



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DEL FLUJO Y DE UN AMINOTRIAZOL EN LA  
CINÉTICA CATÓDICA DEL PROCESO DE CORROSIÓN DE UN  
ACERO API5L-X52 EN SALMUERAS SATURADAS CON CO<sub>2</sub>**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA QUÍMICA (CORROSIÓN)

P R E S E N T A :

**ING. ROMÁN ALONSO OLALDE ALTAMIRANO**

TUTOR:

DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

2009





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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Juan Mendoza Flores

Secretario: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Vocal: Dr. Gonzalo Galicia Aguilar

1<sup>er.</sup> Suplente: M. en I. José Hernández Espinoza

2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Juan Genescá Llongueras

Lugar donde se realizó la tesis:

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química  
Edificio "D"  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión.

**TUTOR DE TESIS:**  
Dr. Juan Genescá Llongueras

---

**FIRMA**

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por la paz espiritual que me ha dado durante el transcurso de mi vida.

A mis padres la Sra. Maria Altamirano de Olalde y el Sr. Román Benjamín Olalde Sánchez por darme la vida e inculcarme el hábito del estudio desde pequeño, en especial a mi madre por todo el cariño y apoyo brindado.

A mis hermanos Efrén Benjamín Olalde Altamirano y Gerardo Iván Olalde Altamirano por su apoyo, amistad y demás vivencias que se dan solo entre hermanos.

A mi novia Janet M. León Morales por su compañía, cariño y comprensión.

A los maestros del IMP por darme la oportunidad de trabajar y crecer profesionalmente en sus proyectos del área de corrosión:

M. en I. José Mateo Villarreal López

M. en C. Jaime Pérez Delgado

A mi tutor el Dr. Juan Genescá Llongueras por su asesoría y dirección de esta tesis. Por sus cátedras y apoyo en mi formación académica.

A mi Jurado de tesis por la revisión y comentarios del presente trabajo:

Dr. Juan Mendoza Flores

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Dr. Gonzalo Galicia Aguilar por su apoyo

M. en I. José Hernández Espinoza

Al grupo de corrosión de la UNAM por sus clases, asesorías y/o apoyo en el laboratorio:

Maestros: V. Torres., J. Hernández., C. Rodríguez y E. Onofre.

Doctores: J. Genesca., F. Rodríguez., G. Aguilar., M. Ramírez., R. Montoya., G. Gonzáles y J. Uruchurtu.

A mis amistades y compañeros de la UNAM, IMP y el ITVh por su apoyo y convivencias: Jorge, Cristian, Brenda, Karina, Isai, Hugo, Leonardo, Juan, Horacio, Adal, Jesús, Angel, Bustamante, Hector, Alex, Guadalupe, Nancy, Janeira, Rafael, Lili, Ernesto, Doris, Verónica, Paty, Selene y Gema.

A mi sobrina Ivonne, su mamá Tatiana y su abuelita Josefa por todas esas convivencias familiares.

## **AGRADECIMIENTOS**

Durante los estudios de maestría en Ingeniería Química (Corrosión), en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y en la realización de esta tesis, se contó con un apoyo económico, gracias a la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), con el número de registro: 207519.

## ÍNDICE

	Página
RESUMEN	I
ABSTRACT	II
INTRODUCCIÓN	IV
ANTECEDENTES	V
JUSTIFICACIÓN	V
OBJETIVOS (Generales y Particulares)	VI
HIPÓTESIS	VII
<b>CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>1</b>
1.1 Generalidades de corrosión	1
1.2 Técnicas electroquímicas	5
1.2.1 Curvas de polarización (CP)	6
1.2.2 Resistencia a la polarización ( $R_p$ )	7
1.3 Calculo de la velocidad de corrosión ( $v_{corr}$ )	8
1.4 Flujo de fluidos y su efecto en la corrosión	10
1.4.1 Flujo y viscosidad	10
1.4.2 Números adimensionales ( $Re$ , $Sc$ y $Sh$ )	12
1.4.3 Electrodo de cilindro rotatorio (ECR)	14
1.4.3.1 Transporte de masa en el ECR	15
1.5 Corrosión en aceros por $CO_2$	16
1.5.1 Química del $CO_2$ en Agua	17
1.5.2 Mecanismo de corrosión de la cinética catódica	19
1.6 Inhibidores de corrosión	21
1.6.1 Tipos de inhibidores	22
1.6.2 Mecanismos de inhibidores de corrosión	22
1.6.3 3-amino 1,2,4-triazol	27
1.6.4 Inhibidores de corrosión en la industria petrolera	28
1.6.4.1 Metodología para la inyección de Inhibidores en ductos	28

<b>CAPÍTULO II: DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>31</b>
2.1 Materiales y equipos	32
2.2 Implementación del sistema	27
2.3 Preparación de las muestras de acero API5L-X52	34
2.4 Descripción de Procedimientos	35
2.4.1 Caracterización metalográfica aplicado en este estudio	35
2.4.2 Medición de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )	36
2.4.3 Medición de resistencia a la polarización ( $R_p$ )	37
2.4.4 Medición de curvas de polarización catódica (CPC)	37
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>38</b>
3.1 Caracterización metalográfica aplicado en este estudio	38
3.1.1 Discusión	38
3.2 pH de soluciones electrolíticas	39
3.2.1 Discusión	40
3.3 Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de aceros API5L-X52	41
3.3.1 Discusión	41
3.4 Curvas de polarización catódica en aceros API5L-X52	43
3.4.1 Discusión	50
3.5 Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) en aceros API5L-X52	52
3.5.1 Discusión	52
3.6 Velocidad de corrosión ( $v_{corr}$ ) en aceros API5L-X52	53
3.6.1 Discusión	54
3.7 Discusión general del 3-amino 1,2,4-triazol	55
<b>CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES</b>	<b>58</b>
<b>APÉNDICES</b>	<b>61</b>
Apéndice A Obtención de la densidad de corriente límite ( $i_{lim}$ )	61
Apéndice B Valores de $R_p$ , $v_{corr}$ , eficiencias y grado de recubrimiento ( $\theta$ ) del 3-amino 1,2,4-triazol	64
Apéndice C Lista de símbolos	66
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>69</b>

## I RESUMEN

En la industria petrolera nacional, el bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) afecta la integridad física de los ductos. El  $\text{CO}_2$  al estar en contacto con agua se disuelve y forma ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), generando un ambiente corrosivo en el interior del ducto. El presente trabajo contribuye indirectamente en el control de la corrosión interna de ductos en medios dulces (que contienen  $\text{CO}_2$ ), con el estudio de un acero API5L-X52 inmerso en una solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl) saturada con  $\text{CO}_2$ , el cual se analiza con dos técnicas electroquímicas: curvas de polarización y resistencia a la polarización ( $R_p$ ), para conocer su velocidad de corrosión ( $v_{\text{corr}}$ ), el comportamiento de su cinética catódica y determinar si el mecanismo de corrosión es controlado por activación, difusión o mixto. Las pruebas se realizan de forma estática y dinámica. El flujo turbulento se obtiene con un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) a distintas velocidades de rotación (100, 1000, 3000 y 5000 rpm). Las pruebas se realizan con distintas concentraciones de 3-amino 1,2,4-triazol (0, 25 y 100 ppm).

Se obtuvo un aumento en la velocidad de corrosión ( $v_{\text{corr}}$ ) cuando las condiciones de flujo cambiaron de estáticas a dinámicas, dicho flujo afecta el mecanismo catódico y presenta un comportamiento de densidad de corriente límite ( $i_{\text{lim}}$ ) compuesta por  $i_{\text{lim}} \text{ difusión} + i_{\text{lim}} \text{ reacción}$ , la primera es la reducción del protón  $\text{H}^+$  y el ácido carbónico  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ambos dependientes del flujo y la segunda es la hidratación del  $\text{CO}_2$  para formar ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) independiente del flujo. Se obtuvo un régimen controlado por activación hasta -900 y -1000 mV para concentraciones de 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en 1000, 3000 y 5000 rpm, después se presentó el mencionado comportamiento de  $i_{\text{lim}} \text{ difusión}$ .

El 3-amino 1,2,4-triazol presentó concordancia con la isoterma de adsorción de Langmuir y tuvo un efecto inhibitor de corrosión en el acero API5L-X52, el cual su eficiencia instantánea incrementaba con forme aumentaba la velocidad de rotación con el ECR, alcanzando un máximo de 74.62 % para 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol a 5000 rpm.



## II ABSTRACT

In oil and gas production industry, internal corrosion of carbon steel pipeline is a well-known problem, and inhibition is the most effective and flexible method of corrosion control. Therefore, the knowledge of the mechanisms of the corrosion inhibition process is highly desirable in the design and proper selection of inhibitors.

In the petroleum industry, organic inhibitors containing nitrogen (amines) are often used due to their effectiveness and availability. When a corrosion inhibitor is added to a system, adsorption of inhibitor molecules at the metal-solution interface occurs. This adsorption is accompanied by a change in potential difference between the metal electrode and the solution, due to the non-uniform distribution of electric charges at the interface.

The use of film forming inhibitors has been a widely used practice in the control of corrosion in hydrocarbon transport pipelines. The performance of these types of inhibitors depends on their ability to form a continuous film upon the surface of the metal that will be protected against corrosion, isolating it from the aggressive environment. In most cases, the corrosion environment is in constant movement. This is a common situation in the transport of hydrocarbons in steel pipelines. In industrial processes fluid flow in pipes is usually turbulent. In order to obtain information about the performance of film forming inhibitors, laboratory tests are carried out. The most common type of laboratory tests are based on weight loss of metallic coupons, which have been exposed to a test environment for a certain period of time. Some other tests use electrochemical measurements as linear polarization resistance (LPR) to measure and monitor the rate of general corrosion. At the same time, it is known that, with a limited success, the electrochemical techniques can be used for measuring the corrosion rate controlled by the diffusion of species in the flowing solution, i.e. flow-dependent corrosion rate. The thorough understanding of how these electrochemical techniques can be applied to a diffusion-controlled corrosion process occurring in flowing liquids and choosing the range of process parameters, where the

techniques can produce representative data, is crucial for further improvement of the quality of experimental data obtained.

Some methodologies have been developed in order to assess the performance of film forming inhibitors in moving environments. These methodologies use hydrodynamic test systems such as, rotating cylinders, impingement jets or pipe-loops.

The primary purpose of this work was to study the effect that turbulent flow has on the electrochemical behaviour of a 3-amino-1,2,4-triazole (aminotriazole or 3-AT) based corrosion inhibitor by using a rotating cylinder electrode, RCE. The experiments were carried out in a typical three-electrode electrochemical cell arrangement. The RCE was made of API5L-X52 pipeline steel and acted as working electrode. The test environment used in all experiments was a 3 % NaCl solution saturated with CO<sub>2</sub> at 20 °C. Linear polarization resistance, LPR and polarization curves were used to determine the electrochemical behaviour of the steel in the environment, at different rotation rates (100, 1000, 3000 and 5000 rpm) and inhibitor concentrations (0, 25 y 100 ppm).

It was found that the aminotriazole inhibitor studied follows, under the experimental conditions of this study, the typical behavior of a Langmuir isotherm. The inhibiting effect increased as a function of flow reaching a maximum efficiency of 74.62 % for an inhibitor concentration of 100 ppm at 5000 rpm.

### III INTRODUCCIÓN

La corrosión se puede definir como la deterioración de un material, generalmente un metal, al reaccionar con el medio que lo rodea<sup>1</sup>. En la industria petrolera nacional, a pesar de que algunos hidrocarburos líquidos y gaseosos son sometidos a variados procesos de eliminación de impurezas, aún conservan contaminantes que pueden afectar la integridad física de los ductos, debido principalmente a agentes agresivos<sup>2</sup> como el bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Este compuesto, al estar en contacto con agua, se disuelve formando ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), propiciando que la corrosión interna de ductos sea más acelerada<sup>2</sup>.

En las líneas de transporte de hidrocarburos (ductos) es fundamental el mantener su operación y eficiencia. Esto se logra a partir de pruebas de laboratorio y del monitoreo de los ductos, aplicando las medidas preventivas y/o correctivas que se requieran, por esto un parámetro importante para su medición, lo representa la velocidad de corrosión ( $v_{\text{corr}}$ ) y para determinarla existen diferentes técnicas, como las técnicas gravimétricas, electroquímicas y eléctricas.

Disponiendo de la información e interpretación de resultados obtenidos, tanto en laboratorio como in situ, se toman las medidas correctivas y de optimización, que mantenga segura la operación del ducto.

Una medida de protección contra la corrosión interna de ductos son los inhibidores de corrosión. Los inhibidores son compuestos químicos orgánicos ó inorgánicos, que al inyectarse al interior de los ductos, forman una película entre la pared metálica y el medio corrosivo, disminuyendo la velocidad de corrosión<sup>2</sup>.

Lo que compete al presente trabajo, es contribuir indirectamente en el control de la corrosión interna de ductos en medios dulces (que contienen  $\text{CO}_2$ ), con el estudio de un acero API5L-X52 inmerso en una solución acuosa de cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) saturada con  $\text{CO}_2$ , el cual se analizará con dos técnicas electroquímicas: Curvas de Polarización (CP) y Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ), para conocer su velocidad de corrosión ( $v_{\text{corr}}$ ), comportamiento de su cinética catódica y determinar si el mecanismo de corrosión es controlado por activación,

difusión o mixto. Las pruebas se harán de forma estática y dinámica. El flujo turbulento se obtendrá con un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) a distintas velocidades de rotación. Las pruebas se harán con distintas concentraciones de 3-amino 1,2,4-triazol.

#### **IV ANTECEDENTES**

Se ha encontrado en el fluido transportado de la red de ductos nacionales, diversos agentes corrosivos<sup>2</sup> como bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), que ocasionan daños por corrosión al interior del ducto.

El reto de los especialistas en corrosión es trabajar de forma acelerada en laboratorio en condiciones lo más cercanas a las de campo para proponer soluciones en cuanto a materiales más resistentes a la corrosión, en sistemas de protección catódica, recubrimientos e inhibidores que protejan el interior y exterior del ducto, una forma de lograrlo es con la aplicación e interpretación de técnicas electroquímicas. Anteriormente, en laboratorio se evaluaba el efecto de los inhibidores en condiciones estáticas por técnicas electroquímicas y solo se limitaba a condiciones dinámicas con técnicas gravimétricas<sup>3</sup>. Conforme pasa el tiempo las investigaciones electroquímicas estáticas pasan a dinámicas, en donde la corrosión es más agresiva y se apega más a las condiciones que ocurren en campo.

#### **V JUSTIFICACIÓN**

La corrosión en los sistemas de producción de hidrocarburos, normalmente ocasiona problemas en las líneas de transporte y en las operaciones de proceso, si el desgaste del metal de la tubería es elevado puede ocurrir una fuga de hidrocarburo, dando como resultado pérdidas económicas por reparación o sustitución parcial o total del equipo dañado, ocasionando daños imprevistos, como el derrame de hidrocarburo causando daños irreversibles al medio ambiente y la posibilidad de accidentes que involucren pérdidas humanas.

En la actualidad para inyectar un inhibidor de corrosión en ductos nacionales, se debe primero de limpiar el interior con equipo especial “corrida de diablos” de acuerdo a lo recomendado por las normas NRF-005-PEMEX y NRF-060-PEMEX, de aquí se parte para limpiar de cualquier oxido nuestras probetas de acero API5L-X52.

## **VI OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Determinar el efecto que tiene el 3-amino 1,2,4-triazol en la cinética catódica del proceso electroquímico de corrosión de un acero API5L-X52 en salmueras saturadas con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y de flujo turbulento.

### **Objetivos particulares**

- Construcción de un sistema de suministro de gases para interactuar con la celda electroquímica de estudio.
- Determinar la velocidad de corrosión por medio de resistencia a la polarización y realizar curvas de polarización catódica para determinar el comportamiento y mecanismo de corrosión de la cinética catódica a un acero API5L-X52 inmerso en una solución acuosa de NaCl saturada con CO<sub>2</sub>, en condiciones estáticas, y dinámicas (100, 1000, 3000 y 5000 rpm), en concentraciones de 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol.

## VII HIPÓTESIS

Se espera un efecto de inhibición a la corrosión con la presencia del 3-amino 1,2,4-triazol, que afectará directamente el mecanismo de corrosión. Propiciará un cambio en el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Disminuirán las velocidades de corrosión ( $v_{corr}$ ) en todas las condiciones de flujo.

En la cinética catódica habrá un control por difusión, generando un comportamiento de corriente límite ( $i_{lim}$ ). La  $i_{lim}$  se desplazará negativamente cuando exista la presencia del 3-amino 1,2,4-triazol, debido al efecto inhibidor que se espera.

## CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1 Generalidades de corrosión

La corrosión es de naturaleza electroquímica y se define como la destrucción de un material, generalmente un metal, al reaccionar con el medio que lo rodea<sup>1</sup>. Un ejemplo de reacciones oxido-reducción<sup>4</sup> son las siguientes:



El proceso de liberación de electrones se conoce como oxidación (ecuación 1a) y el incremento de electrones se le conoce como reducción (ecuación 1b).



Si se considera que dos metales (por consiguiente, diferentes potenciales), están inmersos en un electrolito y ambos tienen contacto eléctrico. El metal menos noble se oxidará, tendrá lugar una reacción anódica por lo tanto ese metal actuará como ánodo. Este ánodo protegerá el otro metal de la corrosión volviéndolo un cátodo. Este es el principio de protección catódica.

Si en una celda de corrosión el hierro fuera el ánodo, la reacción que tendrá lugar estará representada por la ecuación 1a.

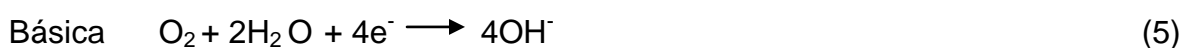


Las reacciones de reducción (reacciones catódicas) pueden variar dependiendo de las condiciones de pH y oxígeno disuelto ( $\text{O}_2$ ). Podrían ser los siguientes casos:

Sin  $\text{O}_2$  disuelto



Con  $\text{O}_2$  disuelto



Cuando un conductor eléctrico (metal), esta en contacto con un conductor iónico (electrolito), se forma lo que se conoce como “Electrodo” y en la interfase suceden reacciones de oxidación y reducción. Cada elemento o compuesto químico tiene un potencial de equilibrio ( $E^\circ$ ) único, representado por la ecuación de Nernst<sup>5,6,7</sup> en la ecuación 6. Al listado de varios elementos con su potencial de equilibrio se le conoce como Serie de Fuerza Electromotriz<sup>1</sup>. Termodinámicamente unos metales son propensos a oxidarse antes que otros, si están en contacto eléctrico e inmersos en un mismo electrolito.

$$E = E^\circ - \frac{2.3RT}{nF} \text{Log} \left[ \frac{a_p}{a_r} \right] \quad (6)$$

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{nF} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \sum C_{ii}, D_{ii} - \sum A_{ii}, B_{ii} \quad (8)$$

Donde:

$E$  = Potencial

$E^\circ$  = Potencial estándar

$\Delta G^\circ$  = Energía estándar libre de Gibbs

$R$  = Constante universal de los gases

$T$  = Temperatura

$n$  = Numero de electrones intercambiados en la reacción

$F$  = Constante de Faraday

$a_p$  = Actividad de los productos en la reacción

$a_r$  = Actividad de los reactivos en la reacción

$A_{ii}, B_{ii}$  = Potenciales químicos de reactivos

$C_{ii}, D_{ii}$  = Potenciales químicos de productos

Si se consideran los equilibrios de las reacciones de oxido-reducción de las ecuaciones 1 y 2, el hidrógeno y el hierro tienen cada uno un potencial de equilibrio particular. Como existe una diferencia de potencial entre el hidrógeno y el hierro, habrá un flujo neto de electrones de las zonas anódicas a las catódicas generando por lo tanto la corrosión.

Entonces el hierro se disuelve y el hidrógeno se desprende de zonas metálicas que actúan como cátodos, ambos potenciales se desvían de su equilibrio inicial y alcanzan un potencial común conocido como potencial mixto, de reposo o de corrosión ( $E_{corr}$ ) de electrodo, en donde la velocidad con que se corroe el hierro, es igual a la velocidad con que se desprende el hidrógeno. Esto puede ilustrarse claramente en la figura 1.1, conocido como “Diagrama de Evans”, en donde se



muestran las reacciones de oxido-reducción del hidrógeno y el hierro. La intersección de la reacción catódica del Hidrógeno con la reacción anódica del Hierro, forman la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) y el ( $E_{corr}$ ). Lo anterior se conoce como la teoría del potencial mixto.

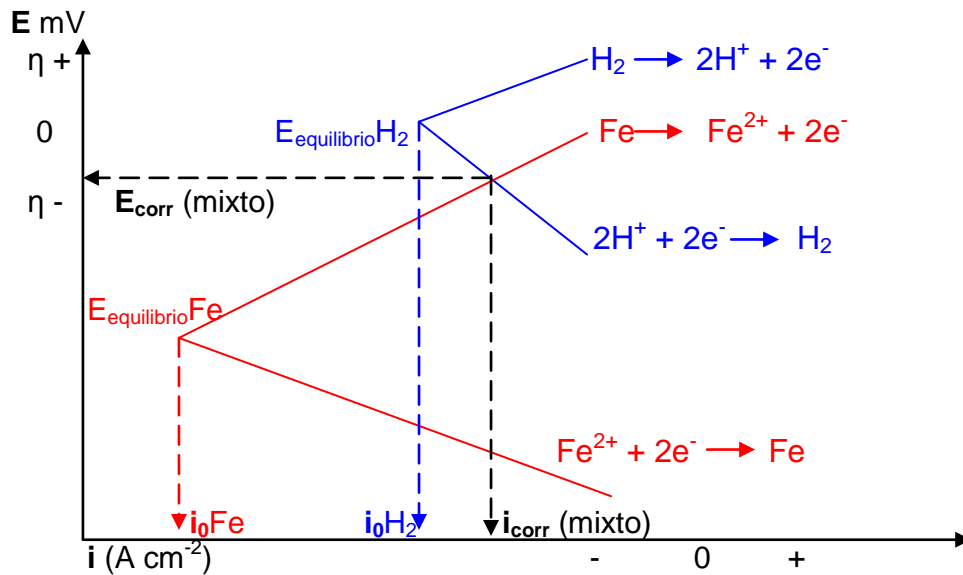


Figura 1.1 Diagrama esquemático de Evans-Tafel para el hierro en un electrolito.

Si el  $E_{corr}$  se perturba aplicándole un potencial, las velocidades de oxidación y de reducción ya no serán iguales (ya no existe equilibrio), por lo tanto se generará un nuevo potencial ( $E$ ), esta desviación de potencial se le conoce como: “polarización<sup>1</sup>” y al potencial que se le aplicó se le conoce como: “sobrepotencial<sup>1</sup> ( $\eta$ )”. En general el  $\eta$  es la diferencia entre el potencial medido “estado final” ( $E_f$ ) y el potencial de corrosión “estado inicial” ( $E_i$ ) y esta representada por la ecuación 9.

$$\eta = E_f - E_i \quad (9)$$

Cuando en un proceso de corrosión, la etapa determinante de velocidad de corrosión es controlada por la transferencia de electrones, se conoce como régimen de activación. Para el caso de la ecuación 1, la velocidad con que se disuelve el hierro es igual a la velocidad con que el hierro en solución se deposita. La densidad de corriente en sentido anódico ( $i_a$ ), menos la densidad de corriente en sentido catódico ( $i_c$ ), es igual a la densidad de corriente de intercambio<sup>1</sup> ( $i_0$ ), representada en la ecuación 10.

$$i_0 = i_a - i_c \quad (10)$$

Butler y Volmer<sup>5,6,7</sup> desarrollaron una teoría cinética electroquímica, obtienen la ecuación 11, para la velocidad de reacción de transferencia electrónica. Considerando una reacción reversible como la ecuación 1, donde la corriente total se lleva a cabo sobre un electrodo y es la suma algebraica de las reacciones de oxidación y reducción. La transferencia de carga  $nF$  a través de  $\eta$  corresponde a una energía  $nF\eta$  dada al sistema según el sentido de transferencia.  $\alpha_A$  y  $\alpha_C$  son independientes del potencial, y son coeficientes de transferencia para la reacción anódica y catódica.

$$i = i_o \exp\left(\frac{\alpha_A n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_C n F \eta}{RT}\right) \quad (11)$$

Donde:

$i$  = Densidad de corriente neta

$i_o$  = Densidad de corriente de intercambio

$\alpha_A$  = Coeficiente de transferencia para la reacción anódica

$\alpha_C$  = Coeficiente de transferencia para la reacción catódica

$n$  = Numero de electrones intercambiados en la reacción

$F$  = Constante de Faraday

$\eta$  = Sobrepotencial

$R$  = Constante universal de los gases

$T$  = Temperatura absoluta

El sobrepotencial ( $\eta$ ) puede favorecer cualquiera de las dos reacciones (anódica o catódica) de la ecuación 11. Para valores de  $\eta$  iguales, mayores o menores a 100 mV con respecto a la situación de equilibrio, la ecuación de Butler y Volmer, se puede simplificar, y la contribución anódica o catódica puede ser despreciada. Al considerar solo la contribución anódica o catódica y despejando el  $\eta$  se obtienen las ecuaciones 12 y 13, para sobrepotenciales anódicos ( $\eta_a$ ) y catódicos ( $\eta_c$ ).

$$\eta_a = -2.303RT \left(\frac{\log i_o}{\alpha_A n F}\right) + 2.303RT \left(\frac{\log i_a}{\alpha_A n F}\right) \quad (12)$$

$$\eta_c = -2.303RT \left(\frac{\log i_o}{\alpha_A n F}\right) + 2.303RT \left(\frac{\log i_c}{\alpha_A n F}\right) \quad (13)$$

Las ecuaciones 12 y 13 en forma general se consideran análogas a la ecuación 14, conocida como la ecuación de Tafel.

$$\eta = a \pm b \log i_{\text{corr}} \quad (14)$$

En la ecuación 14, las velocidades anódicas y catódicas, están representadas por (a) mas o menos una pendiente (b) conocida como pendiente de Tafel por el

logaritmo de  $i_{\text{corr}}$ . La pendiente anódica ( $b_a$ ) y catódica ( $b_c$ ) quedan representadas en las ecuaciones 15 y 16.

$$b_a = \frac{2.303RT}{\alpha_A nF} \quad (15)$$

$$b_c = \frac{2.303RT}{\alpha_C nF} \quad (16)$$

## 1.2 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas se pueden clasificar en función de la señal de perturbación como se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Clasificación de algunas técnicas electroquímicas.

Técnicas con perturbación externa		Técnicas sin perturbación externa
Técnicas de Corriente Directa	Técnicas de Corriente Alterna	
Resistencia a la Polarización Lineal	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	Ruido Electroquímico
Extrapolación de Tafel		
Curvas de Polarización		

La tabla 1.2 muestra la comparación de características de las técnicas electroquímicas y gravimétricas.

Tabla 1.2 Características de algunas técnicas electroquímicas y gravimétricas.

Técnicas Electroquímicas	Técnicas Gravimétricas
Se obtiene la $v_{\text{corr}}$ instantánea.	Se obtiene la $v_{\text{corr}}$ promedio en tiempos largos de exposición.
Se obtiene información variada de la corrosión en parámetros como: potencial de corrosión, disolución activa del metal, pasividad, ruptura de la pasividad, densidad de corriente límite, entre otros.	Se obtiene la $v_{\text{corr}}$ promedio de forma directa.
Puede ser no destructiva la prueba	Es una prueba destructiva.
Se requiere cierto conocimiento especializado para su interpretación.	Se requiere de aritmética básica para su interpretación.

### 1.2.1 Curvas de polarización (CP)

La ecuación 11 de Butler y Volmer, se puede representar en una grafica de potencial en función de la corriente (figura 1.2), la cual se le conoce como curva de polarización (CP). Las CP se dividen en anódica y catódica, pueden ser de distintas formas, dependen del mecanismo de corrosión y estas pueden ser controlados por un régimen de activación, difusión o mixto.

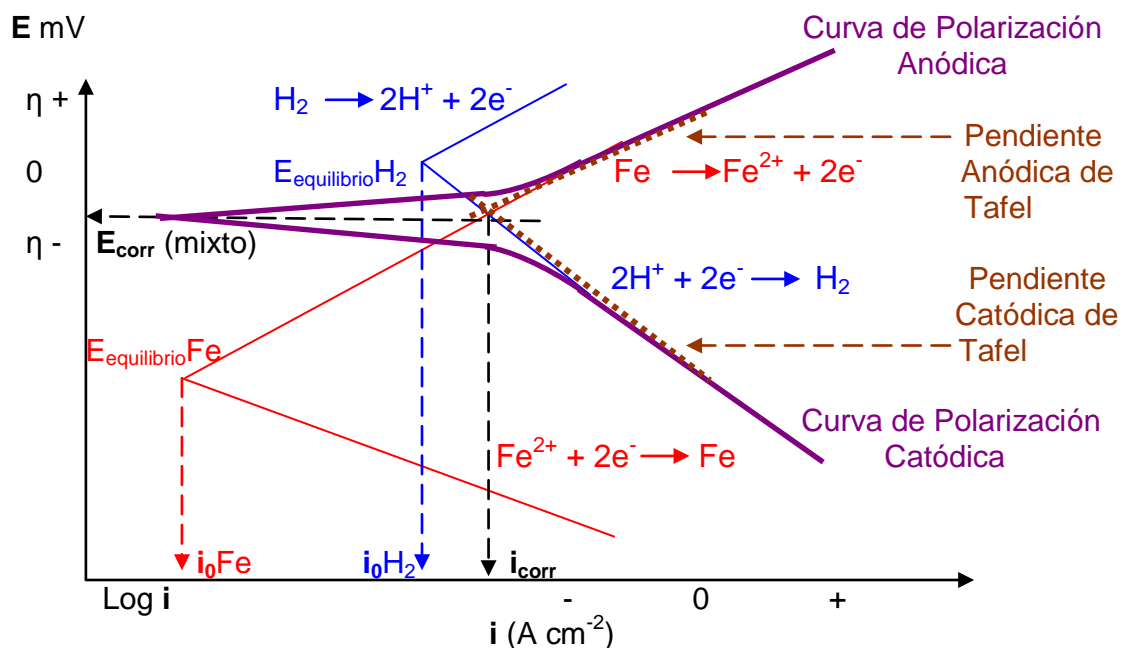


Figura 1.2 Diagrama de Evans-Tafel para el Hierro en un electrolito, (curva de polarización anódica y catódica, controladas por un régimen de activación).

Para el caso de la figura 1.2, es un régimen controlado por activación, la CP anódica es la oxidación del hierro y la CP catódica es la reducción del hidrógeno. Ambas CP al alejarse del potencial de reposo (aproximadamente 120 mV), presentan linealidad, la cual se le puede trazar unas pendientes y prolongarlas hasta su intersección, en ese cruce se obtiene la densidad de corrosión ( $i_{corr}$ ), este método es conocido como extrapolación de Tafel<sup>6,7</sup>.

Otro caso de CP se ilustra en la figura 1.3, donde la parte anódica es controlada por un régimen de activación, y parte catódica existe un control por difusión<sup>6</sup>, generando una densidad de corriente límite de difusión ( $i_{lim}$ ), en donde aunque se aumente el potencial catódico la corriente catódica permanece “casi constante”.

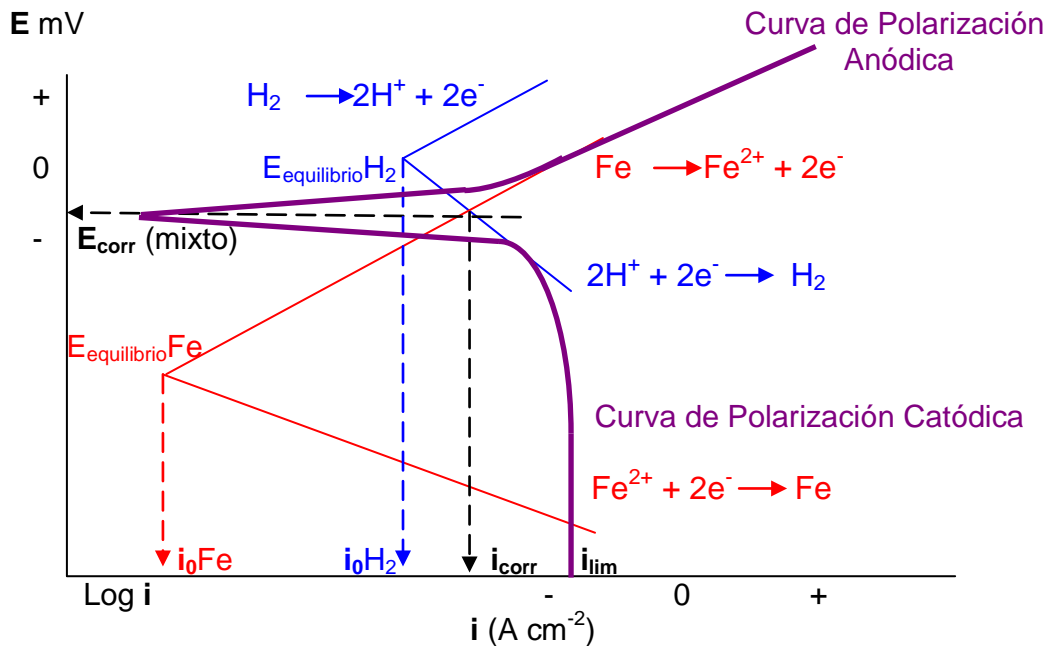


Figura 1.3 Diagrama de Evans-Tafel para el Hierro en un electrolito, (curva de polarización anódica controlada por un régimen de activación y curva de polarización catódica controlada por un régimen de difusión).

### 1.2.2 Resistencia a la polarización ( $R_p$ )

La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) sirve para medir la corrosión de tipo uniforme<sup>6,7,8</sup>. La  $R_p$  puede ser determinada por la ecuación 17 de Stern y Geary<sup>6,7,8</sup>. La ecuación 17 establece la relación de la densidad de corriente con la  $R_p$  donde  $B$  es la constante de proporcionalidad y presenta una relación entre las pendientes anódica ( $b_a$ ) y catódica ( $b_c$ ) de Tafel representada en la ecuación 18.

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (17)$$

$$B = \frac{(b_a b_c)}{2.303(b_a + b_c)} \quad (18)$$

La ley de Ohm, indica que un flujo de corriente (que se establece por una diferencia de potencial entre dos puntos), se limita por la presencia de una resistencia, esta ley es muy parecida a la ecuación 17.

La  $R_p$  es el resultado de la aproximación de bajo campo de la ecuación 11 de Butler y Volmer, en régimen controlado por activación y con sobrepotenciales cercanos al potencial de corrosión, por ejemplo en rangos de  $\pm 5$  y  $\pm 20$  mV como

se muestra en la figura 1.4. La  $R_p^{7,8}$  es la tangente a la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero, la  $R_p$  es representada en ecuación 19.

$$R_p = \left( \frac{\partial E}{\partial i} \right)_{i \rightarrow 0} \quad (19)$$

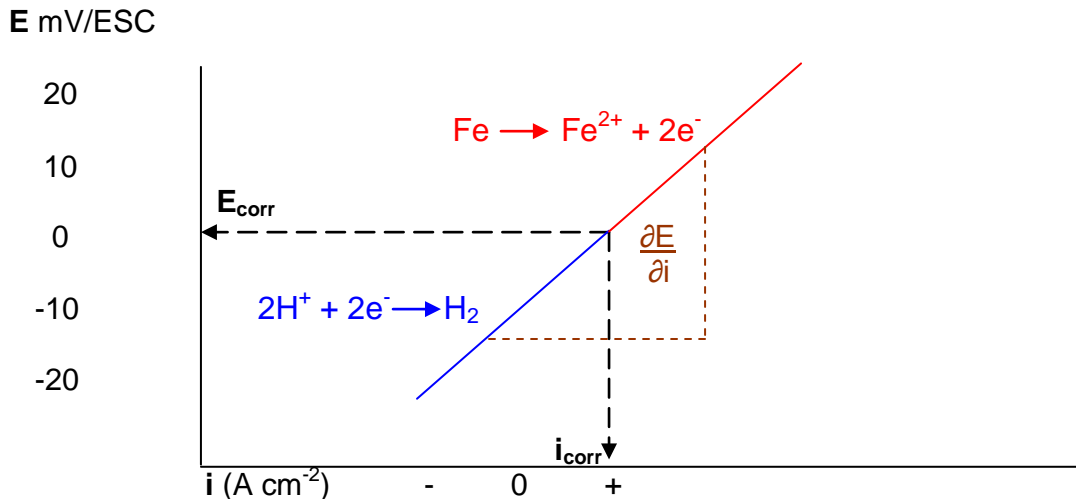


Figura 1.4 Diagrama esquemático de  $R_p$  para el hierro en un electrolito.

Cuando en un proceso de corrosión hay control por difusión<sup>7</sup>, la curva de polarización catódica se caracteriza por una corriente límite, por lo cual la pendiente catódica de Tafel tenderá a ser infinita por lo tanto la ecuación 17 de Stern y Geary se reduce a la ecuación 20.

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303R_p} \quad (20)$$

### 1. 3 Cálculo de la velocidad de corrosión ( $v_{corr}$ )

En los ductos es fundamental mantener su operación. Esto se logra a partir de pruebas de laboratorio y del monitoreo constante de los ductos, aplicando las medidas preventivas y/o correctivas que se requiera, por esto uno de los parámetros mas importantes para su evaluación es medir su  $v_{corr}$ .

Cuando se mide la  $v_{corr}$  en un metal por medio de técnicas electroquímicas se obtienen resultados de  $i_{corr}$  en amperios por unidad de área<sup>9</sup>. Para relacionar la  $i_{corr}$  con la  $v_{corr}$  se utiliza las leyes de Faraday<sup>9</sup>, la cuales indican que:

1.- La cantidad de una sustancia disuelta o depositada en una electrolisis es proporcional a la carga eléctrica total trasferida.

2.- La cantidad de sustancias disueltas o depositadas por el paso de la misma carga eléctrica es proporcional a su equivalente en peso.

Entendiendo que:

Electrolisis: Producción de cambios químicos en el electrolito mediante el paso de una corriente eléctrica a través de una celda electroquímica.

Equivalente en peso: Peso atómico entre numero de electrones que puede liberar.

La constante de Faraday 96487 Coulombs (C), indica la cantidad de carga eléctrica necesaria que causará que un equivalente de un metal se disuelva, una vez que se obtienen resultados de  $i_{corr}$  ( $A\ cm^{-2}$ ), por medio de técnicas electroquímicas se relacionan las leyes de Faraday, para obtener la  $v_{corr}$  en milésimas de pulgada por año (mpy) como se muestra a continuación:

$$v_{corr} = i_{corr} * FC * \frac{1eq}{F} * \frac{1}{neq} * PM * \frac{1}{\rho} * FC * FC * FC$$

$$mpy = \left( \frac{A}{cm^2} \right) \left( \frac{C}{A*s} \right) \left( \frac{1eq}{96487\ C} \right) \left( \frac{1mol}{neq} \right) \left( \frac{g}{mol} \right) \left( \frac{cm^3}{g} \right) \left( \frac{31536000s}{1año} \right) \left( \frac{1pulg}{2.54cm} \right) \left( \frac{1000milipulg}{1pulg} \right)$$

Donde:

A = Amper

C = Coulombs

F = Constante de Faraday

neq = Numero de equivalentes electroquímicos

PM = Peso molecular del electrodo metálico

$\rho$  = Densidad del electrodo metálico

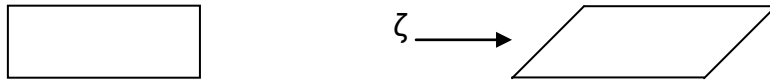
FC = Factores de conversión para obtener las unidades que nos interesan

## 1.4 Flujo de fluidos y su efecto en la corrosión

### 1.4.1 Flujo y viscosidad

Se conoce como fluido a la materia sólida, líquida o gaseosa que se deforma continuamente cuando es sometido a un esfuerzo de corte. El grado en que un fluido resiste el flujo bajo la acción de una fuerza aplicada se le conoce como viscosidad absoluta o dinámica<sup>5,10-13</sup>. Lo anterior queda expresado en la ecuación 21 y la figura 1.5, donde se encuentra la materia inmóvil (no es fluido) y es movido (si es fluido) aplicándole un esfuerzo de corte  $\zeta$ , es decir la fuerza ( $\vec{F}$ ) que actúa sobre un área ( $A_x$ ).

$$\zeta = \frac{\vec{F}}{A_x} \quad (21)$$



a) materia estática

b) materia deformada por un esfuerzo de corte

Figura 1.5 Concepto esquemático de fluido.

La viscosidad absoluta o dinámica<sup>5,10-12</sup> ( $\mu$ ), se expresa en pascal segundo (Pa s), en newton segundo por metro cuadrado (Ns m<sup>-2</sup>), en kilogramo por metro segundo (kg m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) o en la forma mas común en gramos por centímetro segundo (g cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) mejor conocido como centi-poise (cP).

A la relación que existe entre la viscosidad dinámica ( $\mu$ ) y la densidad ( $\rho$ ) se conoce como viscosidad cinemática<sup>5,10-12</sup> ( $\nu$ ) y se expresa en metro cuadrado por segundo (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), en centímetro cuadrado por segundo (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) mejor conocido como stoke (St).

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (22)$$

La medida de la viscosidad se puede hacer de acuerdo a lo recomendado en la norma<sup>14</sup> ASTM D2196-99.

Si consideramos que en la figura 1.4 a) y b) son planos de un fluido separados por una distancia, a) esta estático y b) moviéndose con una velocidad característica



( $u_x$ ), el esfuerzo de corte ( $\zeta$ ) para condiciones de movimiento rectilíneo entre dos capas de fluido adyacentes queda plasmado en la ecuación 23, conocida como: ley de Newton de la viscosidad<sup>5</sup>, en donde  $\mu$  es una constante de proporcionalidad definida anteriormente como viscosidad dinámica, esta propiedad solo depende del estado del fluido (presión, temperatura y composición).

$$\zeta = \mu \frac{du_x}{dy} \quad (23)$$

Donde

$\frac{du_x}{dy}$  = Gradiente de velocidad considerando el movimiento en una dirección  $dy$

Existen dos tipos de flujo de fluidos en las tuberías<sup>5,10</sup>, para demostrarlo se han realizado experimentos<sup>5,10</sup>, que básicamente consiste en inyectar pequeñas cantidades de fluido coloreado en un líquido que circula por una tubería de cristal y observar el comportamiento del filamento coloreado, después del punto de inyección, como se muestra de forma esquemática en la figura 1.6. Si la velocidad media es pequeña, el fluido coloreado se desplaza en línea recta. A medida que se incrementa la velocidad del fluido, línea coloreada se mantiene recta hasta que alcanza una velocidad en donde la línea es inestable, comienza a ondularse. Esto ocurre en la llamada velocidad crítica. A velocidades mayores que la crítica los filamentos tienden a dispersarse de manera indeterminada a través de toda la corriente.

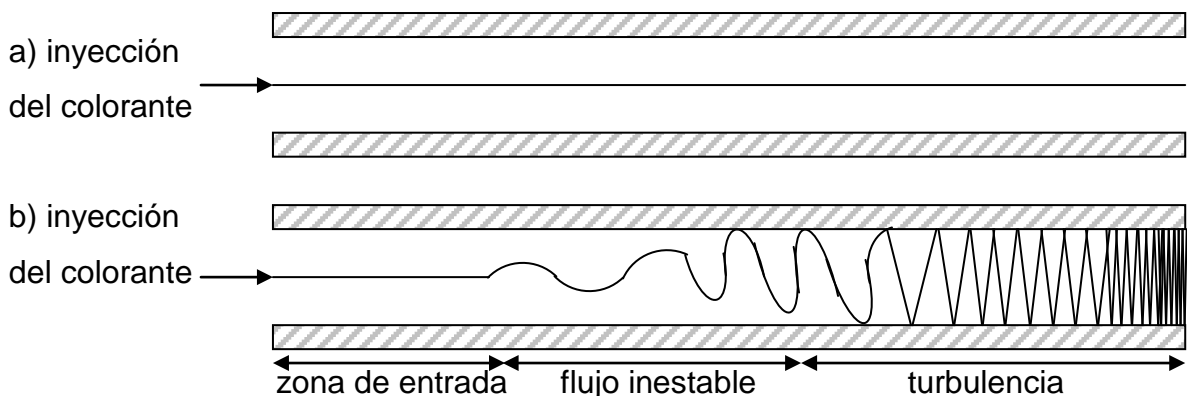


Figura 1.6 Esquema de flujo laminar (a) y turbulento (b).

El tipo de flujo que existe a velocidades más bajas que la crítica se conoce como flujo laminar<sup>5,10</sup>, se caracteriza por el movimiento ordenado de las partículas del

fluido. A velocidades más altas que la crítica se conoce como flujo turbulento<sup>5,10</sup>, se caracteriza por el movimiento irregular e indeterminado de las partículas del fluido.

El desarrollo del flujo mostrado en el inciso b) de la figura 1.6, se puede representar por un perfil de velocidades mostrado en la figura 1.7, donde dos fuerzas actúan sobre el desarrollo de fluido sobre una placa plana:

1. Fuerza que causa el flujo<sup>5</sup>.
2. Fuerza opositora debido a las fuerzas viscosas en la interfase placa-electrolito<sup>5</sup>.

Considerando que el fluido se divide en capas elementales<sup>5</sup>. Las primeras capas tendrán un comportamiento laminar, estas capas de fluido ejercerán una influencia creciente sobre sus capas vecinas y al aumentar la velocidad, se entra a una capa de fluido intermedia<sup>5</sup>, posteriormente se hace una capa turbulenta. Una vez desarrollado el flujo turbulento coexiste con el, una fina subcapa de flujo laminar cercana a la placa como se muestra en la figura 1.7.

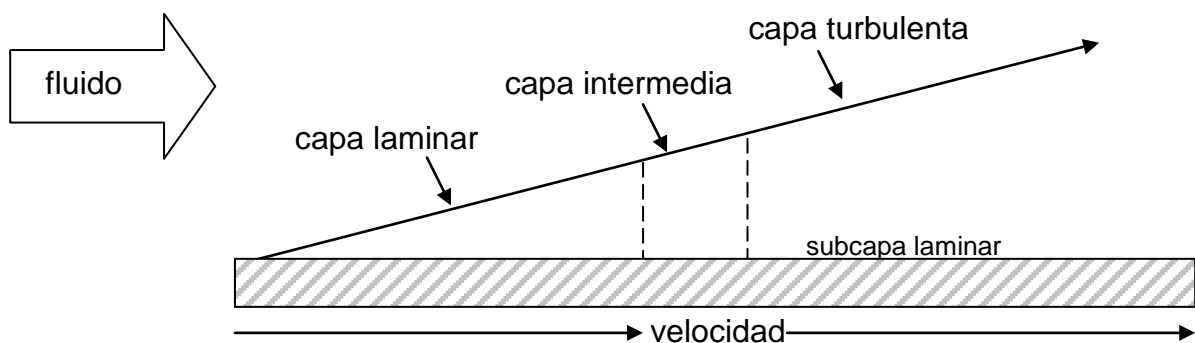


Figura 1.7 Perfil de velocidades, capas limite hidrodinámicas (Plandl).

#### 1.4.2 Números adimensionales (Re, Sc y Sh)

Estos números adimensionales: Reynolds (Re), Schmidt (Sc) y Sherwood (Sh), tienen características representativas del fluido, el análisis de estos números adimensionales nos sirve para describir procesos de transferencia de masa en condiciones de flujo turbulento.

El número de  $Re^5$  nos da las características de las condiciones de flujo de un electrolito en una geometría de un reactor dado y se representa por la ecuación 24, donde ( $v_x$ ) es la velocidad característica, ( $L$ ) es la longitud característica y ( $\nu$ ) es la viscosidad cinemática.

$$Re = \frac{(v_x L)}{\nu} \quad (24)$$

El  $Re^5$  sirve para determinar el tipo de flujo, por ejemplo para el caso de una tubería en  $Re < 2000$  se considera flujo laminar, para  $Re > 3000$  el flujo es turbulento y para  $Re$  entre 2000 y 3000 el flujo sufre una transición gradual de laminar a turbulento se le conoce como capa intermedia y el  $Re$  se redefine como número de Reynolds crítico<sup>5</sup> ( $Re_{crit}$ ).

El número Schmidt<sup>5</sup> ( $Sc$ ), esta asociado con las propiedades de transporte de masa del fluido y esta representado en la ecuación 25.

El numero Sherwood<sup>5</sup> ( $Sh$ ), esta asociado con el coeficiente de transporte de masa ( $k_i$ ) en este caso para una especie  $i$  en el fluido y esta representado en la ecuación 26.

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (25)$$

$$Sh = \frac{k_i L}{D_i} \quad (26)$$

Donde

$\nu$  = Viscosidad cinemática

$D_i$  = Coeficiente de difusión de la especie  $i$  en el fluido

$L$  = Longitud característica

Si el proceso de transferencia de masa es influenciado por difusión de la especie  $i$ ,  $i_{lim}$  y  $k_i$ , pueden relacionarse con la siguiente ecuación:

$$k_i = \frac{i_{lim}i}{nFC_i^{ss}} \quad (27)$$

Donde

$k_i$  = Coeficiente de transporte de masa de la especie  $i$  en el fluido

$i_{lim}i$  = Densidad de corriente limite de la especie  $i$  en el fluido

$n$  = Numero de electrones intercambiados en la reacción

$F$  = Constante de Faraday

$C_i^{ss}$  = Concentración de la especie  $i$  en el seno de la solución

Sustituyendo 26 en 27 se obtiene el número  $Sh^{5,15-19}$  en términos de  $i_{lim}$ :

$$Sh_i = \frac{i_{lim} L}{nF D_i C_i^{ss}} \quad (28)$$

Las relación de los números adimensionales en sistemas controlados por transferencia de masa en condiciones de flujo turbulento puede expresarse en la ecuación 29, donde x, y, y la constante se obtienen experimentalmente<sup>15-16</sup>.

$$Sh = (Constante)(Re^x)(Sc^y) \quad (29)$$

### 1.4.3 Electrodo de cilindro rotatorio (ECR)

En la industria petrolera las líneas de transporte de hidrocarburo normalmente se encuentra el fluido en flujo turbulento, anteriormente las pruebas por medio de técnicas electroquímicas se realizaban en condiciones estáticas, con el paso del tiempo muchos laboratorios de corrosión de instituciones publicas y compañías privadas han adquirido diversos equipos para estudiar el efecto del flujo en la corrosión, como el electrodo de cilindro rotatorio (ECR), electrodo de disco rotatorio (EDR), circuitos cerrados de tuberías<sup>20</sup> (loops) y sistema de chorro de fluido (jet impingement), el estudio del efecto del flujo en la corrosión es muy compleja ya que existen muchas variables (presión, temperatura, la existencia de diversos agentes corrosivos como el  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $HFr$ ,  $Cl^-$ , capas formadas en el metal, etc.), de forma general se conoce que el proceso de corrosión es influenciado por el movimiento del fluido y medio corrosivo, este movimiento incrementa la transferencia de calor y de masa produciendo un aumento en la  $V_{corr}$ .

El ECR ha tenido gran éxito en el estudio de la corrosión bajo condiciones de flujo turbulento, debido principalmente a que tiene las propiedades de transferencia de masa bien definidas y se obtiene un control del flujo, a velocidades bajas de rotación Gabe<sup>16,17</sup> indicó que el fluido se mueve en círculos concéntricos alrededor del cilindro formando, generando que el flujo sea laminar mientras que en altas velocidades de rotación el flujo se hace inestable y empiezan a formarse patrones de flujo celular (vórtices de Taylor) generando que el flujo sea turbulento.

En el ECR se alcanza un flujo turbulento<sup>15-17,19</sup> con un Re aproximado de 200, desde una velocidad periférica de  $0.002 \text{ m s}^{-1}$ , equivalente a 40 revoluciones por minuto (rpm) aproximadamente, para un cilindro de 0.01m de diámetro inmerso en agua pura con  $\nu = 1 \times 10^{-6}$ .

Un ECR como el representado en la figura 1.8, puede estar constituido físicamente<sup>15</sup> por lo siguiente:

- 1.- Sistema de rotación
- 2.- Terminales del electrodo de trabajo
- 3.- Goma ajustable para trabajar en un matraz de 5 bocas
- 4.- Eje de rotación metálico
- 5.- Material aislante (teflón)
- 6.- Cilindro del metal a estudiar
- 7.- punta aislante (teflón)
- 8.- Cable conectado a caja de encendido-apago con control de velocidades del ECR

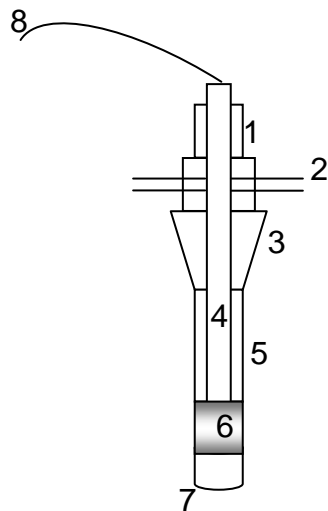


Figura 1.8 Representación esquemática del ECR.

#### 1.4.3.1 Transporte de masa en el ECR

El ECR fue examinado exhaustivamente por primera vez en 1954 por Eisenberg y col.<sup>18</sup>, determinaron la relación que existe entre la  $i_{lim,i}$  y la velocidad de rotación del ECR ( $U_{ECR}$ ), lo cual es representado en la ecuación 30.

$$i_{lim,i} = 0.0791 \text{ nF } C_i^{ss} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i U_{ECR}^{0.7} \quad (30)$$

Donde

$i_{lim,i}$  = Densidad de corriente limite de la especie i en el fluido

n = Numero de electrones intercambiados en la reacción

F = Constante de Faraday

$C_i^{ss}$  = Concentración de la especie i en el seno de la solución

$d_{ECR}$  = Diámetro del ECR

$\nu$  = Viscosidad cinemática

En la ecuación 30 existe una linealidad entre la  $i_{lim}$  y la  $U_{ECR}$  elevada a la potencia 0.7, a una temperatura constante, por lo tanto se puede expresar como:

$$i_{lim,i} = AU_{ECR}^{0.7} \quad (31)$$

Donde:

$$A = 0.0791 \text{ nF } C_i^{ss} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i \quad (32)$$

Si se considera que la longitud característica (L) utilizada en los cálculos de números adimensionales Re y Sh, es igual al diámetro del electrodo ( $d_{ECR}$ ), entonces la ecuación 30 se puede expresar en números adimensionales:

$$Sh_{i,ECR} = 0.079 Re_{ECR}^{0.7} S_{C_i}^{0.356} \quad (33)$$

### 1.5 Corrosión en aceros por CO<sub>2</sub>

En la industria petrolera mexicana los hidrocarburos líquidos y gaseosos son sometidos a variados procesos de eliminación de impurezas, pero aún conservan contaminantes que pueden afectar la integridad física de los ductos, debido principalmente a agentes agresivos<sup>2</sup> como el bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), este compuesto al estar en contacto con el agua se disuelve formando ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), propiciando que la corrosión interna de ductos sea mas acelerada.

Existen diversos parámetros<sup>21</sup> que influyen en la corrosión por CO<sub>2</sub>:

1. Hidrodinámica: Tipo de flujo y erosión.
2. Aceros: Composición y microestructura.
3. Gases ácidos: CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.
4. Condiciones de operación: Presión, temperatura, relación de fases y corte de agua.
5. Química del fluido: Físicoquímica del agua, pH en campo y ácidos orgánicos.
6. Inhibidor: Eficiencia.
7. Hidrocarburo: aceite, gas o aceite-gas.

### 1.5.1 Química del CO<sub>2</sub> en agua

Una herramienta muy útil para el estudio del CO<sub>2</sub> es conocer que especies están presentes en la solución, cuando el CO<sub>2</sub> entra en contacto con el agua.



$$K_1 = \frac{[\text{CO}_{2(\text{ac})}]}{P\text{CO}_{2(\text{gas})}} \quad (35)$$

Donde

$K_1$  = Constante de disolución de la reacción 34

$[\text{CO}_{2(\text{ac})}]$  = Concentración del CO<sub>2(ac)</sub>

$P\text{CO}_{2(\text{gas})}$  = Presión parcial del CO<sub>2(gas)</sub>

Cuando el CO<sub>2(ac)</sub> esta disperso en la solución se hidrata y produce ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>):



$$K_2 = \frac{K_{2f}}{K_{2b}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_{2(\text{ac})}] [\text{H}_2\text{O}]} \quad (37)$$

Donde

$K_2$  = Constante de hidratación de la reacción 36

$K_{2f}$  = Constante de velocidad de la reacción 36 en el sentido (izquierda-derecha)

$K_{2b}$  = Constante de velocidad de la reacción 36 en el sentido (derecha-izquierda)

$[\text{H}_2\text{CO}_3]$  = Concentración del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$[\text{CO}_{2(\text{ac})}]$  = Concentración del CO<sub>2(ac)</sub>

$[\text{H}_2\text{O}]$  = Concentración del H<sub>2</sub>O

El H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se disocia y produce ión bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y protón de hidrogeno (H<sup>+</sup>):



$$K_3 = \frac{K_{3f}}{K_{3b}} = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (39)$$

Donde

$K_3$  = Constante de equilibrio para la disociación de la reacción 38

$K_{3f}$  = Constante de velocidad de la reacción 38 en el sentido (izquierda-derecha)

$K_{3b}$  = Constante de velocidad de la reacción 38 en el sentido (derecha-izquierda)

$[\text{HCO}_3^-]$  = Concentración del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

$[\text{H}^+]$  = Concentración del H<sup>+</sup>

$[\text{H}_2\text{CO}_3]$  = Concentración del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

El HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se disocia y produce ión carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) y protón de hidrogeno (H<sup>+</sup>):



$$K_4 = \frac{K_{4f}}{K_{4b}} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (41)$$

Donde

$K_4$  = Constante de equilibrio para la disociación de la reacción 40

$K_{4f}$  = Constante de velocidad de la reacción 40 en el sentido (izquierda-derecha)

$K_{4b}$  = Constante de velocidad de la reacción 40 en el sentido (derecha-izquierda)

$[\text{CO}_3^{2-}]$  = Concentración del  $\text{CO}_3^{2-}$

$[\text{H}^+]$  = Concentración del  $\text{H}^+$

$[\text{HCO}_3^-]$  = Concentración del  $\text{HCO}_3^-$

Las reacciones anteriores sobre la química del CO<sub>2</sub> en agua, así como los datos que se muestran a continuación, se obtuvieron de diversos artículos: Kermani y Morshed<sup>21</sup>, Nesic<sup>22</sup>, Maftah y col<sup>23</sup>, Camacho y col<sup>24</sup> y han sido utilizados para desarrollar modelos para la predicción de la corrosión en aceros inmersos en CO<sub>2</sub>.

$K_1 = 0.03386 \text{ mol/litro} \cdot \text{bar}$

$P_{\text{CO}_2(\text{gas})} = 1 \text{ bar}$

$[\text{H}_2\text{O}] = 1$

$K_{2f} = 0.0257 \text{ s}^{-1}$

$K_{2b} = 9.96124 \text{ s}^{-1}$

$K_3 = 1.74 \times 10^{-4}$

$K_4 = 4.7 \times 10^{-11}$

Sustituyendo valores en 35 y despejando  $\text{CO}_{2(\text{ac})}$ :

$$[\text{CO}_{2(\text{ac})}] = 0.03386 \text{ mol/litro} \quad (42)$$

Sustituyendo valores en 37 y despejando  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 8.73588 \times 10^{-5} \text{ mol/litro} \quad (43)$$

Para las siguientes ecuaciones se tiene en cuenta que  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ .

Sustituyendo valores en 39, despejando  $\text{HCO}_3^-$ :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{(1.52 \times 10^{-8} \text{ mol/litro})}{\text{antilog}(-\text{pH})} \quad (44)$$

Sustituyendo valores en 41 y despejando  $\text{CO}_3^{2-}$ :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{(7.14 \times 10^{-19} \text{ mol/litro})}{\text{antilog}(-\text{pH})} \quad (45)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones 42-45 se muestra que el  $\text{CO}_{2(\text{ac})}$  y el  $\text{H}_2\text{CO}_3$  son independientes del pH, mientras que  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  si dependen del pH.



Si consideramos las especies presentes (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) en una disolución de CO<sub>2</sub> y trabajando las ecuaciones 42-45 a pH 0 hasta 14, obtenemos una representación de concentración de especies y si las expresamos en fracción mol quedaría como la ecuación 46, la relación queda plasmada en la figura 1.9.

$$X_{H_2CO_3} + X_{HCO_3^-} + X_{CO_3^{2-}} = 1 \quad (46)$$

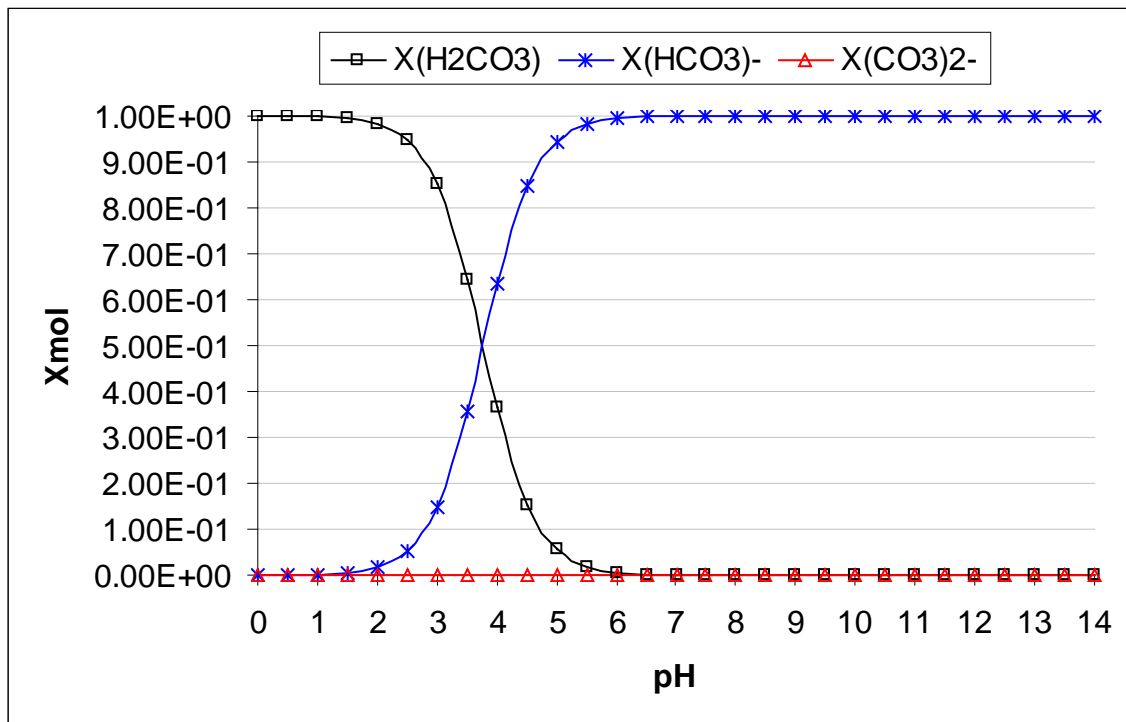


Figura 1.9 Fracción mol de las especies H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, XCO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en un reactor de agua con CO<sub>2</sub> a una temperatura de 25°C y 1 atmósfera de presión.

### 1.5.2 Mecanismo de corrosión de la cinética catódica

Los mecanismos de corrosión por CO<sub>2</sub> en aceros es muy compleja y su estudio se puede hacer en la parte anódica, catódica o ambas, lo que compete al presente trabajo es lo que ocurre solamente en la cinética catódica.

De Waard y Milliams<sup>21</sup>, proponen que el CO<sub>2</sub> se hidrata y produce H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, este H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se adsorbe en la superficie del metal y se reduce produciendo HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e H que se adsorbe en la superficie del metal, esta etapa es la determinante en este proceso, el H<sub>(ads)</sub> se combina con otro H<sub>(ads)</sub> y forman H<sub>2</sub> y por ultima reacción el

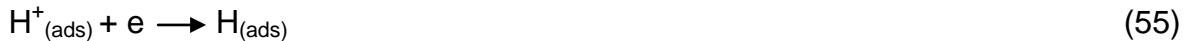
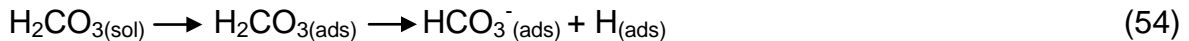
HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se difunde hacia el seno de la solución y reacciona con un H<sup>+</sup> presente en la solución y produce un H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Ogundele y While<sup>21</sup> proponen lo siguiente, siendo la etapa determinante.



Villarreal y col<sup>25</sup> mencionan en su artículo las siguientes reacciones:



Nesic<sup>22</sup>, menciona que son dos reacciones de reducción que dominan este proceso y que a valores menores de pH = 4 se favorece la reacción 2a y a valores mayores de 4 pH se favorece la reacción 48a.



Schmitt y Rothman<sup>26</sup>, consideraron los efectos del flujo para la cinética catódica de aceros inmersos en CO<sub>2</sub> el sistema dinámico que utilizaron fue un electrodo de disco rotario, proponiendo que la  $i_{\text{lim}}$ , del sistema depende de las especies de difusión (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y O<sub>2</sub>) mas una reacción química:

$$i_{\text{lim}} = i_{\text{lim difusión}} + i_{\text{lim reacción}} \quad (58)$$

Mendoza y Turgoose<sup>27</sup>, realizaron pruebas con aceros inmersos en soluciones (5% NaCl) saturadas con CO<sub>2</sub>, el sistema dinámico utilizado fue el ECR en

condiciones de pH = 3.8, Temperatura de 20°C y a 1bar de presión, encontraron que la  $i_{lim\text{ difusión}}$  de la ecuación 58 esta asociado con la difusión  $H^+$  y la reducción  $H_2CO_3$ .

Nesic y col.<sup>28</sup>, mencionan que las reacciones catódicas que ocurren en el electrodo son dos reducciones del  $H^+$  y el  $H_2CO_3$  y que la  $i_{lim\text{ reacción}}$  de la ecuación 58 esta dada por la hidratación del  $CO_2$ .



$$i_{lim\text{ reacción}}(H_2CO_3) = F[C^{SS}_{H_2CO_3}] \sqrt{D_{H_2CO_3} K_{2b}} \quad (59)$$

Donde:

F = Constante de Faraday

$C^{SS}_{H_2CO_3}$  = Concentración de  $H_2CO_3$  en el seno de la solución

$D_{H_2CO_3}$  = Coeficiente de difusión para  $H_2CO_3$

$K_{2b}$  = Constante de velocidad de la reacción 35 en el sentido (derecha- izquierda)

En el año 2004 Hernández<sup>29</sup> estudio el efecto del flujo en las cinéticas de corrosión de aceros grado API inmersos en soluciones salinas saturadas con  $CO_2$  y encontró concordancia teórico-experimental con lo reportado por Mendoza y Turgoose<sup>27</sup>, Nesic y col.<sup>28</sup>, donde un término dependiente del flujo esta asociado a las reducciones del  $H^+$  y el  $H_2CO_3$ , la  $i_{lim}$  asociada con este componente esta dada por la ecuación 60 y un componente independiente del flujo esta asociado con la rapidez de hidratación del  $CO_2$  hacia el  $H_2CO_3$ , la  $i_{lim}$  de esta reacción esta dada por la ecuación 59, por lo tanto la  $i_{lim}$  total del sistema quedaría como en ecuación 61. Henandez<sup>29</sup> de forma adicional encontró que con respecto al comportamiento catódico no hay efecto de caída ohmica en el intervalo de  $E_{corr}$  y  $\eta$  de -500 mV.

$$i_{lim\text{ difusión}} = i_{lim}H^+ + i_{lim}H_2CO_3 \quad (60)$$

$$i_{lim} = i_{lim}H^+ + i_{lim}H_2CO_3 + i_{lim\text{ reacción}}H_2CO_3 \quad (61)$$

## 1.6 Inhibidores de corrosión

Los Inhibidores de corrosión son una formulación de compuestos químicos<sup>2,30,31</sup>, ya sean orgánicos o inorgánicos, que se adicionan al sistema para controlar o reducir la corrosión y por lo tanto aumentar la vida útil de la estructura metálica a proteger.

### **1.6.1 Tipos de inhibidores.**

Existen muchas formas de clasificar los inhibidores y una de ellas es la siguiente<sup>2</sup>:

A) Inhibidores de acuerdo a su naturaleza química<sup>30,31</sup>:

- Orgánicos
- Inorgánicos

B) Inhibidores de acuerdo a la reacción que inhiben<sup>2</sup>:

- Anódicos
- Catódicos
- Mixtos

C) Inhibidores que pueden formar barreras entre el metal y el medio agresivo<sup>2</sup>:

- Pasivadores
- Convertidores de película
- De adsorción ó fílmicos

D) Inhibidores que actúan sobre el medio<sup>2</sup>:

- Neutralizantes
- Secuestrantes

E) Inhibidores de acuerdo a su aplicación<sup>30,31</sup>:

- Para la industria petrolera
- Para eliminar bacterias
- Para tuberías de agua potable
- Para acero de refuerzo en concreto
- Para sistemas especiales de gas, temperatura, presión, etc.

### **1.6.2 Mecanismos de inhibidores de corrosión.**

Los inhibidores de corrosión se pueden unir al metal u óxidos a través de la adsorción<sup>30-36</sup>. La adsorción es el fenómeno de concentración de una especie química en una interfase debido a la interacción entre las moléculas existentes. La especie adsorbida recibe el nombre de adsorbato, mientras que la especie que adsorbe es el adsorbente.

Si un inhibidor de corrosión se agrega al sistema, las moléculas orgánicas en algún momento tendrán contacto con la interfase metal-electrolito y se adsorberán en la superficie metálica. Por lo tanto las moléculas del inhibidor desplazarán a las moléculas de agua que estaban inicialmente adsorbidas en el metal. Esta adsorción en el metal se lleva a cabo porque la energía entre el metal y el inhibidor se ve favorecida con respecto a la energía entre el metal y las moléculas de agua. Lo anterior se puede plasmar con ejemplos de la doble capa electroquímica<sup>6</sup> mostrado en Figura 1.10.

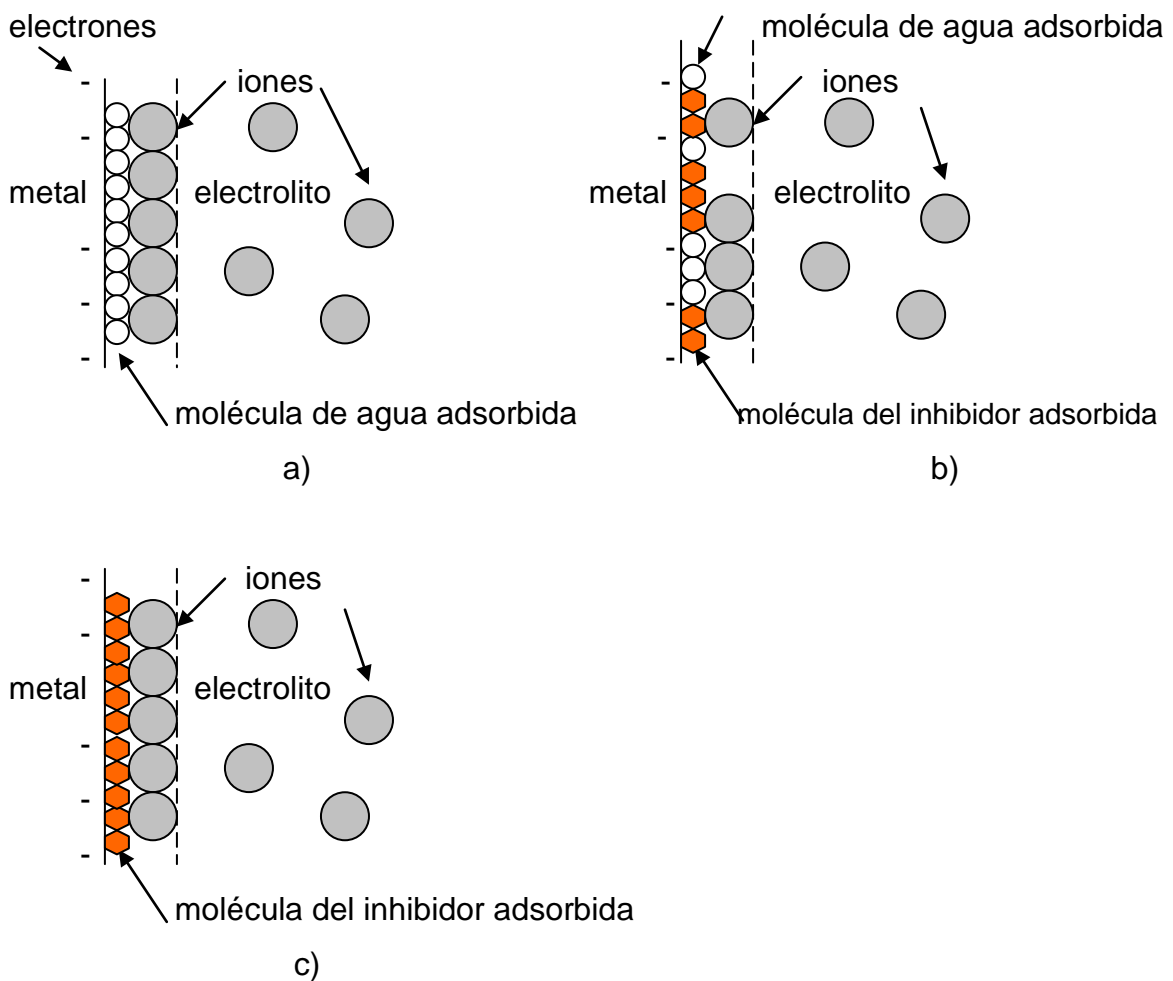


Figura 1.10 Ejemplo esquemático de una doble capa electroquímica y el mecanismo de adsorción de inhibidor, a) Doble capa electroquímica sin inhibidor b) Desplazamiento de moléculas de agua por moléculas de inhibidor, c) Doble capa electroquímica con la adsorción dominada por el inhibidor.

La adsorción puede ser de dos formas<sup>34-36</sup>, en monocapa y de varias capas de moléculas unidas a la superficie, como se muestra en la figura 1.11.



Figura 1.1 Formas de la adsorción: a) monocapa y b) multicapa.

De acuerdo a la naturaleza del enlace entre las moléculas de inhibidor adsorbidas en el metal, se consideran dos mecanismos de adsorción<sup>31-36</sup>, adsorción física o electrostática y adsorción química.

1.- Adsorción física o electrostática<sup>31-36</sup>.- Esta adsorción se debe a la atracción electrostática entre los iones o dipolos formados por el inhibidor y la superficie metálica cargada eléctricamente, las interacciones son del tipo Van Der Waals, es decir las interacciones ocurren cuando las moléculas están muy próximas. Todas las fuerzas de Van Der Waals son cohesivas y varían con respecto a la distancia. Esta adsorción se presenta muy rápido, pero tiene el inconveniente que las fuerzas electrostáticas son muy débiles y pueden ser removidas fácilmente. Su energía de adsorción<sup>37</sup> ( $\Delta G_{ads}$ ) es menor a  $20 \text{ Kcal mol}^{-1}$

2.- Adsorción química<sup>31-36</sup>, quimiadsorción o quimisorción.- El proceso de esta adsorción se lleva a cabo con mucha lentitud. Las moléculas del inhibidor pueden interactuar sobre la superficie del metal por medio de transferencia de cargas o cargas compartidas formando enlaces coordinados. Su energía de adsorción<sup>37</sup> se encuentra entre  $80$  y  $400 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

Este tipo de mecanismos de corrosión dependen de la estructura química de la molécula, composición química de la solución, naturaleza de la superficie metálica, potencial electroquímico de la interfase metal-electrolito, entre otros.

La cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de sustrato varía con la temperatura, así como con la concentración de adsorbato en la disolución. Una forma de distinguir entre los diferentes tipos de adsorción consiste en obtener una

isoterma de adsorción, la cual es una representación a temperatura constante del número de moles adsorbidos del adsorbato ( $n_s$ ), frente a su concentración ( $C_x$ ), en el equilibrio de reacción. En el caso de una adsorción química<sup>31-36</sup>, al ser una adsorción tipo monocapa, la relación entre el  $n_s$  y la  $C_x$  tiende a un límite llamado límite de adsorción ( $n_{max}$ ) y es independiente de la concentración, como se muestra en la figura 1.12.

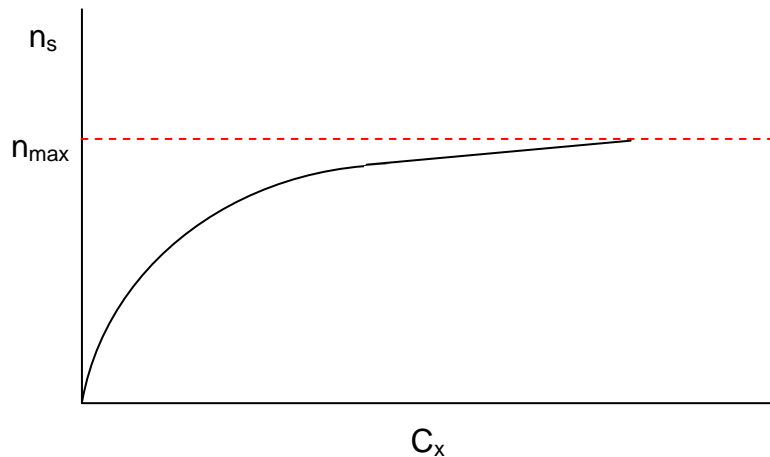


Figura 1.12 Representación grafica del límite de adsorción ( $n_{max}$ ) para una adsorción química.

En una adsorción física<sup>31-36</sup> no existe el límite de adsorción y el número de moles adsorbidos aumenta de forma continua con la concentración. En las situaciones intermedias se alcanza un cierto límite a concentraciones moderadas, donde tiene lugar la adsorción química en monocapa, para posteriormente incrementarse la adsorción sin límite a concentraciones más altas, debido a la superposición de multicapas de adsorción física, como se muestra en la figura 1.13.

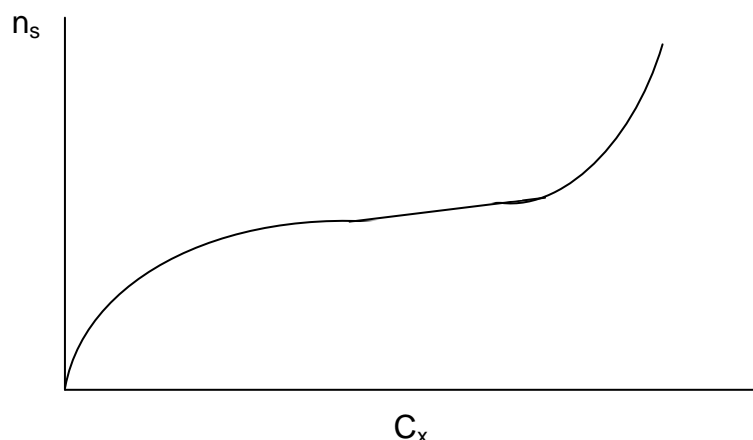


Figura 1.13 Representación grafica del número de moles adsorbidos del adsorbato ( $n_s$ ), frente a su concentración ( $C_x$ ) para una adsorción física.

El proceso de adsorción a temperatura constante se puede representar matemáticamente mediante una serie de expresiones de origen empírico denominadas isothermas empíricas de adsorción. Algunas de estas expresiones están adaptadas a la adsorción de un gas por un sólido, un soluto por un sólido, con adsorción química o física. La isoterma de Langmuir<sup>37-39</sup> (ecuación 62), es muy utilizada para evaluar el tipo de adsorción de inhibidores orgánicos y se origina de los siguientes supuestos:

- La adsorción tiene lugar únicamente en monocapa.
- La superficie en donde se produce la adsorción es uniforme y todos sus centros activos son equivalentes.
- La probabilidad de que una molécula de adsorbato sea adsorbida sobre la superficie es independiente de la ocupación de ésta.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.
- Se lleva a cabo el mismo mecanismo en toda la adsorción.

$$k_{ads}C_{inh} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (62)$$

La ecuación 62 relaciona la constante de equilibrio ( $k_{ads}$ ) para una reacción de adsorción con la concentración ( $C_{inh}$ ), donde la fracción de la superficie recubierta o grado de recubrimiento<sup>37-39</sup>( $\theta$ ), puede relacionarse con evaluaciones de pérdida de masa ( $W$ ),  $v_{corr}$  o  $i_{corr}$ . Estas relaciones se muestran en las ecuaciones 63-65.

$$\theta = \frac{W^{sin/inh} - W^{con/inh}}{W^{sin/inh}} \quad (63)$$

$$\theta = \frac{v_{corr}^{sin/inh} - v_{corr}^{con/inh}}{v_{corr}^{sin/inh}} \quad (64)$$

$$\theta = \frac{i_{corr}^{sin/inh} - i_{corr}^{con/inh}}{i_{corr}^{sin/inh}} \quad (65)$$

Para conocer si la isoterma de Langmuir<sup>37-39</sup> se aplica para los datos experimentales obtenidos, se tiene que obtener una línea recta al graficar  $\theta(1 - \theta)^{-1}$  contra  $C_{inh}$  o  $\text{Log } \theta(1 - \theta)^{-1}$  contra  $\text{Log } C_{inh}$  o  $C_{inh} \theta^{-1}$  contra  $C_{inh}$ .



### 1.6.3 3-amino 1,2,4-triazol.

Para el presente trabajo la Facultad de Química de la UNAM proporcionó el 3-amino 1,2,4-triazol, que es la parte activa de un inhibidor de corrosión. Normalmente un inhibidor de corrosión tiene una tercera parte activa y dos terceras partes de solventes y aditivos<sup>30</sup>. El 3-amino 1,2,4-triazol es un compuesto orgánico con peso molecular 84.08, su formula química se muestra en figura 1.14.

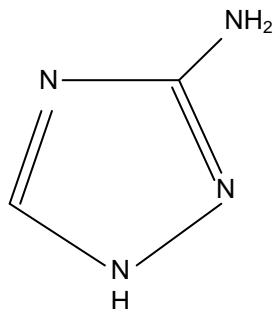


Figura 1.14 Formula química de 3-amino 1,2,4-triazol.

En el año 2002, Genescá y col<sup>7</sup>, estudiaron el efecto del 3-amino 1,2,4-triazol sobre un acero API5L-X52 inmerso en soluciones con 0.5 M de ácido clorhídrico (HCl), en condiciones hidrodinámicas logradas con el ECR a 1000 rpm, el tiempo de exposición fue de un día. Genescá y col<sup>7</sup> obtienen eficiencias por arriba del 90% en concentraciones de 25 y 200 ppm. Concluyen que las técnicas electroquímicas son aplicables para este tipo de estudios, específicamente Rp y el método de extrapolación de Tafel, así como la dependencia del inhibidor con la hidrodinámica del sistema, indicando que conforme aumenta la turbulencia la eficiencia del inhibidor igual aumenta.

En el año 2008, ELbakri y col.<sup>40</sup>, estudiaron la electrosíntesis de adherencia del poly (3-amino 1,2,4-triazol) sobre una aleación de cobre y zinc (60 Cu-Zn) inmerso en soluciones de 3% NaCl y 3% NaCl con 2 ppm de ión sulfuro ( $S^{2-}$ ), en condiciones hidrodinámicas logradas con el EDR a 1000 rpm, el tiempo de exposición fue de 1, 4 y 24 horas. ELbakri y col.<sup>40</sup> utilizan Rp para determinar las eficiencias y concluyen que para el 60 Cu-Zn inmerso en 3% NaCl, se obtienen eficiencias de 80, 87 y 92% en los tiempos de 1, 4 y 24 horas, mientras que en

3 % NaCl + 2 ppm S<sup>-2</sup> se obtienen eficiencias de 99, 99 y 88% en los tiempos de 1, 4 y 24 horas.

#### 1.6.4 Inhibidores de corrosión en la industria petrolera.

El uso principal de los inhibidores de corrosión es ser utilizado para proteger internamente los ductos y los más aplicables son los orgánicos de adsorción o fílmicos, que al dosificarse al interior de los ductos forma una película entre la pared metálica<sup>2</sup> y el medio corrosivo disminuyendo la  $v_{\text{corr}}$ .

La solubilidad y dispersibilidad de los inhibidores que se inyectan en los ductos puede ser: soluble en aceite y dispersable en agua, soluble en agua y dispersable en aceite, parcialmente soluble en agua y en aceite, y parcialmente dispersable en agua y aceite<sup>2</sup>.

##### 1.6.4.1 Metodología para la inyección de Inhibidores en ductos.

1.- Conocer si el ducto amerita la protección interna con un inhibidor y para esto es necesario medir la  $v_{\text{corr}}$  en campo<sup>2</sup>.

2.- Para medir la  $v_{\text{corr}}$  en ductos puede ser por medio de las siguientes técnicas<sup>2,41</sup>:

a) Gravimetría: Se expone la pieza metálica (cupón gravimétrico)<sup>2,41,42</sup> en el interior del ducto durante un tiempo determinado, generalmente es un mes, después se retira para su evaluación. La ramificación del ducto donde se monitorea la  $v_{\text{corr}}$  por cualquier técnica se le conoce como niple. El niple se encuentra normalmente en la parte inferior del ducto. La instalación y retiro de cupones se hace con una válvula auxiliar y un equipo llamado retirador (retriver)<sup>43</sup>. El valor de  $v_{\text{corr}}$  se calcula con la ecuación 66.

$$v_{\text{corr}} = \frac{W}{A_c T_c \rho} \quad (66)$$

Donde:

$W$  = Pérdida de peso

$A_c$ , = Área del cupón

$T_c$ , = Tiempo de exposición del cupón

$\rho_c$  = Densidad del cupón

b) Resistencia eléctrica: Se expone una probeta corrosimétrica y se toman lecturas periódicas con un corrosómetro<sup>44</sup>, el método se basa en el cambio de resistencia eléctrica del elemento medible, al disminuir el área transversal debido al desgaste que sufre por corrosión en el ambiente que se expone, su instalación es similar al del cupón gravimétrico y la  $v_{corr}$  se obtiene descargando la información del corrosómetro a una computadora con el software del fabricante.

c) Electroquímicas.- Se toma muestra desde una válvula de servicio, cuando se instala o retira un cupón gravimétrico o PRE , o puede existir un arreglo en el ducto que permita realizar estos análisis en línea. Las técnicas electroquímicas y la obtención de la  $v_{corr}$ , se describieron anteriormente.

3.- Cualquier técnica que se utilice, si su  $v_{corr}$  es mayor a 2 mpy, se procede a la preparación de la superficie, se limpia el interior del ducto con instrumentos especiales los cuales dejarán en condiciones aptas la superficie donde se aplicará el inhibidor<sup>2</sup>.

4.- Se evalúa el inhibidor en laboratorio y en campo.

a) Prueba gravimétrica.- Puede hacerse la “prueba de la rueda” (wheel test)<sup>3</sup>, la cual es una evaluación dinámica que consiste en colocar varios fluidos (derivados del petróleo, agua e inhibidor 10, 25, 50 y 100 ppm) en una botella, introduciendo en ésta un cupón metálico, purgándola con gas antes de taparla ( $CO_2$  a saturación o  $H_2S$  600 ppm según sea el medio donde se aplicarán los inhibidores); la botella ó celda de prueba se somete a agitación dentro del equipo "wheel test", y una vez transcurrido el tiempo de 24 horas de prueba se retiran los cupones metálicos y se determina  $v_{corr}$ , también puede usarse otro método descrito en la norma NACE 1D182-05<sup>3</sup>.

b) Pruebas Electroquímicas.- Se utiliza cualquier técnica electroquímica (descrita en el capítulo 1.2) en celdas de corrosión, que contengan la mayoría de las variables que hay en campo (flujo turbulento, temperatura, presión, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Cl<sup>-</sup>, etc.), para estos análisis se recomiendan las normas: ASTM G59-03<sup>8</sup> y NACE 1D196-96<sup>45</sup>.

5.- El Criterio de aceptación para pruebas electroquímicas y gravimétricas en laboratorio<sup>2</sup> es que tenga una eficiencia de al menos 90 %. La eficiencia<sup>2,30,36</sup> se obtiene relacionando valores de  $v_{\text{corr}}$  sin inhibidor y con inhibidor, como se muestra en la ecuación 67.

$$\% \text{ Eficiencia instantánea} = \frac{v_{\text{corr}}^{\text{sin/inh}} - v_{\text{corr}}^{\text{con/inh}}}{v_{\text{corr}}^{\text{sin/inh}}} \times 100 \quad (67)$$

6.- El Criterio de aceptación para pruebas electroquímicas y gravimétricas en campo<sup>2</sup> es que la  $v_{\text{corr}}$  sea menor a 2 mpy.

## CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales y equipos

Las pruebas del presente trabajo se realizaron en el Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Química de la UNAM.

Materiales:

- Tres tubos de acero inoxidable 316, de 50 cm de longitud y 1.27 cm de diámetro exterior
- Tres tubos de acero inoxidable 316, de 15 cm de longitud y 1.27 cm de diámetro exterior
- Seis válvulas de acero inoxidable 316, adaptables para tuberías con diámetro exterior de 1.27 cm
- Seis mangueras especiales con resistencia a diversos tipos de gases ( $H_2S$ ,  $CO_2$ , y  $N_2$ )
- Soporte metálico, de 60 cm de longitud, 5 cm de ancho y 1 cm de espesor.
- Abrazaderas metálicas de 1.27 cm
- Electrodo de trabajo (ET), muestras cilíndricas de acero API5L-X52
- Electrodo de referencia (ER), electrodo saturado de calomel (ESC)
- Electrodo auxiliar (EA), electrodo de grafito
- Matraz de cinco bocas de cristal pyrex
- Material diverso de vidrio (vasos de precipitado, matraces, etc.)

Equipos:

- Sistema de electrodo de cilindro rotatorio (ECR), marca PINE
- Potenciostato-Galvanostato, marca Gill A.C. Instruments
- Medidor de pH y de temperatura, marca Oakton 510
- Microscopio metalográfico, marca Nikon
- Computadora personal

## 2.2 Implementación del sistema

Se diseñó y se instaló un sistema de suministro de gases en una campana extractora del laboratorio de corrosión de la facultad de Química de la UNAM. El sistema se realizó de la siguiente manera:

a) Se perforaron en la parte izquierda de la campana extractora tres entradas para las tuberías de 1.27 cm.

b) Se ensambló por triplicado el siguiente material de acero inoxidable 316:

tubo + válvula + tubo + válvula + tubo  
(50 cm) (20 cm) (15 cm)

c) Se instaló un soporte metálico, de 60 cm de longitud, 5 cm de ancho y 1 cm de espesor, el cual sostiene los tres ensambles mencionados en el inciso b).

d) Se conectaron las mangueras para uso de diversos gases corrosivos en los dos extremos de cada uno de los ensambles mencionados en el inciso b).

Las mangueras del extremo izquierdo se pueden fijar con abrazaderas metálicas a tres tanques con distinto contenido de gas. Para este caso se fijó una manguera a un tanque con gas CO<sub>2</sub>.

Esta instalación permite realizar pruebas paralelas con otro tipo de gases, ya que se tiene acceso y control individual a las tres entradas de gas.

El sistema de suministro de gases y la celda electroquímica de estudio quedó instalado como se muestra esquemáticamente en la figura 2.1.

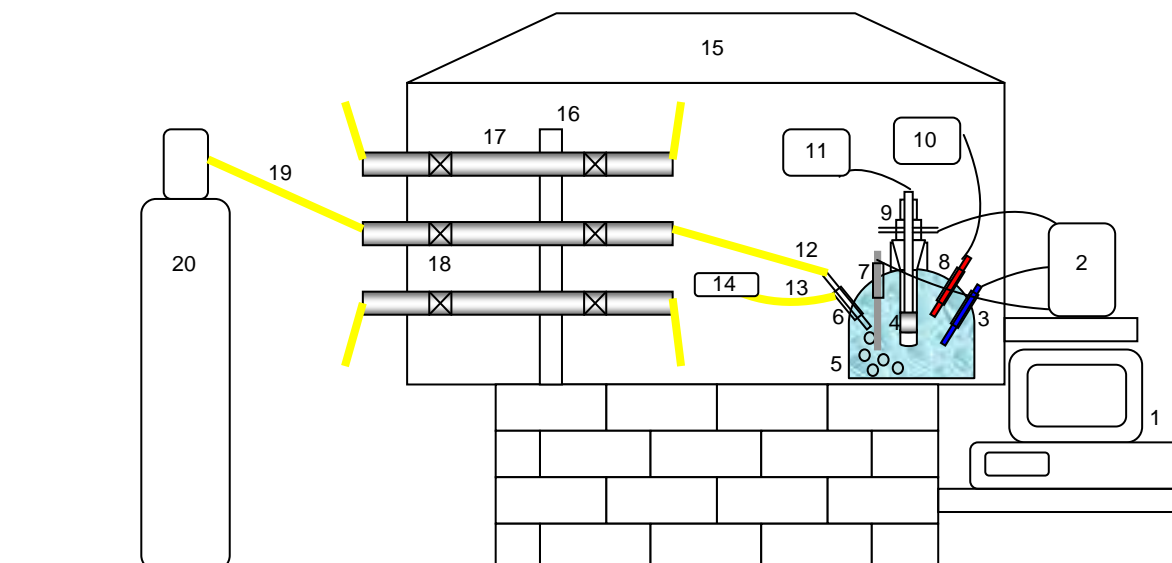


Figura 2.1 Sistema de suministro de gases y celda electroquímica de estudio instalada con todos los dispositivos utilizados.

Donde:

1. Computadora
2. Potenciostato-Galvanostato
3. Electrodo de referencia (ER), electrodo saturado de calomel (ESC)
4. Electrodo de trabajo (ET), muestras cilíndricas de acero API5L-X52
5. Celda electroquímica de trabajo (matraz de cinco bocas)
6. Burbujeador de  $\text{CO}_2$
7. Electrodo auxiliar (E)A, electrodo de grafito
8. Medidor de pH
9. Electrodo de cilindro rotatorio (ECR)
10. Medidor de pH y de temperatura
11. Equipo de control de velocidades del ECR
12. Entrada del  $\text{CO}_2$
13. Salida del  $\text{CO}_2$  residual
14. Sistema de vacío
15. Campana extractora
16. Soporte metálico
17. Tubería de acero inoxidable 316
18. Válvulas de acero inoxidable 316
19. Manguera especial para uso de diversos gases corrosivos
20. Tanque con gas CO

### 2.3 Preparación de las muestras de acero API5L-X52

Se tomó una sección de un tubo de acero API5L-X52 proporcionado por el instituto de materiales de la UNAM, la cual se maquinó y se obtuvo tres tipos de muestras ( $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$ ) de la siguiente manera:

$M_1$ = 1 pieza cuadrada de 2 cm de longitud por 2 cm de altura con un área de exposición total de  $4 \text{ cm}^2$ , se realizaron las actividades: a), b), c) y d).

$M_2$ = 1 pieza cuadrada de 2 cm de longitud por 2 cm de altura con un área de exposición total de  $4 \text{ cm}^2$ , se realizaron las actividades: a), c) y d).

$M_3$ = 10 piezas cilíndricas de 0.8 cm de longitud por 1.2 cm de diámetro exterior con un área de exposición total de  $3.016 \text{ cm}^2$ , se realizaron las actividades: a), c) y d).

#### Actividades:

- a) Se pulieron con papel abrasivo de carburo de silicio número 200, 400 y 600.
- b) Se pasó por un paño grueso y después fino de  $0.05 \mu\text{m}$ , utilizando alúmina de 1 y  $0.3 \mu\text{m}$  de tamaño de partícula como abrasivo, para obtener un pulido a espejo.
- c) Se lavaron con agua, posteriormente se enjuagaron con agua destilada y acetona.
- d) Se colocaron en un desecador para después ser utilizadas para análisis de composición química, metalografía y pruebas electroquímicas.

Esquemáticamente la preparación de las muestras de acero API5L-X52 puede quedar como se muestra en la figura 2.2.



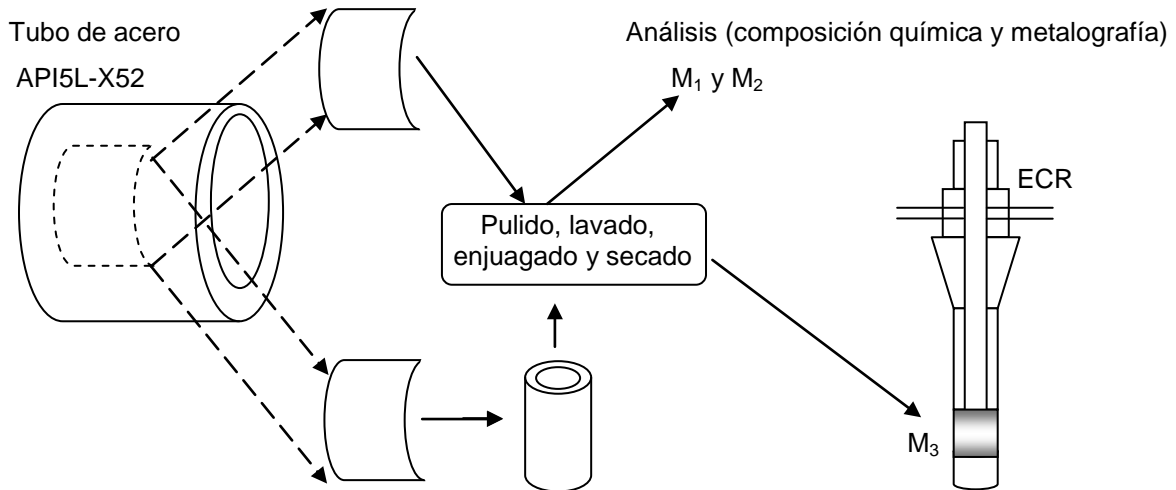


Figura 2.2 Esquema del maquinado de piezas de acero API5L-X52.

## 2.4 Descripción de procedimientos

A continuación se mencionan los procedimientos (metalografía y composición química, medición del Ecorr, Rp y curvas de polarización catódicas) utilizados en el presente trabajo.

### 2.4.1 Caracterización metalográfica aplicada en este estudio

Para la metalografía se tomó la muestra M<sub>1</sub> y se le hizo un ataque con solución NITAL (2 ml de ácido nítrico HNO<sub>3</sub> y 98 ml de etanol CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), durante 7 segundos, después se enjuagó con agua destilada y se secó con aire comprimido, posteriormente fue observada y fotografiada en un microscopio metalográfico, para determinar que no existieran otros factores que promovieran un tipo de corrosión no contemplada en este estudio.

Para el análisis químico se tomó la muestra M<sub>2</sub> y se analizó mediante un espectrómetro de emisión (Espectrolab 8B) de la Facultad de Química (UNAM), para conocer los porcentajes de los elementos presentes en la muestra a analizar.

### 2.4.2 Medición de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )

1.- En un matraz de 5 bocas se introduce cualquiera de las tres soluciones electrolíticas ( $S_0$ ,  $S_1$  o  $S_2$ ) de la tabla 2.1 y los siguientes dispositivos:

- Un burbujeador de  $CO_2$
- Un electrodo auxiliar (EA) electrodo de grafito
- Un tapón de goma
- Un medidor de pH
- Un electrodo de referencia (ER) electrodo saturado de calomel (ESC)

Tabla 2.1 Soluciones electrolíticas

Solución	Contenido de la solución
$S_0$	3 % en peso de NaCl y 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol
$S_1$	3 % en peso de NaCl y 25 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol
$S_2$	3 % en peso de NaCl y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol

2.- Se realizan las conexiones pertinentes como se mostró en la figura 2.1, con su mismo significado en los números internos de dicha figura, solo cambia el número 9 que ahora es un tapón de goma en lugar del ECR, como se muestra en la figura 2.3. Después se mide el pH de la solución y se aplica  $CO_2$  durante toda la prueba. El pH de saturación se obtiene en alrededor de 5 minutos de burbujeo de  $CO_2$ .

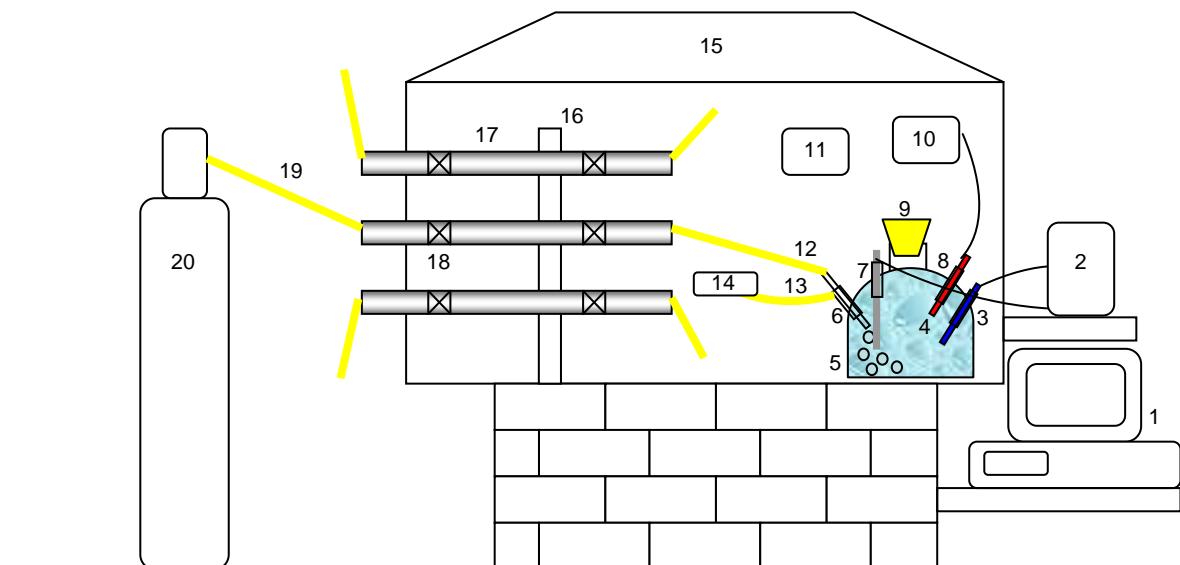


Figura 2.3 Saturación de  $CO_2$  en la celda electroquímica de estudio.

4.- Ya que la solución electrolítica ( $S_0$ ,  $S_1$  o  $S_2$ ) está saturada de  $CO_2$ , se espera hasta completar 30 minutos para la eliminación de oxígeno, después se toma una muestra  $M_3$  y se monta en el ECR, se quita el tapón de goma y se introduce el ECR.

6.- Inmediatamente que el ECR entra en contacto con la solución electrolítica ( $S_0$ ,  $S_1$  o  $S_2$ ) se inicia a medir con el potencióstato y la computadora, los cambios de potencial que sufre la muestra  $M_3$ , hasta que se estabiliza, es decir que el potencial no cambie con el tiempo (Cronopotenciometría).

7.- En el paso anterior se obtiene el  $E_{corr}$  en condiciones estáticas, para realizarlo en condiciones dinámicas se repiten los pasos del 1 al 6 a cada una de las velocidades de interés (100, 1000, 3000 y 5000 rpm) producidas por el ECR.

#### **2.4.3 Medición de resistencia a la polarización ( $R_p$ )**

Ya que se tiene el  $E_{corr}$  obtenido como se indicó en el capítulo 2.4.2, se aplica con el potencióstato un  $\eta = \pm 5$  mV primero catódico y después anódico a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV seg}^{-1}$ . Al finalizar la prueba se mide el pH de la solución electrolítica ( $S_0$ ,  $S_1$  o  $S_2$ ).

#### **2.4.4 Medición de curvas de polarización catódicas (CPC)**

Ya que se tiene el  $E_{corr}$  obtenido como se indicó en el capítulo 2.4.2, se aplica con el potencióstato un  $\eta = -700$  mV a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV seg}^{-1}$ . Al finalizar la prueba se mide el pH de la solución electrolítica ( $S_0$ ,  $S_1$  o  $S_2$ ).

La Medición de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y curvas de polarización catódicas (CPC) se realizan por triplicado.

## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización metalográfica aplicado en este estudio

La composición química del acero API5L-X52 se muestra en la tabla 3.1, y la metalografía en la figura 3.1.

Tabla 3.1 Composición química del acero API5L-X52.

Elemento:	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>
% en peso	0.0702	0.2319	1.5260	0.0070	0.0062	0.0219	0.0354	0.0848
Elemento:	<b>Al</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Pb</b>	<b>Fe</b>
% en peso	0.0398	0.0057	0.0893	0.0502	0.0201	0.0688	0.0050	Balance

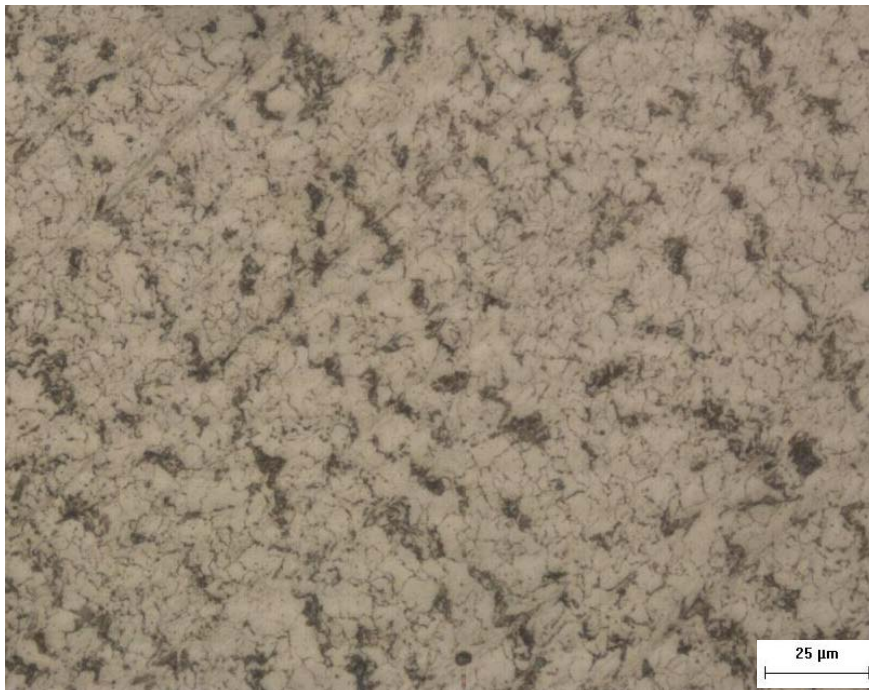


Figura 3.1 Metalografía de Acero API5L-X52, atacado con NITAL, 50X.

#### 3.1.1 Discusión.

La composición química del acero API5L-X52, oscila entre los valores reportados de la bibliografía API<sup>46</sup> y ASM<sup>47</sup>, dichos valores se muestran en la tabla 3.2 para este tipo de acero<sup>48</sup>. En cuanto a la metalografía el poco contenido de carbono, se ve reflejado en pequeñas colonias de perlita en una matriz de ferrita<sup>49</sup>.

Tabla 3.2 Composición química de un acero API5L-X52.

API <sup>46</sup>				
API Elemento:	C <sub>(max)</sub>	Mn <sub>(max)</sub>	P <sub>(max)</sub>	S <sub>(max)</sub>
% en peso	0.28	1.4	0.3	0.03
ASM <sup>47</sup>				
API Elemento:	C <sub>(max)</sub>	Mn <sub>(max)</sub>	P <sub>(max)</sub>	S <sub>(max)</sub>
% en peso	0.31	1.35	0.4	0.05

### 3.2 pH de soluciones electrolíticas

La variación del pH promedio durante la saturación de CO<sub>2</sub> en las soluciones electrolíticas, se muestra en la figura 3.2. El pH promedio de las soluciones electrolíticas antes, después de saturar con CO<sub>2</sub> y finalizada la evaluación de alguna técnica electroquímica se muestra en la tabla 3.3. Lo anterior se trabajó con una temperatura y presión atmosférica de la ciudad de México de alrededor de 22 °C y 0.7 bar.

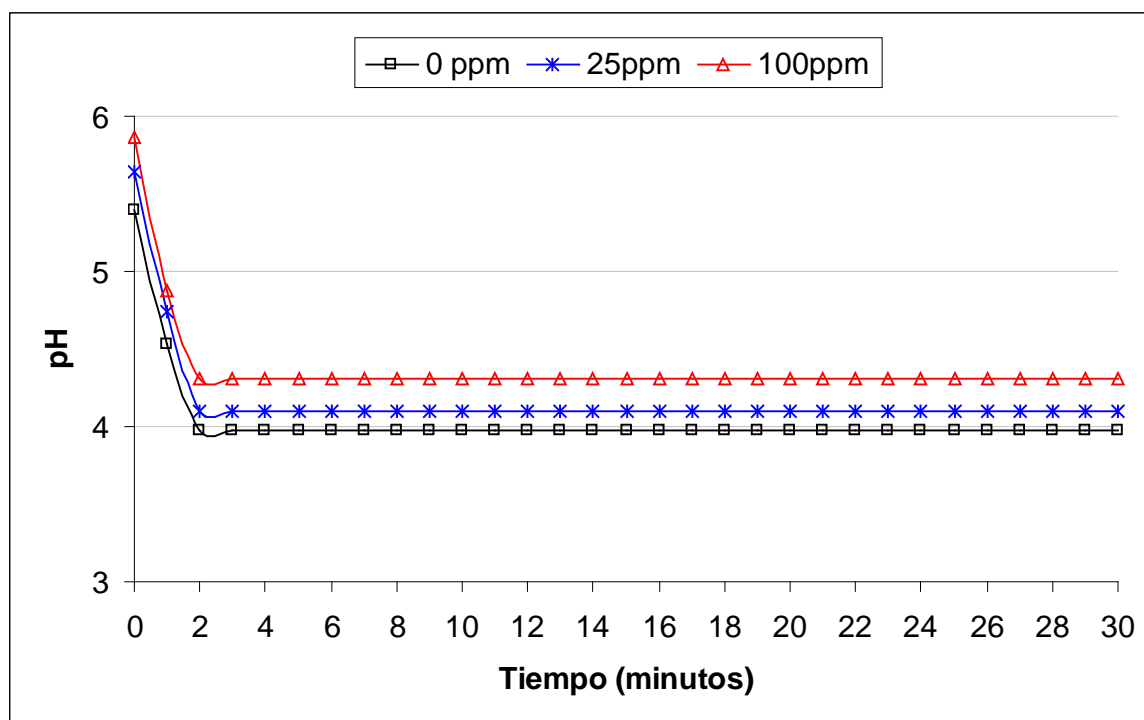


Figura 3.2 Tendencia de pH en las soluciones (3 % NaCl), con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, que se están saturando con CO<sub>2</sub>, en condiciones estáticas.

Tabla 3.3 pH promedio de las soluciones electrolíticas.

Solución	Contenido de la solución	pH sin CO <sub>2</sub>	pH saturado con CO <sub>2</sub>	pH al finalizar una medición electroquímica
S <sub>0</sub>	3 % en peso de NaCl y 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol	5.39	3.97	3.97
S <sub>1</sub>	3 % en peso de NaCl y 25 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol	5.64	4.10	4.10
S <sub>2</sub>	3 % en peso de NaCl y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol	5.87	4.31	4.31

### 3.2.1 Discusión.

Al reaccionar el CO<sub>2</sub> con el agua produjo ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) se disoció y produjo ión bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y protón de hidrógeno (H<sup>+</sup>) el cual hizo disminuir el pH. El pH de saturación se obtenía prácticamente a los dos minutos de estar burbujeando CO<sub>2</sub>, sin embargo para eliminar el oxígeno presente se burbujeó durante 30 minutos en cada solución de estudio. Posteriormente se introdujo el ECR con el acero API5L-X52. El pH promedio de saturación de CO<sub>2</sub> se mantuvo constante durante las mediciones de E<sub>corr</sub>, Rp y CPC, bajo condiciones estáticas y dinámicas. Por lo tanto el pH de saturación con CO<sub>2</sub>, es el mismo que el pH obtenido al final de las pruebas electroquímicas en condiciones estáticas y dinámicas.

Retomando la figura 1.9 sobre la fracción mol de las especies H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, XCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, se puede leer gráficamente un valor de pH = 3.76 entre el equilibrio del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La concentración teórica del H<sup>+</sup> se puede calcular<sup>21</sup> con la ecuación 68, todas las variables involucradas ya se mencionaron en la sección 1.5.1.

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_{2f} P_{(CO_2)} K_3} \quad (68)$$

pH = 3.9

Los valores de pH obtenidos a partir de la ecuación 68 y los experimentales del presente trabajo, reflejan una gran concordancia con los obtenidos de la química del CO<sub>2</sub> en agua descrita en la sección 1.5.1. El 3-amino 1,2,4-triazol modificó el pH de la solución S<sub>0</sub> aumentando 0.13 con 25 ppm y 0.34 con 100 ppm.

### 3.3 Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de aceros API5L-X52

Los  $E_{corr}$  de los aceros API5L-X52 fueron obtenidos en tiempos de 10 minutos, (cabe mencionar que al inicio del proyecto se probó con 30 minutos y los resultados fueron similares a los obtenidos en 10 minutos, por lo tanto se eligió trabajar con 10 minutos). Las pruebas se realizaron por triplicado. En la figura 3.3 se muestra la variación de los valores promedio de  $E_{corr}$  de los aceros API5L-X52 inmersos en soluciones de 3 % NaCl, con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con  $CO_2$  en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

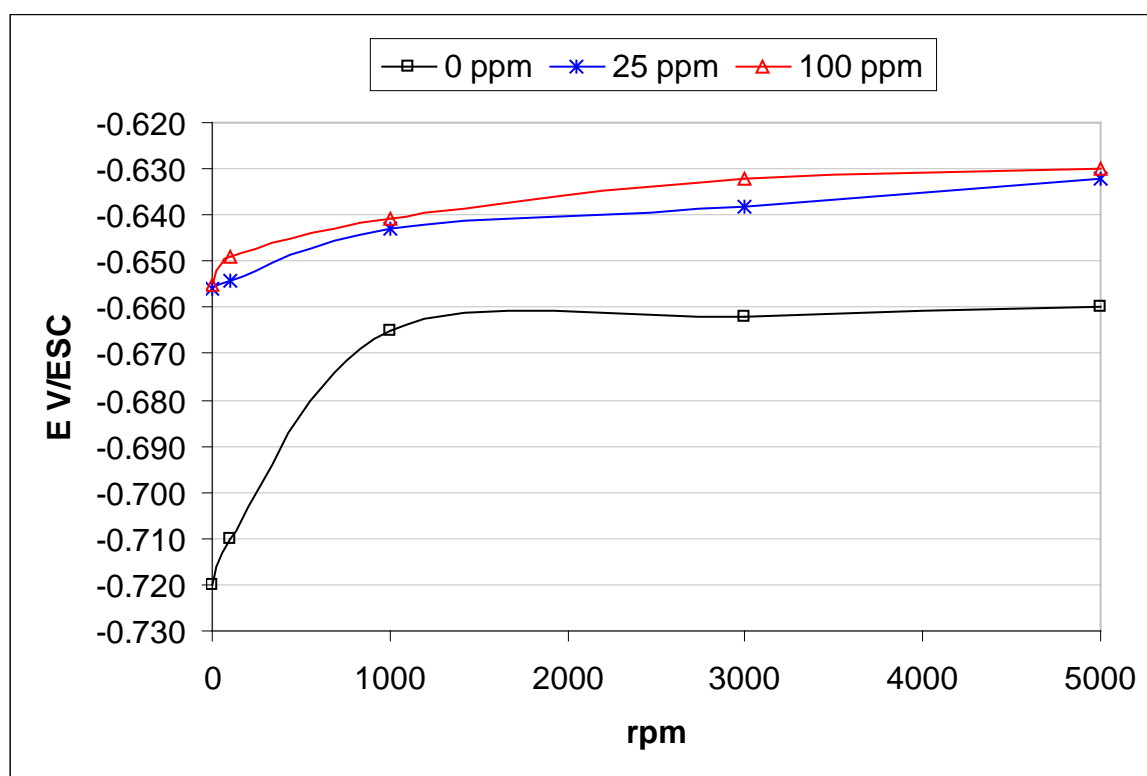


Figura 3.3 Tendencia del  $E_{corr}$  de aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3% NaCl), con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con  $CO_2$  en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

#### 3.3.1 Discusión.

Los  $E_{corr}$  con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol se observa que cuando las condiciones de flujo cambian de estáticas a dinámicas desplazan su  $E_{corr}$  haciéndolos más positivos.

Este desplazamiento positivo del  $E_{\text{corr}}$  se puede explicar a través de un diagrama de Evans-Tafel. Si se considera que en un sistema ocurren las reacciones 1 y 2 sin perturbación de voltaje de alguna fuente de poder, es decir a circuito abierto, en un tiempo determinado se obtendrá el  $E_{\text{corr}}$ . Si se cambian las condiciones de este sistema y como consecuencia el  $E_{\text{corr}}$  tiene un desplazamiento positivo, entonces las reacciones involucradas serán la oxidación del hierro (1a) y la reducción del hidrogeno (2a), como se muestra en la figura 3.4.

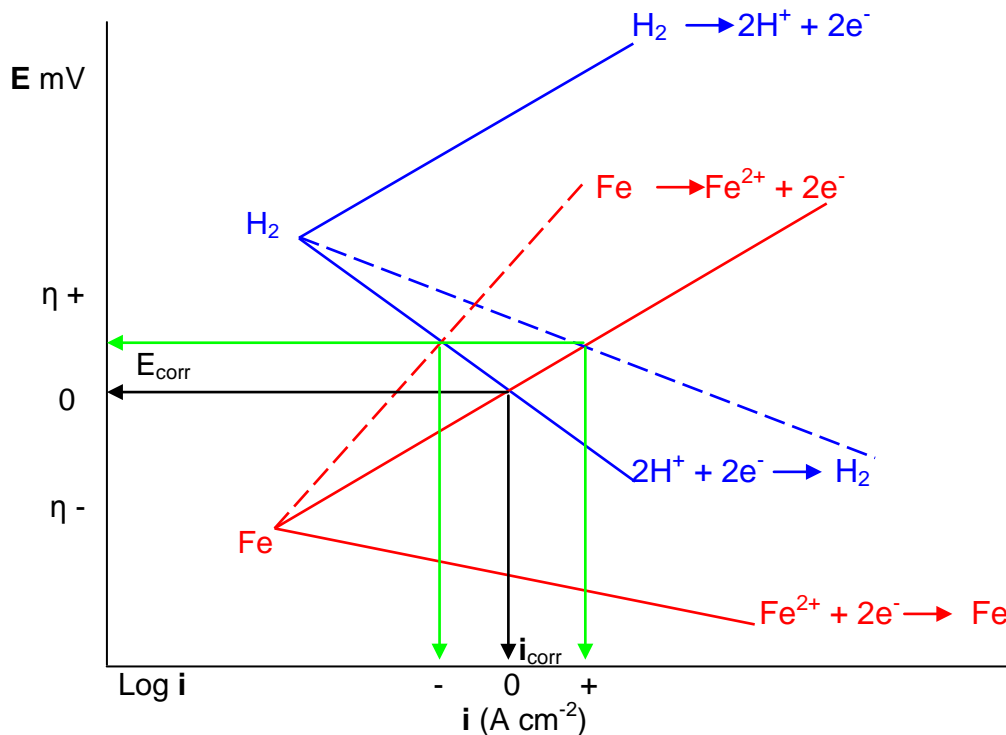
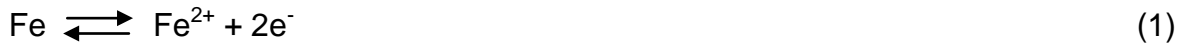


Figura 3.4 Reacciones involucradas en el desplazamiento positivo del  $E_{\text{corr}}$ .

Por lo tanto ocurren dos casos con la  $i_{\text{corr}}$  de la figura 3.4:

1. Si la  $i_{\text{corr}}$  tiene un desplazamiento negativo interactúa la reacción 1a.
2. Si la  $i_{\text{corr}}$  tiene un desplazamiento positivo interactúa la reacción 2a.

El desplazamiento de la  $i_{\text{corr}}$  lo podemos conocer de acuerdo con los resultados de las figuras 3.10-3.14 que se mostrarán en la sección 3.4 y se tiene lo siguiente:



La  $i_{\text{corr}}$  del acero API5L-X52 obtenida con la solución de 3 % NaCl con 0 ppm 3-amino 1,2,4-triazol y saturada con  $\text{CO}_2$  tiene un desplazamiento positivo en las velocidades de rotación de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm con respecto a la  $i_{\text{corr}}$  en 0 rpm.

La  $i_{\text{corr}}$  del acero API5L-X52 obtenida con la solución de 3 % NaCl con 25 ppm 3-amino 1,2,4-triazol y saturada con  $\text{CO}_2$  tiene un desplazamiento negativo en cada velocidad de rotación (0, 100, 1000, 3000 y 5000 rpm) con respecto a la  $i_{\text{corr}}$  con 0 ppm 3-amino 1,2,4-triazol.

La  $i_{\text{corr}}$  del acero API5L-X52 obtenida con la solución de 3 % NaCl con 100 ppm 3-amino 1,2,4-triazol y saturada con  $\text{CO}_2$  tiene un desplazamiento negativo en cada velocidad de rotación (0, 100, 1000, 3000 y 5000 rpm) con respecto a la  $i_{\text{corr}}$  con 0 ppm 3-amino 1,2,4-triazol.

Por lo tanto cuando las condiciones de flujo cambian de estáticas a dinámicas aumenta la  $v_{\text{corr}}$ , porque el flujo interactúa con la oxidación del hierro (ecuación 1a). La presencia del 3-amino 1,2,4-triazol disminuye la  $v_{\text{corr}}$ , porque el 3-amino 1,2,4-triazol interactúa con la reducción del hidrógeno (ecuación 2a).

### **3.4 Curva de polarización catódica en aceros API5L-X52**

A cada uno de los  $E_{\text{corr}}$  obtenidos, como se indicó en la sección 3.3, se les realizó curvas de polarización catódica, se les aplicó con el potenciostato un  $\eta = -700$  mV a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV seg}^{-1}$ . Cabe mencionar que al inicio del proyecto se probó con tres velocidades distintas de barrido 0.1, 0.5 y  $1 \text{ mV seg}^{-1}$  y los resultados fueron similares entre ellas, por lo tanto se optó por trabajar con  $1 \text{ mV seg}^{-1}$ . En cuanto al potencial aplicado se hizo primero de -1500, -1000 y -700 mv, con -700 mv fue suficiente ya que presentaba resultados similares que los obtenidos con -1500 y -1000 mV.

En la figuras 3.7-3.14 se muestran los promedios de las curvas de polarización catódica en los aceros API5L-X52 inmersos en soluciones de 3 % NaCl, con 0, 25

y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

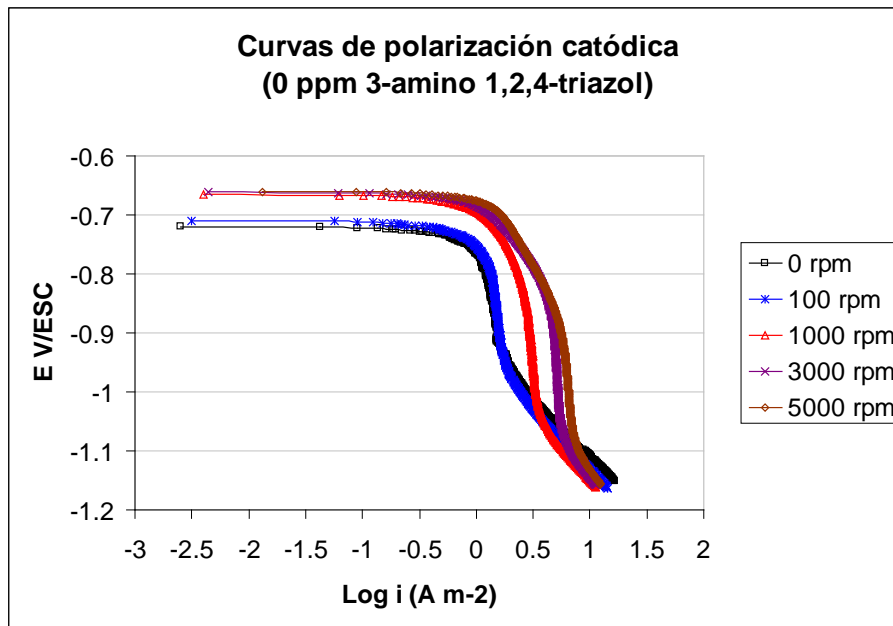


Figura 3.5 Curvas de polarización catódica en los aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

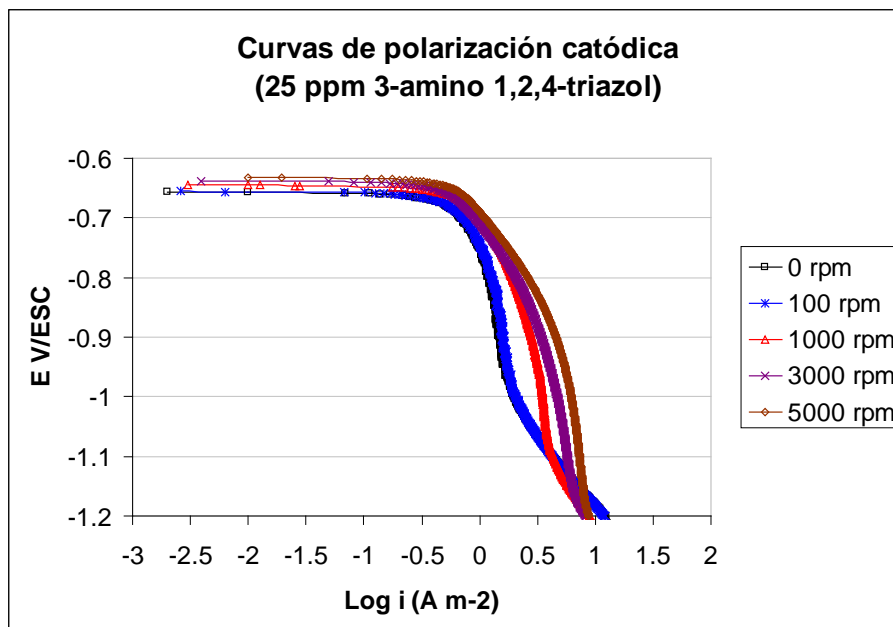


Figura 3.6 Curvas de polarización catódica en los aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 25 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

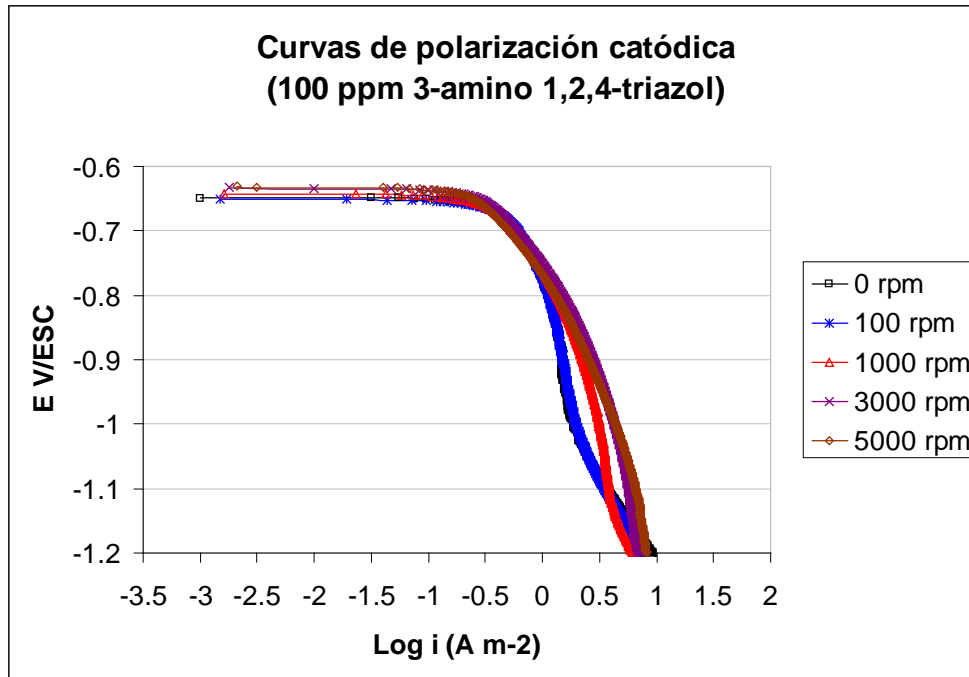


Figura 3.7 Curvas de polarización catódica en los aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

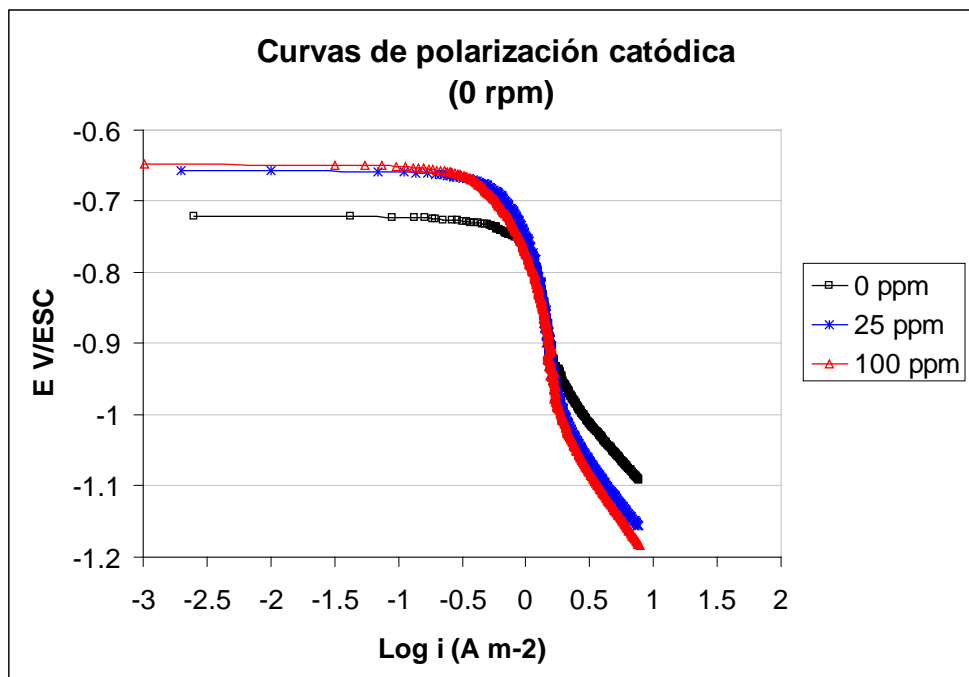


Figura 3.8 Curvas de polarización catódica en los aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas.

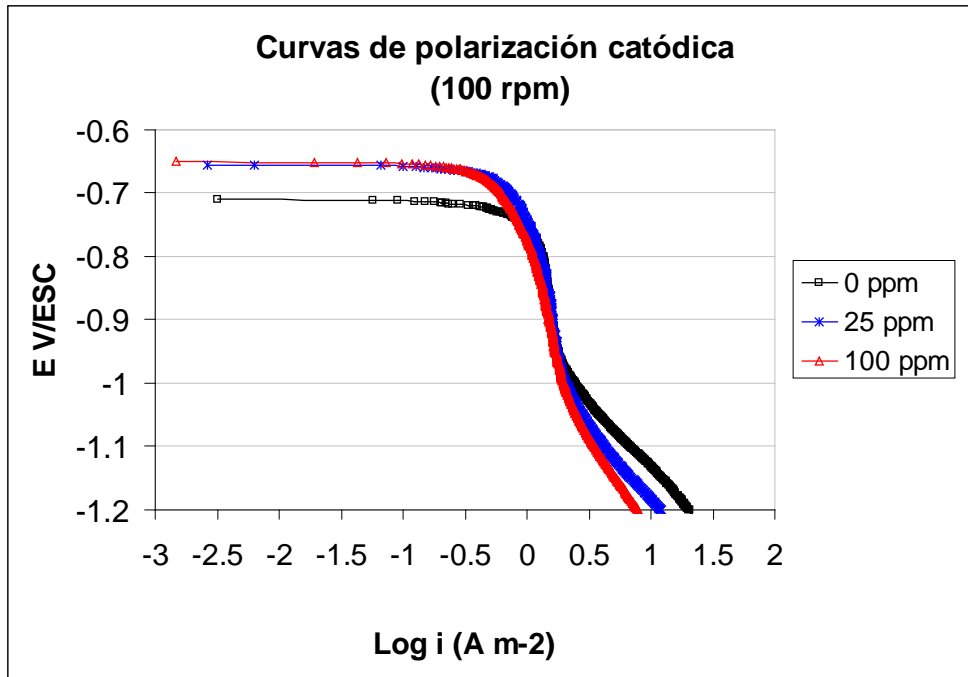


Figura 3.9 Curvas de polarización catódica en los aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con CO<sub>2</sub> en condiciones dinámicas de 100 rpm.

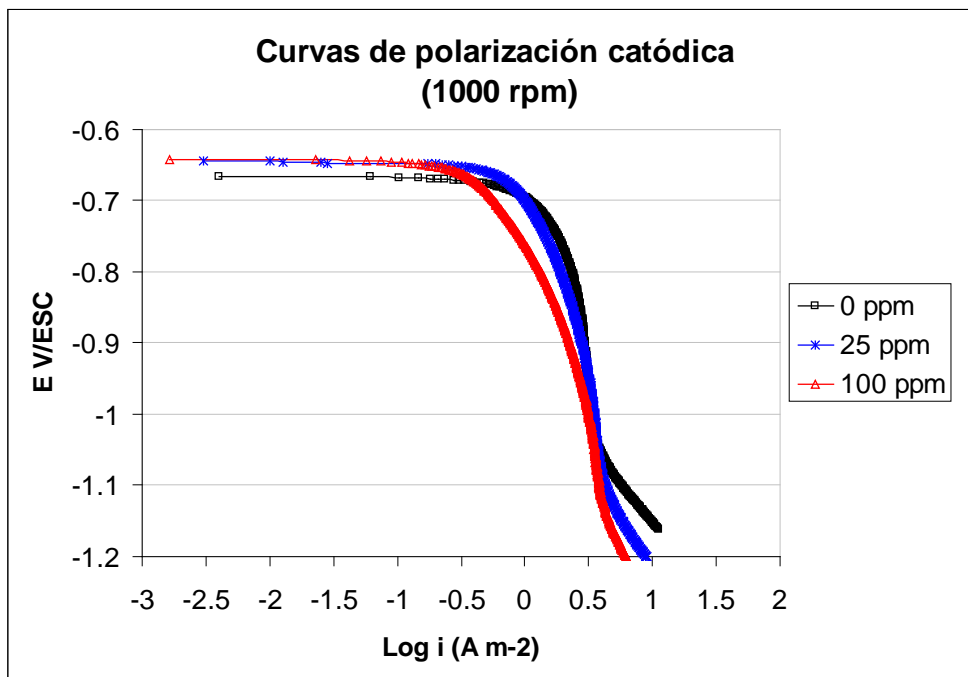


Figura 3.10 Curvas de polarización catódica en los aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con CO<sub>2</sub> en condiciones dinámicas de 1000 rpm.

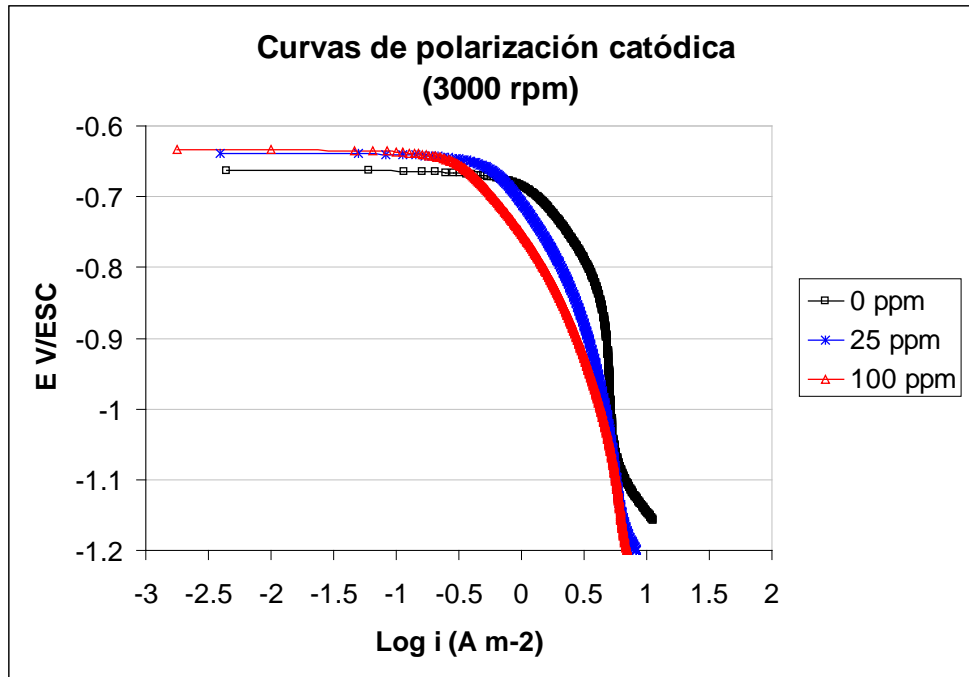


Figura 3.11 Curvas de polarización catódica en los aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con  $\text{CO}_2$  en condiciones dinámicas de 3000 rpm.

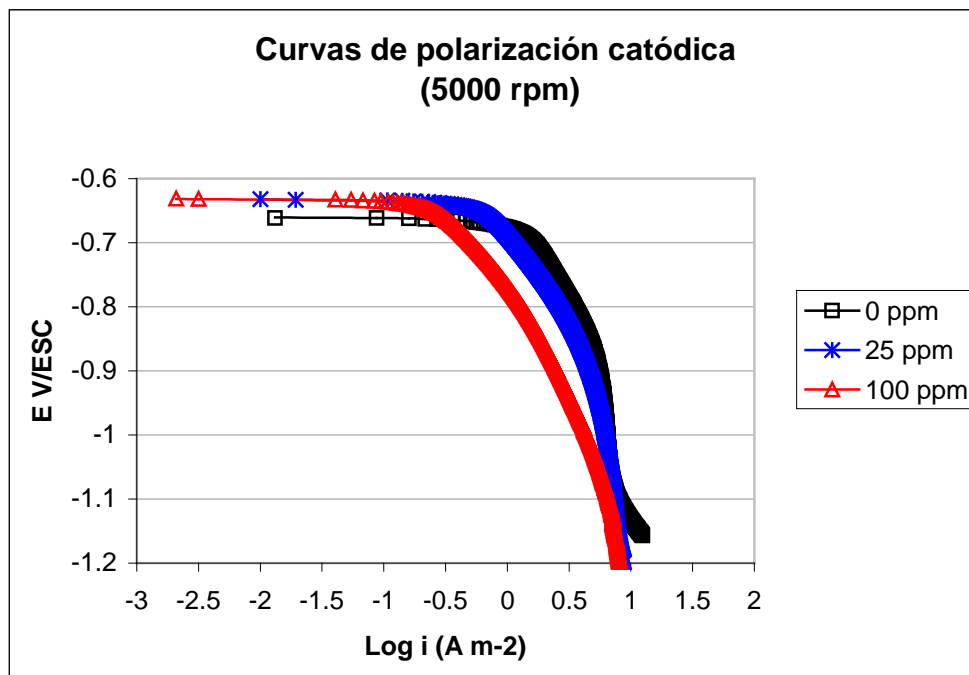


Figura 3.12 Curvas de polarización catódica en los aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con  $\text{CO}_2$  en condiciones dinámicas de 5000 rpm.

En las curvas de polarización catódica de las figuras 3.7-3.12 se observa lo siguiente:

En condiciones estáticas y dinámicas de 100 rpm se observa un comportamiento de  $i_{lim}$ . Esta  $i_{lim}$  se comporta de igual manera en los casos de 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol.

En condiciones dinámicas de 1000, 3000 y 5000 rpm se observa que el sistema esta controlado por un régimen mixto (activación-difusión), para los casos de 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol. La parte de activación de este régimen mixto, se favorece con el incremento de la velocidad periférica del ECR. Después de esta etapa se observa un comportamiento de  $i_{lim}$ .

Para este sistema dinámico con solución electrolítica saturada de  $CO_2$ , se puede obtener la  $i_{lim}$  teórica de acuerdo con las ecuaciones 30a, 30b, 59 y 61 (los cálculos se encuentran en el apéndice A).

$$i_{lim}H^+ = 0.0791 nF C_i^{ss} d_{ECR}^{-0.3} \omega^{-0.344} D_i U_{ECR}^{0.7} \quad (30a)$$

$$i_{lim} H_2CO_3 = 0.0791 nF C_i^{ss} d_{ECR}^{-0.3} \omega^{-0.344} D_i U_{ECR}^{0.7} \quad (30b)$$

$$i_{lim \text{ reacción}} (H_2CO_3) = F[C^{ss}_{H_2CO_3}] \sqrt{D_{H_2CO_3} K_{2b}} \quad (59)$$

$$i_{lim} = i_{lim}H^+ + i_{lim}H_2CO_3 + i_{lim \text{ reacción}}H_2CO_3 \quad (61)$$

La  $i_{lim}$  teórica sirve para compararla con la  $i_{lim}$  experimental y conocer que especie o especies están controlando el sistema.

En la figura 3.13 se muestra que la  $i_{lim}$  experimental con 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol. Esta  $i_{lim}$  tiende a un comportamiento similar a la suma de  $i_{lim}$  teórica. Este comportamiento se observa en condiciones estáticas y dinámicas de 100 rpm. Cuando aumenta la velocidad de rotación a 1000 rpm, esta  $i_{lim}$  se encuentra en medio de la suma de  $i_{lim}$  teórica y la suma de  $i_{lim}$  de difusión. En velocidades de rotación de 3000 y 5000 rpm esta  $i_{lim}$  tiene un comportamiento similar a la suma de  $i_{lim}$  de difusión.

La comparación entre las  $i_{lim}$  experimentales con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, se muestran en la figura 3.14.

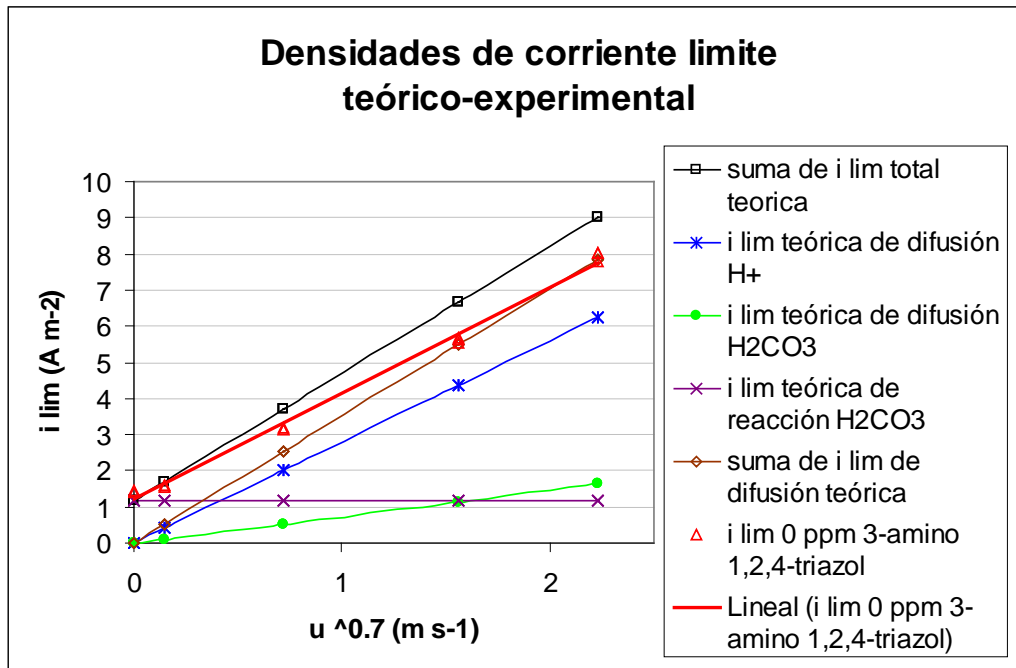


Figura 3.15  $i_{lim}$  teórica e  $i_{lim}$  experimental de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en función de la velocidad de rotación del ECR, elevada a 0.7.

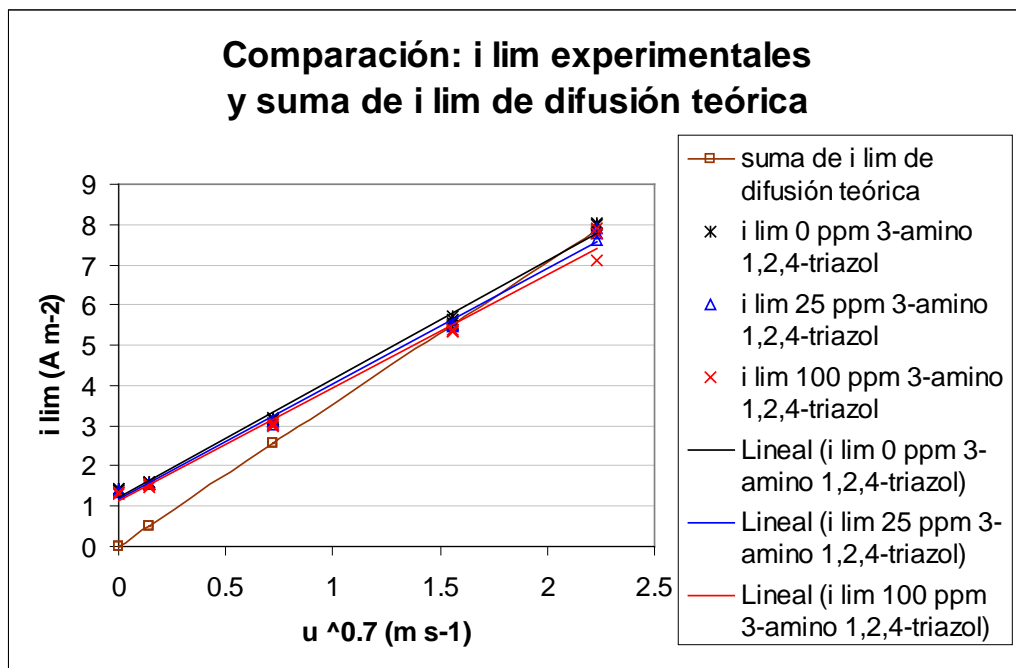


Figura 3.16  $i_{lim}$  experimental 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en función de la velocidad de rotación del ECR, elevada a 0.7.

En el apéndice

### 3.4.1 Discusión.

1.- Para las curvas de polarización catódica con 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en la solución electrolítica saturada con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm, se observa la presencia de una  $i_{lim}$  y conforme aumenta la velocidad de rotación, la  $i_{lim}$  también aumenta haciéndose mas positiva, por lo tanto existe una influencia del flujo a través de la difusión de especies desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo. (Este caso se puede representar esquemáticamente en un diagrama de Evans-Tafel como se muestra en la figura A1 del apéndice A).

En 100 rpm el comportamiento es muy similar que en condiciones estáticas, solo se desplaza un poco la  $i_{lim}$ . En 0 y 100 rpm se presenta un efecto del flujo controlado por difusión hasta la parte de -950 mV, después de este voltaje el flujo no tiene efecto y se encuentra una zona controlada por activación.

En 1000, 3000 y 5000 rpm, se desplaza considerablemente  $i_{lim}$  conforme aumenta la velocidad de rotación, se presenta un efecto del flujo controlado por difusión hasta la parte de -1050 mV, después de este voltaje el flujo no tiene efecto y se encuentra una zona controlada por activación.

De acuerdo con resultados de  $i_{lim}$  teórico-experimental (figura 3.15) en condiciones estáticas y dinámicas de 100 rpm tiene aporte por la suma de la reacción química del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y la reducción del H<sup>+</sup> y del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. en 1000 rpm la  $i_{lim}$  experimental inicia una transición y solo recibe aporte de la reducción del H<sup>+</sup> y del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

2.- Para las curvas de polarización catódica con 25 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en la solución electrolítica saturada con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm, se observa la presencia de una  $i_{lim}$  “casi en el mismo lugar” donde se encuentra la  $i_{lim}$  con 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol respecto con cada una de las velocidades de rotación. Para este caso prácticamente no tiene efecto el 3-amino 1,2,4-triazol para desplazar la  $i_{lim}$ .



En 0 y 100 rpm se presenta un efecto del flujo controlado por difusión hasta la parte de  $-1000$  mV, después de este voltaje el flujo no tiene efecto y se encuentra una zona controlada por activación.

En 1000, 3000 y 5000 rpm, se presenta un efecto del 3-amino 1,2,4-triazol, hasta la zona de  $-900$  mV, se prolonga la curva de polarización, en ese rango el sistema se encuentra en un control de régimen mixto (activación-difusión), sin embargo cuando las curvas de polarización catódica pasan los  $-900$  mV se presenta un efecto del flujo controlado por difusión hasta la zona de  $-1100$  y  $-1150$  mV, después de este voltaje el flujo no tiene efecto y se encuentra una zona controlada por activación.

3.- Para las curvas de polarización catódica con 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en la solución electrolítica saturada con  $\text{CO}_2$  en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm, se observa la presencia de una  $i_{lim}$  “casi en el mismo lugar” donde se encuentra la  $i_{lim}$  con 0 y 25 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol respecto con cada una de las velocidades de rotación. Para este caso prácticamente no tiene efecto el 3-amino 1,2,4-triazol para desplazar la  $i_{lim}$ .

En 0 y 100 rpm se presenta un efecto del flujo controlado por difusión hasta la zona de  $-1000$  mV, después de este voltaje el flujo no tiene efecto y se encuentra una zona controlada por activación.

En 1000, 3000 y 5000 rpm, se presenta un efecto del 3-amino 1,2,4-triazol, hasta la zona de  $-1000$  mV, se prolonga la curva de polarización, en ese rango el sistema se encuentra en un control de régimen mixto (activación-difusión), sin embargo cuando las curvas de polarización catódica pasan los  $-1000$  mV se presenta un efecto del flujo controlado por difusión hasta la zona de  $-1100$ ,  $-1150$  y  $-1200$  mV, después de este voltaje el flujo no tiene efecto y se encuentra una zona controlada por activación.

### 3.5 Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) en aceros API5L-X52

A cada uno de los  $E_{corr}$  obtenidos como se indicó en la sección 3.3, se les aplicó un potencial de  $-5$  mV a  $+5$  mV, con una velocidad de barrido de  $1$  mV  $\text{seg}^{-1}$ . En la figura 3.17 se muestran los resultados promedio de valores de  $R_p$  con 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en la solución electrolítica saturada con  $\text{CO}_2$  en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

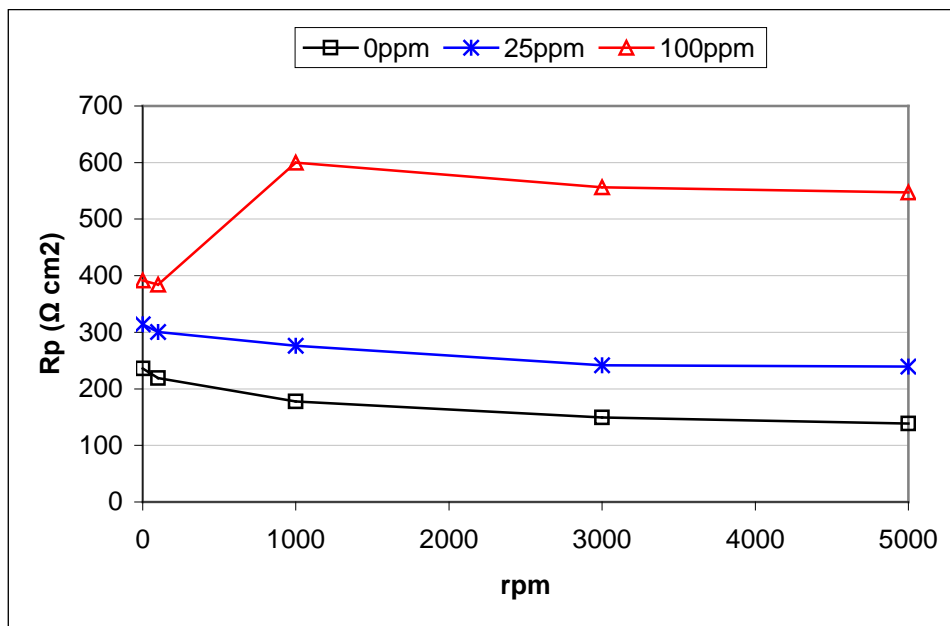


Figura 3.17 Tendencia de  $R_p$  de aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con  $\text{CO}_2$  en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

#### 3.5.1 Discusión

Para las concentraciones de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol existe una influencia de la velocidad de rotación del ECR sobre los valores de  $R_p$ , ya que conforme aumentan las rpm la  $R_p$  disminuye.

Para las concentraciones de 25 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol existe igualmente una influencia de la velocidad de rotación del ECR sobre los valores de Rp, pero también existe una influencia de las 25 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol. Esto se ve reflejada en un aumento de los valores de Rp para 0 y 100 rpm aumenta alrededor de  $80 \Omega \text{ cm}^2$ , con respecto a las Rp de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol con las mismas velocidades de rotación. En las velocidades de rotación de 1000, 3000 y 5000 rpm aumenta alrededor de  $100 \Omega \text{ cm}^2$ , con respecto a las Rp de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol con las mismas velocidades de rotación.

Para las concentraciones de 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol existe igualmente una influencia de la velocidad de rotación del ECR sobre los valores de Rp, pero también existe una influencia muy notable de las 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol. Esto se ve reflejada en un aumento de los valores de Rp para 0 y 100 rpm aumenta alrededor de  $160 \Omega \text{ cm}^2$ , con respecto a las Rp de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol con las mismas velocidades de rotación. En las velocidades de rotación de 1000, 3000 y 5000 rpm aumenta alrededor de  $400 \Omega \text{ cm}^2$ , con respecto a las Rp de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol con las mismas velocidades de rotación.

Una forma de saber si las variaciones de Rp deterioran al acero API5L-X52, es cuantificar estas disminuciones y aumentos de Rp a través de la  $v_{corr}$  indicada en la sección 3.6, (los valores de Rp se encuentran en el apéndice B).

### 3.6 Velocidad de corrosión ( $v_{corr}$ ) en aceros API5L-X52

Las  $v_{corr}$  se obtienen de los valores obtenidos de la Rp. Cuando en un proceso de corrosión hay control por difusión<sup>7</sup>, la curva de polarización catódica tiene una corriente límite ( $i_{lim}$ ), por lo cual la pendiente catódica de Tafel tendera a ser infinita por lo tanto la ecuación 17 de Stern y Geary se reduce a la ecuación 20. Esta ecuación se utilizó para obtener la  $i_{corr}$ . Posteriormente se aplican las leyes de Faraday presentado en la sección 1.3.

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303R_p} \quad (20)$$

Los factores de conversión se encuentran en el apéndice B. En la figura 3.18 se muestran los resultados promedio de valores de  $v_{corr}$  con 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en la solución electrolítica saturada con  $CO_2$  en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm

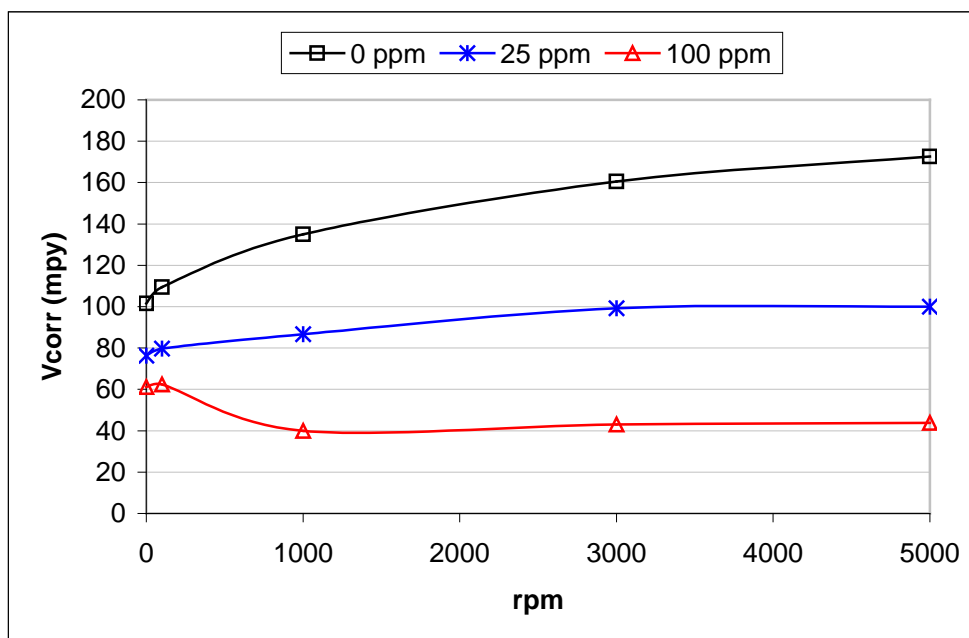


Figura 3.18 Tendencia de  $v_{corr}$  de aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con  $CO_2$  en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

### 3.6.1 Discusión.

Para las concentraciones de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, existe una influencia de la velocidad de rotación del ECR sobre los valores de  $v_{corr}$ , ya que conforme aumentan las rpm la  $v_{corr}$  aumenta.

Para las concentraciones de 25 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol existe igualmente una influencia de la velocidad de rotación del ECR sobre los valores de  $v_{corr}$ , pero también existe una influencia de las 25 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol. Esto se ve reflejada en una disminución de los valores de  $v_{corr}$  para 0 y 100 rpm disminuye alrededor 25 y 30 mpy con respecto a las  $v_{corr}$  de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol

con las mismas velocidades de rotación. En las velocidades de rotación de 1000, 3000 y 5000 rpm disminuye disminuye 48, 61 y 72 mpy. con respecto a las  $v_{corr}$  de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol con las mismas velocidades de rotación.

Para las concentraciones de 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol existe igualmente una influencia de la velocidad de rotación del ECR sobre los valores de  $v_{corr}$ , pero también existe una influencia de las 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol. Esto se ve reflejada en una disminución de los valores de  $v_{corr}$  para 0 y 100 rpm disminuye alrededor 40 y 47 mpy con respecto a las  $v_{corr}$  de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol con las mismas velocidades de rotación. En las velocidades de rotación de 1000, 3000 y 5000 rpm disminuye disminuye 95, 117 y 128 mpy con respecto a las  $v_{corr}$  de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol con las mismas velocidades de rotación.

(Los valores de  $v_{corr}$  se encuentran en el apéndice B).

### 3.7 Discusión general del 3-amino 1,2,4-triazol

De lo explicado en figura 3.4 sobre el desplazamiento de la  $i_{corr}$  nos da la pauta para indicar que el inhibidor esta interactuando con la reacción anódica, seguramente los dos electrones libres de cada nitrógeno<sup>50</sup> (figura 3.19) se están adsorbiendo en la superficie metálica.

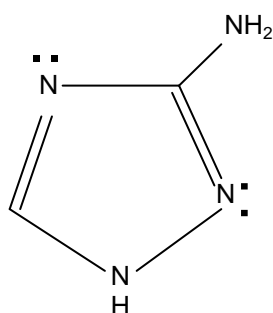


Figura 3.19 Par de electrones libres del nitrógeno en la molécula del inhibidor 3-amino 1,2,4-triazol.

La existencia de esta adsorción se justifica al obtener una línea recta al graficar la isoterma de adsorción de Langmuir  $C_{inh} \theta^{-1}$  contra  $C_{inh}$  a los datos experimentales obtenidos de  $v_{corr}$ . La  $v_{corr}$  se puede relacionar con el grado de recubrimiento<sup>37-39</sup>( $\theta$ ) por medio de la ecuación 64. En la figura 3.20 se muestra la isoterma de Langmuir a diferentes velocidades de rotación con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol. (Los valores de  $\theta$  se encuentran en el apéndice B)

$$\theta = \frac{v_{corr}^{sin/inh} - v_{corr}^{con/inh}}{v_{corr}^{sin/inh}} \quad (64)$$

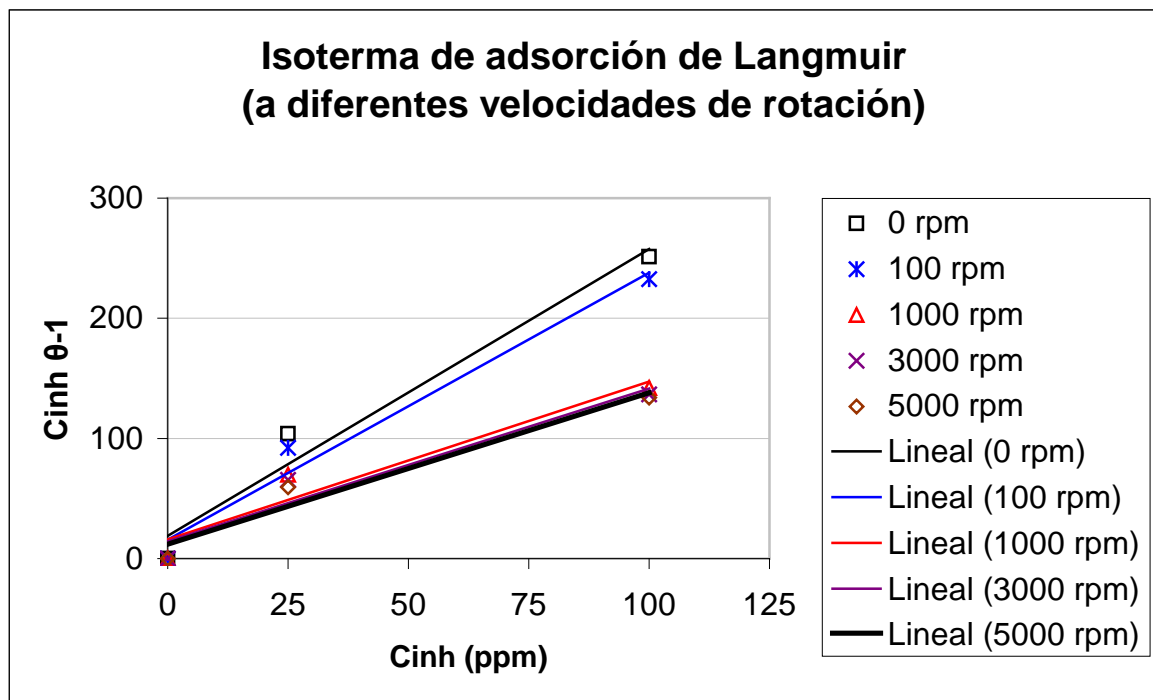


Figura 3.20 Isoterma de Langmuir en aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl), con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, saturadas con  $CO_2$  en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

Los valores de linealidad de la isoterma de Langmuir se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Grado de linealidad de la isoterma de Langmuir

Velocidad de rotación (rpm)	$r^2$
0	0.9677
100	0.9741
1000	0.9277
3000	0.9355
5000	0.9539

Por lo tanto 3-amino 1,2,4-triazol tiene las características para este tipo de isoterma es decir, el 3-amino 1,2,4-triazol se adsorbe en el metal, la adsorción tiene lugar únicamente en monocapa y la superficie en donde se produce la adsorción es uniforme y todos sus centros activos son equivalentes.

Con los valores de  $v_{corr}$  sin inhibidor y con inhibidor, se puede calcular la eficiencia instantánea por medio de la ecuación 67. En la figura 3.21 se muestra la eficiencia instantánea en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm. (Los valores de las eficiencias se encuentran en el apéndice B).

$$\% \text{ Eficiencia instantánea} = \frac{v_{corr}^{sin/inh} - v_{corr}^{con/inh}}{v_{corr}^{sin/inh}} \times 100 \quad (67)$$

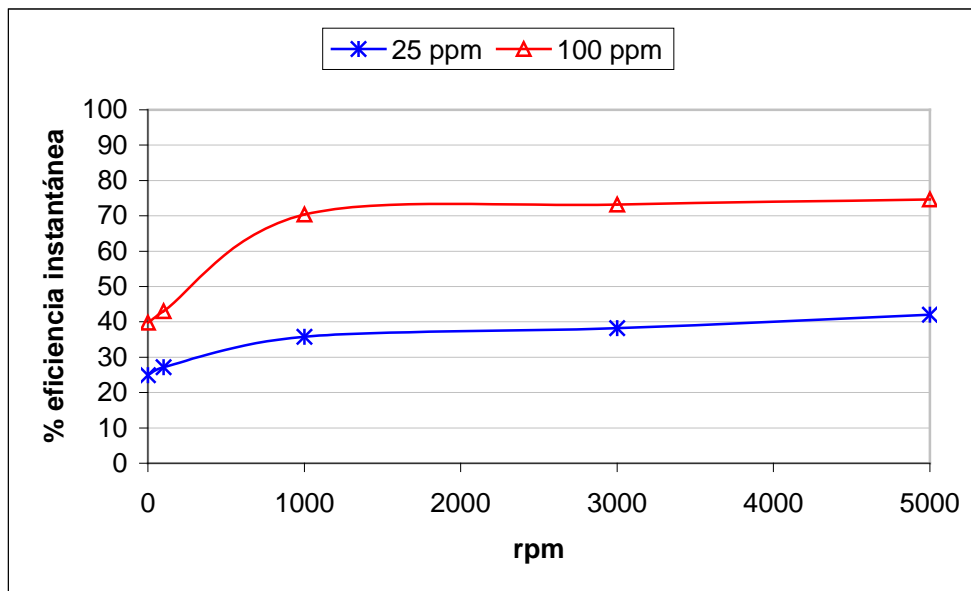


Figura 3.20 Tendencia de la eficiencia instantánea del 3-amino 1,2,4-triazol, con concentraciones de 25 y 100 ppm, en aceros API5L-X52 inmersos en soluciones (3 % NaCl) saturadas con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

En general las eficiencias de 25 y 100 ppm de inhibidor se ven favorecidas cuando aumenta la velocidad de rotación del ECR, alcanzando sus máximos valores de 42.02 % de eficiencia para 25 ppm de inhibidor a 5000 rpm, mientras que el máximo valor de eficiencia fue de 74.62 para 100 ppm de inhibidor a 5000 rpm. este valor máximo de eficiencia no se encuentra en lo permisible indicado en la norma NRF-05-PEMEX-2000<sup>2</sup>.

## CAPÍTULO IV: CONCLUSIÓN

El sistema de tuberías y válvulas de acero 316, fue el adecuado para suministrar gases en la celda electroquímica del presente trabajo. Esta instalación servirá para futuros trabajos que necesiten el suministro de algún tipo de gas como H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc.

En el proceso de corrosión en un acero API5L-X52 en soluciones (3 % NaCl) con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol y saturadas con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm, se obtuvo las siguientes conclusiones:

1. El pH de 3.97 obtenido experimentalmente con 0ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en la saturación de CO<sub>2</sub>, refleja una gran concordancia con los datos teóricos (pH = 3.9) de la química del CO<sub>2</sub> en agua. La presencia del 3-amino 1,2,4-triazol modificó el pH pasando de 3.97 a 4.1 y 4.31 para 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol.
2. En los E<sub>corr</sub> con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol se observó que cuando las condiciones de flujo cambiaron de estáticas a dinámicas el E<sub>corr</sub> se desplazó positivamente. Para 0ppm de 3-amino 1,2,4-triazol existió un desplazamiento positivo de la i<sub>corr</sub>, es decir aumentó la v<sub>corr</sub>, porque el flujo interactuó con la oxidación del hierro (ecuación 1a). La presencia del 3-amino 1,2,4-triazol hizo que la i<sub>corr</sub> tuviera un desplazamiento negativo, es decir disminuyó la v<sub>corr</sub>, porque el 3-amino 1,2,4-triazol interactuó con la reducción del hidrógeno (ecuación 2a).



3. En las curvas de polarización catódica con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, en condiciones estáticas y dinámicas de 100 rpm se observó un comportamiento de i<sub>lim</sub> hasta la zona de -950 y 1000 mV. Después de



ese voltaje el flujo no tuvo efecto y se encontró una zona controlada por activación que corresponde a la reducción del H<sub>2</sub>O reportada por Nesic<sup>22</sup>.

4. En las curvas de polarización catódica con 1000, 3000 y 5000 rpm, se presentó un efecto del 3-amino 1,2,4-triazol, hasta la zona de -900 mV (para 25 ppm) y -1000 mV (para 100 ppm), con respecto a 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol. Este efecto prolongó la curva de polarización. Hasta ese rango, el sistema estaba controlado por un régimen mixto (activación-difusión), sin embargo cuando las curvas de polarización catódica pasan los -900 mV (para 25 ppm) y -1000 mV (para 100 ppm), se presentó un efecto del flujo controlado por difusión hasta la zona de -1100, -1150 y -1200 mV, después de ese voltaje el flujo no tuvo efecto y se encontró una zona controlada por activación que corresponde a la reducción del H<sub>2</sub>O reportada por Nesic<sup>22</sup>.
  
5. Para obtener la  $i_{lim}$  teórica se utilizó las ecuaciones 30a, 30b, 59 y 61 usadas por Schmitt y Rothman<sup>26</sup>, Mendoza y Turgoose<sup>27</sup>, para describir un proceso de corrosión en medios salinos saturados con CO<sub>2</sub> en condiciones de flujo turbulento, lo cual permitió conocer que la  $i_{lim}$  de 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol se comportó de la siguiente manera:
  - De 0 a 1000 rpm el comportamiento fue similar a la suma de  $i_{lim}$  teórica ( $i_{lim}$  difusión +  $i_{lim}$  reacción) donde la primera es la reducción del protón H<sup>+</sup> y el ácido carbónico H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ambos dependientes del flujo y la segunda es la hidratación del CO<sub>2</sub> para formar ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) independiente del flujo.
  
  - De 1000 a 3000 rpm el comportamiento fue similar a la suma de  $i_{lim}$  teórica ( $i_{lim}$  difusión +  $i_{lim}$  reacción) y la  $i_{lim}$  difusión (reducción del protón H<sup>+</sup> y el ácido carbónico H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).
  
  - De 3000 a 5000 rpm el comportamiento fue similar a la  $i_{lim}$  difusión (reducción del protón H<sup>+</sup> y el ácido carbónico H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

$$i_{lim}H^+ = 0.0791 nF C_i^{ss} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i U_{ECR}^{0.7} \quad (30a)$$

$$i_{lim}H_2CO_3 = 0.0791 nF C_i^{ss} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i U_{ECR}^{0.7} \quad (30b)$$

$$i_{lim \text{ reacción } (H_2CO_3)} = F[C^{ss}_{H_2CO_3}] \sqrt{D_{H_2CO_3} K_{2b}} \quad (59)$$

$$i_{lim} = i_{lim}H^+ + i_{lim}H_2CO_3 + i_{lim \text{ reacción } H_2CO_3} \quad (61)$$

6. La  $i_{lim}$  con 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol tuvo un desplazamiento negativo de 0.0321 a 0.3525 A m<sup>-2</sup> con respecto a la  $i_{lim}$  con 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol (en todas las velocidades de rotación).
7. Para las concentraciones de 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol, existe una influencia de la velocidad de rotación del ECR sobre los valores de  $R_p$  y  $v_{corr}$ , ya que conforme aumentan las rpm disminuye la  $R_p$  y la  $v_{corr}$  aumenta. La presencia del 3-amino 1,2,4-triazol se ve reflejada en una disminución de los valores de  $v_{corr}$  con respecto a las  $v_{corr}$  de 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol (en todas las velocidades de rotación).
8. El 3-amino 1,2,4-triazol presentó concordancia con la isoterma de adsorción de Langmuir y tuvo un efecto inhibidor de corrosión en el acero API5L-X52, el cual su eficiencia instantánea incrementaba con forme aumentaba la velocidad de rotación con el ECR, alcanzando un máximo de 74.62 % para 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol a 5000 rpm.

APÉNDICES

Apéndice A

Obtención de la densidad de corriente límite ( $i_{lim}$ )

Los resultados de las  $i_{lim}$  teóricas se realizaron utilizando las ecuaciones siguientes:

$$i_{lim} H^+ = 0.0791 n F C_i^{ss} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i U_{ECR}^{0.7} \quad (30a)$$

$$i_{lim} H_2CO_3 = 0.0791 n F C_i^{ss} d_{ECR}^{-0.3} \nu^{-0.344} D_i U_{ECR}^{0.7} \quad (30b)$$

$$i_{lim} \text{reacción } (H_2CO_3) = F [C^{ss}_{H_2CO_3}] \sqrt{D_{H_2CO_3} K_{2b}} \quad (59)$$

$$i_{lim} = i_{lim} H^+ + i_{lim} H_2CO_3 + i_{lim} \text{reacción } H_2CO_3 \quad (61)$$

Donde:

$$n = 1 (\text{eq/mol})$$

$$F = 96500 (\text{C/eq})$$

$$C^{ss}_{H^+} = 0.125 (\text{mol/m}^3)$$

$$C^{ss}_{H_2CO_3} = 0.08735 (\text{mol/m}^3)$$

$$d_{ECR} = 0.012 (\text{m})$$

$$\nu = 1 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$$

$$D_{H^+} = 9.3 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$$

$$D_{H_2CO_3} = 2 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$$

$$K_{2b} = 9.96124 \text{ s}^{-1}$$

Los datos descritos anteriormente se comentaron en la sección 2 y se obtuvieron de diversos artículos: Kermani y Morshed<sup>21</sup>, Nesic<sup>22</sup>, Maftah y col<sup>23</sup>, Camacho y col<sup>24</sup>. Sustituyendo datos en ecuaciones 30a, 30b, 59 y 61, se obtienen las tablas B1-B4.

Tabla A1  $i_{lim} \text{reacción } (H_2CO_3)$  obtenida a diferentes velocidades de rotación.

u (rpm)	u (m s <sup>-1</sup> )	u <sup>7</sup> (m s <sup>-7</sup> )	$i_{lim} \text{reacción}$ (A m <sup>-3</sup> )
0	0.0000	0.0000	1.1619
100	0.0628	0.1441	1.1619
1000	0.6280	0.7221	1.1619
3000	1.8840	1.5580	1.1619
5000	3.1400	2.2277	1.1619

Tabla A2  $i_{lim}$  difusión ( $i_{lim}H^+$  e  $i_{lim}H_2CO_3$ ) a diferentes velocidades de rotación.

u (rpm)	u (m s <sup>-s</sup> )	u <sup>7</sup> (m s <sup>-s</sup> )	$i_{lim} H^+$ (A m <sup>-2</sup> )	$i_{lim} H_2CO_3$ (A m <sup>-2</sup> )
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
100	0.0628	0.1441	0.4034	0.1049
1000	0.6280	0.7221	2.0218	0.5256
3000	1.8840	1.5580	4.3623	1.1340
5000	3.1400	2.2277	6.2375	1.6215

Tabla A3  $i_{lim}$  reacción,  $i_{lim}$  difusión e  $i_{lim}$  teórica a diferentes velocidades de rotación.

u (rpm)	u (m s <sup>-s</sup> )	u <sup>7</sup> (m s <sup>-s</sup> )	$i_{lim}$ reacción (A m <sup>-2</sup> )	$i_{lim}$ difusión (A m <sup>-2</sup> )	$i_{lim}$ teórica (A m <sup>-2</sup> )
0	0.0000	0.0000	1.1619	0.0000	1.1619
100	0.0628	0.1441	1.1619	0.5083	1.6702
1000	0.6280	0.7221	1.1619	2.5473	3.7092
3000	1.8840	1.5580	1.1619	5.4963	6.6582
5000	3.1400	2.2277	1.1619	7.8590	9.0209

Tabla A4  $i_{lim}$  teórica e  $i_{lim}$  experimentales con 0, 25 y 100 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol a diferentes velocidades de rotación.

u (rpm)	u (m s <sup>-s</sup> )	u <sup>7</sup> (m s <sup>-s</sup> )	$i_{lim}$ difusión (A m <sup>-2</sup> )	$i_{lim}$ 0 ppm. (A m <sup>-2</sup> )	$i_{lim}$ 25 ppm. (A m <sup>-2</sup> )	$i_{lim}$ 100 ppm. (A m <sup>-2</sup> )
0	0.0000	0.0000	0.0000	1.4125	1.3804	1.3490
100	0.0628	0.1441	0.5083	1.5849	1.5488	1.5136
1000	0.6280	0.7221	2.5473	3.1623	3.0903	3.0200
3000	1.8840	1.5580	5.4963	5.6234	5.4954	5.3703
5000	3.1400	2.2277	7.8590	7.9433	7.7625	7.5858

En la figura A1 se muestra esquemáticamente en un diagrama de Evans-Tafel, el desplazamiento de potencial ( $E_{corr}$ ) cuando a las curvas de polarización catódicas son atravesadas por una pendiente anódica teórica. Esto indica que para las curvas de polarización catódica con 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en la solución electrolítica saturada con CO<sub>2</sub> en condiciones estáticas y dinámicas de 100, 1000, 3000 y 5000 rpm, se desplazan positivamente los  $E_{corr}$  cuando aumenta la velocidad de rotación, por lo tanto existe una influencia del flujo a través de la difusión de especies desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo.

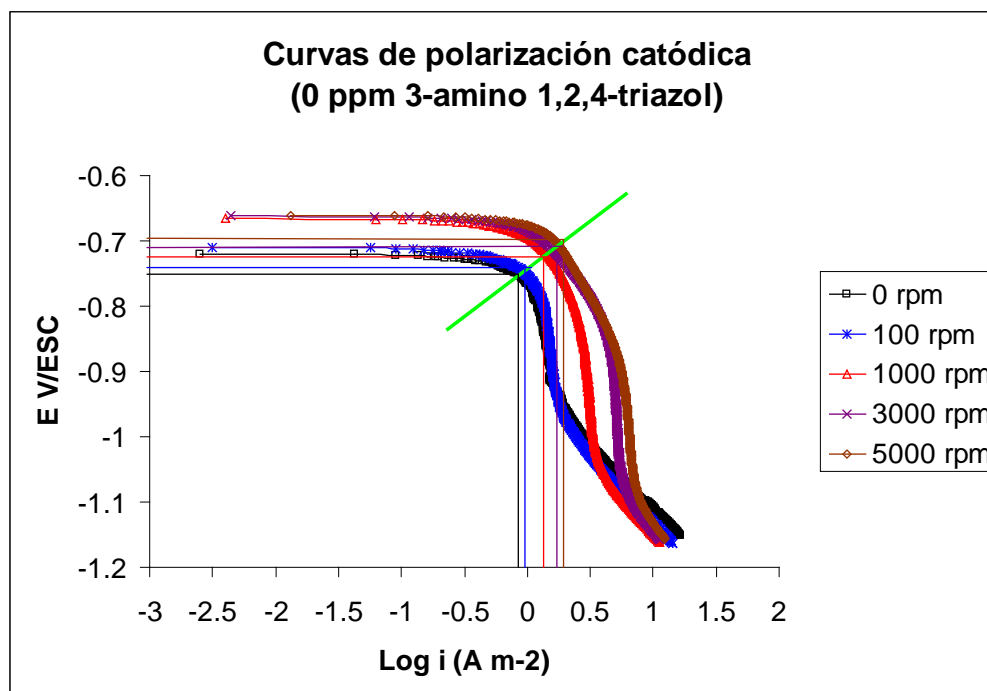


Figura A1 Diagrama de Evans-Tafel mostrando el desplazamiento de potencial ( $E_{\text{corr}}$ ) debido al aumento en la velocidad de rotación (100, 1000, 3000 y 5000 rpm), para las curvas de polarización catódica con 0 ppm de 3-amino 1,2,4-triazol en la soluciones (3 % NaCl) saturadas con  $\text{CO}_2$ .

**Apéndice B**

**Valores de Rp, v<sub>corr</sub>, eficiencias y grado de recubrimiento (θ) del 3-amino 1,2,4-triazol**

Los resultados de las Rp se realizaron sacando la pendiente de los puntos experimentales de la  $i_{lim}$  y el  $E_{corr}$ .

Tabla B1 Resultados de las Rp a diferentes velocidades de rotación y concentraciones de 3-amino 1,2,4-triazol.

rpm	Rp (Ω cm <sup>2</sup> )		
	0 ppm	25 ppm	100 ppm
0	235.86	314.03	391.75
100	219.05	300.66	384.2
1000	177.48	276.22	599.66
3000	149.27	241.5	556.125
5000	138.91	239.6	547.4

Los resultados de las v<sub>corr</sub> se realizaron utilizando la ecuación 20. Posteriormente se aplican las leyes de Faraday mencionado en la sección 1.3. Para calcular el porcentaje de eficiencia instantánea del 3-amino 1,2,4-triazol se utilizó la ecuación 67 con todos los valores de v<sub>corr</sub> con y sin 3-amino 1,2,4-triazol.

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303Rp} \tag{20}$$

$$\% \text{ Eficiencia instantánea} = \frac{v_{corr}^{sin/inh} - v_{corr}^{con/inh}}{v_{corr}^{sin/inh}} \times 100 \tag{67}$$

Leyes de Faraday:

$$V_{corr} = i_{corr} * FC * 1eq/F * 1/neq * PM * 1/\rho * FC * FC * FC$$

$$mpy = \frac{A}{cm^2} \frac{1C}{A*s} \frac{1eq}{96487 C} \frac{1mol}{neq} \frac{g}{mol} \frac{cm^3}{g} \frac{31536000s}{1año} \frac{1pulg}{2.54cm} \frac{1000milipulg}{1pulg}$$

Donde:

A = Amper

C = Coulombs

F = Constante de Faraday

neq = Numero de equivalentes electroquímicos

PM = Peso molecular del electrodo metálico

$\rho$  = Densidad del electrodo metálico

FC = Factores de conversión para obtener las unidades que interesan

Tabla B2 Resultados de las  $v_{corr}$  y el % de eficiencia del 3-amino 1,2,4-triazol a diferentes velocidades de rotación.

rpm	$v_{corr}$ (mpy)			Eficiencia (%)	
	0 ppm	25 ppm	100 ppm	25 ppm	100 ppm
0	101.61	76.32	61.18	24.89	39.79
100	109.41	79.71	62.38	27.14	42.99
1000	135.04	86.76	39.97	35.75	70.40
3000	160.56	99.24	43.09	38.19	73.16
5000	172.53	100.03	43.78	42.02	74.62

Para determinar el grado de recubrimiento ( $\theta$ ) se utilizó la ecuación 64 con los valores de  $v_{corr}$  de la tabla B12.

$$\theta = \frac{v_{corr}^{sin/inh} - v_{corr}^{con/inh}}{v_{corr}^{sin/inh}} \quad (64)$$

Tabla B3 Resultados del grado de recubrimiento ( $\theta$ ) del 3-amino 1,2,4-triazol a diferentes velocidades de rotación.

rpm	Grado de recubrimiento ( $\theta$ )	
	25 ppm	100 ppm
0	0.2489	0.3979
100	0.2714	0.4299
1000	0.3575	0.7040
3000	0.3819	0.7316
5000	0.4202	0.7462

## Apéndice C

## Lista de símbolos

Símbolo	Significado	Unidades
A	Amper	C s <sup>-1</sup>
A <sub>ii</sub>	Potencial químico del reactivo ii	J mol <sup>-1</sup>
A <sub>c</sub>	Área del cupón	cm <sup>2</sup>
A <sub>x</sub>	Área x	m <sup>2</sup>
a <sub>B</sub>	Coefficiente de transferencia para la reacción catódica	-----
a <sub>A</sub>	Coefficiente de transferencia para la reacción anódica	-----
a <sub>p</sub>	Actividad de los productos en una reacción	mol m <sup>-3</sup>
a <sub>r</sub>	Actividad de los reactivos en una reacción	mol m <sup>-3</sup>
B	Constante de proporcionalidad	-----
B <sub>ii</sub>	Potencial químico del reactivo ii	J mol <sup>-1</sup>
b <sub>a</sub>	Pendiente anódica	V
b <sub>c</sub>	Pendiente catódica	V
C	Coulomb	C
C <sub>ii</sub>	Potencial químico del producto ii	J mol <sup>-1</sup>
C <sub>i</sub> <sup>SS</sup>	Concentración de la especie i en el seno de la solución	mol m <sup>-3</sup>
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	-----
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ion carbonato	-----
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Etanol	-----
D <sub>i</sub>	Coefficiente de difusión de la especie i en el fluido	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
C <sub>ii</sub>	Potencial químico del producto ii	J mol <sup>-1</sup>
du <sub>x</sub> /dy	Gradiente de velocidad considerando en una dirección x	m s <sup>-1</sup>
d <sub>ECR</sub>	Diámetro del ECR	m
E	Potencial eléctrico	V
E <sup>0</sup>	Potencial eléctrico estándar	V
F	Constante de Faraday	96487 C eq <sup>-1</sup>
F <sup>→</sup>	Fuerza	Kg fuerza
Fe <sup>++</sup>	Catión metálico del Hierro	-----
H <sup>+</sup>	Protón	-----
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion Bicarbonato	-----
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ácido Carbónico	-----
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico	-----
I <sub>0</sub>	Densidad de corriente de intercambio	A m <sup>-2</sup>
i <sub>a</sub>	Densidad de corriente en sentido anódico	A m <sup>-2</sup>
i <sub>c</sub>	Densidad de corriente en sentido catódico	A m <sup>-2</sup>



Símbolo	Significado	Unidades
$i_{corr}$	Densidad de corriente de corrosión	$A\ m^{-2}$
$i_{lim}$	Densidad de corriente limite	$A\ m^{-2}$
$i_{lim\ difusión}$	Densidad de corriente limite de difusión	$A\ m^{-2}$
$i_{lim\ reacción}$	Densidad de corriente limite de reacción	$A\ m^{-2}$
$j_0$	Densidad de corriente neta	$A\ m^{-2}$
$K_1$	Constante de disolución del $CO_{2(gas)}$	$mol\ lt^{-1}\ bar^{-1}$
$k_2$	Constante de hidratación del $CO_{2(ac)}$	
$K_3$	Constante de disociación del $H_2CO_3$	-----
$K_4$	Constante de disociación del $HCO_3^-$	-----
$K_{2f}, K_{3f}, K_{4f}$	Constantes de velocidad de reacción en el sentido (izquierda-derecha)	$1\ s^{-1}$
$K_{2b}, K_{3b}, K_{4b}$	Constantes de velocidad de reacción en el sentido (derecha-izquierda)	$1\ s^{-1}$
$L$	Longitud característica	m
$M_1, M_2$	Piezas cuadradas de acero API-X52	$4\ cm^2$
$M_3$	Piezas cilíndricas de acero API-X52	$3.016\ cm^2$
$n$	Número de electrones involucrados es una reacción	-----
$neq$	Número de equivalentes electroquímicos	-----
NaCl	Cloruro de Sodio	-----
$PCO_2$	Presión de $CO_2$	bar
PM	Peso Molecular	$g\ mol^{-1}$
$R$	Constante Universal de los gases	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$Re$	Número de Reynolds	Adimensional
$R_p$	Resistencia a la polarización	$\Omega\ cm^2$
$Sc$	Número de Schmidt	Adimensional
$Sh$	Número de Sherwood	Adimensional
$S_0$	Solución con 0ppm de inhibidor 3-amino 1,2,4-triazol.	ml
$S_1$	Solución con 25ppm de inhibidor 3-amino 1,2,4-triazol.	ml
$S_2$	Solución con 100ppm de inhibidor 3-amino 1,2,4-triazol.	ml
$T$	Temperatura	$^{\circ}C, ^{\circ}K$
$T_c$	Tiempo de exposición del cupón	días
$u$	Velocidad de rotación	rpm, $m\ s^{-1}$

Símbolo	Significado	Unidades
$V_{\text{corr}}$	Velocidad de corrosión	mpy
$v_x$	Velocidad característica	$\text{m s}^{-1}$
V	Volt	V
W	Perdida de peso	g

Símbolos Griegos	Significado	Unidades
$\Delta G^\circ$	Energía estándar libre de Gibbs	$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{ads}}$	Energía libre de adsorción	$\text{J mol}^{-1}$
$\mu$	Viscosidad	$\text{Kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\eta$	Sobrepotencial	V
$\rho$	Densidad	$\text{Kg m}^{-3}$
$\rho_c$	Densidad del cupón	$\text{Kg m}^{-3}$
$\nu$	Viscosidad cinemática	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\Omega$	Ohm	$\text{V A}^{-1}$
$\theta$	Grado de recubrimiento	-----

---

---

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Genescá J. y Ávila J., Mas allá de la herrumbre vol 1, Fondo de Cultura Económico, México 1986, páginas: 2-61.
2. Norma: NRF-05-PEMEX-2000. Protección interior de ductos con inhibidores.
3. Norma: NACE 1D182-05., Wheel test method used for evaluation of film-persistence inhibitors, for oilfield applications.
4. Ayres G.H., Análisis químico cuantitativo, Ediciones del castillo, Madrid 1970, páginas: 37-54.
5. Walsh F.C., Un primer curso de ingeniería electroquímica, Editorial Club Universitario, UK 2000, páginas: 1-168.
6. Stephen T.W., An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, Pair O Docs, USA 1994, paginas: 1-51.
7. Meas Y., Rodriguez F.J., Genescá J., Mendoza J. y Duran R., Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Facultad de Química UNAM, México 2002, páginas: 7-40, 245-261.
8. Norma: ASTM G59-03. Conducting potentiodynamic polarization resistance measurements.
9. Norma. ASTM G102-99., Calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements.
10. CRANE, Flujo de fluidos en válvulas, accesorios y tuberías, capítulo 1, Editorial McGrawHill, páginas: 1-13.
11. Daily J.W: y Harleman D. R., Dinámica de los fluidos, capítulo 1, Editorial Trillas, México 1975, páginas: 16-50.
12. Levenspiel O., Flujo de fluidos e intercambio de calor, capítulo 2, Editorial Reverté, España 1993, páginas: 17-27.
13. Tejada S. y Salas J.M., Glosario de términos de corrosión, Universidad Nacional Autónoma de México, México 1995, páginas: 3 y 109.
14. Norma: ASTM D 2196-99., Standard test methods for Rheological properties of Non-Newtonian materials by rotational (Brookfield type) viscometer.
15. PINE Research Instrumentation., Study of mass-transport limited corrosion using pine rotated cylinder electrodes, Technical note 2006, páginas: 1-6.

16. Gabe D.R., The rotating cylinder electrode, *Journal applied electrochemistry*, 4, 1974, páginas: 91-104.
17. Gabe D.R. y Wilcox G.D., The rotating cylinder electrode: its continued development and application. *Journal applied electrochemistry*, 28, 1998, páginas: 759-780.
18. Eisenberg M., Tobias., C.W. y Wilke C.R., Ionic mass transfer and concentration polarization at rotating electrodes, *Journal electrochemistry society*, vol 101, 6, 1954, páginas: 306-319.
19. Wright E. J. Eford K. D. Boros J. A. y Hailey T. G., Rotating cylinder electrode (RCE) simulation of corrosion in sweet production, *Corrosion NACE 2008*, paper No 08629.
20. Hong T. y Jepson W.P., Corrosion inhibitor studies in large flow loop at high temperature and high pressure, *Corrosion Science* vol 43, 2001, páginas 1839-1849.
21. Kermani M.B. y Morshed A., Carbon dioxide corrosion in oil and gas production a compendium, vol. 59, No. 8, *Corrosion NACE 2003*, páginas: 659-683.
22. Nestic S., Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines a review, *Corrosion science* 49, 2007, páginas: 4308–4338.
23. Maftah H., Alkathafi y Cottis R. A., Modelling of carbonate-bicarbonate stress corrosion cracking of pipeline steels, *Corrosion NACE 2008*, paper No 08265.
24. Camacho A., Singer M., Brown B. y Nestic S., Top of the Line Corrosion in H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> Environments, *Corrosion NACE 2008*, paper No 08470.
25. Villarreal J., Laverde D y Fuentes C., Carbon-steel corrosion in multiphase slug flow and CO<sub>2</sub>, *Corrosion Science* 48, 2006, páginas: 2363–2379.
26. Schmitt G. y Rothmann B., Untersuchungen korrosion mechanisms von unterlegierten stahl in sauerstofffreien kohlen saure losugen, *Werkstoffe u, Korrosion* 28 1977.
27. Mendoza J. y Turgoose S., A rotating cylinder electrode study of carbon kinetics and corrosion rates in CO<sub>2</sub>, *Corrosion NACE 1995*, paper No 124.
28. Nestic S., Postlthwaite J. y Olse S., An electrochemical model for prediction of CO<sub>2</sub> corrosion, *Corrosion NACE 1995*, paper No 131.

29. Hernández E. J., Tesis de maestría: Efecto del flujo en la cinética de corrosión de aceros grado API X65 y X70 inmersos en soluciones salinas saturadas con CO<sub>2</sub>, Facultad de Química UNAM, México 2004, páginas: 1-130.
30. NACE., Corrosion basics an introduction., Capítulo 7 Inhibitors., NACE Houston 1984, páginas: 127-146
31. Turcio O. D., Tesis de doctorado., Estudio electroquímico de derivados 2-imidazolina y su relación estructura reactividad como inhibidor de corrosión, Facultad de Química UNAM, México 2006, páginas: 53-78.
32. Villamizar S. W., Tesis de doctorado., Estudio de los mecanismos de corrosión causados por las emulsiones aceite-agua por medio de técnicas electroquímicas, Facultad de química UNAM, México 2006, páginas: 8-42.
33. Edwards A., Osborne C., Webster S. y Kenerman D., Mechanistic studies of the corrosion inhibitor oleic imidazoline, Corrosion Science vol 36, No 2, 1994, páginas: 315-325.
34. Masel R. I., Principles of adsorption and reaction on solid surfaces., Editorial John Wiley and Sons Inc., USA 1996, páginas: 1-27.
35. Maron S. H., y Pruton C. F., Fundamentos de fisicoquímica, capítulo 20 Fenómenos superficiales y catálisis, Editorial Limusa, México 2004, páginas: 822-838.
36. Philip A. scheitzer., Corrosion and corrosion protection., Capítulo 4 Corrosion inhibitor., New York 1989, páginas: 47-51.
37. Li Guomin., Inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel by rosin amide, Anti-Corrosion Methods and Materials, Volume 50 Number 6 2003, páginas: 410-413
38. X. Jiang, Y.G. Zheng. y W. Ke., Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution., Corrosion Science 47 (2005), páginas: 2636-2658.
39. B. Mernari., H El Attari, M. Traisnel., F. Bentiss y M. Lagranea., Inhibiting effects of 3,5-BIS(N-PY RIDY L)-4-Amino-1,2,4-Triazoles on the corrosion for mild steel in 1 M HCl medium., Corrosion Science, Vol. 40, No. 2/3, 1998, páginas: 391-399.
40. ELbakri M., Tourir R., Touhami E., Srhiri A. y Benmessaoud M., Electrosynthesis of adherent poly(3-amino-1,2,4-triazole) films on brass prepared in nonaqueous solvents, Corrosion Science, Vol 50, No 6, 2008, paginas: 1538-1545.
41. Norma: NRF-05-PEMEX-2000. testigos y probetas corrosimétricas.

42. Norma: ASTM G15-03. Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing.
43. Rohbrack Cosasco Systems, Manual Retrifer, 1998.
44. Rohbrack Cosasco Systems, Manual Mate II, 1998.
45. Norma: NACE 1D196-96., Laboratory test methods for evaluating oilfield corrosion inhibitors.
46. API., Specification for line pipe, API edición 42, enero 2000, paginas: 1-10,37.
47. ASM., ASM Handbook volume 1 Properties and selection: irons, steels and high performance alloys., USA 1990, páginas 327-336.
48. Norma: ASTM A 941-01., Terminology relating to steel, stainless steel, related alloys and ferroalloys.
49. Sydney H. A., Introducción a la metalurgia física, capítulo 7, editorial McGrawHill, México 1987, páginas: 235-240.
50. Seyhan E., Química Orgánica, estructura y reactividad, tomo 1, Editorial Reverté, España 1997, páginas: 56, 123-124, 259-283.