



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio electroquímico para el proceso de
disolución e inhibición de un acero 1018 en
una solución incrustante a distintas
condiciones de oxígeno en presencia de HPA**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

QUÍMICA – AREA DE CORROSIÓN

PRESENTA:

**I. Q. M. ROBERTO CARLOS HERNÁNDEZ
MAYA**

TUTOR:

DR. HOMERO CASTAÑEDA LOPEZ



AGOSTO DE 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por permitirme una vez más formar de parte de ella, para continuar con mi preparación.

Al **CONACyT**, por el apoyo económico brindado para realizar mis estudios de posgrado en la Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica; apoyo primordial para la realización de este trabajo.

A mi tutor, **Dr. Homero Castañeda López**, por su apoyo y excelentes consejos brindados para la realización de este trabajo.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo**, por las facilidades otorgadas durante mis estudios de posgrado.

A los ilustres **Miembros del Jurado**, por su importante contribución para la culminación de este trabajo.

A la **División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química**, por su valiosa ayuda y facilidades otorgadas durante la realización de mis estudios de posgrado.

A los profesores del **Posgrado de la Facultad de Química**, por compartir sus conocimientos con los estudiantes.

A TI AMY

Por el breve pero hermoso momento que me hiciste vivir, por la forma en que llegaste para cambiar mi vida.

Te llevare siempre en mi corazón.

GRACIAS

A TI CYBHEL

Por tu amor, tus buenos consejos, la paciencia que me has demostrado en todo este tiempo y por tu confianza, algo que siempre me ha ayudado a salir adelante en lo que me propuesto.

GRACIAS AMOR, TE AMO

A MIS PADRES

Por su apoyo, paciencia y comprensión en este nuevo proceso, que siempre me ha ayudado para salir adelante en todas las metas que me he fijado. Son y serán fundamentales en todos mis proyectos.

Los quiero mucho.

A MI FAMILIA

Lorena, Arturo, Marisol, Guillermo, Vanessa, Ignacio, Juan, por sus consejos y cariño que siempre me han ayudado a mejorar. A mis niños, Carolina, David, Valeria, que me brindan la oportunidad de sonreír por sobre cualquier problema.

Por los momentos tan agradables que pasamos juntos, que logran hacer que sean menos duras todas las complicaciones. Gracias.

A mi nueva familia. Gracias.

Los quiero

A MIS AMIGOS

Gracias por los buenos momentos, José, Alan, Mauro, Atahualpa, Griselda, las que han estado siempre Nelly y CECI, los que se van agregando Edgar, David y los que no anoto por falta de espacio. A todos gracias, ya que de manera directa o indirecta influyen en mi vida.

Gracias

C O N T E N I D O

INTRODUCCIÓN

ABSTRACT

Capítulo 1. ANTECEDENTES

- 1-1 Estado del arte de la corrosión, incrustación e inhibición en los sistemas de enfriamiento
- 1-2 Fundamentos de la Espectroscopia de Impedancia electroquímica y su aplicación al estudio de las incrustaciones en sistemas de enfriamiento.

Capítulo 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- 2-1 Celda electroquímica convencional estática.
- 2-2 Solución experimental e inhibidor.
- 2-3 Preparación del electrodo de trabajo y arreglo en la celda
- 2-4 Pruebas electroquímicas
 - 2-4-1 Medición de Potencial a Circuito Abierto.
 - 2-4-2 Experimentos de Polarización Potenciodinámica
 - 2-4-3 Experimentos de Impedancia Electroquímica (EIS)
- 2-5 Análisis de la superficie

Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- 3-1 Potencial de circuito abierto, OCP
-

3-2 Polarización Potenciodinámica

3-3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Capítulo 4. CONCLUSIONES

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

INTRODUCCIÓN.

Esta tesis es el complemento de un trabajo realizado previamente, en donde fue posible determinar parámetros cinéticos de condiciones características de un sistema de enfriamiento con acero 1018, mediante una caracterización electroquímica. La caracterización se realizó utilizando dos tipos de celdas electroquímicas: 1) celda de agitación magnética y 2) celda electroquímica de flujo. Los parámetros cinéticos se relacionaron con la disolución del metal y en base a ello, fue posible determinar las condiciones prevalecientes en la interfase metal/solución incrustante *in situ* de estos sistemas. De la misma forma, se comenzó a elucidar un mecanismo de inhibición, utilizando para ello un inhibidor -biodegradable y no tóxico-, a diferencia de los utilizados antiguamente para estos sistemas, que contenían compuestos tóxicos para el medio ambiente y el ser humano. Esta propuesta se realizó en base a resultados de las pruebas electroquímicas realizadas, mismas que fueron: Potencial a Circuito Abierto, Resistencia a la Polarización, Polarización Potenciodinámica, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, así como caracterización de la superficie de la muestra con ayuda de SEM. Todo esto fue realizado con una variación respecto al tiempo de exposición.

Los resultados indicaron que el inhibidor actuaba de manera correcta, es decir tenía una gran eficiencia, 90 %, en la reducción de la velocidad de disolución del metal. Se demostró que este sistema tiene un periodo de inestabilidad, el cual es de alrededor de 5 horas, en este tiempo los fenómenos interfaciales se dan muy rápido y de manera aleatoria. Después de este tiempo, se llega a una estabilidad en la interfase, en donde ya no hay una variación considerable de potencial con respecto al tiempo, es decir, menor a 5 mV/min. En este estado hay una evolución en el espectro de impedancia con respecto al tiempo, que indica que en determinado tiempo, después de 30 horas, hay un cambio de mecanismo controlante, pasando de un mecanismo controlado por transferencia de carga a

un mecanismo controlado por la difusión de especies agresivas del seno de la solución a la superficie del metal.

De los dos proyectos de investigación realizados, se realizó además un trabajo presentado en el 208th Electrochemical Society Meeting, 16-21 octubre 2005, Los Angeles, Cal, y que llevó por título "*Dissolution and inhibition mechanism of 1018 steel in simulated cooling water by adding phosphonic acid compound under two flow conditions*". El trabajo en extenso se encuentra publicado en la ECS Transactions, Vol. 1, No. (9) pp 223-240 (2006).

Finalmente, se realizaron dos artículos más, uno de los cuales ya se encuentra aceptado por la revista *Corrosion Science* y en proceso de revisión. Este trabajo lleva por título "*Oxygen Influence During Dissolution And Inhibition Mechanisms Of Carbon Steel Under Scaling Solution In Presence Of Hydroxyphosphonoacetic Acid (HPA)*".

El otro artículo está en proceso de ser terminado y enviado a la revista *Corrosion* y llevará por título "Application of an electrochemical flow cell setup for the characterization of 1018 steel in a cooling water solution at different oxygen contents".

Este trabajo se centra en la experimentación con un tipo de celda, la celda convencional de cinco bocas, y deja para un trabajo posterior ampliar la investigación utilizando la celda de flujo lineal.

La evolución de la disolución y mecanismo de inhibición de un acero 1018 expuesto a este electrolito, con diferentes contenidos de oxígeno, esta caracterizada por la continua formación de diferentes productos de corrosión en presencia del ácido 1,2-hidroxifosfonoacético (HPA). Las técnicas electroquímicas utilizadas previamente, ayudan a seguir la velocidad de disolución y los cambios en el mecanismo interfacial provocados por la influencia

del contenido de oxígeno en la solución, ya que las reacciones interfaciales se modifican y por consiguiente, el mecanismo de inhibición. Los mecanismos de inhibición van cambiando en función de los diferentes productos precipitados en la interfase metal/electrolito. La solución aireada presenta dos procesos simultáneos, el primero es el atrapamiento de los iones de Calcio presentes en la solución y la complejación del Carbonato de Calcio (CaCO_3) en los compuestos base fosfonato. El segundo proceso es la precipitación de una película que contiene dos tipos de precipitados, hematina (Fe_2O_3) con componentes base fosfonatos. De la misma forma, en condiciones de ausencia de oxígeno, se da la formación de magnetita (Fe_3O_4) en la superficie del acero, como resultado de un proceso controlado por un mecanismo de adsorción/activación. La adición del HPA en ausencia de oxígeno, origina la formación de productos base fósforo con una mezcla de magnetita, ocasionando la modificación del área activa para la adsorción del hidrógeno formado a partir de la reacción catódica. En este trabajo, se han correlacionado las propiedades fisicoquímicas de las diferentes películas formadas en la interfase a distintas concentraciones de oxígeno con elementos eléctricos que describen el comportamiento electroquímico interfacial. El uso de las técnicas electroquímicas, ayuda a comparar el mecanismo interfacial usando HPA como inhibidor con condiciones libres de oxígeno, que simula un componente atrapador de oxígeno.

ABSTRACT.

Evolution of the dissolution and inhibition mechanism of 1018 steel exposed to cooling water-simulated solution and different oxygen contents is characterized by the continuous formation of different corrosion products in the presence of 1,2-hydroxyphosphonoacetic acid (HPA). Potentiodynamic Polarization (PP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) followed the dissolution rate and the mechanisms changes at the interface respectively when the oxygen content influenced the mass transfer-active interfacial process whereas the adsorption-activation reaction in oxygen-free solution modified the inhibition mechanism. The precipitated layer formed at the interface steel-electrolyte following HPA addition for different oxygen content suggested different inhibition mechanisms. The aerated solution included two simultaneous processes, the first is the sequestration of calcium species in solution and the complexation of the calcium carbonate (CaCO_3) compounds into phosphorus based compounds. The second process is the precipitation of a mixture layer formed mainly by hematite (Fe_2O_3) with phosphorous-based compounds. Conversely, de-aerated conditions lead to the formation of magnetite (Fe_3O_4) at the surface of the steel resulting in adsorption-activation control mechanism. The HPA addition in the absence of oxygen originated the formation of plate shape phosphorous-based products with a mixture of magnetite and a modification of the active surface area for the hydrogen-adsorption cathodic reaction. In this work, we could correlate the evolution of physicochemical properties with time of the corrosion products layers formed at different oxygen content in terms of electrical analog elements that associate the electrochemical interfacial mechanisms. The progressive EIS and PP measurements helped to compare the interfacial mechanism of the HPA used as inhibitor with the deaerated -oxygen-free- conditions that simulates an oxygen scavenger compound.

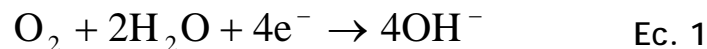
CAPITULO 1

MARCO TEORICO

1-1 Estado del arte de la corrosión, incrustación e inhibición en los sistemas de enfriamiento

En la industria se utilizan sistemas de enfriamiento, como las torres de enfriamiento, y se presentan muchos problemas asociados con la corrosión de la estructura metálica que conforma estos sistemas, debido principalmente a la formación de depósitos calcáreos. Estos depósitos de incrustaciones presentan sus mayores complicaciones en los intercambiadores de calor, ya que las incrustaciones tienen una baja conductividad térmica, que limita el intercambio de calor, lo que resulta en una disminución en la eficiencia de operación de estos. Esto último, puede culminar en problemas críticos como corrosión por picaduras, que resultan en la rápida perforación en el metal. En general, estos depósitos calcáreos representan problemas técnicos y económicos para cualquier industria.^{1-5,13,15-18}

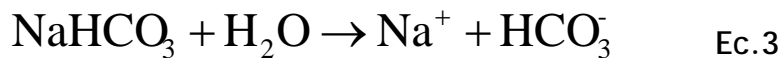
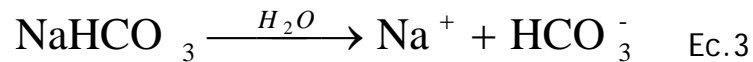
En estos sistemas se dan reacciones químicas y electroquímicas distintas para llegar a la formación de los depósitos calcáreos. En el proceso de corrosión se presentan dos reacciones características: 1) la reacción de reducción del oxígeno disuelto en la superficie del electrodo, que es la reacción catódica de estos sistemas. Esta reacción produce iones OH^- en la vecindad del electrodo y tiene la siguiente forma:^{2-3,7-9,15,17}



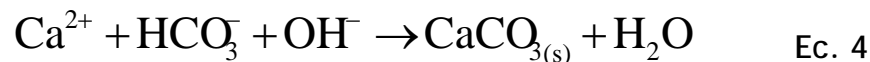
2) La reacción anódica de este sistema, está dada por la reacción de oxidación del hierro, que tiene la siguiente forma:



Adicionalmente, en la solución se da una reacción de disociación, debido a la temperatura y a la naturaleza disolvente del agua. Esta reacción tiene la siguiente forma:¹⁻⁴



La producción de iones OH^- en exceso debido a la reacción catódica ayuda a incrementar el pH en la cercanía del electrodo, que es seguido por una precipitación de CaCO_3 como una fase sólida en el electrodo, de acuerdo con la siguiente reacción química:^{4,7,10,16,18}



Los depósitos calcáreos cubren progresivamente el electrodo metálico aislando al metal de la solución.

La película superficial que se forma comúnmente es de carbonato de calcio, CaCO_3 , que es un mineral que precipita en las superficies catódicas del acero en estos sistemas acuosos.¹ Se sabe, por las investigaciones hechas, que este mineral precipitado se puede presentar con tres formas alotrópicas diferentes de CaCO_3 , dentro de las cuales la más común es la calcita; otra forma alotrópica que se presenta es la aragonita y finalmente la tercera forma alotrópica es la vaterita, la cual es la menos común. La formación de cada una de éstas depende principalmente de la temperatura y la composición del agua. La morfología de las incrustaciones es de una gran importancia, ya que de ello depende la compactación de la capa de incrustaciones, la conductividad térmica, la porosidad y lo que es más importante, la facilidad para remover esta capa de productos.^{5-7,22-23}

La contribución de recientes investigaciones hacia el establecimiento de los mecanismos de disolución asociados con estos sistemas, así como los tópicos relacionados con la formación de la capa de incrustaciones en la superficie del acero en estos medios ha tenido un gran auge en los últimos años. Una de las formas más comunes y baratas para la remoción de las incrustaciones es el uso de inhibidores de corrosión, los cuales en ocasiones también funcionan como anti-incrustantes. Se han diseñado y probado distintos tipos de inhibidores de incrustaciones para sistemas de enfriamiento, para controlar las altas velocidades de corrosión que se llegan a presentar en estos sistemas. Algunos de estos inhibidores que se han desarrollado contienen en su formulación iones de CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} y Zn^{2+} para minimizar la disolución metálica. A pesar de tener buenos resultados en estos sistemas, se ha restringido su uso debido principalmente a su gran toxicidad en el ambiente y potencialmente, hacia el ser humano.

Debido a esta circunstancia se han hecho investigaciones para tratar de encontrar nuevas formulaciones no tóxicas con las mismas características en cuanto a la disminución de la velocidad de corrosión, la acción desincrustante y anti-incrustante, esta investigaciones indican que los polifosfatos son unos inhibidores de incrustaciones con una gran eficiencia, así como la adición de molibdato a estos para aumentar su eficiencia. Nuevas tendencias en cuanto al diseño de nuevos inhibidores libres de cromatos apuntan a inhibidores con nitratos y componentes de fosfonatos inorgánicos. Por este mismo camino se han desarrollado inhibidores orgánicos. Algunos de estos inhibidores son, el ácido 2-fosfono-butano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), el ácido 1-hydroxietileno-1,1-difosfónico (HEDF), el ácido aminotrimetilen-fosfónico (AMF), el ácido 1-hydroxietilendifosfónico (HEDP); todos estos se han probado en sistemas de enfriamiento con buenos resultados.¹⁻² Este tipo de inhibidores no son tóxicos y son biodegradables, condiciones indispensables para que un inhibidor sea

utilizado en los sistemas de enfriamiento, principalmente por su mínimo impacto ambiental.^{1-2,9,11,13,17,24}

El mecanismo de acción de estos inhibidores, en el caso de los fosfonatos, se basa en el hecho de que el grupo funcional fosfonato se combina con los productos de corrosión para formar una barrera con una estructura química compleja, de incrustación-inhibidor.¹⁻²

Se sabe que para que aparezca una incrustación en un sistema de enfriamiento, es necesario que se den condiciones de supersaturación del agua que se utiliza para enfriar.^{2, 14} Una vez que se presentó la supersaturación de la solución, inician dos fenómenos que dan lugar a la aparición de las incrustaciones. Primero, la nucleación de los cristales de CaCO_3 en los sitios catódicos de la superficie metálica, y posteriormente el crecimiento de estos mismos cristales.^{14-15,20-21} De las investigaciones realizadas para estudios mecanísticos de este tipo de inhibidores⁹⁻²¹, hay similitud en el modo de actuar de estos inhibidores, dependiendo de las condiciones experimentales en donde se estén probando los mismos. Estas investigaciones arrojan resultados en donde se demuestra que los inhibidores basados en fosfonatos, actúan inhibiendo cualquiera de las dos condiciones de incrustación, ya sea la nucleación de los cristales de CaCO_3 , o el crecimiento de estos mismos cristales.

Este inhibidor actúa de formas distintas en la interface metal/electrolito. Una de ellas es que el inhibidor forme en el seno de la solución un complejo inhibidor/ Ca^{2+} , éste se adsorberá en la superficie metálica, lo cual hará que se obstruya la difusión de oxígeno hacia la misma, por lo tanto se disminuirá la velocidad de la reacción catódica y por consiguiente, la reacción anódica, inhibiendo primero el proceso de nucleación y ya después el proceso de crecimiento de los cristales de CaCO_3 , finalmente, como consecuencia se inhibe el proceso de corrosión.^{9,12,15-16,20-21} Aunque este proceso se da sólo de forma experimental, es

decir, en condiciones de laboratorio, ya que de manera real, es difícil encontrar una superficie metálica libre de productos de corrosión y/o incrustaciones. Hablando de este tipo de sistemas reales, la forma de actuar es que una vez que el inhibidor esté presente, y sabiendo que las incrustaciones no son totalmente adherentes, hay espacios en donde no hay sales precipitadas, por lo que el inhibidor se adsorbe en los sitios libres o activos de crecimiento de cristales de la superficie metálica¹³, lo que ocasiona que se vaya impidiendo la difusión de oxígeno hacia la superficie del metal y gradualmente, reducir o limitar la reacción catódica; y esto a su vez, distorsionará los ángulos de los cristales ya presentes, lo que causará que no haya crecimiento de los cristales ya depositados en la superficie.¹⁷

1-2 Fundamentos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y su Aplicación al Estudio de las Incrustaciones en Sistemas de Enfriamiento

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo y determinando la respuesta correspondiente.²⁵⁻²⁶

En el procedimiento experimentalmente más comúnmente utilizado se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. La técnica de EIS se basa en el estudio de redes eléctricas.

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión:

$$E = \Delta E * \text{sen } \omega t \quad \text{Ec. 5}$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Ec. 6}$$

ΔE puede entenderse como la proyección, sobre el eje 0 del valor E en un diagrama polar, como se muestra en la siguiente Figura 1:

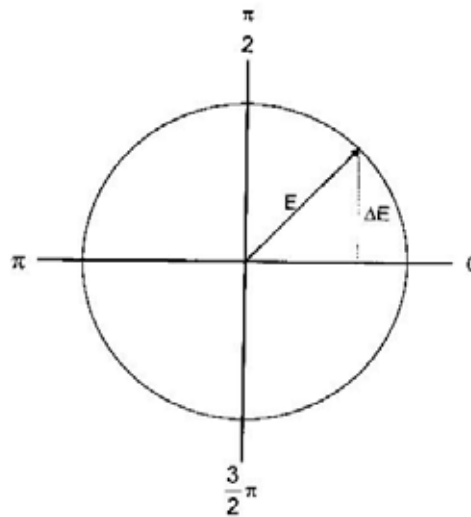


Figura 1. Diagrama del fasor correspondiente al voltaje sinusoidal.

En la mayoría de los casos, la corriente I asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia (ω) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$I = \Delta I * \text{sen}(\omega t + \phi) \quad \text{Ec. 7}$$

Lo anterior significa que, en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo ϕ . Esta situación se muestra en la Figura 2.

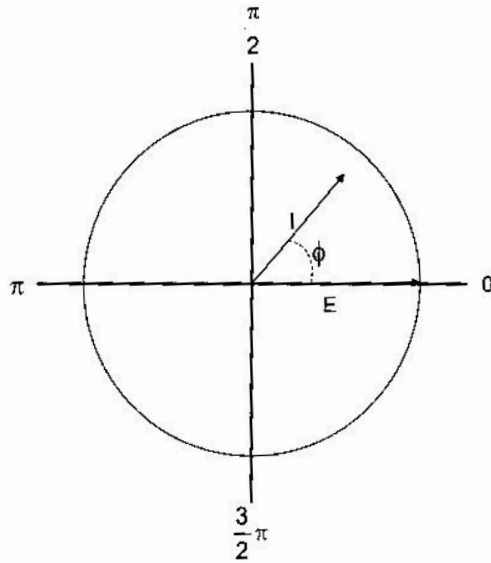


Figura 2. Fasores de corriente (I) y potencial (E) separados por un ángulo ϕ .

Este desfaseamiento se debe a los procesos físicos que se comportan como elementos capacitivos o inductivos y resistivos en un circuito eléctrico, que se considera equivalente a la celda electroquímica. Consecuentemente, la impedancia del sistema sólo puede estar fuera de fase con el potencial aplicado en el análisis de EIS, la impedancia del sistema, Z , y el ángulo fase entre la impedancia y el potencial aplicado, δ , son determinados como una función de la frecuencia aplicada. Estas cantidades son interpretadas en relación a los procesos electroquímicos, químicos y físicos asociados con la celda. Para obtener el máximo de información, la impedancia y el ángulo de fase deberán ser determinados sobre un amplio rango de frecuencias.²⁶

Las relaciones entre dos fasores a la misma frecuencia consiste en como rotan, es por eso que el ángulo de fase es constante. Consecuentemente se puede usualmente ver la referencia de rotación en el diagrama de los fasores y estudiar las relaciones entre ambos fasores simplemente utilizándolos como vectores que tienen un origen en común y separarlos por el ángulo apropiado.²⁷

Aplicando estos conceptos al análisis de algunos circuitos simples, se considera en primera instancia una resistencia pura, a través de la cual se aplica un voltaje sinusoidal, $E = E \cdot \text{sen } \omega t$, y de acuerdo con la Ley de Ohm, la corriente es $\left(\frac{E}{I}\right) \cdot \text{sen } \omega t$, o en notación fasorial:

$$\mathbf{I} = \frac{\mathbf{E}}{R} \quad \text{Ec.8}$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{I} \cdot R \quad \text{Ec.9}$$

El ángulo de fase es cero, y el diagrama del vector es el de la Figura 3:

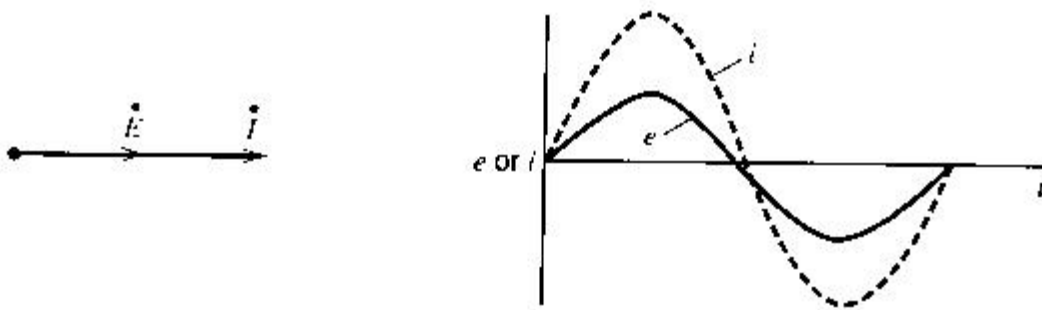


Figura 3. Relación de un voltaje (E) y una corriente (I) a través de un resistor (R).

Ahora bien, sustituyendo la resistencia por una capacitancia pura, la relación fundamental de interés será ahora $q = Ce$, o $i = C\left(\frac{de}{dt}\right)$; entonces

$$i = \omega CE \cos \omega t \quad \text{Ec. 10}$$

$$i = \frac{E}{X_C} \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{Ec. 11}$$

Donde X_C es la reactancia capacitiva, $1/\omega C$.

Si un diagrama de un vector lo expandimos a un plano, es conveniente representar a los fasores en términos de notación compleja. Los componentes a lo largo del eje ordenado son llamados imaginarios y son multiplicados por $j = \sqrt{-1}$. Los componentes a lo largo de las abscisas son llamados reales. En un análisis de circuitos equivalentes, graficar al fasor de corriente en el eje de las abscisas puede ser ventajoso, ya que el ángulo de fase de la corriente es medido experimentalmente con respecto al voltaje, si se hace esto, queda claro que:

$$\mathbf{E} = -jX_C \mathbf{I} \quad \text{Ec.12}$$

Ahora, considerando una resistencia, R , y una capacitancia, C , en serie; un voltaje, E , es aplicado a través del sistema, y a todos los tiempos es igual a la suma de las contribuciones individuales de voltaje a través del resistor y el capacitor, entonces:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_R + \mathbf{E}_C \quad \text{Ec.13}$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{I}(R - jX_C) \quad \text{Ec.14}$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{I}Z \quad \text{Ec.15}$$

Y de estas ecuaciones, se puede notar que el voltaje puede ser ligado a la corriente a través del vector $\mathbf{Z} = R - jX_C$ llamado impedancia. En general, la impedancia puede ser representada como un número complejo de la siguiente manera²⁷⁻²⁹:

$$\mathbf{Z}(\omega) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad \text{Ec.16}$$

Donde Z_{Re} y Z_{Im} son los componentes real e imaginario respectivamente. La relación entre la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase esta dado por las siguientes expresiones:

$$|Z|^2 = (Z_{\text{Re}})^2 + (Z_{\text{Im}})^2 \quad \text{Ec.17}$$

$$\phi = \text{Arc tan } \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} \quad \text{Ec.18}$$

Donde ϕ es el ángulo de fase. Las formas matemáticas de la impedancia pueden ser graficadas de dos formas básicas, con el fin de obtener toda la información posible de esta técnica; se puede graficar como Z_{Im} vs Z_{Re} , conocido como Diagrama de Nyquist o Diagrama de Plano Complejo y también como un gráfico de $\text{Log } |Z|$ y ϕ vs $\text{Log } \omega$, conocido como Diagrama de Bode. Cada forma de representación ofrece ventajas, el diagrama de plano complejo es usado frecuentemente para hacer un análisis mecanístico, debido principalmente al número de relajaciones y sus implicaciones mecanísticas. Y por otro lado, el diagrama de Bode, emplea directamente a la frecuencia como variable independiente, que ayuda a hacer una comparación más precisa entre espectros de impedancia calculados y obtenidos experimentalmente. Las dos formas de representar a los datos de EIS son utilizados en la práctica.

De acuerdo con la teoría básica para comprender la técnica de EIS, todos los sistemas electroquímicos tienen su equivalente en términos de circuitos eléctricos, es decir, puede un sistema electroquímico ser analizado, en términos de respuesta de corriente, con base de un circuito equivalente, que ayuda a dar un sentido físico al sistema electroquímico bajo estudio.²⁵⁻²⁷ La cantidad de circuitos equivalentes es muy grande y variada, la elección de cualquiera de los existentes es dependiendo del sistema, y básicamente de que el circuito escogido tenga un sentido físico real.

Dentro de todas las aplicaciones que tiene la técnica de EIS, se ha utilizado también para el estudio de sistemas involucrados en la formación de incrustaciones y su comportamiento electroquímico.^{4,6-8, 10, 16,22, 30}

CAPITULO 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2 Metodología Experimental

El desarrollo experimental para la realización de los experimentos se describe en las siguientes secciones. El equipo utilizado para la realización de todos los experimentos fue una Interfase Electroquímica marca Solartron Mod.1287 misma que se encuentra acoplada a un Analizador de Respuesta de Frecuencia marca Solartron Mod.1255B. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional estática. En esta celda se realizaron experimentos en presencia y ausencia de oxígeno y en presencia y ausencia de un inhibidor.

2-1 Celda electroquímica convencional estática

La celda electroquímica con flujo inducido magnéticamente es una celda de cinco bocas con capacidad para 200 mL de solución. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) el cual se acopló a un puente salino con punta de platino, Figura 4. Como electrodo auxiliar se utilizó un electrodo de malla de platino para garantizar la mayor área de contacto y acero 1018, como electrodo de trabajo. La composición química del mismo es de 0.207 % de C, 0.2623 % de Si, 0.811 % de Mn, 0.0178 % de P, 0.0051 % S y el resto Fe. El área de contacto con la solución de la muestra metálica es de 0.5 cm² de superficie circular. Se utilizó un agitador magnético para mantener un ligero movimiento en la solución de la celda. La Figura 5 muestra la celda electroquímica con todos los componentes. En la Figura 6 se muestra el arreglo experimental completo. Con ayuda de una parrilla eléctrica se aplicó agitación continua, y se calentó a 30°C. Una vez alcanzada la temperatura mencionada, se introdujeron los tres electrodos.

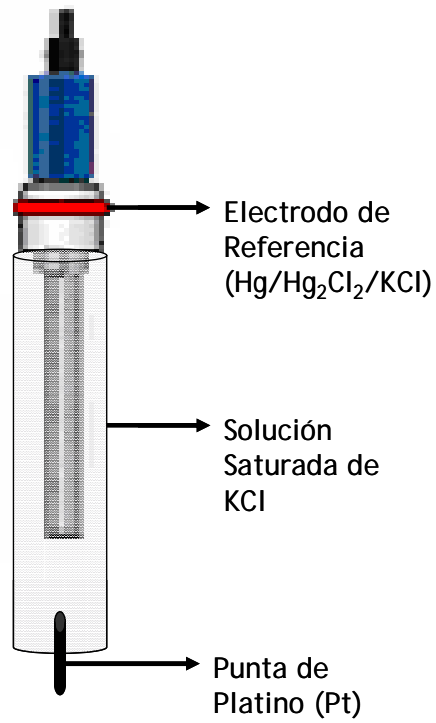


Figura 4. Electrodo de Referencia acoplado a un puente con una solución salina saturada de KCl.

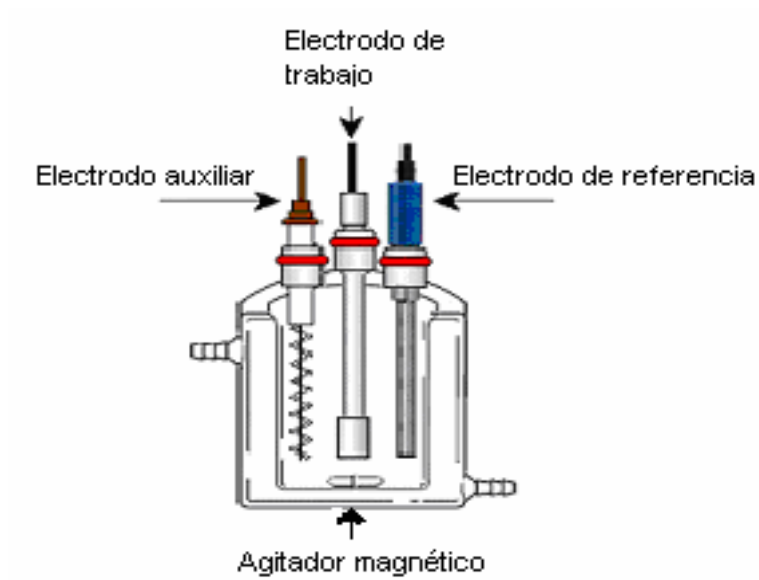


Figura 5. Esquema de la celda estática.

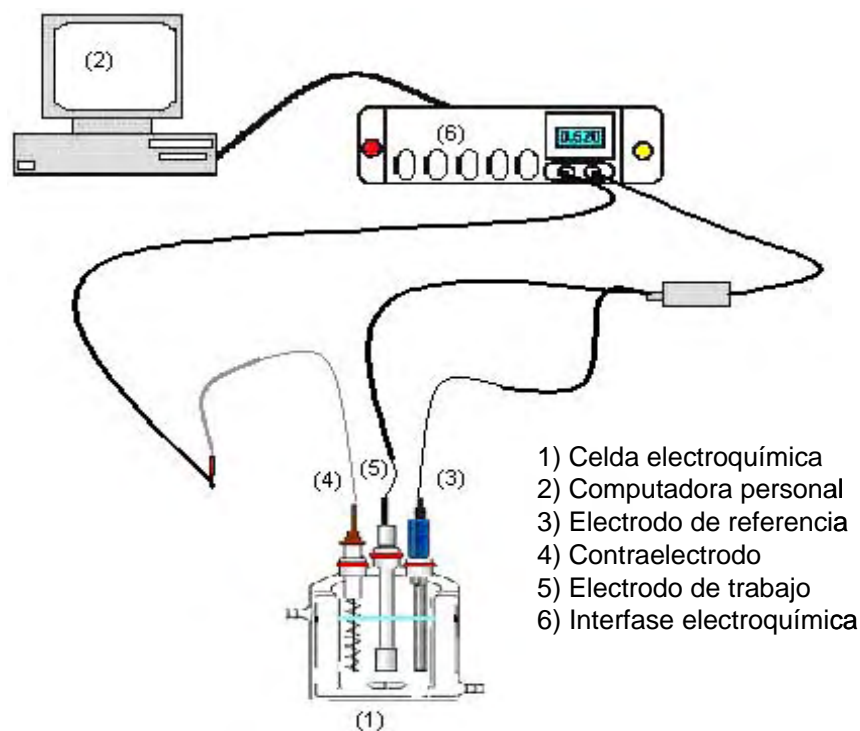


Figura 6. Sistema experimental para las pruebas electroquímicas con la celda estática

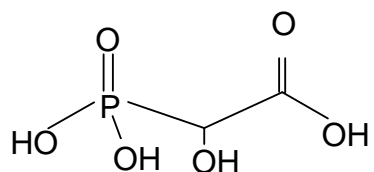
2-2 Solución experimental e Inhibidor

La solución se denominó “agua de enfriamiento sintética” y se preparó de acuerdo a la composición referida por Yang y Morris³¹. En la Tabla 1 se indica la composición de la misma para un litro de agua:

Tabla 1. Composición química en el agua de enfriamiento sintética (1L de solución)

Compuesto	Concentración (ppm)	Peso (gramos)
CaCl ₂	360	0.360
MgSO ₄	200	0.200
NaHCO ₃	100	0.100

El inhibidor utilizado es denominado ácido 1,2-hidroxifosfonoacético y se evaluó en una dosis de 125 ppm. Esta concentración fue determinada previamente en estudios de laboratorio, la técnica utilizada fue de Perdida de Peso. La estructura molecular de este compuesto se muestra en la Figura 7:



ác. 2-hidroxifosfonoacético

Figura 7. Estructura molecular del 1,2-hidroxifosfonoacetico.

2-3 Preparación del electrodo de trabajo y arreglo en la celda

El electrodo de trabajo se colocó en un portaelectrodo de teflón y la superficie circular expuesta se “curó” con resina epóxica para evitar filtraciones en las orillas. Posteriormente, se desbastó con lija de carburo de silicio, SiC, con tamaño de grano de 240, 400, 600 y 1200 sucesivamente. Se realizó un enjuague final con agua desionizada, etanol y acetona y se secó con aire. Antes de introducir el electrodo en la celda se midió el pH a la temperatura de trabajo, que fue de 30°C. Finalmente, se introdujo la probeta en la solución y se inició el conteo del tiempo de inmersión. La celda se sella para evitar al máximo pérdidas de agua por evaporación.

2-4 Pruebas electroquímicas

Se realizaron experimentaciones electroquímicas, en ausencia y presencia de oxígeno, y se evaluó al mismo tiempo el efecto de la adición de inhibidor para ambas condiciones. Las experimentaciones se describen a continuación:

2-4-1 Medición de Potencial a Circuito Abierto. OCP (Open Circuits Potencial)

La medición del OCP se realizó en cuanto inicio el tiempo de inmersión y se utilizó la Interfase Electroquímica Solartron 1287. El sistema se monitoreó durante 20 horas para observar el tiempo de estabilización del sistema.

2-4-2 Experimentos de Polarización Potenciodinámica

Se utilizó una velocidad de barrido de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ partiendo de un potencial catódico de -250mV a 250 mV vs ECS, referido al OCP. Se estimaron las velocidades de corrosión a 0, 2, 5, 40 y 90 h de inmersión en presencia y ausencia de inhibidor para las dos condiciones de oxígeno.

2-4-3 Experimentos de Impedancia Electroquímica (EIS)

En este caso, se emplearon la Interfase Electroquímica Solartron 1287 con el Analizador de Respuesta de Frecuencia Solartron 1255B. Se utilizó un intervalo de frecuencias de 10KHz hasta 10mHz , con amplitud de 10 mV . Los espectros de impedancia se llevaron a cabo cada hora, durante las 6 primeras horas, y posteriormente cada 10 horas, hasta completar 90 horas. Todos los experimentos se realizaron a 30°C . Los tiempos para los espectros fueron elegidos considerando que el tiempo de estabilización en potencial a circuito abierto es a partir de las 5 horas de exposición.

2-5 Análisis estructural

Se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Para las imágenes SEM, las muestras se seleccionaron de cada experimento en sus tiempos de inmersión. Éstas se conservaron previamente en un desecador con drierita para evitar el contacto con aire, humedad o partículas. La drierita es un compuesto de partículas higroscópicas, esta formado por Sulfato Anhidro de Calcio (CaSO_4) y por Cloruro de Cobalto Anhidro (CoCl_2). Este compuesto sirve para absorber el agua del ambiente, por lo que un sistema cerrado y purgado con N_2 elimina el oxígeno presente.

Las fotografías se tomaron con alto vacío, en un microscopio electrónico de barrido XL30 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) marca Phillips, en modo ambiental.

CAPITULO 3

ANALISIS DE RESULTADOS

3 Resultados y Discusión de Resultados

3-1 Potencial a circuito abierto (OCP)

Se midió el potencial a circuito abierto, OCP con el fin de observar el sistema en condiciones de estado estacionario y también se midió el OCP en ausencia de oxígeno. Este monitoreo en las condiciones mencionadas se presenta en la Figura 8.

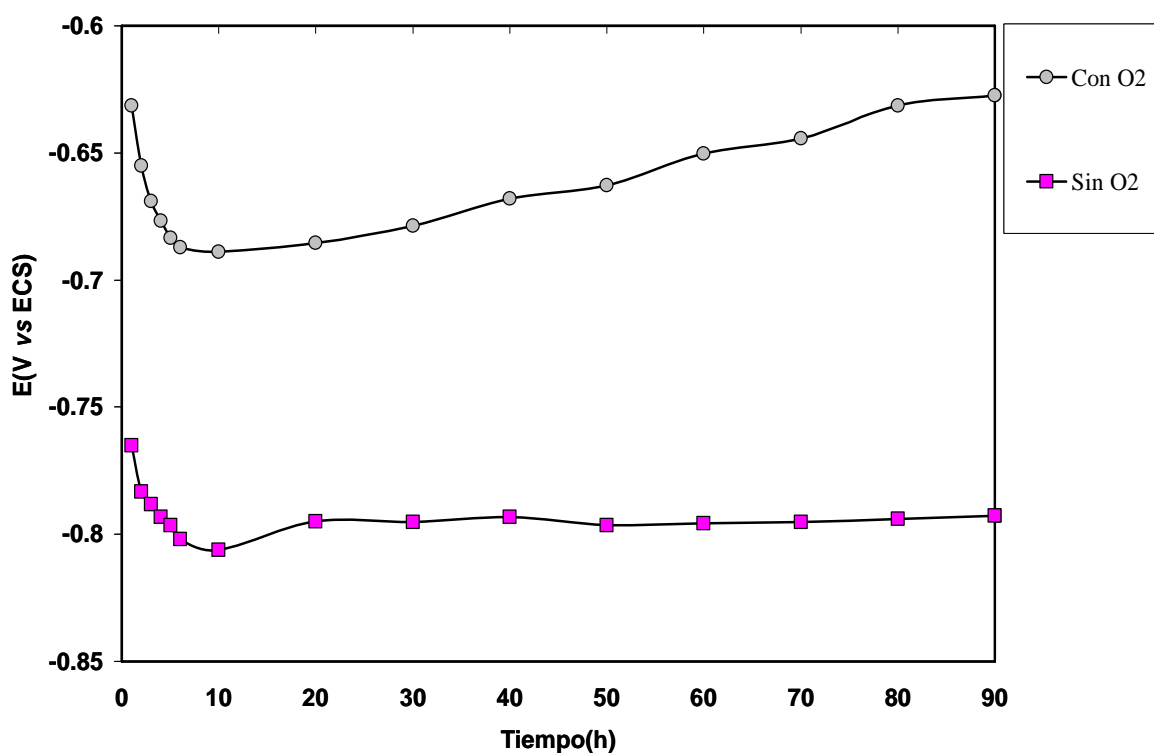


Figura 8. Comportamiento del potencial, en ausencia y presencia de O₂ en la solución, en condiciones estáticas y sin adición de inhibidor.

En la Figura 8, se observa que en la evolución de la interfase metal-agua de enfriamiento (electrolito) a 30°C y pH 8.1 durante las primeras 5 horas, hay un comportamiento de estado transitorio o inestable y una variación de potencial de 60 mV, cuando hay O₂ presente en la solución. En un trabajo previo, R. Hernandez *et al*¹, se demostró que este sistema tarda 5 horas en alcanzar un valor constante de potencial, durante este tiempo inicia la formación de

incrustaciones y su posterior adhesión y desprendimiento a la superficie metálica, estos procesos están mezclados aleatoriamente en la superficie del metal. Durante este tiempo, el proceso está controlado por activación, debido a que no hay una película totalmente adherida a la superficie del metal, esto se ve reflejado en el diagrama complejo mostrado en el recuadro de la Figura 10. Después de este momento, hay un comportamiento más activo de la interfase, debido a que existe la formación de una película de productos de corrosión causada por reacciones electroquímicas como el caso de la formación del óxido de hierro, que en estas condiciones de potencial y pH aparece en la forma de hematita³⁴⁻³⁶ y la precipitación de carbonato de calcio³⁷. En el caso en el que no hay oxígeno presente en el sistema, la variación de potencial es de 40 mV y el tiempo que dura en este estado transitorio el sistema es de 1.5 horas, permaneciendo constante a partir de 1.5 horas de iniciado el monitoreo y hasta el final del mismo, que fue de 90 horas. Los productos de corrosión formados bajo estas condiciones son distintos de los formados en presencia de O₂ y se tratarán más a detalle en puntos posteriores dentro de este capítulo.

Cuando se agrega el inhibidor en la solución aerada, después de haber pasado el estado transitorio, se observa un efecto inmediato sobre el pH de la solución, hacia valores más ácidos, de 8.1 a un valor de 6.2. Las condiciones experimentales sin inhibidor y en presencia del mismo, se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales en la celda electroquímica

Celda con agua de enfriamiento sin inhibidor	Celda con agua de enfriamiento y con inhibidor
pH = 8.1	pH = 6.2
T = 30°C	T = 30°C

Este efecto también se nota en el potencial de la interfase, el cual muestra un cambio instantáneo debido a la acción del inhibidor, quien forma productos base fósforo -uno de los grupos activos del inhibidor-. Este efecto se muestra en la Figura 9, donde se aprecia que después de la adición del inhibidor y el cambio de potencial, éste se mantiene en un valor constante, hasta el final del monitoreo, considerando así que es un inhibidor que estabiliza macroscópicamente la interfase y por lo tanto el potencial.

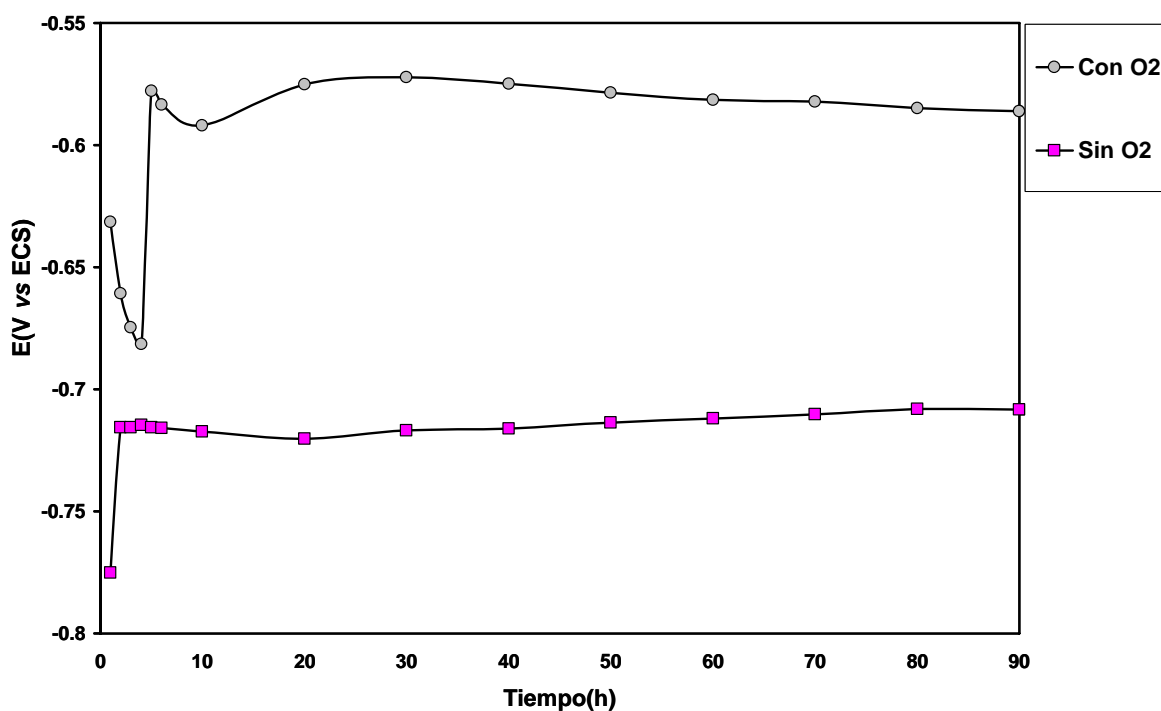


Figura 9. Comportamiento del potencial, en ausencia y presencia de O₂ en la solución, en condiciones estáticas y con adición de inhibidor.

3- 2 Polarización Potenciodinámica

La polarización potenciodinámica cuantifica la cinética de transferencia de carga en términos de la velocidad de corrosión del metal en la solución aerada. Se calcularon las velocidades de corrosión para este sistema en distintos tiempos de inmersión¹⁻², en ausencia y presencia de inhibidor, los resultados se muestran en

la Tabla 3. Como se puede observar, la velocidad de corrosión, calculada con ayuda de la técnica de extrapolación de Tafel, disminuye conforme transcurre el tiempo, lo cual se atribuye a las incrustaciones adheridas a la superficie del metal durante el periodo de inmersión, así como a los productos de corrosión que forman una capa pasiva no homogénea entre el electrolito y la estructura metálica. Esta formación, adhesión y crecimiento de la capa pasiva hace que los sitios activos de la superficie disminuyan provocando así que la transferencia de carga sea menor. Sin embargo, el metal continua disolviéndose, y continua la difusión de iones^{4, 8, 16} a través de esta capa de productos, tales como Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , de la disolución del metal por debajo de la capa de productos. Se presenta de igual forma la Tabla 4 con los resultados de velocidad de corrosión en ausencia de oxígeno que demuestra que en estas condiciones, la corrosión disminuye considerablemente y que la adición de inhibidor no mejora aún más la ya de por sí, baja velocidad de disolución metálica.

Tabla 3. Velocidades de corrosión en presencia de oxígeno.

Sistema	Tiempo (h)	Rp (Ohm/cm ²)	Ba (mV/dec)	Bc (mV/dec)	V _{corr} (mpy)
Agua de enfriamiento	0	618.79	191	368	40 ± 2
	2	664.11	193	366	37 ± 2
	5	819.18	204	338	30 ± 2
	40	906.42	177	369	26 ± 2
	90	1415.6	172	311	15 ± 2
Agua de enfriamiento con inhibidor	0	691.41	199	354	36 ± 2
	2	789.04	203	342	32 ± 2
	5	1428.5	175	329	25 ± 2
	40	5343.7	446	257	6 ± 2
	90	5449	260	118	2 ± 2

Tabla 4. Velocidades de corrosión en ausencia de oxígeno.

Sistema	Tiempo (h)	Rp (Ohm/cm ²)	Ba (mV/dec)	Bc (mV/dec)	V _{corr} (mpy)
Agua de enfriamiento	0	4814	126	164	3 ± 2
	2	4416	100	134	2 ± 2
	5	6698	109	118	2 ± 2
	40	15892	76	160	6 ± 2
	90	7378	129	198	3 ± 2
Agua de enfriamiento con inhibidor	0	6728	170	134	3 ± 2
	2	7322	125	197	3 ± 2
	5	6394	148	315	7 ± 2
	40	5714	137	112	3 ± 2
	90	19666	172	240	2 ± 2

3-3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Los resultados sobre la velocidad de corrosión presentados en el apartado anterior, ayudaron a establecer la velocidad de disolución del metal de manera cualitativa y asumiendo los procesos que controlan la cinética de formación de productos de corrosión, las curvas de polarización es una técnica que, en el dominio del tiempo, estima la velocidad de disolución de una estructura metálica en condiciones de reacción electroquímica. La EIS considera la cinética electródica y los procesos que controlan la interfase.

En la Figura 10 se muestra la distribución de la impedancia de la muestra de acero 1018 expuesta al agua de enfriamiento sintética a 30°C. El proceso que se está llevando a cabo, es de control mixto, ya que pasa de un control activacional, que inicia desde el momento de alcanzar el estado estable, a las 5 horas, hasta las 20 horas. A partir de las 40 horas y hasta las 70 horas se comporta como un mecanismo controlado por difusión y finalmente desde las 70 horas hasta el ultimo monitoreo vuelve a haber un control por activación. Esto indica que las capas que se forman cambian y crecen continuamente y la distribución de impedancia que sigue estos cambios eléctricos, físicos, la porosidad y la conductividad también cambia. En el diagrama de Bode de la

Figura 12 se muestra, después de 20 horas, el proceso de transferencia de masa a través de la capa porosa formada a bajas frecuencias, cuando el ángulo de fase tiene una disminución en magnitud a estas frecuencias con el tiempo atribuido a la compactación de los poros.

Durante las siguientes horas, hasta 90, los cristales de incrustación incrementan el espesor y la compactación de la capa. Por otro lado, también a bajas frecuencias la respuesta del sistema muestra cómo existe todavía un proceso de transferencia de carga, el cual considera los sitios activos que están debajo de la película de incrustaciones y productos de corrosión.

Cuando se agrega el inhibidor en la solución, el efecto es inmediato, como se ilustra en la gráfica E vs t de la Figura 9, por lo que en las impedancias actúa de la misma forma. El inhibidor utilizado tiene la función de reaccionar químicamente con la superficie metálica desnuda y/o con los productos que haya adheridos en la superficie del metal. Actúa formando un quelato que se adhiere a la superficie metálica.^{1,2,12,15-17}

La Figura 11 muestra el análisis con ayuda de SEM de la superficie de la muestra, después de 40 y 90 horas de inmersión. La formación de cristales de aragonita (CaCO_3) en diferentes áreas, cubre la superficie metálica con una mezcla de productos de corrosión. En las Tablas 5 y 6, se muestran los resultados del análisis químico por EDS y se observa los efectos que forman los productos de corrosión después de 40 y 90 horas de inmersión respectivamente. Estos productos son calcio, hierro y oxígeno. La muestra de acero presenta una pequeña área libre de productos de corrosión en donde se dan las reacciones de transferencia de carga. La región 1 en la Figura 11a), muestra una capa compacta con altas concentraciones de Fe, como se puede corroborar en la Tabla 5, comparada con la región 2, que muestra la formación y distribución de los cristales de aragonita, con un alto contenido de calcio. La Figura 11b) muestra

un acercamiento de la región 2, en donde se observa la forma en que se distribuyen los cristales de CaCO_3 .

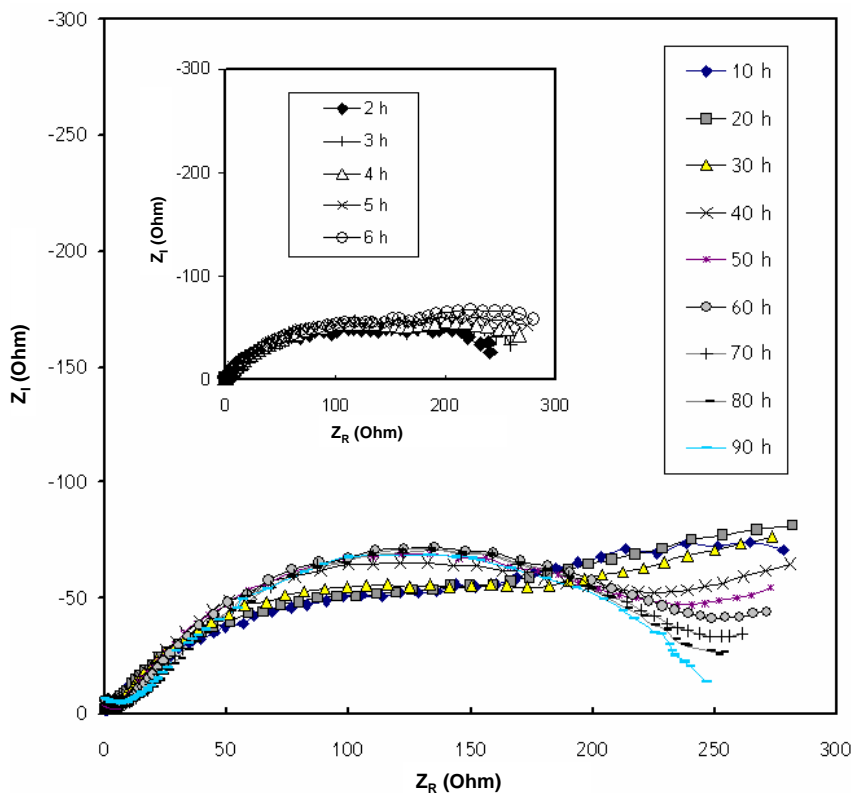


Figura 10. Diagrama de Nyquist de 1 a 90 horas de inmersión en condiciones de flujo inducido magnéticamente sin inhibidor.

En la Figura 11 se muestra el efecto de un tiempo de exposición de 40 y 90 horas. La capa que se forma en el tiempo de 90 horas sobre la superficie del acero, se distingue mas compacta, homogénea y gruesa, comparada con el tiempo de 40 horas. De igual forma, la cantidad de los elementos presentes en los puntos marcados es distinta, y va en aumento la presencia de calcio, lo que indica que hay un crecimiento de la película. Estos elementos presentes se muestran en la Tabla 5 y para ambos tiempos de inmersión, se aprecian los poros o sitios libres sobre los cuales se da la reacción de transferencia de carga.

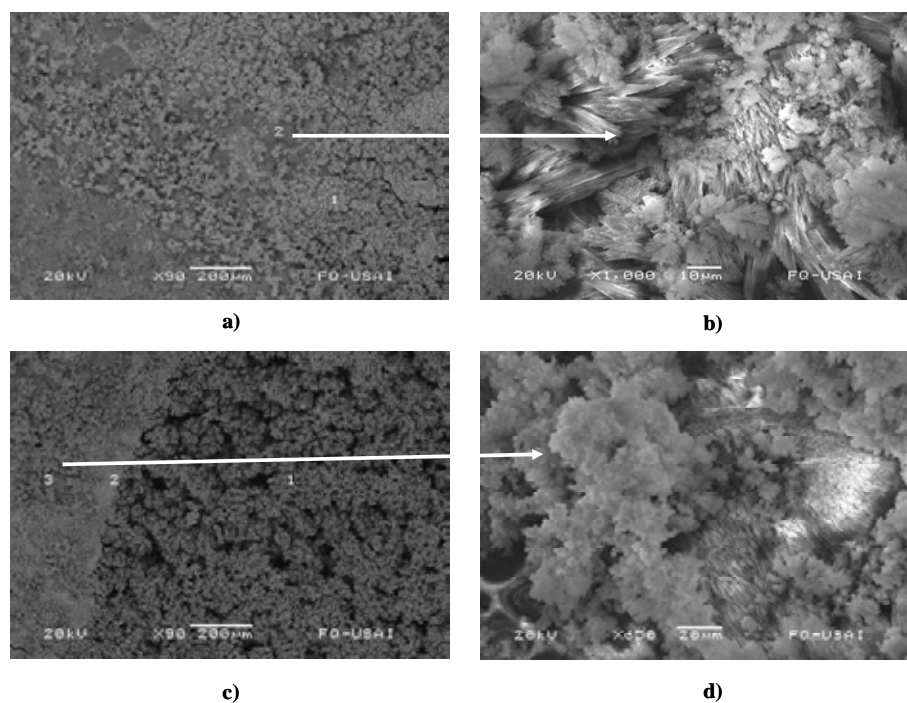


Figura 11. Muestra después de (a)-(b) 40 horas y (c)-(d) 90 horas de exposición de la superficie en la solución incrustante.

Tabla 5. Composición química para un tiempo de 40 horas.

Punto	% C	% O	% Ca	% Fe	% Cl
1	12.5	24	0.5	59.7	2.5
2	20.5	34.3	43.5	1.7	0.2

Tabla 6. Composición química para un tiempo de exposición de 90 horas.

Punto	% C	% O	% Ca	% Fe	% Cl
1	--	1.5	--	98.1	--
2	--	37.6	2.1	55.5	2.3
3	22.5	43.0	33.5	1.1	--

En la Figura 12 se observan los ángulos de fase para los espectros de impedancias de las 90 horas de inmersión. En esta figura solo se corrobora la información aportada por las fotografías SEM y por el diagrama complejo, en el sentido de

que efectivamente se presenta el crecimiento de dos películas o lo que es similar a decir que hay la presencia de dos constantes de tiempo; una se manifiesta en la magnitud del ángulo de fase a altas frecuencias, lo que no era tan apreciable en las primeras horas de inmersión. Esta película es externa y está ubicada entre una capa interna de productos de corrosión formados al inicio del tiempo de exposición en el electrolito; y la segunda, que se observa por la magnitud del ángulo fase en las frecuencias bajas. Ésta hace que la corriente se desfase del potencial, y que ocasiona que se atrase la señal de impedancia.

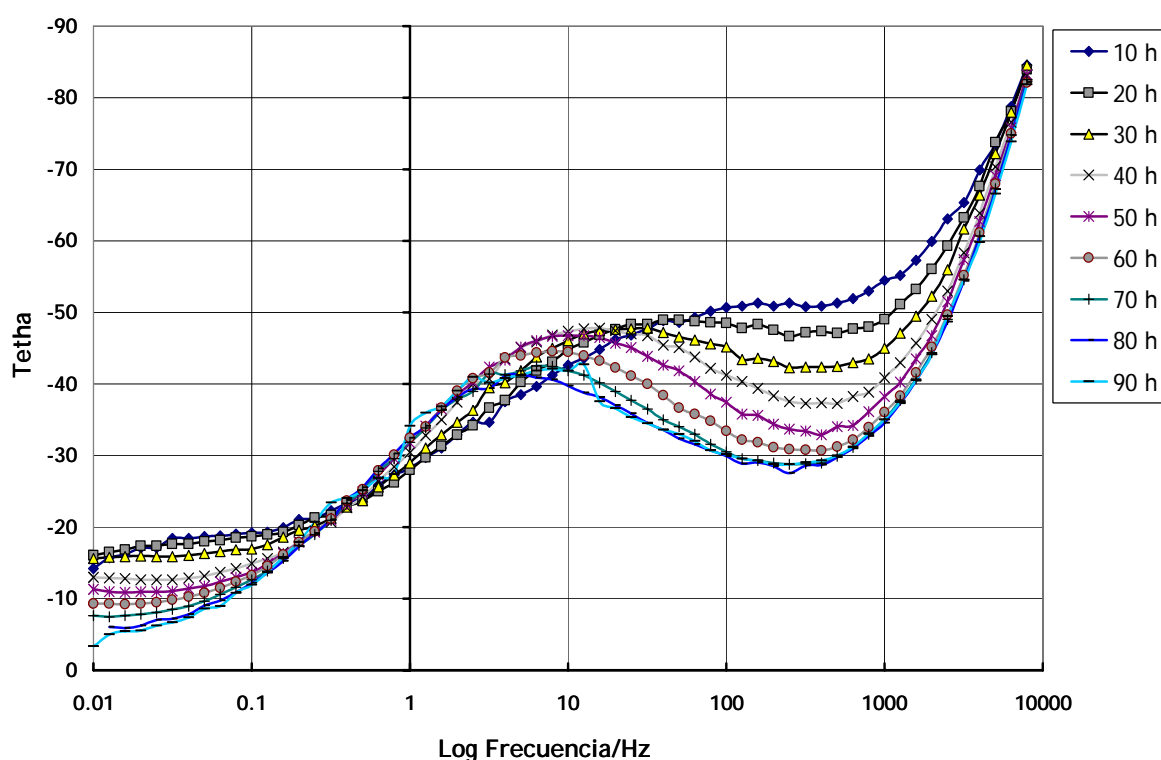


Figura 12. Diagrama de Bode de 1 a 90 horas de inmersión en condiciones de flujo inducido magnéticamente sin inhibidor.

Los diagramas mostrados en las Figuras 10 y 12 proporcionan información acerca de los procesos que están sucediendo en la interfase. En conjunto establecen que existen dos contribuciones de las capas formadas por óxidos y las incrustaciones que se están precipitando debido a la reacción catódica, estas capas están mezcladas y van haciendo que el espesor aumente de manera no uniforme conforme transcurre el tiempo.

En la Figura 13, en donde se muestra el circuito equivalente asociado al sistema, se representa como, R_D . El segundo semicírculo representa el comportamiento del sistema en frecuencias medias (MF), que es atribuido a la resistencia de los poros (R_1), que está asociado a la mezcla de productos de corrosión e incrustaciones, $Fe_2O_3 + CaCO_3$, precipitados en la superficie del metal. La magnitud de R_1 se incrementa continuamente debido al crecimiento, distribución y precipitación de los productos de corrosión, en su mayoría formados por $CaCO_3$ de acuerdo con la reacción 3.

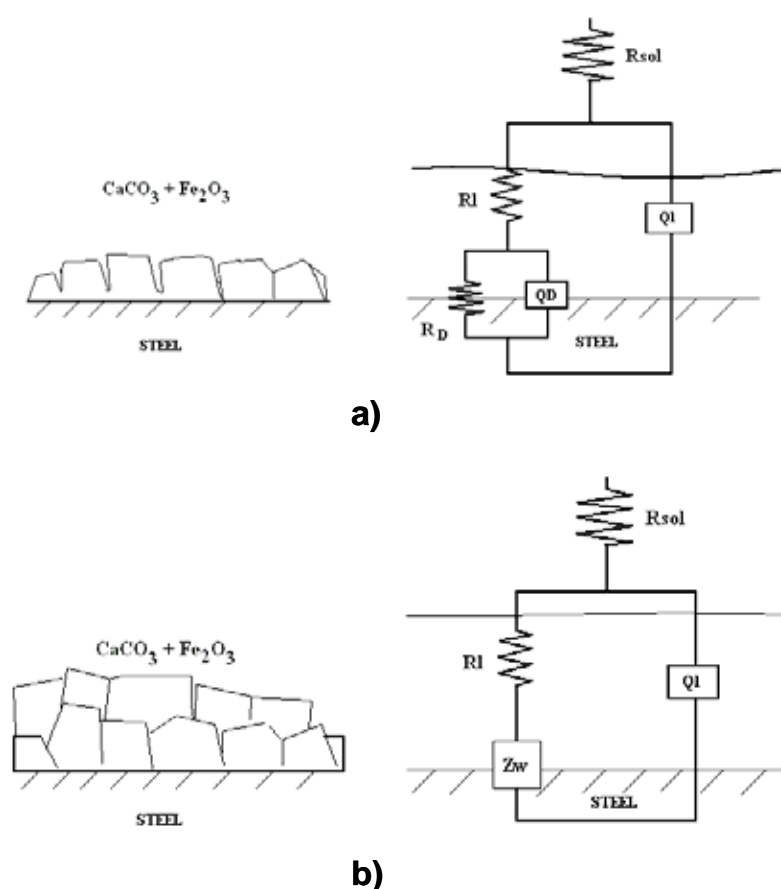


Figura 13. Circuitos equivalentes asociados a la interfase a) a 40 horas de exposición, b) a 90 horas de exposición.

En la Figura 13 se muestran los dos tipos de circuitos equivalentes que se asocian a la evolución de la interfase durante 90 horas de exposición. Durante las primeras 40 horas, en la Figura 13a), el circuito equivalente incluye dos

resistencias, una para las frecuencias medias (FM), que se asocia la resistencia del poro (R_i) y otra es la resistencia a la transferencia de carga (R_D) para las FB; además de dos elementos de fase constante, que fueron notados previamente por Marín *et al*¹⁶, que representan las propiedades de la película porosa sobre la superficie (Q_1) y la pseudo-capacitancia (Q_D) que se presenta debido a la interfase electrodo-película. R_D y R_i son correlacionados con una extrapolación de un semicírculo formado a FB y FM respectivamente, con el punto central sobre el eje real en el diagrama complejo mostrado en la Figura 10. El elemento de fase constante se asocia con la distribución de propiedades de una pseudo-capacitancia. La existencia de un CPE sigue la expresión 19,¹⁰

$$CPE = \frac{1}{Q(jw)^n} \quad \text{Ec. 19}$$

La magnitud de "n" oscila entre 0.5 y 0.99 mientras que Q es la pseudo-capacitancia Q.

En la Figura 13a) también se muestra la analogía física de la superficie del metal asociada con la formación de una capa porosa protectora, en su mayoría formada por CaCO_3 . La resistencia a la transferencia de carga, R_D es la reacción de reducción de oxígeno que aumenta inversamente proporcional a la capacidad del área superficial para que ocurra la reacción catódica. El diagrama complejo mostrado en la Figura 10 muestra un loop capacitivo después de las 40 horas de inmersión. Devos *et al*¹⁰ reporta el comportamiento de la impedancia en un proceso con control difusional, cuando la resistencia de transferencia de carga es despreciable y la influencia de la capacitancia es predominante con el proceso de difusión. El circuito equivalente ilustrado en la Figura 13b), describe el proceso que prevalece después de las 40 horas de inmersión: la continua precipitación de los productos de corrosión modifican el control del proceso en la interfase, cuando el proceso de difusión es paralelo con el elemento de fase constante.

La Figura 14a) muestra la evolución de la magnitud de R_i asociada con la capa formada respecto al tiempo. La magnitud incrementa de un valor de 46 a 300 Ohm, mientras que la magnitud de R_D muestra un mayor incremento, que va de 150 a 500 Ohm. La resistencia R_D es inversamente proporcional al área de cobertura de los productos de corrosión. La Figura 14b) muestra la evolución de la magnitud de Q_D que incrementa de 400 μF a 2200 μF durante las primeras 40 horas de inmersión, de este punto en adelante, el proceso de difusión no es incluido en la analogía eléctrica presentada en la Figura 13b). Las magnitudes para la pseudos-capacitancia asociadas con la capa de productos de corrosión permanece constante de 100 a 200 μF como se muestra en la Figura 14b).

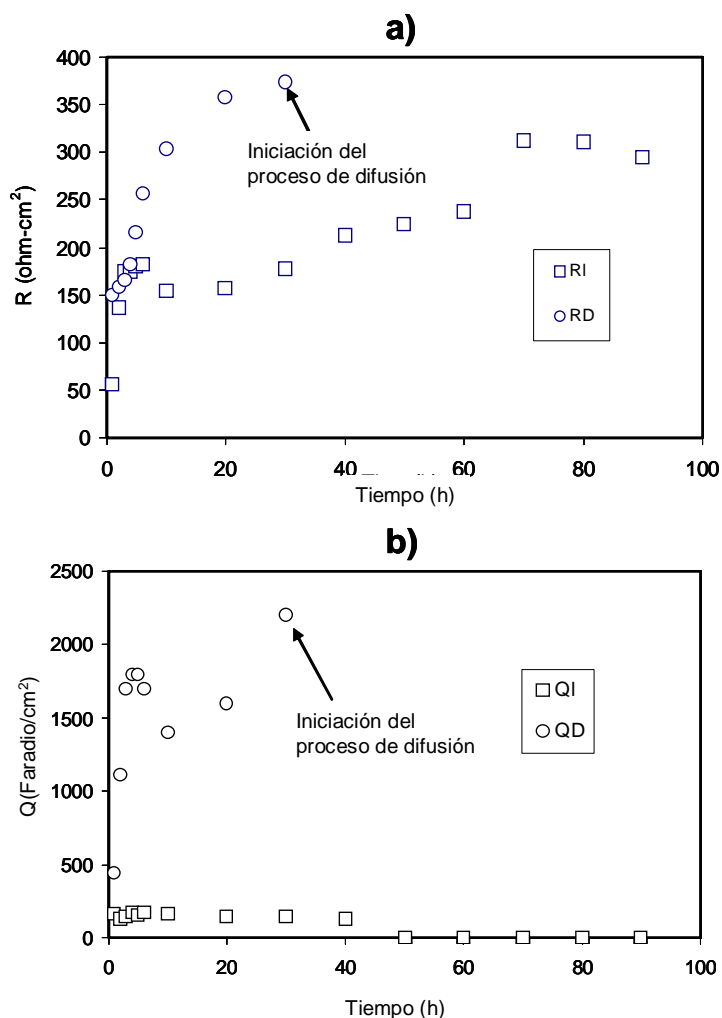


Figura 14. Magnitudes de los elementos pasivos del circuito equivalente para la interfase acero-solución incrustante aerada en ausencia de inhibidor a 30°C, (a) magnitudes con respecto al tiempo de R_i y R_D , (b) magnitudes de Q_i , Q_D .

Las magnitudes de Q_D son mas altas que las magnitudes típicas para una capacitancia de la doble capa reportados por muchos autores^{10,16}, este comportamiento es atribuido a las características conductivas de la mezcla de productos de corrosión que cubren la superficie del electrodo.

La Figura 15 muestra dos semicírculos en el plano complejo cuando se hace la adición de inhibidor durante las primeras seis horas de exposición del acero. El centro de la extrapolación que forma un semicírculo a frecuencias medias (FM) es la magnitud de R_i ; el segundo semicírculo describe la magnitud de R_D asociada con la resistencia a la transferencia de carga de acuerdo con la reacción 1, a BF. La Figura 15 muestra la distribución de la impedancia siguiendo la adición de inhibidor a 5.5 horas de exposición en la solución incrustante. El primer semicírculo mostrado a AF es asociado con la capa formada de la quelación y reacciones heterogéneas en la interfase.

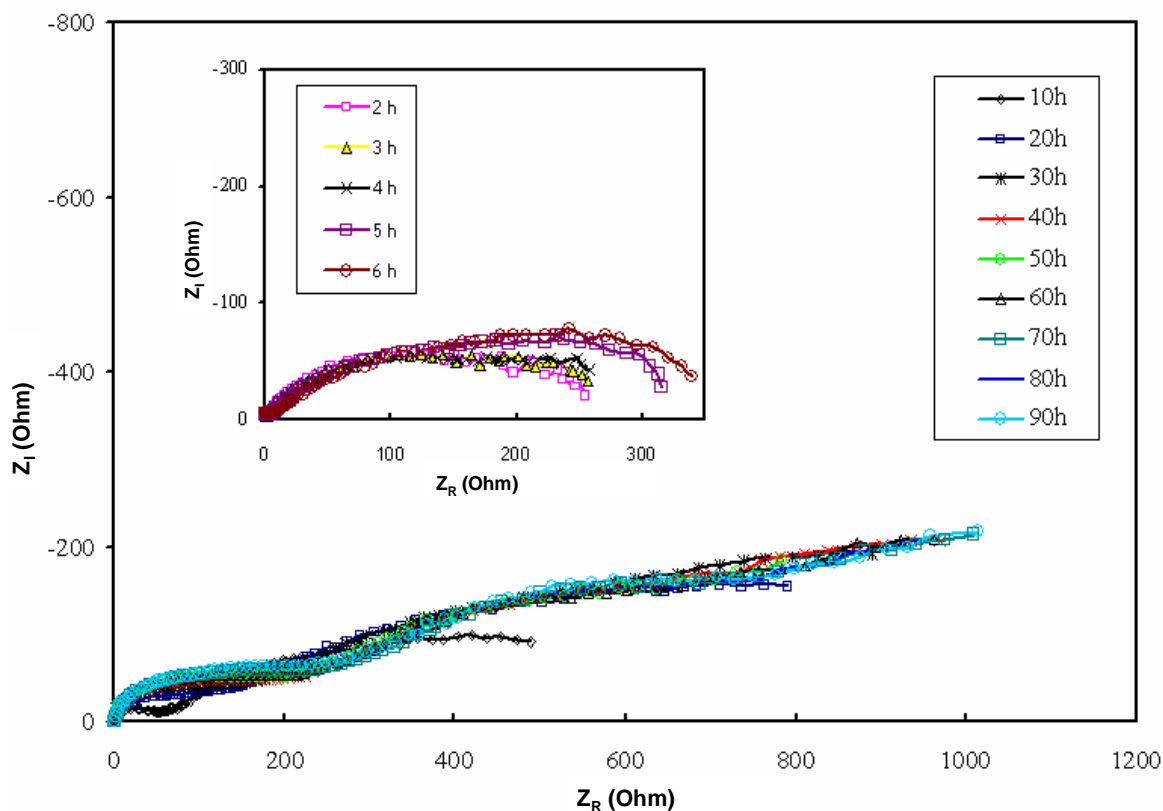


Figura 15. Diagrama complejo de 90 horas de inmersión en solución incrustante y en presencia de inhibidor.

El grupo 1,2-hidroxifosfonoacetico forma los complejos base fósforo por reacción con los iones de las especies activas y los iones precipitados en los productos de corrosión, como lo es el ion Ca^{2+} de la capa de carbonato de calcio formada. El segundo semicírculo presente a BF es atribuido al proceso de transferencia de carga representado por la reacción de reducción de oxígeno, ilustrado en la reacción 1. La Figura 16 muestra la presencia de compuestos base fósforo y productos de corrosión conformados en su mayoría por calcio, oxígeno y hierro, seguidos de la adición del inhibidor (HPA). La Tabla 7 muestra los resultados del análisis por EDS a la superficie de la muestra, donde una película con una mezcla de fósforo, calcio, hierro y oxígeno se ha formado después de un tiempo de exposición de 90 horas en la solución incrustante y un tiempo de 84.5 horas de exposición en la solución incrustante + inhibidor.

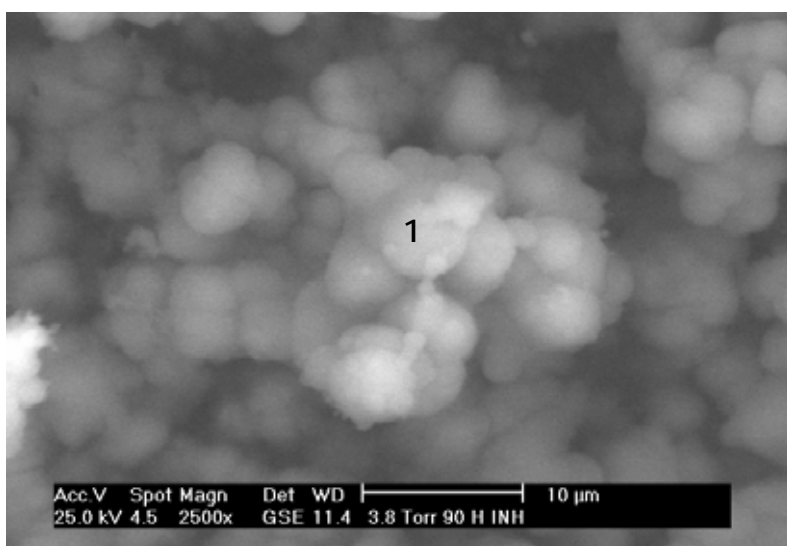


Figura 16. SEM de 90 horas de inmersión con adición de inhibidor en presencia de oxígeno.

Tabla 7. Diferentes elementos presentes para la muestra después de 90 horas de exposición en presencia de inhibidor.

Punto	% C	% O	% P	% Ca	% Fe
1	5.3	21.9	7.6	14.4	44.86

La formación de película base fósforo en la superficie del metal, se atribuye al proceso de quelación del HPA con los iones calcio, como se describió previamente³²⁻³³. La adición del inhibidor al sistema, seguido del mecanismo de quelación se presenta en la Figura 17a). Los iones hidroxifosfonoacetato secuestran al ion calcio, y reducen la concentración efectiva al formar un producto complejo base fósforo. La concentración remanente de las especies activas disminuye, junto con la probabilidad de que se lleve a cabo la nucleación del carbonato de calcio de acuerdo a la reacción 3. En este sentido Shan y Jijan²⁰ reportan dos diferentes mecanismos de complejación de las especies electroactivas en presencia de un polifosfato. El primero considera que cuatro fósforos del ion polifosfato secuestra un ion de Ca^{2+} en una relación Oxígeno-Calcio de 4:1. En el segundo mecanismo, solo un átomo de oxígeno participa en el enlace, que incluye una relación de Oxígeno-Calcio de 2:1. El funcionamiento del inhibidor en la complejación de los polifosfatos está influenciado por la reacción homogénea en el electrolito. El segundo mecanismo ilustrado en la Figura 17b) consiste de un arreglo estructural seguido de una reacción compleja incrustación-inhibidor vía capa protectora de complejo Calcio/hidroxifosfonoacetato de acuerdo con Neagle *et al*³⁴ y Hepburn *et al*¹³, ellos visualizan que el HPA forma una película protectora insoluble con calcio en condiciones de enfriamiento. Sin embargo, la composición estructural exacta de la película formada por precipitación de calcio no se ha determinado cristalográficamente. El circuito equivalente que describe las características físicas y el proceso en la interfase durante las 90 horas de exposición se muestra en la Figura 17b). Las resistencias R_{li} y Z_{Di} son asociadas con las resistencias de la película de productos de corrosión y con la reacción de transferencia de carga respectivamente. El elemento de fase constante representa la distribución de la impedancia en la superficie para ambas contribuciones: productos de corrosión y reacción interfacial, Q_{li} y Q_{Di} respectivamente.

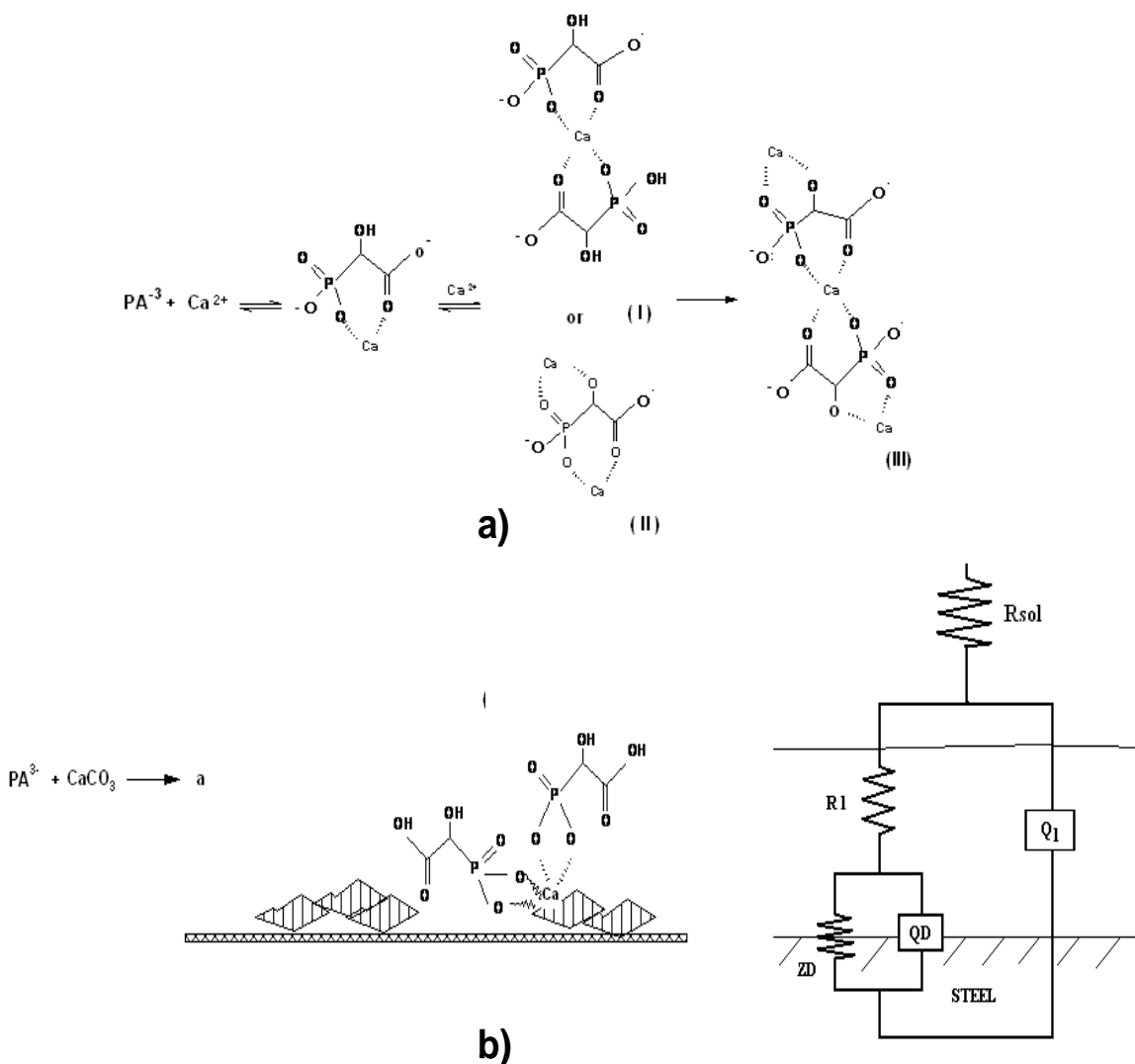


Figura 17. Circuito equivalente para la muestra de acero expuesta a la solución incrustante e inhibidor a 30°C.

La Figura 18 muestra las magnitudes para las interpolaciones de los parámetros obtenidos de los resultados experimentales asociados con los procesos interfaciales de la interfase acero/solución incrustante en presencia de HPA. Los elementos eléctricos están basados en el circuito eléctrico propuesto con dos constantes de tiempo ilustrado en la Figura 17b). La magnitud de R_{ii} , representada por la resistencia de la película formada de las reacciones de quelación y precipitación disminuye con el tiempo después de la adición de HPA. Ésta es una disminución continua de los iones de calcio con el tiempo debido a la

formación de la película precipitada de fósforos que indica que hay una capa compacta de acuerdo con la magnitud del elemento de fase constante Q_1 que tiene una disminución desde $230 \mu\text{F}$ a $5 \mu\text{F}$ como se muestra en la Figura 18. El incremento de la magnitud de Z_D a bajas frecuencias es inversamente proporcional a la cantidad de sitios disponibles para que se de la reacción catódica en la superficie del metal desnudo. La magnitud del parámetro Q_D se incrementa con el tiempo de 1400 a $2900 \mu\text{F}$ describiendo el comportamiento de la pseudo-capacitancia de la doble capa en la interfase. La precipitación de los componentes base fósforo en la superficie del electrodo forma una capa homogénea y continua que cubre los sitios potenciales en donde se puede dar la reducción de oxígeno, y la naturaleza conductora de la película influye la magnitudes del producto de $R_{ii} Q_i$, que incrementa con el tiempo como se representa en la Figura 18c).

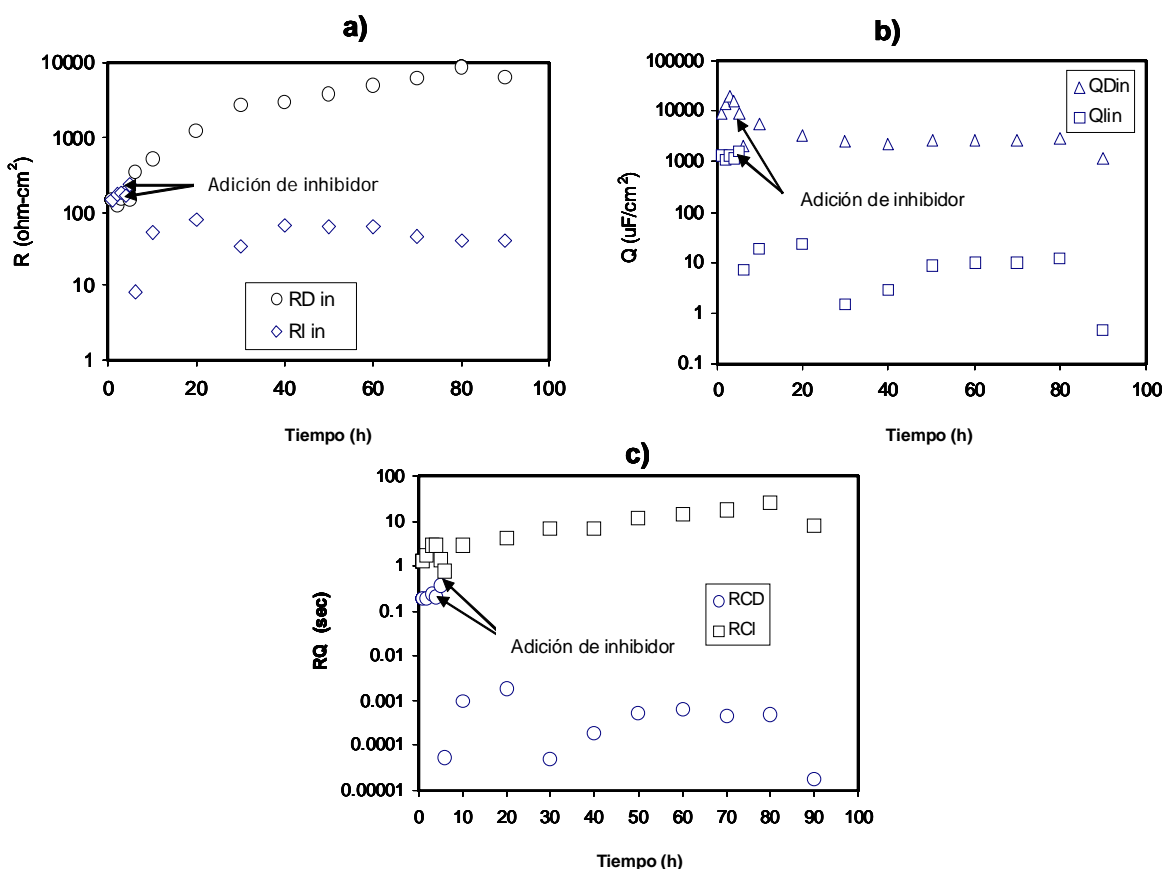


Figura 18. Magnitudes de los elementos pasivos del circuito equivalente para la interfase acero/solución incrustante aerada en presencia de inhibidor a 30°C, (a)magnitudes de R_{lin} y R_{Din} con respecto al tiempo, (b) Q_{lin} y Q_{Din} , (c) $R_{lin} \times Q_{lin}$ y $R_{Din} \times Q_{Din}$.

En el capítulo 2 se ha detallado que esta misma secuencia experimental se ha realizado en ausencia de oxígeno, con la finalidad de ver qué sucede cuando no hay agente oxidante en el medio.

La reacción de reducción de oxígeno influencia la precipitación de las incrustaciones en la superficie del metal, y con la adición del inhibidor disminuye la velocidad de corrosión como se menciono anteriormente. Por lo tanto, por desplazamiento del contenido de oxígeno en la solución, se puede comparar el mecanismo de disolución e inhibición de la interfase asumiendo una reacción catódica diferente. La Figura 19 muestra la evolución de la distribución de la impedancia en una solución de-aerada. El resultado muestra un semicírculo con

una amplitud que incrementa conforme avanza el tiempo y es característica de un proceso de un mecanismo de transferencia de carga en la interfase.

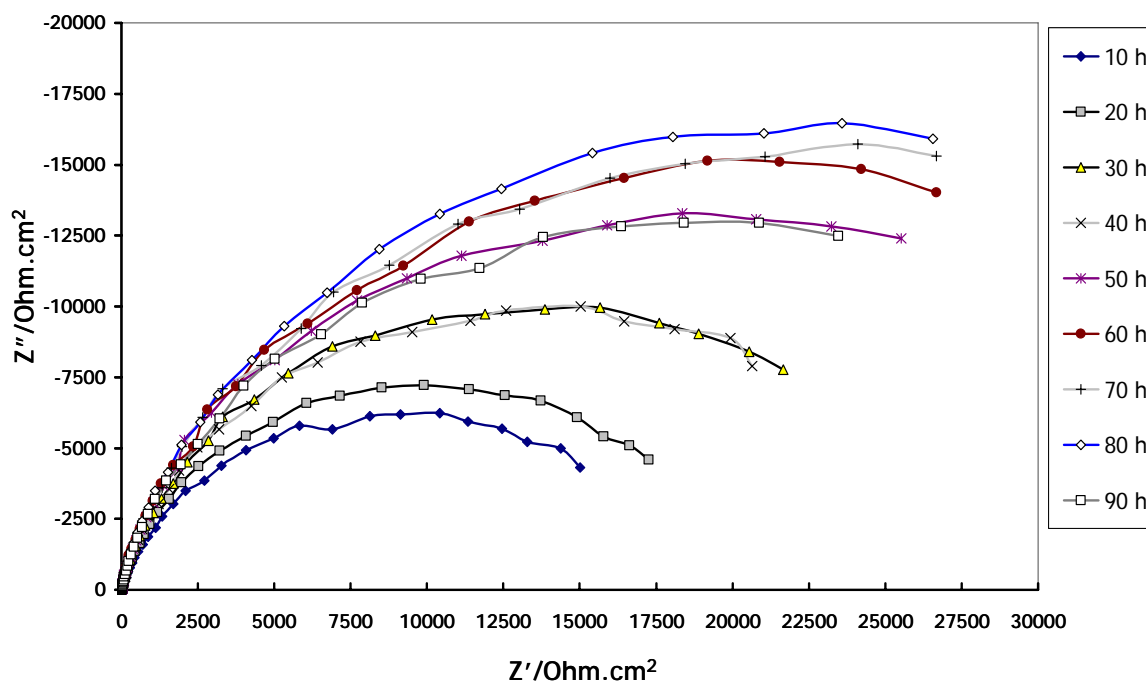
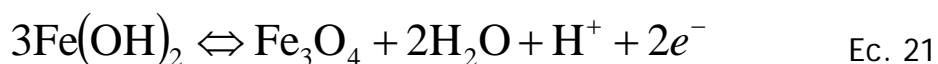
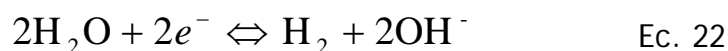


Figura 19. Diagrama de Nyquist de 1 a 90 horas de inmersión en ausencia de O₂ e inhibidor.

El valor de OCP mostrado en la Figura 8 para una solución de-aereada conduce a la formación de diferentes productos de corrosión en la interfase, que incluye la precipitación de Fe(OH)₂ y Fe₃O₄. El mecanismo de formación de Fe₃O₄ se ha descrito como una reacción de dos pasos para soluciones de-aereadas y con oxidación de hierro³⁵⁻³⁶. El primer paso de la reacción considera la formación de Fe(OH)₂ de acuerdo con la ecuación 20 y el segundo paso considera la precipitación de hidróxido de hierro por medio de la reacción de Schickor³⁷⁻³⁸, en la interfase del acero-electrolito, que se representa en la ecuación 21



De manera inversa, en soluciones de-aereadas, la reacción de agua es más factible para la reacción catódica¹⁰, como se presenta en la reacción 22



La formación de una capa estable incluye en su mayoría la precipitación de magnetita (Fe_3O_4). La magnetita crece progresivamente y cubre la superficie del metal, donde la densidad de poros y los sitios potencialmente libres (metal desnudo) para las reacciones heterogéneas disminuye con el tiempo. El mecanismo de control es la reacción de transferencia de carga, de acuerdo con la reacción 21. El circuito equivalente asociado con el control por transferencia de carga en la interfase acero-solución de-aereada incluye la resistencia, R_D , debido a la reacción de reducción del agua en paralelo con la capacitancia de la doble capa, C_D . La magnitud R_D corresponde al diámetro del semicírculo de la Figura 19 y se incrementa continuamente desde 5000 hasta 30 000 Ohm. La magnitud de esta película en condiciones de una solución de-aereada es mas grande en dos ordenes de magnitud que para una resistencia R_D de una solución aereada debido a la distribución de los óxidos de hierro a lo largo de la superficie en contacto. La capacitancia C_D disminuye continuamente debido a la película que se va haciendo más compacta y existe una menor densidad de poros, que bloquea los sitios activos disponibles para la reacción de transferencia de carga. Devos *et al*¹⁰ pudieron medir y correlacionar las magnitudes de la impedancia con el factor de cobertura y técnicas superficiales para diferentes magnitudes cuantificadas. Ellos determinan que la resistencia a la transferencia de carga de la reacción catódica fue proporcional al factor de cobertura influenciado por la solución incrustante; en este caso, la magnetita tuvo el mismo efecto con el tiempo para la magnitud de la pseudo-capacitancia dentro de un rango de 400 a 110 μF . La Figura 20 muestra la evolución del producto entre R_D y C_D , la resistencia y la pseudos-capacitancia mantienen magnitudes constantes y

pequeños cambios son considerados debido a la naturaleza aleatoria de la capa precipitada en la superficie del metal de magnetita.

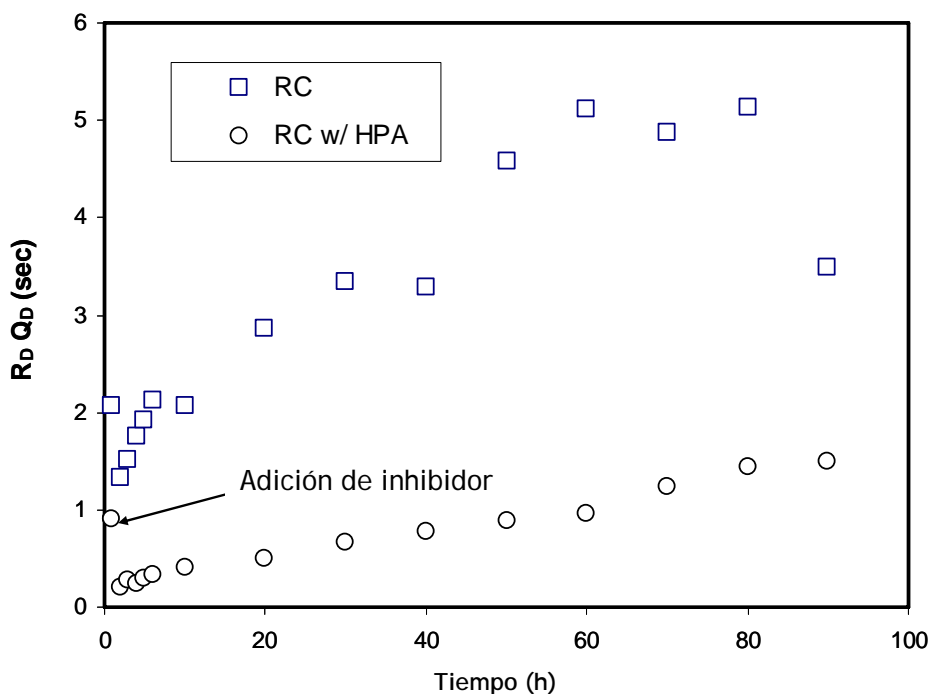


Figura 20. Producto $R_D Q_D$ para el acero en la solución de-aerada en presencia y ausencia de inhibidor a 30°C.

La adición del inhibidor HPA en la solución, tiene influencia en el mecanismo de complejación de los productos base fósforo que previamente se describió para soluciones aeradas. La Figura 21 muestra un semicírculo en el diagrama complejo, que incrementa su diámetro conforme pasa el tiempo después de la adición del inhibidor HPA. El circuito equivalente se usa para describir la interfase con una resistencia asociada con la reacción de transferencia de carga, R_{ct} , como esta representado en la reacción 21, en paralelo con la capacitancia de la doble capa, C_{dl} . La Figura 20 muestra el producto $R_{ct} * C_{dl}$, el cual se incrementa rápidamente conforme transcurre el tiempo después de la adición de HPA.

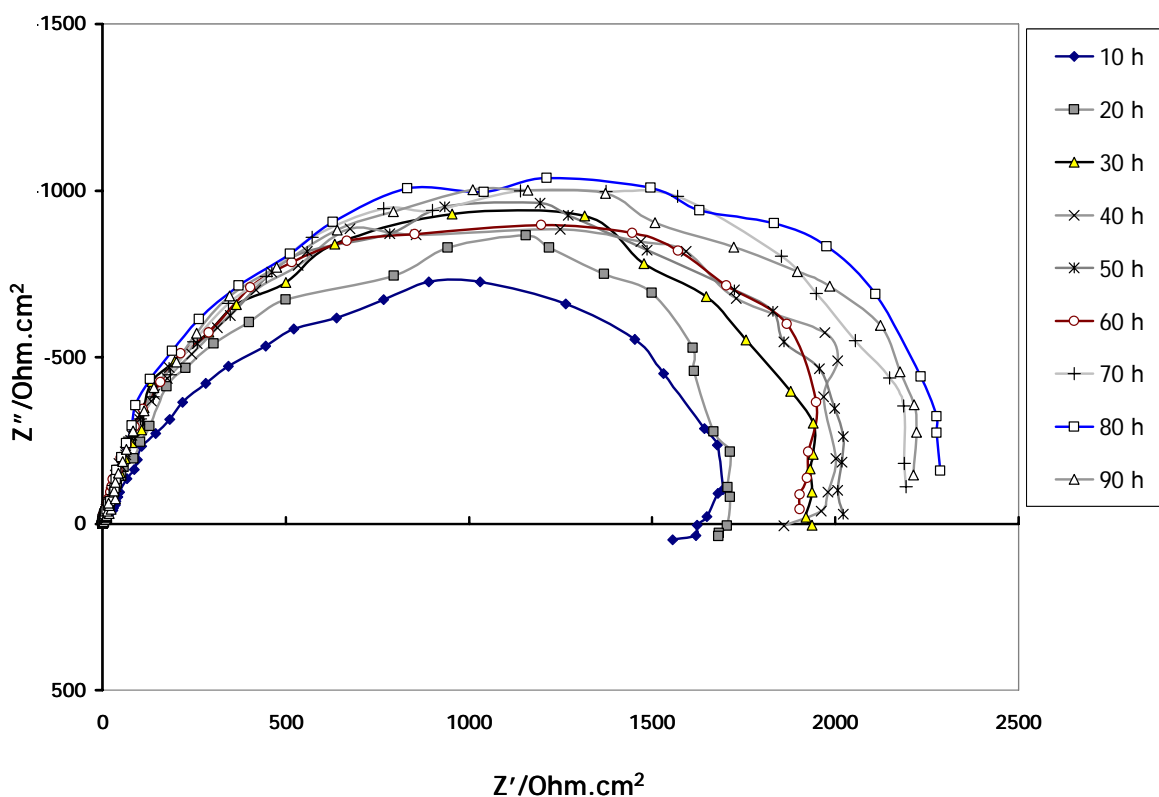


Figura 21. Diagrama de Nyquist de 1 a 90 horas de inmersión en la celda de agitación magnética, en ausencia de oxígeno y con adición de inhibidor.

Por lo anterior, la contribución de la reacción catódica es menos predominante conforme transcurre el tiempo debido a la acumulación de las especies precipitadas en la superficie activa, cuando C_{dl} se incrementa debido a las propiedades conductoras de la capa formada en la interfase. La magnitud de C_{dl} se incrementa con el tiempo hasta un valor de $650 \mu\text{F}$, y es mayor respecto a la solución aireada. La formación de la mezcla de magnetita con los compuestos precipitados base fósforo se distribuye heterogéneamente en la superficie. La magnitud de R_{ct} es un orden de magnitud menor que la magnitud de R_D ; esto es atribuido a la continua formación de óxidos de hierro en la superficie y la precipitación de los compuestos base fósforo en los poros del oxido de hierro que está formado en la superficie. El análisis de la superficie se muestra en la Figura 22, en donde se observa la mezcla de productos de corrosión con compuestos base fósforo.

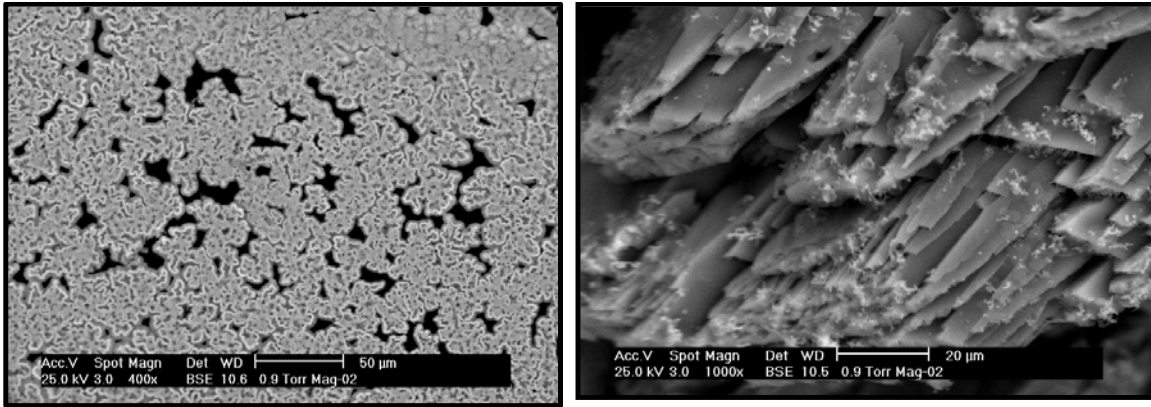


Figura 22. Imágenes de SEM de la muestra, después de la adición de inhibidor, en presencia de inhibidor, a diferentes aumentos.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

4 Conclusiones

Las conclusiones a las que se llegan al término de este trabajo son las siguientes:

- ✓ La evolución de la impedancia caracteriza la interfase acero/incrustación y el mecanismo controlante se modifica con el tiempo en ausencia y presencia de HPA.
- ✓ Los elementos eléctricos pasivos asociados a cada sistema electroquímico reproducen las características físicas de la película formada por la solución incrustante, así como las características pasivas del mecanismo propuesto, estructural o molecular en la solución incrustante+inhibidor.
- ✓ La hematita Fe_2O_3 y el carbonato de calcio CaCO_3 influyen la capa formada que inhibe la reacción anódica en soluciones aeradas a altos potenciales de OCP. La magnetita Fe_3O_4 , a bajos potenciales, inhibe la reacción anódica y la reacción de incrustación cuando el oxígeno no está presente en el electrolito, por lo que inhibidores de los conocidos "secuestradores de oxígeno", se sugieren como más eficientes para inhibir la reacción anódica en sistemas de soluciones incrustantes.
- ✓ La reacción de complejación del ácido hidroxifosfonoacético, con los iones calcio, interactúa por medio de uno o dos átomos del grupo hidroxilo, del grupo funcional fosfonato de la molécula de inhibidor.

**REFERENCIAS
BIBLIOGRAFICAS**

Referencias Bibliográficas

1. R. Hernandez, M. Galicia, H. Castaneda and L. Zamudio, *ECS Transactions*, 2006, Vol. 1, No. 9. pp. 223
2. R. Hernández, Tesis de Licenciatura. *Evaluación de dos prototipos de inhibidores no tóxicos y biodegradables con aplicación en torres de enfriamiento*, 2005.
3. R. Chang. *Química*, Ed. McGraw-Hill, U. S. A. (1992).
4. C. Gabrielli, M. Keddam, H. Perrot, A. Khalil, R. Rosset, M. Zidoune, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1996, Vol. 26, pp. 1125-1132.
5. J. Marin-Cruz, E. Garcia-Figueroa, M. Miranda-Hernandez, I. Gonzalez, *Water Research*, 2004, Vol. 38, pp. 173-183.
6. J. Marin-Cruz, R. Cabrera-Sierra, M. A. Pech-Canul and I. Gonzalez, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, Vol. 34, pp. 337-343.
7. O. Devos, C. Gabrielli, M. Tlili and B. Tribollet, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, Vol. 150, No. 7. pp. C494.
8. C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset and M. Zidoune. *Electrochimica Acta*, 1997, Vol. 42, No. 8. pp 1207-1218.
9. W. Neagle. *Corrosion91*, 1991, Houston, TX. Paper No. 568.
10. O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, *Electrochimica Acta*, 2006, Vol. 51, pp. 1413-1422.
11. E. Mueller, C. S. Sises and B. J. Little. *Corrosion NACE*. 1993, Vol. 49, No. 10. pp. 829
12. X. H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin and Y. Hervaud, *Corrosion Science*, 1997, Vol. 39, No. 10-11. pp. 1925
13. B. J. Hepburn and P. J. Sullivan, *Cooling Tower Institute*, 1994, Paper No. TP94-11.
14. I. Drela, P. Falewicz and S. Kuczkowska, *Water Research*, 1998, Vol. 32, No. 10. pp. 3188-3191.

15. N. P. Tung, N. T. Phuong, N. H. Duy, N. T. Trang, *Proceedings of the 8th German-Vietnamese Seminar on Physics and Engineering*, 2005.
16. J. Marín-Cruz, R. Cabrera-Sierra, M. A. Pech-Canul and I. González, *Electrochimica Acta*, 2006, Vol. 51, pp. 1847-1854.
17. D. Gopi, T. C. Girija, S. Rameshi and S. Rajeswari, *Asian Journal of Chemistry*, 2002, Vol. 14, No. 3-4. pp. 1729-1736
18. C. Garcia, G. Courbin, F. Ropital and C. Fiaud. *Electrochimica Acta*, 2001, Vol. 46, pp. 973-985.
19. N. Abdel, K. Sawada. *Journal of Crystal Growth*, 2003, Vol. 256, pp. 188-200.
20. W. Shan and C. Jijian, *Glass Technology*, 2001, Vol. 42, No. 4-5. pp. 122-125.
21. M. B. Tomson, G. Fu, M. A. Watson and A. T. Kan, *SPE Production*, 2003, Paper No. SPE 74656.
22. R. Jaouhari, A. Bembachir, A. Guenbour, C. Gabrielli, J. Garcia-Jareno and G. Maurin. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, Vol. 147, No. 6. pp. 2151-2161
23. N. Andritsos, A. J. Karabelas, and P. G. Koutsoukos, *Langmuir*, 1997, Vol. 13, No. 10. pp. 2873-2879
24. N. Ochoa, F. Moran, N. Pebere, B. Tribollet. *Corrosion Science*, 2005, Vol. 47, pp. 593-604.
25. J. Genesca, Y. Meas, J. Mendoza, "Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión", 2001.
26. E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, "*Fundamentals of electrochemical Corrosion*", 2000, ASM International.
27. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "*Electrochemical Methods*", 2001, John Wiley and Sons.
28. C. Gabrielli, *Solartron, Technical Report. No 004/83*, 1998.
29. D. D. Macdonald, *Corrosion87*, 1987, Houston, TX. Paper No. 479.
30. L. Bouselmi, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, *Electrochimica Acta*, 1999, Vol. 44, pp. 4357-4363.

31. B. Yang, J. Morris, U. S. Patent W O 02/079105 A1. *Corrosion Inhibitors for Aqueous Systems*, 2002.
32. C. Yee, G. Kataby, A. Ulman. *Langmuir*, 1999, Vol. 15, No. 21. pp. 7111.
33. V. A. Uchtman. *The Journal of Physical Chemistry*, (1972), Vol. 76, No. 9. pp. 1304
34. W. Neagle. *Corrosion/91*, 1991, Houston, TX. paper No. 568, NACE.
35. B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Corros Sci*, (1996), Vol. 38, No. 12, pp. 2121.
36. D. H. Davies, G. T. Burstein, *Corrosion*, Vol. 36, No. 8.
37. G. Schikorr, *Anorg. Allg. Chem.*, (1933), No. 33, pp. 212.
38. G. Schikorr, *Elektrochem*, (1929), No. 25, pp. 65.