve (9) horas o en algunos de los casos más horas. Esto significa que la película de inhibidor ha cubierto la mayor parte de la superficie metálica.

Por otro lado, los valores de $n-CPE_f$ (Figura 3.5.5 (b)) no muestran una correlación apreciable con el decrecimiento en los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$), ya que con el transcurso del tiempo se esperaría que la película de inhibidor fuera más compacta y homogénea, lo que originaría un decrecimiento en los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) y un aumento de los valores de $n-CPE_f$. Estos valores tienden a permanecer invariantes durante las primeras nueve (9) horas, para luego disminuir, salvo la aminoetilimidazolina AEI-18a que muestra un aumento después de esta hora.

En presencia de la fase aceite (Figura 3.5.6 (a)) los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) de (CPE_f) muestran un notable decrecimiento de este coeficiente de varios órdenes de magnitud, tendiendo a decrecer con tiempo de inmersión, pero alcanzando el estado estacionario en un menor lapso de tiempo comparado con la solución base. En este medio la amidoetilimidazolina AMEI-18 muestra el menor decrecimiento de los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) con aproximadamente 6 (seis) órdenes de magnitud, seguido de la aminoetil

imidazolina AEI-18a con aproximadamente 4 (cuatro) ordenes de magnitud y la hidroxietil imidazolina HEI-12 con aproximadamente 3 (tres) ordenes de magnitud. La hidroxietil imidazolina HEI-8I y la amino-etil imidazolina AEI-18b muestran el menor decrecimiento de los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) en este medio. En resumen estos resultados demuestran el gran efecto de la fase hidrocarbonada sobre la hidrofobicidad de la película. Es probable que haya una co-adsorción de los hidrocarburos presentes en el diesel con la película de inhibidor, llevando a un gran aumento de la hidrofobicidad de la película formada sobre la superficie metálica.

Como con los valores de $n-CPE_f$ en salmuera, los valores de $n-CPE_f$ en diesel (Figura 3.5.6 (b)), muestran mucha dispersión y no muestran una correlación apreciable con el decrecimiento en los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$), pero en este caso los valores de $n-CPE_f$ en diesel son mayores y cercanos a uno, lo que indica que la película de inhibidor formada es más compacta y homogénea, comportándose más cercanamente a un capacitor ideal.

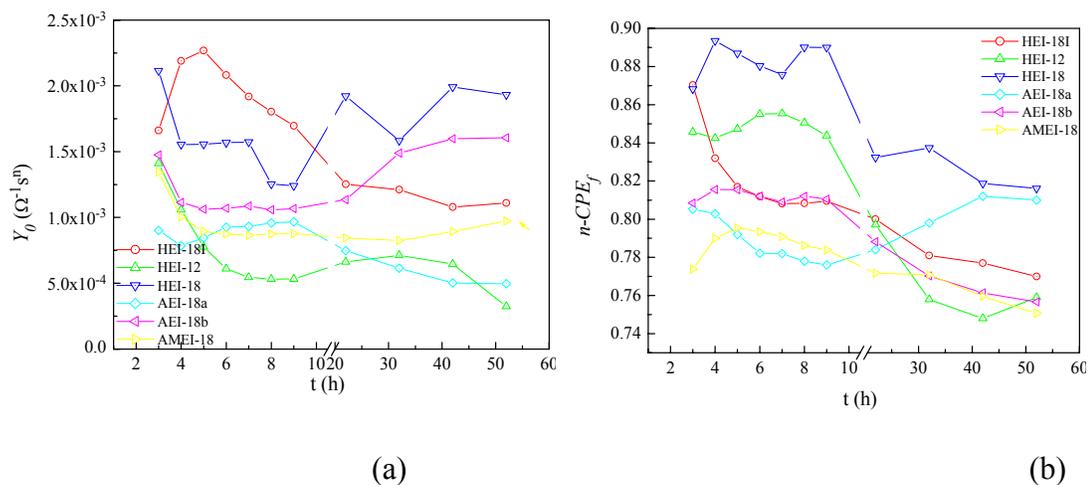


Figura 3.5.5 Variación de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) y n de CPE_f con el tiempo de inmersión y con la adición de las imidazolininas en NaCl 3%

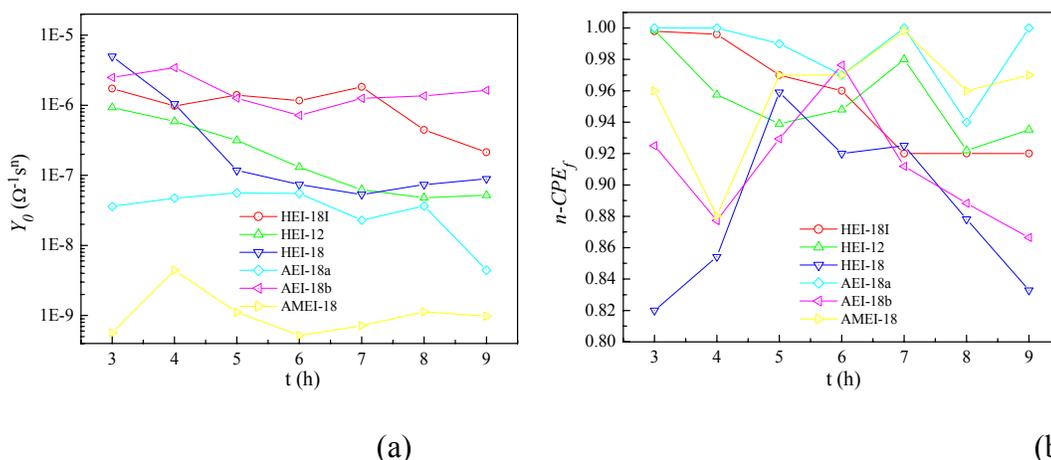


Figura 3.5.6 Variación de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) y n de CPE_f con el tiempo de inmersión y con la adición de las imidazolininas en la mezcla salmuera-aceite.

Comparación de R_f en salmuera y la mezcla salmuera-aceite

La Figura 3.5.7 (a) y (b) muestra la variación de (R_f) con el tiempo de inmersión en la solución base de salmuera y en la mezcla salmuera-aceite respectivamente, con la adición de los diferentes tipos de imidazolininas. En ambos medios los valores de (R_f) tienden a aumentar con el transcurso del tiempo, pero los valores de (R_f) en la mezcla salmuera-aceite, muestran un aumento notable, alcanzando valores de hasta 4 ordenes de magnitud en algunos casos, después de la inyección de las imidazolininas durante el periodo de evaluación (2-9 h) en presencia de diesel, mientras los valores de (R_f) en NaCl 3% no muestran ningún cambio significativo comparado con los obtenidos en presencia de diesel, durante todo el periodo de experimentación (2-52 h). El gran aumento en los valores de (R_f) puede ser debido a la gran interacción entre la fase hidrocarbonada (diesel) con la película de inhibidor, incrementando notablemente la hidrofobicidad de la superficie metálica. En general entre más denso es el empaquetamiento y espesor de la capa o múltiples capas de la película de inhibidor, menor son los valores de la capacitancia de la película de inhibidor y mayores serán sus valores de la resistencia de la película, (R_f). Es evidente que esta relación no se cumple satisfactoriamente en los dos medios evaluados, salvo para amido-etil imidazolina en fase aceite y la amino-etil imidazolina AEI-18a en NaCl

3%, lo que nos puede sugerir que cada una de las moléculas de imidazolina sigue un diferente arreglo u ordenamiento de la película adsorbida sobre la superficie metálica.

Como se muestra en la Figura 3.5.7 (a) los mayores valores de (R_f) en NaCl 3% corresponden a la amino-etil imidazolina AEI-18a durante las primeras nueve (9) horas y hasta las 52 horas, le siguen la amido-etil imidazolina AMEI-18b y hidroxi-etil imidazolina HEI-18I, pero esta muestra un mayor aumento en los valores (R_f) después de nueve (9) horas en comparación con la imidazolina AMEI-18b. La hidroxi-etil imidazolina HEI-12 y la amino-etil imidazolina no muestran ningún aumento apreciable de valores de (R_f) durante las primeras nueve (9) horas, solo después de este tiempo sus valores aumentan. La hidroxi-etil imidazolina a pesar de mostrar los menores valores de capacitancia de la película de inhibidor, presenta los menores valores de (R_f) durante las primeras nueve (9) horas, para aumentar sus valores solo por encima de las imidazolinas HEI-18 y AMEI-18 después de 42 horas.

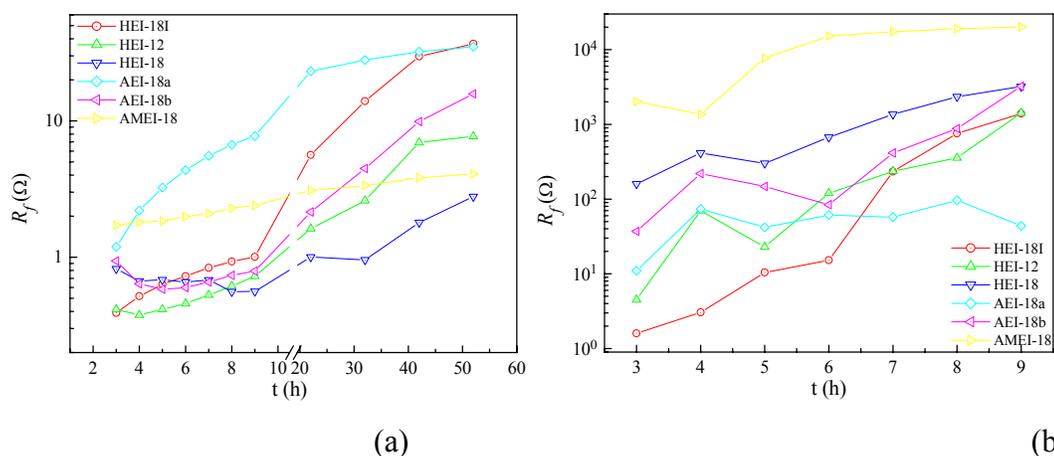


Figura 3.5.7 Variación de R_f con el tiempo de inmersión y con la adición de las imidazolinas en; (a) NaCl 3% y (b) mezcla salmuera-aceite

En fase aceite la amido-etil imidazolina AMEI-18 muestra los mayores incrementos de (R_f) durante el tiempo de evaluación de nueve (9) horas, pero sus valores se estabilizan después de seis (6) horas de inmersión. Le siguen en orden decreciente las hidroxi etil imidazolina HEI-18, la amino-etil imidazolina AEI-18b, la hidroxi-etil

imidazolina HEI-12, la amino-etil imidazolina AEI-18a y por último la Hidroxi-etil imidazolina que muestra los menores valores durante las primeras seis (6) horas, pero después sus valores tienden a aumentar por encima de las imidazolinas HEI-12 y AEI-18a. Los mayores valores de resistencia de la película podrían ser asociados con un menor tamaño de poro y corresponden con la formación de una capa más compacta [37, 179].

Comparación de CPE_d en salmuera y la mezcla salmuera-aceite

La Figura 3.5.8 (a) y (b) y La Figura 3.5.9 (a) y (b) muestran la variación de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) y n de (CPE_d) en la solución base de salmuera y en la mezcla salmuera-diesel, respectivamente, con el tiempo de inmersión después de la adición de los diferentes tipos de imidazolinas. En la Figura 3.5.8 (a) se observa que el factor de proporcionalidad de los valores de capacitancia de la doble capa en NaCl 3%, decrece notablemente en la primera hora una vez el inhibidor es adsorbido sobre la superficie metálica. Después que la película inhibidora es adsorbida sobre la superficie metálica, la constante dieléctrica de la interfase metal solución es modificada presentando una reducción de la capacitancia de la doble capa. Como se muestra en la Figura 3.5.8 (a), después de dos (2) horas de haber sido adicionada la amino-etil imidazolina AEI-18a, los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) siguen decreciendo, presentando los mayores decrementos de los valores de la capacitancia de la doble capa durante todo el tiempo de evaluación en comparación con las demás imidazolinas. Le sigue en orden decreciente la amido-etil imidazolina AMEI-18, durante las primeras nueve (9) horas, pero sus valores no muestran un significativo decrecimiento con el transcurso del tiempo. En algunos casos después de la primera o segunda hora de adición, algunas imidazolinas presentan un leve aumento en los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$), para luego decrecer después de seis (6) horas de inmersión, como son los casos de las hidroxi-etil imidazolinas HEI-18I y HEI-12, en este caso la imidazolina HEI-18I, muestra un gran decremento en los valores de la capacitancia, después de 22 horas de inmersión. En otros casos después de este leve aumento en la segunda hora, los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) continúan decreciendo, como se presenta con la amido-etil imidazolina AEI-

18b. La hidroxietilimidazolina HEI-18, no muestra significantes cambios hasta después de 7 horas de inmersión, fluctuando con el transcurso del tiempo con una tendencia a decrecer.

Por otro, los valores de $(n-CPE_d)$ (Figura 3.5.8 (b)) muestran una aparente tendencia a crecer con el decrecimiento en los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) de (CPE_d) , salvo para las hidroxietilimidazolina HEI-12 y la aminoetilimidazolina AEI-18b cuyos valores tienden a estabilizarse con el transcurso del tiempo. En la figura se observa que estos valores muestran un decrecimiento durante las primeras horas, para luego crecer o en algunos casos tender a estabilizarse. Este cambio en $(n-CPE_d)$ significa que la superficie metálica está siendo modificada por la adición de las moléculas de imidazolinas.

En presencia de la fase aceite (Figura 3.5.9 (a)) los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) de (CPE_d) muestran un notable decrecimiento de este coeficiente de varios órdenes de magnitud, tendiendo a decrecer con tiempo de inmersión. En este medio la amidoetilimidazolina AMEI-18 muestra el menor decrecimiento de los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) con aproximadamente (cinco) 5 órdenes de magnitud, seguido de la aminoetilimidazolina AEI-18a y la hidroxietilimidazolina HEI-18 con valores muy cercanos entre estas, con aproximadamente uno (1) a dos (2) órdenes de magnitud. La aminoetilimidazolina AEI-18b y las hidroxietilimidazolinas HEI-18I y HEI-12 muestran el menor decremento con valores muy cercanos entre estas. En resumen, estos resultados demuestran nuevamente el efecto de la fase hidrocarbonada sobre la constante dieléctrica de la interfase metal-solución. Es probable que haya, no solo una co-adsorción de la fase hidrocarbonada con la película de inhibidor, sino también una posible adsorción de la fase aceite sobre la superficie metálica, llevando a un gran decrecimiento de la capacitancia de la doble capa.

De otro, los valores de $(n-CPE_d)$ (Figura 3.5.9 (b)) muestran una aparente tendencia a crecer con el decrecimiento en los valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) de (CPE_d) , salvo para las

hidroxi-etil imidazolina HEI-12 y la amino-etil imidazolina AEI-18b cuyos valores tienden a estabilizarse con el transcurso del tiempo. En la figura se observa que estos valores muestran un decremento durante las primeras horas, para luego crecer o en algunos casos tender a estabilizarse. Este cambio en ($n-CPE_d$) significa que la superficie metálica está siendo modificada por la adición de las moléculas de imidazolininas.

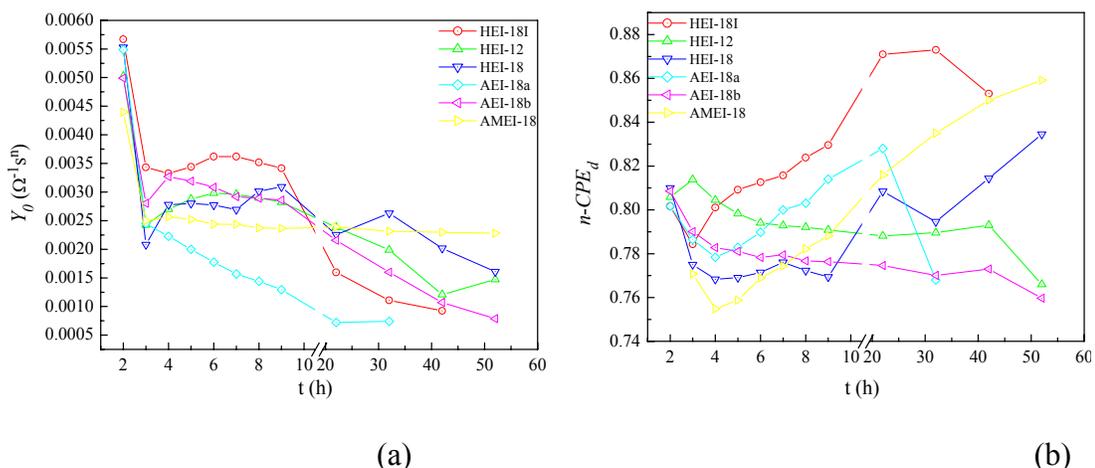


Figura 3.5.8 Variación de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) y n de CPE_d con el tiempo de inmersión y con la adición de las imidazolininas en NaCl 3%

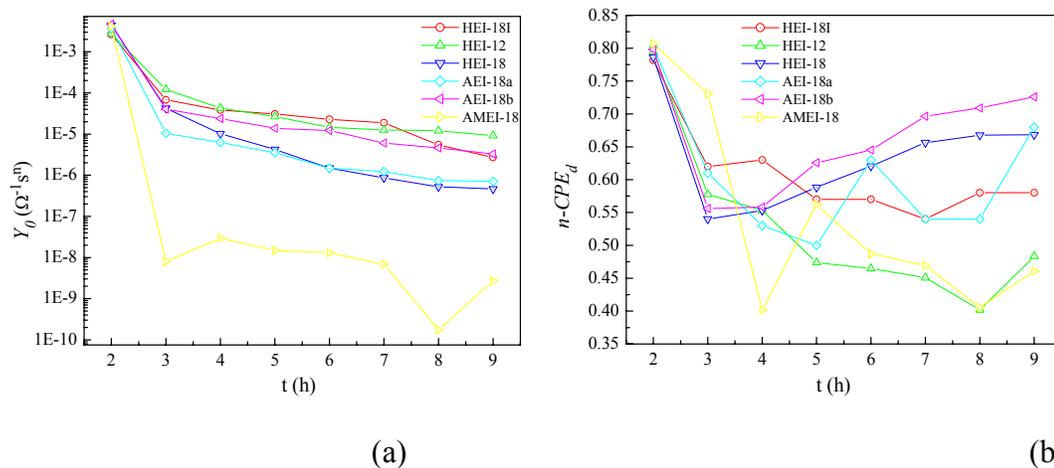


Figura 3.5.9 Variación de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) y n de CPE_d con el tiempo de inmersión y con la adición de las imidazolininas en la mezcla salmuera-aceite

Comparación de R_{ct} en salmuera y la mezcla salmuera-aceite

La Figura 3.5.10 (a) y (b) muestra la variación de (R_{ct}) con el tiempo de inmersión en salmuera y la mezcla salmuera-diesel respectivamente, con la adicción de los diferentes tipos de imidazolinas. En los dos medios los valores de (R_{ct}) tienden a aumentar con el transcurso del tiempo, pero los valores de (R_{ct}) en la mezcla salmuera – aceite, muestran un notable aumento, alcanzando valores mayores a dos (2) órdenes de magnitud durante la primera hora de evaluación, en comparación con la fase acuosa. Pasada la primera, los valores de (R_{ct}) en fase aceite parecen alcanzar un estado estacionario con un leve aumento de los valores de resistencia a la transferencia de carga. Caso contrario en NaCl 3%, los valores de (R_{ct}) tienden a aumentar significativamente con el tiempo de inmersión, para algunas de las imidazolinas.

Después de la primera actuación de los inhibidores, los valores de (R_{ct}) en NaCl 3%, presentan un aumento continuo, mostrando la amino-etil imidazolina AEI-18a los mayores valores de (R_{ct}) durante las primeras nueve (9) horas y durante todo el tiempo de evaluación. En orden decreciente le siguen un grupo de imidazolinas (HEI-18I, AEI-18a, HEI-12) que muestran valores muy similares de (R_{ct}) durante las primeras nueve horas. Después de 22 horas de inmersión, este grupo de imidazolinas muestran un importante aumento de sus valores, alcanzando la hidroxietil imidazolina HEI-18I los mayores valores, seguido de la amino-etil imidazolina AEI-18b y la hidroxietil imidazolina HEI-12 con valores muy similares hasta 32 horas. Pasado este tiempo, los valores de la amino-etil imidazolina AEI-18b siguen aumentando y los de la hidroxietil imidazolina HEI-12 decaen. La hidroxietil imidazolina HEI-18 y por último la amido-etil imidazolina AMEI-18 presentan los menores valores de (R_{ct}).

Los valores de (R_{ct}) en fase aceite no solo muestran diferencias sustanciales en sus valores, sino también en sus tendencias en comparación con los valores de (R_{ct}) en

medio acuoso. Caso contrario como ocurrió en NaCl 3%, la amido-etil imidazolina AMEI-18 paso ha ser la imidazolina con los mayores valores de (R_{ct}), alcanzando valores mayores a cinco (5) ordenes de magnitud. En este caso los valores de (R_{ct}) no muestran cambios significativos en sus valores, tendiéndose a estabilizar después de dos horas. Le siguen en orden decreciente la amino-etil imidazolina AEI-18a y la hidroxil etil imidazolina HEI-18 con valores similares y la hidroxil etil imidazolina HEI-18I. La hidroxil-etil imidazolina HEI-12, junto con la amino-etil imidazolina AEI-18b muestran los menores valores de las imidazolinas evaluadas.

Para explicar las diferencias encontradas en las eficiencias de estas moléculas es necesario tener en cuenta las estructuras de las imidazolinas, como la naturaleza y tipo de los grupos sustituyentes (Grupo funcional colgante y la cadena de ácido graso R unido al anillo heterocíclico). La presencia de los dos grandes grupos alquilo unidos a la imidazolina AMEI-18, tanto por el grupo funcional colgante como por el grupo R, le confieren a esta molécula un alto momento dipolar y por consiguiente una alta hidrofobicidad.

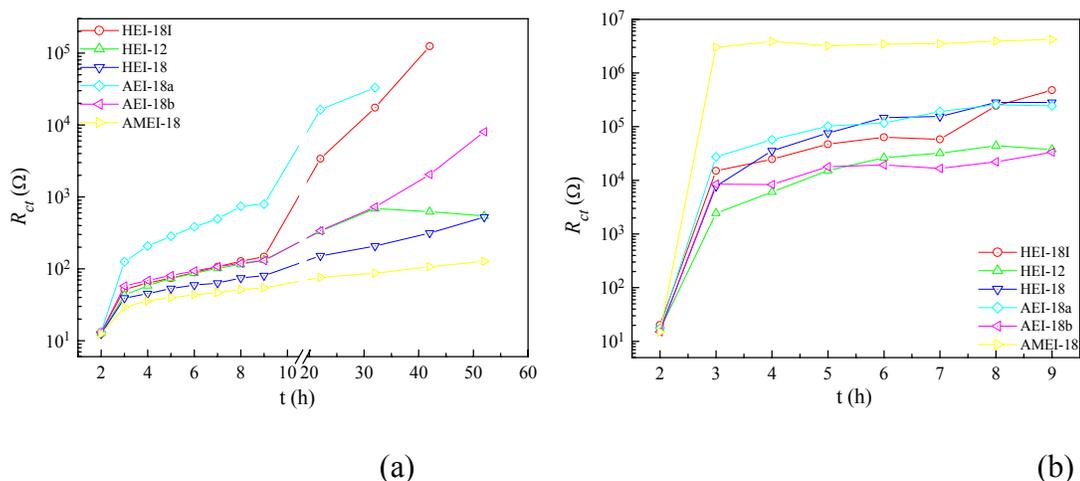


Figura 3.5.10 Variación de R_{ct} con el tiempo de inmersión y con la adición de las imidazolinas en; (a) NaCl 3% y (b) mezcla salmuera-aceite

Los resultados experimentales muestran que la naturaleza del grupo sustituyente juega un papel importante en el proceso inhibitorio es este tipo de moléculas. La

presencia del par de electrones solitario sobre el grupo amino en el grupo sustituyente, junto con el con el doble enlace imínico (N=C) del anillo heterocíclico de la amino-etil imidazolina, favorecerán la adsorción y el anclaje de esta a la superficie metálica, como efectivamente se encontró en los mayores valores de eficiencia calculados mediante las técnicas de curvas de curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica.

3.6 Caracterización del Inhibidor Seleccionado más Eficiente

3.6.1 Efecto de la Concentración

La Figura 3.6.1 muestra las curvas de polarización voltaje-corriente para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturada con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C, después de un periodo de pre-corrosión de dos horas, sin inhibidor y con la adición de 5, 10, 20, 40 y 80 ppm de la amino-etil imidazolina (AEI-18a). Los parámetros electroquímicos (potencial de corrosión, E_{corr} ; densidad de corriente de corrosión, i_{corr} ; las pendientes anódicas y catódicas de *Tafel*, b_a , b_c), además de los valores de velocidad de corrosión y porcentajes de eficiencia expresados como función de la concentración, son mostrados en la Tabla 3.6.1.

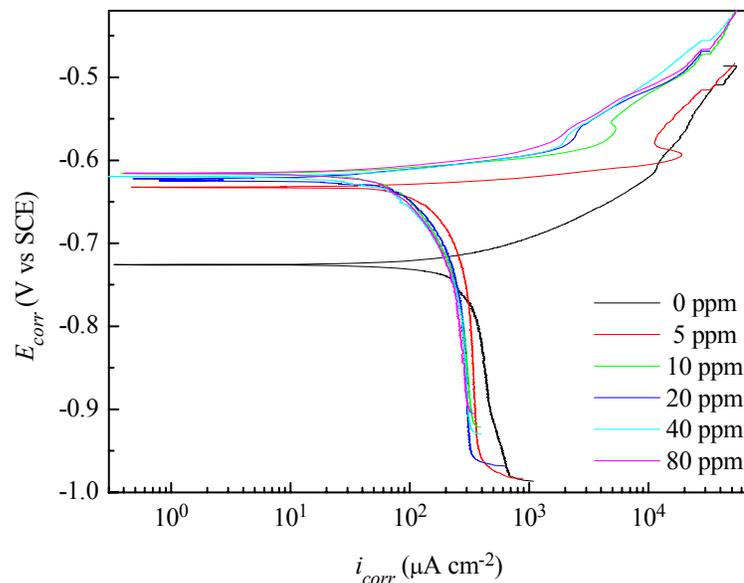


Figura 3.6.1 Curvas de polarización de Tafel para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturado con CO_2 , a la temperatura de 50 ± 2 °C como función de la concentración de la amino-etil imidazolin (AEI-18a).

Tabla 3.6.1 Parámetros electroquímicos para el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturada con CO₂ a la temperatura de 50 ± 2 °C, expresados como función de la concentración de la amino-etil imidazolinas (AEI-18a).

Inhibidor (ppm)	E _{corr} (V)	i _{corr} (μA cm ⁻²)	b _a (mV/década)	b _c (mV/década)	V _{corr} (mpy)	E (%)
Blanco	-0.730 ± 0.004	273.9 ± 64.7	63.3.1 ± 2.3	- 872.7 ± 129	125.3 ± 29.6	
5	-0.631	170.33	-	-510.76	77.8	37.9
10	-0.615	93.10	21.01	-317.89	42.5	66.1
20	-0.625	89.66	25.26	-283.58	41.0	67.3
40	-0.619	88.10	30.72	-302.15	40.2	67.9
80	-0.616	88.46	34.96	-314.63	40.4	67.8

La Figura 3.6.1, muestra que a la concentración de 5 ppm ninguna región lineal de Tafel fue observada en la curva potencial –corriente y por tanto el valor de densidad de corriente de corrosión fue determinada a partir de la extrapolación de *Tafel* de región catódica al potencial de corrosión. La adición de la amino imidazolina produce un cambio significativo en el potencial de corrosión en la dirección positiva (aproximadamente de 100 a 110 mV), pero sin mostrar un cambio sustancial del potencial como función de la concentración.

Como puede observarse de la Tabla 3.6.1 la adsorción de estos tipos de imidazolinas reduce la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) del acero al carbono 1018 en solución base de NaCl 3% a muy bajas concentraciones. Los mayores valores de eficiencia alcanzados en la disminución de la velocidad de corrosión calculados con la ecuación (2.3.2) fueron para la concentración de 20 ppm. El aumento en la concentración de amino-etil imidazolina, produce un cambio en ambas pendientes de *Tafel*. Sin embargo, las pendientes anódicas presentan mayores cambios significativos. Por lo tanto se puede concluir que la inhibición a la corrosión del acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturada con CO₂ a la

temperatura de 50 ± 2 °C con la amino-etil imidazolina fue predominante bajo control anódico.

3.6.2 Isotermas de Adsorción

La Tabla 3.6.2 muestra los valores de recubrimiento (θ) obtenidos a partir de los valores experimentales de densidad de corriente de corrosión con la concentración de inhibidor y la ecuación (2.3.9).

Como se muestra en la Tabla 3.6.2 los mayores valores de eficiencia para la amino-etil imidazolina, y por consiguiente los mayores valores de recubrimiento (θ) se alcanzan con pequeñas cantidades de imidazolina (20 ppm), alcanzando valores constantes después de la adición de más inhibidor.

Tabla 3.6.2 Valores de concentración (M) y recubrimiento (θ) para la amino-etil imidazolina

Molaridad	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E (%)	θ
0	273.9 ± 64.7		
1.61E-05	170.33	37.9	0.378
3.23E-05	93.10	66.1	0.661
6.45E-05	89.66	67.3	0.673
1.29E-04	88.10	67.9	0.678
2.58E-04	88.46	67.8	0.677

De acuerdo con las isotermas de la Tabla 2.3.1, la isoterma de *Langmuir* es la que mejor describe los resultados de adsorción de la presente investigación. Ello equivale a decir que tiene lugar el desplazamiento de una molécula de agua por una molécula de inhibidor. Esto esta concordancia con los estudios teóricos de auto-ensamble de mono-capas (SEM) para imidazolinas descrito por [65]. Es de tener en cuenta que los

resultados obtenidos en el ajuste de las isothermas de adsorción teóricas con los resultados experimentales de los compuestos inhibidores tipo imidazolinas no suministran información sobre la forma de orientación de los inhibidores a la superficie del acero.

La Figura 3.6.2 muestra la isoterma de *Langmuir* obtenida en el cual el $\ln(\theta/1-\theta)$ es función lineal del $\ln(C)$ de acuerdo a la ecuación

$$\ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \ln(C) + \ln(K_{ad}) \quad (3.6.1)$$

donde C es la concentración del inhibidor en el seno de la solución y K_{ad} es la constante de equilibrio de adsorción.

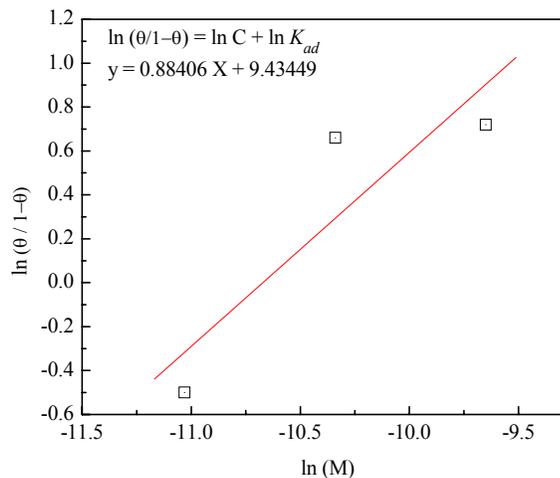


Figura 3.6.2. Isoterma de adsorción de *Langmuir* para las diferentes concentraciones de de amino-etil imidazolina sobre el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturado con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$

La Tabla 3.6.3 resumen los parámetros de adsorción de la amino-etil imidazolina AEI-18a, obtenidos a partir del ajuste de la Ecuación (3.6.1) con los datos experimentales. El valor de ΔG_{ad}^0 negativo, muestra la espontaneidad del proceso de

adsorción y la estabilidad de la capa adsorbida sobre la superficie metálica de acero. Los valores de adsorción física usualmente son menores de -20 kJ mol^{-1} [23] por lo que la adsorción de la amino-etil imidazolina AEI-18a se atribuye principalmente a un proceso de adsorción química.

Tabla 3.6.3 Parámetros de adsorción para la imidazolina AEI-18a sobre el acero al carbono 1018 en la solución base de salmuera al 3%, saturado con CO_2 , a la temperatura de $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, ajustados con la ecuación de *Langmuir*.

Inhibidor	$\text{Ln}(K_{ad})$	ΔG_{ad}^0 (kJ mol^{-1})
AEI-18a	9.44	-36.1

Estudios Teóricos

3.7 Resultados y discusión

Las geometrías de equilibrio de los tres tipos de imidazolinas (HEI-18I, AEI-18a y AMEI-18) fueron determinadas mediante la técnica de gradiente. Las constantes de fuerza y frecuencias vibracionales fueron además determinadas a través de los cálculos de frecuencia sobre puntos estacionarios obtenidos después de la optimización, esto para comprobar si correspondían a mínimos verdaderos. En la Figura 3.7.1 se muestran las geometrías optimizadas de los compuestos derivados de imidazolinas calculadas con el conjunto de base 3-21G*.

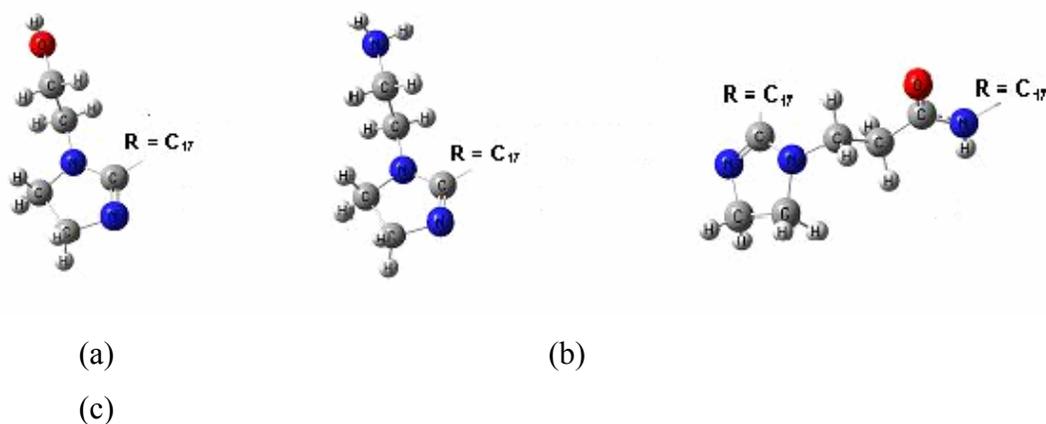


Figura 3.7.1 Estructura molecular optimizada de los tres tipos de imidazolinas: (a) HEI-18I, (b) AEI-18a y (c) AMEI-18, calculadas con PBEgPBE/3-21G*.

En la Tabla 3.7.1 se presenta ciertos parámetros químico-cuánticos relacionados con la estructura molecular electrónica, obtenidos mediante la aplicación del modelo CHIH (small) en cada uno de los sistemas de interés, dichos parámetros son: E_{LUMO} , E_{HOMO} , $\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$, así como el momento dipolar. Estos parámetros teóricos fueron calculados en fase gas, pero como es bien conocido, el fenómeno de corrosión electroquímica se lleva a cabo en fase líquida. Como resultado es necesario incluir el

efecto de un solvente en los cálculos computacionales. En el programa *Gaussian 03W* [150], se utilizan los métodos SCRF (self-consistent reaction field) para llevar a cabo los cálculos en solución. Estos métodos modelan el solvente como un continuo de constante dieléctrica uniforme (ϵ) y el soluto es colocado en una cavidad dentro de este [154]. Para el presente trabajo se utilizó el método CPCM (conductor-like polarizad continuum method) [180], el cual define la cavidad como la unión de una serie de esferas atómicas interactuantes. Los parámetros químico cuánticos calculados en fase líquida con PBEgPBE/CBSB2** y empleando agua como solvente cuya constante dieléctrica $\epsilon = 78.39$, se muestran en la Tabla 3.7.1

Tabla 3.7.1 Energía total, energía del HOMO y LUMO, energía del gap (ΔE_g) y momento dipolar para las imidazolinas HEI-18I, AEI-18a y AMEI-18, obtenidos con PBEgPBE/CBSB2** en fase gas y en solución.

Molécula Gas/agua	Energía total (Hartrees)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_g (eV)	Momento Dipolar (Debyes)
HEI-18I	-1048.32 / -1048.34	-5.225 / -5.339	1.154 / 1.006	6.380 / 6.345	2.657 / 3.857
AEI-18a	-1028.47 / -1028.48	-5.155 / -5.294	1.185 / 1.006	6.339 / 6.300	2.796 / 4.029
AMEI-18	-1809.21 / -1809.24	-5.209 / -5.386	0.529 / 0.584	5.738 / 5.970	4.599 / 6.170

Los parámetros calculados en fase gas, así como en presencia de un solvente no exhiben diferencias importantes. Sin embargo, se presentó un incremento en el momento dipolar, pero manteniendo la misma tendencia. En todos los casos, los valores calculados del momento dipolar, son más grandes en fase líquida que en fase gas. Para cálculos teóricos es aceptable obtener resultados en fase gas ya que esto reduce el tiempo de cálculo y no se presentan diferencias significativas (ver Tabla 3.7.1).

La energía del HOMO puede indicar la disposición de una molécula para donar electrones a un aceptor apropiado que posea orbitales moleculares vacíos, además un incremento en los valores de E_{HOMO} puede facilitar la adsorción de la moléculas y por consiguiente la eficiencia de inhibición [42, 44]. Los valores del E_{HOMO} correspondiente a cada inhibidor orgánico, presentan una pequeña diferencia entre ellos, indicando con esto una capacidad muy similar para la donación de carga hacia la superficie metálica. Se ha comprobado que la velocidad de corrosión disminuye cuando la energía del HOMO se incrementa (menos negativa) [55] , presentándose así un incremento en la inhibición de la corrosión.

Moléculas con bajos valores de energía de gap (ΔE_g), proporcionarían buenas eficiencias de inhibición debido a que la energía de excitación necesaria para remover un electrón del último orbital ocupado, será menor [54]. Los resultados teóricos obtenidos muestran que la amido-etil imidazolina presenta el menor valor de energía del gap en fase gaseosa y en solución, lo que significa que la molécula podría tener un mejor desempeño como inhibidor de corrosión al compararse con las otras imidazolininas. Los resultados experimentales obtenidos por las técnicas de resistencia a la polarización lineal (RPL), curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), en la solución base de salmuera al 3% de NaCl, muestran a la amido-etil imidazolina con los más bajos valores de eficiencia, comparados con las seis imidazolininas estudiadas. Sin embargo, en fase diesel la amido-etil imidazolina, muestra los mayores valores de eficiencia

La localización del HOMO en las tres moléculas de imidazolininas, indica que este se encuentra principalmente distribuido sobre los anillos de las imidazolininas, mostrando así que los sitios preferidos para los ataques electrofílicos ocasionados por cationes metálicos, están localizados sobre los átomos de nitrógeno, Figura 3.7.2. Es probable que las zonas de la molécula con alta densidad del HOMO fueran orientadas hacia la superficie metálica y la adsorción pudiera darse al compartir los pares electrones solitarios correspondientes a los átomos de nitrógeno y los electrones π presentes en

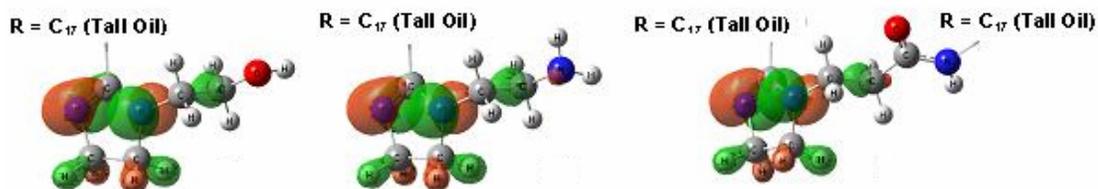


Figura 3.7.2. Densidad del último orbital molecular ocupado (HOMO) para las imidazolinias HEI-18I, AEI-18a y AMEI-18, calculado con PBEgPBE/CBSB2** (Isovalor = 0.05)

el anillo aromático [181]. Por otro lado, las propiedades hidrofóbicas de cadenas grandes de hidrocarburos podrían ser asociadas con la formación de una película protectora que reduciría drásticamente los procesos de corrosión [37].

El concepto de electronegatividad (χ) [182] y dureza global (η) [183, 184] es dado por:

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad (3.7.1)$$

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad (3.7.2)$$

donde μ es el potencial químico, E es la energía total, N es el número de electrones, y $v(r)$ es el potencial externo del sistema.

La dureza global (η_H) y potencial químico (μ) fueron calculados en términos de E_{HOMO} y E_{LUMO} [185] como:

$$\eta_H = \frac{E_L - E_H}{2} \quad (3.7.3)$$

$$\mu = \frac{E_H + E_L}{2} \quad (3.7.4)$$

En la Tabla 3.7.2 se muestran los resultados para los cálculos arriba mencionados, obtenidos tanto en fase gas como líquida. A partir de estos datos, la amido-etil imidazolina AMEI-18 exhibe el valor más bajo de dureza global en ambas fases, esto significa que dicha molécula es más reactiva de los tres tipos de moléculas de imidazolinas estudiados. Los valores de dureza global para las imidazolinas HEI-18I y AEI-18a decrecen en presencia de agua mientras que la imidazolina AMEI-18 mostró un comportamiento inverso. Sin embargo, en todos los casos, el potencial químico y la electronegatividad se incrementan en presencia de solvente.

Tabla 3.7.2 Descriptores químico-cuánticos para las imidazolinas HEI-18I, AEI-18a y AMEI-18 obtenidos con PBEgPBE/CBSB2**, valores obtenidos en fase gas y en solución.

Molécula Gas/agua	Potencial químico (μ) (eV)	Electronegatividad (χ) (eV)	Dureza Global (η_H) (eV)
HEI-18I	-2.036 / -2.167	2.036 / 2.167	3.190 / 3.173
AEI-18a	-1.985 / -2.144	1.985 / 2.144	3.170 / 3.150
AMEI-18	-2.340 / -2.401	2.340 / 2.401	2.869 / 2.985

La Fracción de electrones transferidos (ΔN) desde la molécula de inhibidor hacia el átomo metálico fue calculada de acuerdo a *Pearson* [47, 48, 55]. Para una reacción entre dos sistemas con diferentes electronegatividades (tal como una superficie metálica y una molécula de inhibidor), toma lugar el siguiente mecanismo: el flujo de electrones ocurrirá desde la molécula con más baja electronegatividad hacia aquella con un valor más alto, hasta que los potenciales químicos sean los mismos. Para el

cálculo de ΔN , se empleó un valor teórico para la electronegatividad del hierro de $\chi_{Fe} = 7$ eV [48, 55] y una dureza global de $\eta_{FE} = 0$, asumiendo que para un bulk metálico $I=A$ [186] puesto que son más blandos que los átomos metálicos neutros. Los cálculos fueron efectuados empleando la siguiente fórmula [¡Error! Marcador no definido., ¡Error! Marcador no definido.]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{FE} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad (3.7.5)$$

La Tabla 3.7.3 presenta las eficiencias de inhibición experimentales calculadas con la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica a una concentración de inhibidor de 20 ppm. Los valores teóricos de ΔN obtenidos tanto en fase gas como en solución (agua) se presentan también en la Tabla 3.7.3

Tabla 3.7.3 Eficiencia experimental y fracción de electrones transferidos (ΔN) calculada con la química modelo CHIH (small)

Molécula Gas/agua (20 ppm)	Eficiencia Experimental (%)	Fracción de Electrones Transferida Gas/agua
HEI-18I	88.84	0.778 / 0.762
AEI-18a	96.12	0.791 / 0.771
AMEI-18	97.88	0.812 / 0.770

Los valores de ΔN indican la tendencia dentro de un conjunto de moléculas, pero su valor absoluto podría no corresponder a la realidad. Es decir, los valores de ΔN no indican exactamente el número de electrones abandonando al donador y entrando en la molécula aceptora. La expresión “capacidad de donación de electrones” es mucho más adecuada que “número de electrones transferidos” [47].

La mejor eficiencia experimental en fase diesel y el valor más alto de ΔN calculado en fase gas, fue para la molécula de imidazolina AMEI-18, sin embargo, en presencia de solvente se presentó una competencia entre las imidazolinas AEI-18a y AMEI-18. Este fenómeno podría ser justificable ya que los valores de eficiencia obtenidos experimentalmente son muy similares. Puede observarse además que los valores de ΔN obtenidos en solución presentaron una ligera disminución.

En las Figuras 3.7.3 (a) y (b) se muestran las correlaciones entre los valores de ΔN obtenidos tanto en fase líquida como en fase gas, con el porcentaje de inhibición en los tres tipos de imidazolinas. La mejor correlación correspondió a los valores obtenidos en solución, con un coeficiente de correlación $r = 0.96$.

La reactividad local se analizó mediante los índices de *Fukui* [59], dichos índices indican las regiones activas, así como el comportamiento nucleofílico y electrofílico de cada átomo presente en la molécula. La función de *Fukui* $f(r)$ es definida como la primera derivada de la densidad electrónica $\rho(r)$ con respecto al número de electrones N manteniendo un potencial externo constante $v(r)$. De esta forma, empleando un esquema de diferencias finitas, se tiene [60],

$$f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad (\text{para ataque nucleofílico}) \quad (3.7.6)$$

$$f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad (\text{para ataque electrofílico}) \quad (3.7.7)$$

donde ρ_{N+1} , ρ_N y ρ_{N-1} son las densidades electrónicas de las especies en su forma aniónica, neutra y catiónica respectivamente.

El cálculo de los IF se llevo a cabo empleando el programa Dmol³ y el análisis de población de *Mulliken* [187] así como un procedimiento de integración numérico conocido como análisis de *Hirshfeld* [188].

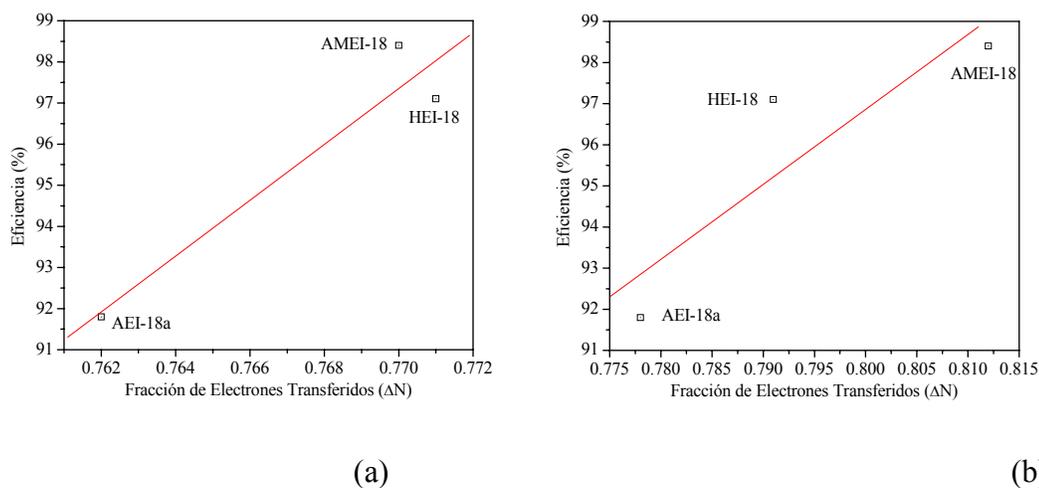


Figura 3.7.3 Correlación de ΔN con la eficiencia experimental para las imidazolininas HEI-18I, AEI-18a y AMEI-18

La $f^+(r)$, mide los cambios de densidad electrónica cuando la molécula gana electrones y está correspondiente a la reactividad con respecto al ataque nucleofílico, por otro lado, la $f^-(r)$ indica las zonas reactivas donde se presenta un ataque electrofílico o evalúa los cambios de la densidad cuando la molécula pierde electrones.

Los más grandes valores de IF se presentan en la Tabla 3.7.4. Todos los compuestos tienen zonas propicias para ataques electrofílicos localizados sobre los átomos de nitrógeno (N8 y N9) correspondientes al anillo de la imidazolinina, asimismo se observaron sitios susceptibles para ser atacados por aniones o ataque nucleofílico, dichos sitios se encuentran sobre el C3 del anillo de la imidazolinina en los inhibidores HEI-18I y AEI-18a, mientras que el inhibidor AMEI-18 presenta sitios propicios para este tipo de ataque sobre los átomos de C68 y O69. Ver Tabla 3.7.4 y Figura 3.7.5.

La localización del HOMO sobre cada uno de los sistemas concuerda con los átomos que exhiben los valores más grandes de IF, ambos indican las zonas mediante las cuales la molécula sería adsorbida sobre la superficie metálica. (ver Figuras 3.7.2 y 3.7.4).

Tabla 3.7.4 Valores más grandes de índices de *Fukui* calculados con PBE/DND

Molécula	Ataque Electrofilico		Ataque Nucleofílico	
	Átomo	IF	Átomo IF	IF
HEI-18I	N8	0.192	C3	.103
	N9	0.139		
AEI-18a	N8	0.186	C3	0.175
	N9	0.135		
AMEI-18	N8	0.186	C68	0.202
	N9	0.140	O69	0.189

La adsorción química es probablemente el tipo de interacción más importante entre la superficie metálica y la molécula de inhibidor. Aquí, las especies adsorbidas están en contacto con la superficie. En este proceso, se forma un tipo de enlace coordinado que involucra la transferencia de electrones desde el sistema de inhibidor hacia la superficie metálica.

La transferencia de electrónica es facilitada con la molécula de inhibidor que presenta pares solitarios de electrones sin compartir en el átomo donante del grupo funcional y la disponibilidad de los electrones π debido a la presencia de dobles enlaces o anillos aromáticos en su estructura.

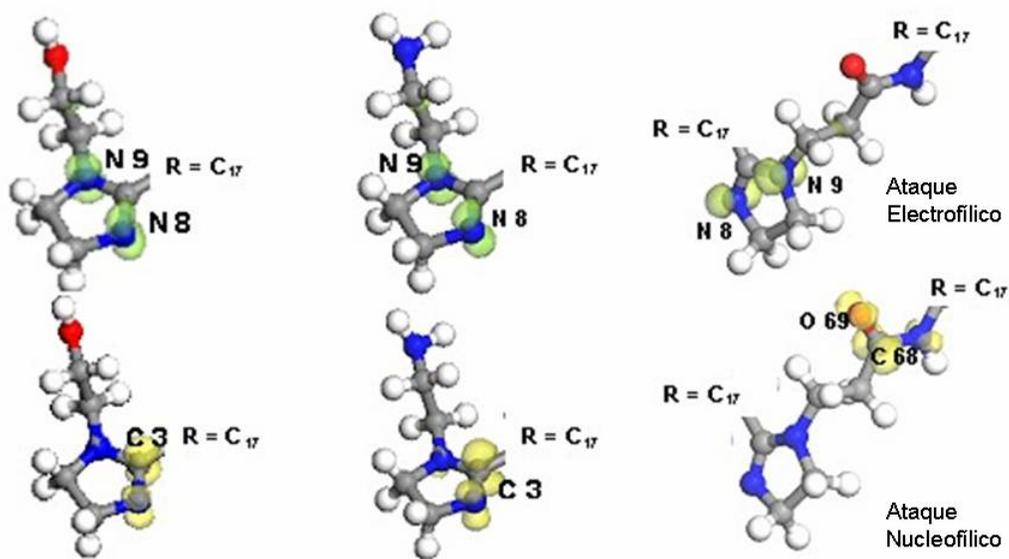


Figura 3.7.4 Localización de los sitios activos para ataque electrofilico y nucleofilico en las imidazolinas HEI-18I, AEI-18a y AMEI-18. Obtenidos con PBE/DND en Dmol3 (Isovalor= 0.057)

Capítulo IV

4.1 CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos propuestos y las metas planteadas las conclusiones más relevantes de la tesis son las siguientes:

- √ Medidas de resistencia a la polarización lineal (RPL) en la solución de NaCl 3% muestran que la adsorción de las imidazolinas es dependiente del tiempo, tomando más de 5 horas para adsorberse sobre la superficie metálica, y decrecer los valores de velocidad de corrosión a menos de 2 mpy. Por su parte en presencia de la fase hidrocarbonada (diesel), la adsorción de las imidazolinas toma solo algunos minutos (7-14 min.). Los resultados experimentales muestran que las imidazolinas oleicas pueden ser muy efectivas en la inhibición de la corrosión por CO₂ en presencia hidrocarburos [79]. La imidazolina AEI-18a en salmuera y la amido-etil imidazolina AMEI-18 en la mezcla salmuera-diesel, muestran los mayores niveles de eficiencia comparados con las demás imidazolinas.

- √ Los valores de velocidad de corrosión estimada por análisis de armónicos (AA) son aproximadamente menos de la mitad de los valores de velocidad de corrosión estimados por (RPL) en ambos medios, salmuera y en la mezcla salmuera-diesel.

- √ Las fluctuaciones en los registros de voltaje obtenidos con la técnica de ruido electroquímico no parecen mostrar ninguna correlación con el proceso de formación de una película de inhibidor o velocidad de corrosión, como fueron sugeridos por *Searson and Dawsons* [189].

- √ El decrecimiento en la amplitud de los registros de corriente hasta niveles de nano-amperios, en presencia de la fase aceite, comparado con la amplitud de los registros de corriente en salmuera, muestra el efecto que tiene ésta fase en el mecanismo de adsorción de este tipo de imidazolinas. Resultados similares son reportados por *Tang et al.*, para inyección de inhibidores por tratamiento continuo y por lotes [99, 99].

- √ Los parámetros estadísticos como el sesgo y la curtosis presentan valores diferentes de cero tanto positivo y negativos, con la adición de las imidazolinas, lo que muestra que la distribución de los datos no es tipo Gauss, como era de esperarse para el tipo de corrosión general del sistema estudiado.

- √ Los valores de resistencia de ruido R_n obtenidos por análisis de los datos de ruido electroquímico en el dominio del tiempo fueron muy similares a los valores de resistencia a la polarización lineal R_p para la solución de NaCl 3%.

- √ Basado sobre los resultados encontrados se puede concluir que tanto el factor de picado (FP) como el índice de localización (IL), pueden inducir errores en su interpretación, ya que su análisis matemático produce valores mayores a 0.1, lo que se interpretaría como un fenómeno de corrosión localizada. Se encontró que IL tiene valores de uno (1) después de remoción de la tendencia y no debería utilizarse para determinar el tipo de corrosión prevaleciente, cuando se utilizan inhibidores.

- √ Las curvas de polarización mostraron una disminución en los valores de las pendientes de Tafel con la adición de la imidazolinas. Las curvas muestran que potenciales mayores a 0.5 V empieza el proceso de desorción de las moléculas sobre las superficie metálica.

- √ Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), muestran un crecimiento de los valores de R_f y R_{ct} con el transcurso del tiempo en ambos medios evaluados, pero mostrando un aumento notable de varios órdenes de magnitud (hasta 5 órdenes), en presencia de la fase hidrocarbonada. El gran aumento en los valores de R_f y R_{ct} puede ser debido a la interacción entre la fase hidrocarbonada (diesel) con la película de inhibidor, incrementando notablemente la hidrofobicidad de la superficie metálica o por co-adsorción probablemente también de la fase aceite.
- √ Los bajos valores de Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) de CPE_f y Y_0 ($\Omega^{-1} s^n$) de CPE_d en presencia de diesel en comparación con la solución de NaCl 3%, muestran la influencia de la fase hidrocarbonada sobre la constante dieléctrica de la interfase metal solución. Es probable que haya una co-adsorción de la fase hidrocarbonada no solo con la película de inhibidor, sino con la superficie metálica llevando a un gran decrecimiento de uno a cinco órdenes de magnitud de de la capacitancia de la película de inhibidor y por consiguiente de la doble capa.
- √ La solubilidad y el transporte de las imidazolinas oleicas juegan un papel importante en el tiempo de transporte de estas moléculas a la superficie metálica, como efectivamente se encontró en el aumento progresivo de los valores de R_f y R_{ct} con el tiempo.
- √ La selección de las imidazolinas como inhibidores de corrosión debe ser basada sobre las características de solubilidad e hidrofobicidad de las moléculas respectivas.
- √ La isoterma de *Langmuir* es la que mejor describe los resultados de adsorción de la amino-etil imidazolina AEI-18, con un coeficiente de correlación de 0.9. Ello equivale a decir que tiene lugar el desplazamiento de una molécula de agua por

una molécula de inhibidor. Esto esta concordancia con los estudios teóricos de auto-ensamble de mono-capas para imidazolinas descrito por [65]

- √ La adsorción de la amino-etil imidazolina AEI-18a con un valor de $\Delta G_{ad}^0 = -36.1$ es considerado un proceso de quimisorción y muestra la espontaneidad del proceso de adsorción y la estabilidad de la capa adsorbida sobre la superficie metálica de acero.

- √ Los estudios teóricos de las moléculas HEI-18I, AEI-18a y AMEI-18 tanto en fase gas como en solución, indicaron que todas las moléculas presentan una capacidad muy similar para la donación de carga, puesto que los valores de E_{HOMO} presentaron pequeñas diferencias entre ellos. Conjuntamente la molécula de AMEI-18a exhibió el menor valor de energía del gap (ΔE) y por tanto podría presentar el mejor desempeño como inhibidor de corrosión. Esta conclusión se ratifica con los valores obtenidos para la fracción de electrones transferidos (ΔN) en fase gas, donde la imidazolina AMEI-18 presento el mayor valor. Sin embargo en presencia de agua se presentó una oposición entre las imidazolinas HEI-18a y AMEI-18. La correlación de (ΔN) con la eficiencia determinada experimentalmente en presencia de la fase hidrocarbonada, muestra que el mejor desempeño como inhibidor fue para la molécula de amino-etil imidazolina AMEI-18, obteniéndose la mejor correlación en fase líquida con un coeficiente de $r = 0.96$.

- √ Los valores de energía total y momento dipolar fueron mayores en fase líquida que en fase gaseosa, así como el potencial químico y electronegatividad presentaron un incremento al ser calculados en solución para todas las moléculas.

- √ La localización del HOMO es principalmente distribuida sobre los átomos de nitrógeno del anillo de imidazolina, indicando los sitios preferidos para los ataque

electrofílicos por parte de los cationes metálicos. Esta localización concuerda con los átomos que exhibieron los valores más altos de índices de Fukui. Es probable que la molécula sea orientada hacia la superficie metálica a través de las zonas que presentan mayor densidad del HOMO para ser adsorbidas sobre ésta y que las cadenas grandes de hidrocarburos estén asociadas con la formación de una capa protectora que reduce los procesos de corrosión

4.2 SUGERENCIA PARA FUTUROS TRABAJOS

- √ Investigar la interacción del hidrocarburo con la película de inhibidor estudiando la variación de la persistencia de la película de inhibidor en la presencia y ausencia de la fase hidrocarbonada.

- √ La interacción del inhibidor debe ser evaluada para estimar los coeficientes de partición del inhibidor en agua y aceite.

REFERENCIAS

1. NACE Task Group T-1-3 1984, "Introduction" in CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production – Select papers, abstracts and references, ed., NACE Task Group T-1-3, NACE, Houston, Texas, p. 3.
2. Kermani M. B. and Morshed A., Corrosion **59** (2003): p. 659.
3. de Whard C., Milliams D. Corrosion **31** (1975): p. 131.
4. Schmitt G. and Rothmann, in CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production Select Papers, Abstracts and References, ed, NACE Task Group T-1-3, NACE, Houston, Texas, p. 154.
5. Schmitt G. and Rothmann, in CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production Select Papers, Abstracts and References, ed, NACE Task Group T-1-3, NACE, Houston, Texas, p. 167.
6. Ogundele G.I., Whithe W.E., Corrosion **43** (1987): p. 665.
7. Newton L. E. and hausler R. H, in CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production Select Papers, Abstracts and References, ed, NACE Task Group T-1-3, NACE, Houston, Texas, p. 394.
8. Bartos M. and Watson J. D., CORROSION/2000, paper No. **00068** (Houston, TX: NACE International 2000).
9. Papavinasam S., Revie R. W., Attard M., Demoz A. and Michaelian K. Corrosion **59** (2003): p. 1096.
10. Papavinasam S., Revie R. W., Attard M., Demoz A. and Michaelian K. Corrosion **59** (2003): p. 897.
11. Roberge Pierre R. handbook of Corrosion Engineering (McGraw-Hill 2000).
12. Hammer N. E., Scope and Importance of Inhibitor Technology, in Corrosion Inhibitors, edited by Nathan C. C (NACE, Houston Texas, p. 1.).
13. Riggs O. L., Theoretical Aspects of Corrosion Inhibitors and Inhibition, in Corrosion Inhibitors, edited by Nathan C. C (NACE, Houston Texas, p. 7.).
14. Sastri V. S., Corrosion Inhibitors, Principles and Applications (John Wiley and Sons, Reprinted June 2001).
15. Corrosion and Corrosion Protection handbook, Second Edition, edited by Philip A. Schweitzer. (Marcel Dekker, Inc. 1989 p. 47).
16. Loyd W. Jones, Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers, (OGCI Publication, Oil & Gas Consultants International, Inc. Tulsa).
17. Edwards A., Osborne C., Webster S., Klenerman D., Joseph M., Ostovar P. and Doyle M. Corrosion Science **36**. (1994): p. 315.
18. Jovancicevic V., Ramachandran S. and Prince P., Corrosion **55** (1999): p. 449.
19. Ramachandran S. and Jovancicevic V., Corrosion **55** (1999):p. 259.
20. Hong T. and Jepson W. P., Corrosion Science **43**. (2001): p. 1839.
21. Hong T., and Sun Y. H. and Jepson W. P., Corrosion Science **44** (2002): p. 101.
22. Chen Y. Hong T., Gopal M., Jepson W. P., Corrosion Science **42** (2000): p. 979.
23. Zhang X., Wang F., He Y., Du Y., Corrosion Science **43** (2001): p. 1417.
24. Martínez R., *et al.*, Corrosion Science **60** (2004): p 465.
25. De Marco R., Durnie W., Jefferson A., Kinsella B., Corrosion **57** (2001): p. 9.

26. Bensajjay F., Alehyen S., El Achouri M. and Kertit S., *Anti-Corrosion Methods and Materials* **50** (2003): p. 402.
27. Tamilselvi S. and Rajeswari S., *Anti-Corrosion Methods and Materials* **50** (2003): p. 223.
28. Şahin M. and Bilgiç S., *Anti-Corrosion Methods and Materials* **50** (2003): p. 34.
29. Bilkova K., hackerman N., and Bartos M., *Corrosion* **60** (2004): p. 965.
30. Morales-Gil P. *et al.*, *Electrochimica acta* **49** (2004): p. 4733.
31. Fischer L. E., *CORROSION/93*, paper No. **537** (Houston, TX: NACE International 1993).
32. Wang D. *et al.*, *Corrosion Science* **41** (1999): p. 1911.
33. Edwards A., Osborne C., Webster S., *Corrosion Science* **36** (1993): p. 315.
34. Szyprowsy A. J., *British Corrosion Journal* **37** (2002): p. 141.
35. Szyprowsy A. J., *British Corrosion Journal* **35** (2000): p. 155.
36. Szyprowsy A. J., *Corrosion Science* **59** (2003): p. 130.
37. López D. A., Simison S. N., de Sánchez S. R. *Corrosion Science* **47** (2005): p.735.
38. López D. A., Simison S. N., de Sánchez S. R. *Electrochimica Acta* **48** (2003):p. 845.
39. Ogretir C. Ä., Mihçi B. and Bereket G., *Journal of Molecular Structure: Theochem* **488** (1999):p. 223.
40. Growcock F. B., *Corrosion Science* **45** (1989): p. 1003.
41. Abdul-haAd P., G. and Al-Madfai S. H. F., *Corrosion* (1989):p. 978.
42. Lukovits I., Pálfi K., Bakó I. and Kálmán E., *Corrosion* **53** (1997): p. 915.
43. Bentiss F., Traisnel M., Vezin H., Lagrèée M., *Corrosion Science* **45** (2003): p. 371.
44. Khalil N., *Electrochimica Acta* **48** (2003): p. 2635.
45. Sayós R., González M. and Costa J., *Corrosion Science* **26** (1986): p. 927.
46. Li S. L. *et al.*, *Corrosion Science* **41** (1999): p. 1769.
47. Lukovits, I., Kálmán E., and Zucchi F., *Corrosion* **57** (2001): p.3.
48. Martínez S., *Materials Chemistry and Physics* **77** (2002):p. 97.
49. Bentiss F. *et al.*, *Corrosion* **58** (2002):p. 399.
50. Bereket G., Ögretir C., Özpahin Ç. *Journal of Molecular Structure: Theochem* **663** (2003): p. 39.
51. Cruz J., García-Ochoa E., and Castro M., *Journal of the Electrochemical Society* **150** (2003):p. B26.
52. Awad M. K., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **567** (2004):p. 219.
53. Blajiev O., and Hubin A., *Electrochimica Acta* **49** (2004):p. 2761.
54. Bentis F. *et al.*, *Corrosion Science* **46** (2004):p. 2781.
55. Sastri V. S. and Perumareddi J. R., *Corrosion*, **53** (1997): p. 617.
56. Sastri V. S. El boujdaini M., and Perumareddi J. R., *Corrosion* **61** (2005): p. 933.
57. Aramaki K., Node Y., and Nishihara H., *Journal Electrochemical Society* **137** (1990): p. 1354.
58. Walters F. H., *Journal Chemical Education* **68** (1991): p. 29.
59. Yang W., and Mortier W., *J. Journal of the American Chemical Society* **108** (1986): p. 5708.

60. Lee C., Yang W., and Parr R. G., *Journal of Molecular Structure: Theochem* **163** (1988): p. 305.
61. Méndez F., Galván M., Garritz A., Vela A. and Gázquez J., *Journal of Molecular Structure: Theochem* **277** (1992): p. 1981.
62. Rodríguez-Valdez L. M. Martínez-Villafañe A., Glossman-Minit D., *Journal of Molecular Structure: Theochem* **713** (2005): p. 65.
63. Cruz J., Martínez-Aguilera L. M. R., Salcedo R., Castro M., *International Journal of Quantum Chemistry* **85** (2001): p. 546.
64. Cruz J., Martínez R., Genesca J., García-Ochoa E., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **566** (2004): p. 111.
65. Ramachandran S. *et al.*, *Langmuir* **12** (1996): p. 6419.
66. Ramachandran S., Cambell S., and Ward M. B., *Corrosion*, **57** (2001): p. 508.
67. Kapusta S. D., *Materials Performance* **38** (1999):p. 56.
68. NACE Standard TM0169-2000, “Laboratory Corrosion Testing of Metals” (Houston TX: NACE, 2000).
69. ASTM Standard G 4 – 95, “Standard Guide for Conducting Corrosion Coupon Tests in Field Applications”, ASTM International.
70. ASTM Standard G 1 – 90 (Reapproved 1994), “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”, ASTM International.
71. Lorenz W. J., and F., *Mansfeld Corrosion Science* **21** (1991): p. 647.
72. C. Wagner and Traud., *Corrosion*, **62** (2006): p. 843.
73. Cao C., *Corrosion Science* **38** (1996): p. 2073.
74. Thompson N. G., and Payer J. H. DC Electrochemical Test Methods, edited by Barry C. Syrett (NACE, Houston Texas).
75. ASTM Standard G 59, “Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements”, ASTM International.
76. ASTM Standard G 96 – 90, “Standard Guide for On-Line Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods)”, ASTM International.
77. Chen Y., Jepson W. P., *Electrochimica Acta* **44** (1999): p. 4453.
78. Tan Y. J., Bailey S., and Kinsella B., *Corrosion Science* **38** (1996):p. 1545.
79. Gusmano G., *et al.*, *Corrosion Science* **62** (2006):p. 576.
80. Sapre K. *et al.*, *Corrosion Science* **45** (2003):p. 59.
81. Al-Mazeedi H. A. A., Cottis R. A., *Electrochimica Acta* **49** (2004): p. 2787.
82. Perdomo J. J., and Singh P. M., *Corrosion Review* **19** (2002):p. 359.
83. Jeyaprabha C., Muralidharan S., Venkatachari G., and Rogaban M., *Corrosion Review* **19** (2001):p. 301.
84. Cottis R. A., Al-Awadhi M. A. A., Al-Mazeedi H. S Turgoose., *Electrochimica acta* **46** (2001): p. 3665.
85. Souto R. M., and Burstein G. T., *Materials Science Forum* **289 292** (1998): p. 289.
86. Cottis R. A., Al-Ansari M.A., Basley G., and Pettiti A., *Materials Science Forum* **289 292** (1998):p. 741.
87. Eden D. A., *CORROSION/98*, paper No.**386** (Houston, TX: NACE International 1998).

88. Legat A., and Dolecek V., Corrosion **51** (1995): p: 295.
89. Cottis R. A., Corrosion **57** (2001) p: 265.
90. Huet F., and Nogueira R. P., Corrosion **59** (2003): p. 747.
91. Barr Emily E., Greenfield A H., Pierrard L., CORROSION/2001, paper No.01288 (Houston, TX: NACE International 2001).
92. Ryder J. C., Pickin N. J., Wooding G. P., CORROSION/2001, paper No.01293 (Houston, TX: NACE International 2001).
93. Krebs A., Wang H. B., Gopal M., and Jepson W. P., CORROSION/2000, paper No.00429 (Houston, TX: NACE International 2000).
94. Malo J. M., Looney C. G., CORROSION/2000, paper No.00472 (Houston, TX: NACE International 2000).
95. Teevens P. J., CORROSION/98, paper No.388 (Houston, TX: NACE International 1998).
96. Malo J. M., Uruchurtu J., Corona O., CORROSION/98, paper No.381 (Houston, TX: NACE International 1998).
97. Chen Y., Gopal M., Jepson W. P., CORROSION/97, paper No.276 (Houston, TX: NACE International 1997).
98. Tan Y. J., Bayley S., and Kinsella B., Corrosion Science **38** (1996):p. 1681.
99. Tan Y. J., Kinsella B., and Bayley S., British Corrosion Journal **32** (1997): p. 212.
100. Gabrielli C., and Keddarn M., Corrosion **48** (1992):p. 794.
101. Scully J. R., Corrosion **56** (2000):p. 199.
102. Durnie W., De Marco R, Jefferson A., Kinsella B., Corrosion Science **44** (2002):p. 1213.
103. Bosch R. W., and Bogaerts W. F., Journal Electrochemical Society, **143** (1996):p. 4033.
104. Meszaros L., Meszaros G., Lengyel B., Journal Electrochemical Society, **141** (1994):p. 2068.
105. Sathiyarayanan S. and Balakrihnan K., British Corrosion Journal **29** (1994): p. 152.
106. Gill J. S., Callow L. M., and Scantlebury J. D., Corrosion **39** (1983):p. 61.
107. Papavinasam S., *et al.* Materials Performance **39** (2000): p. 58.
108. Papavinasam S. *et al.* CORROSION/99, paper No.1 (Houston, TX: NACE International 1999).
109. “Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistence Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications”, NACE publications 1D182 (Houston TX: NACE, 2005).
110. Bard A. J., and Faulkner L. R., Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications (John Wiley & Sons, Inc. 2001).
111. Santos Sobral L G., CETEM/CNPq Universidad Industrial de Santander, Colombia (1995).
112. Nešić S., Solvi G. T., and Enerhaug J., Corrosion **51** (1995): p. 773.
113. McMahon A. J., *et al.*, CORROSION/95, paper No.107 (Houston, TX: NACE International 1995).
114. Silverman D. C., Corrosion **60** (2004):p. 1003.

115. ASTM Standard G 185-06, "Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode", ASTM International.
116. ASTM Standard G 184-06, "Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage", ASTM International.
117. Efirid K. D., Wright J., Boros J A., hailey T. D., *Corrosion* **49** (1993): p. 992.
118. Esteban J. M., Hickey G. S. and Orazem M. E., *Corrosion* **46** (1990): p. 896.
119. Abayarathna D., Naraghi A., Grhmann N. *CORROSION/2000*, paper No. **00021** (Houston, TX: NACE International 2000).
120. Efirid K. D, *CORROSION/2000*, paper No. **00052** (Houston, TX: NACE International 2000).
121. De Marco R., Durnie W., Jefferson A., Kinsella B. and Crawford A., *Corrosion* **58** (2002): p. 354
122. Lakeland Laboratories Limited, Peel Lane, Asttley Green, Tildesley, Manchester, M29 7FE, England.
123. ASTM G 5 – 94, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", ASTM International.
124. ASTM G106-89 (2004), "Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements" ASTM International.
125. Chen J. and Bogaerts W. F., *Corrosion Science* **37** (1995):p. 317.
126. Genesca J., Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, Facultad Química, UNAM, p. 101
127. Lee C. C., and Mansfel F., *Corrosion Science* **40** (1998): p. 959.
128. Mansfeld F., and Xiao., H., *Journal Electrochemical Society* **140** (1993): p. 2205.
129. Atherton E., and Barr E. E., *CORROSION/2002*, paper No.02331 (Houston, TX: NACE International 2002).
130. Jovancevic V., and Rothwell A. N., *CORROSION/2000*, paper No.00419 (Houston, TX: NACE International 2000).
131. Eden D. A., Johm D., G., and Dawson., *CORROSION/86*, paper No.**274** (Houston, TX: NACE International 1986).
132. Bertocci U., Gabrielli F., Huet F., and Keddam M., *Journal Electrochemical Society* **144** (1996): p. 37.
133. Bertocci U. and Huet F., *Journal Electrochemical Society* **144** (1997): p. 2786.
134. Tan Y. J., Bailey S., and Kinsella B., *Corrosion Science* **55** (1999): p. 469.
135. Bertocci U., Gabrielli F., Huet F., and Keddam M., *Journal Electrochemical Society* **144** (1997): p. 31.
136. Bautista A., Bertocci U., and Huet F., *Journal Electrochemical Society* **148** (2001): p. B412-B418.
137. Mansfeld F., and Sun Z., *Corrosion Science* **55** (1999): p. 915.
138. Eden D. A., *Journal Electrochemical Society* **141** (1994) : p. 1402.

139. Cottis R. A., Al-Mezeedi H. a., and Turgoose S., CORROSION/2002, paper No. **02329** (Houston, TX: NACE International 2002).
140. Du T., Cao Ch., Yu J., Lin H., British Corrosion Journal, **32** (1997): p. 301
141. Athar M., Ali H., and Quraishi M., British Corrosion Journal, **37** (2002): p. 155.
142. Bereket G., Yurt A., and Türk H., British Corrosion Journal, **50** (2003): p. 422.
143. Andel-hal M. S., and Morad M. S., British Corrosion Journal, **36** (2001): p. 253.
144. Mohammad Ajmal, Danish Famal and M. A., Quraishi., British Corrosion Journal, **47** (2000): p. 77.
145. Gomma G. K., Materials Chemistry and Physics, **55** (1998):p. 235.
146. Keera S. T., British Corrosion Journal, **36** (2001): p. 261.
147. Bastidas J. M., Polo J. L., Cano E., Torres C. L., Journal Materials Science, **35** (2000):p. 2637.
148. Bastidas J.M., de Damborenea J., Vázquez A.J., Journal Applied. Electrochemistry, **27** (1997): p. 345.
149. Parr R. G., and Yang W., Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York (1989).
150. Gaussian 03, Revision B.05, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-LhaAm, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
151. Rodríguez-Valdez L.M., Martínez-Villafañe A., Glossman-Mitnik D. Journal of Molecular Structure: Theochem **681** (2004) 83-88.
152. Flores-Holguín N. and Glossman-Mitnik D. Journal of Molecular Structure: Theochem **681** (2004) 77-82.
153. Mendoza-Wilson A.M. and Glossman-Mitnik D. Journal of Molecular Structure: Theochem **681** (2004) 71-76.
154. Foresman J. B., Frisch Æ. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Second Ed., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, (1996).
155. Petersson G.A., Bennet A., Tensfeldt T.G., Al-LhaAm M.A., Shirley W. A., Mantzaris J. Journal of Chemical Physics **89** (1988) 2193.

156. Petersson G.A., Al-LhaAm M.A. Journal of Chemical Physics **94** (1991) 6081.
157. Adamo C., Barone V. Journal of Chemical Physics **110** (13) (1999) 6158-6170.
158. Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M., Physical Review Letters, **77** (1996) 3865.
159. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Physical Review Letters, **78** (1997) 1396.
160. Delley B., Journal of Chemical Physics, **92** (1990) 508.
161. Delley B., Journal of Chemical Physics, **113** (2000) 7756.
162. Intercorr International, Inc. 14503 Bammel-N Houston, Suite 300 Houston, TX 77014, USA.
163. Cottis R. A. and Turgoose S., Electrochemical Impedance and Noise, Corrosion Testing Made Easy, NACE, Houston, EE.UU., 1999.
164. Brusamarello V. Lagp A., and Franco V. V., Corrosion **56** (2000):p. 273.
165. Pistorius, P. C., Corrosion **53** (1997): p. 273.
166. Chen J. F. and Bogaerts W. F., Corrosion **52** (1996):p. 753.
167. Mansfeld F., Sun Z., and Hsu C., H. and Nagiub A., Corrosion Science **43** (2001): p. 341.
168. Mansfeld F., Sun Z. and Hsu C. H., Electrochimica Acta **46** (2001): p 3651.
169. Bertocci U., Huet F., Nogueira R. P., and Rousseau P., Corrosion **58** (2002):p.337.
170. Bentiss F., Lagrenee M., Traisnel M., Hornez J.C., Corrosion **55**, (1999) : p.968.
171. Nordsveen M., Nešić S., Nyborg R., and Stangeland A., Corrosión **59** (2003): p. 443.
172. Sluyters-Rehbach M., Pure & Appl. Chem., **66** (1994):p. 1831.
173. Nešić S., and Lee K.-L. J., Corrosion **51** (2003):p. 616.
174. Tasai C. H. Mansfeld F., Corrosion **49** (1993): p. 726.
175. Thompson I., Cambell D., Corrosion science **36** (1994): p. 187.
176. Gusmano G., Labella P., Montesperelli G., Privetera A., and Tassinari S., Corrosion **62** (2006): p. 576.
177. Fen Y., *et al.*, Journal Electrochemical Society **144** (1997):p. 55.
178. Deflorian F., Fedrizzi L., Locaspi A., Bonora P L., Electrochim Acta **38** (1993) :p. 1975-1950.
179. Liu C., Bi Q., Leyland A., Matthews A., Corrosion Science, **45** (2003): p. 1257.
180. Barone V. and Cossi M., Journal of Physical Chemistry A., **102** (1998) : p. 1995.
181. Martínez S., Štagljar I., Journal of molecular Structure (Theochem) **640** (2003): p. 167.
182. Parr R. G., Donnelly D. A., Levy M. Palke M., Journal of Chemical Physics **68** (1978): p. 3801.
183. Parr R. G., Pearson R. G., Journal of American Chemical Society, **105** (1983): p. 7512.

184. Pearson R. G., *Inorganic Chemistry*, **27** (1988): p. 734.
185. Geerlings P., De Prof. F., Langenaeker W., *Chemical Review* **103** (2003) 1793.
186. Dejar M. J. S., Thiel W., *Journal of the American Chemical Society* **99** (1997): p. 4899.
187. Mulliken R. S., *Journal of Chemical physic*, **23** (1955): p. 1833.
188. Hirshfeld F. L., *Theor. Chim Acta B.*, **44** (1977): p. 129.
189. Searson P. C. and Dawson J. L. ., *Journal of the Electrochemical Society*, **135** (1988): p. 1908.