



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DEL EFECTO DEL FLUJO TURBULENTO SOBRE LA
INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AL CARBONO,
UTILIZANDO UN CILINDRO ROTATORIO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

QUÍMICA – CORROSIÓN

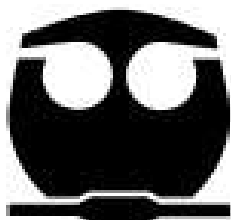
P R E S E N T A:

IQM NORA BALDERAS ARRIETA

TUTOR:

DR. JUAN MENDOZA FLORES

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Zavala Olivares Gerardo

Secretario: Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier

Vocal: M. en I. Torres Mendoza Vianey

1er. Suplente: M. en C. Duran Romero Rubén

2do. Suplente: Dr. Mendoza Flores Juan

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:
Facultad de Química, Edificio "D" Departamento de
Ingeniería Metalúrgica
UNAM

TUTOR DE TESIS:

DR. JUAN MENDOZA FLORES

FIRMA

Agradecimientos:

Al Dr. Joan Genescá su apoyo incondicional; todos los cheques en blanco y todos los créditos que me ha otorgado.

Al Dr. Juan Mendoza Flores, mi asesor por su apoyo y presión para terminar este trabajo

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada.

Al Laboratorio de Corrosión de la Dirección de Exploración y Producción del Instituto Mexicano del Petróleo

A Juanita (Yanis) Rojas Soriano por todo el apoyo, amistad, ayuda moral y todas sus atenciones para conmigo.

Al Dr. Gerardo Zavala Olivares, al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, a la M. en I. Vianey Torres Mendoza y al M. en C. Rubén Duran Romero, por todos los comentarios y cambios constructivos a este trabajo.

Al M. en I. José Fidel Guadarrama Muñoz.

Dedicatorias

A mi hijo Jasón Sacbé que es una persona muy especial en mi vida.

A Esperanza Arrieta Arrieta mi mamá que siempre nos ha dado amor a todos sus hijos sin compararnos.

A Fernando Balderas A. mi papá y a mi hermana Elda que siempre estarán en mi corazón.

A Caro, Panano, Herizo, Peyota, Chelita, Tete, Froy, Irsa, So, Cuy, Moni, Juan Carlos, Lupita, Tania, Vladimir, Dalika, Bruno, Balam, Luis Fer, Nely, Fernanda y Claudia.

A mis cuñados Esteban, Edilberto y Martín que me han apoyado en diferentes etapas de mi vida.

A Armando por sus atenciones, apoyo, ayuda, por el amor que me ha demostrado y el lugar que siempre me ha dado.

A mis amigas: Elena Juanita y Florecita.

Al Ing. Rafael Quintero López por sus consejos.

Tabla de contenido.

Resumen.....	1
Abstrac	3
Introducción	4
Objetivo.....	5
1 Bases teóricas	6
1.1 <i>La corrosión</i>	6
1.1.1 La naturaleza electroquímica de la corrosión metálica en soluciones acuosas.....	6
1.1.2 La termodinámica de la corrosión	7
1.1.3 Diagramas de Pourbaix.....	10
1.1.4 La cinética de la corrosión.....	13
1.1.5 Análisis teórico de la forma de las curvas de polarización.....	13
1.1.6 Sistema de un electrodo y sus propios iones.....	13
1.2 <i>Espectroscopia de impedancia electroquímica.....</i>	25
1.2.1 Teoría básica	27
1.2.2 Impedancia de una reacción simple de transferencia de carga.....	31
1.3 <i>Electrodo de cilindro rotatorio</i>	40
1.4 <i>Relaciones empíricas del electrodo de cilindro rotatorio</i>	43
1.5 <i>El dióxido de carbono y la corrosión</i>	46
1.6 <i>Inhibidores de corrosión</i>	47
1.6.1 Aspectos generales	48
1.6.2 Adsorción de inhibidores	49
1.6.3 Comportamiento de los inhibidores en soluciones ácidas	50
1.6.4 Comportamiento de los inhibidores en soluciones neutras.....	50
1.6.5 Comportamiento de los inhibidores en soluciones alcalinas.....	51
2 Procedimiento Experimental	52
2.1 <i>Equipo de prueba.....</i>	52
2.2 <i>Inhibidor de corrosión</i>	53
2.3 <i>Solución de prueba</i>	54
2.4 <i>Procedimiento de prueba</i>	54
3 Resultados.....	56
3.1 <i>Espectros de impedancia</i>	56
3.1.1 Concentraciones y velocidades lineales.....	56
3.2 <i>Sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).....</i>	60
3.2.1 Diagramas de impedancia, concentración de 25 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).....	60
3.2.2 Diagramas de impedancia a la concentración de 100 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).....	63
3.2.3 Diagramas de impedancia a la concentración de 200 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1)	66

3.3	<i>Inhibidor de marca comercial (Inhibidor 2), formador de película para sistemas con CO₂...</i>	69
3.3.1	Diagramas de impedancia 25 ppm inhibidor de marca comercial (Inhibidor 2), formador de película para sistemas con CO ₂	69
3.3.2	Diagramas de impedancia 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO ₂ (Inhibidor 2)	72
3.3.3	Diagramas de impedancia 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO ₂ (Inhibidor 2)	75
3.4	<i>Potenciales de Corrosión.....</i>	78
4	Análisis de Resultados.....	81
4.1	<i>Análisis de datos de las curvas de impedancias.....</i>	81
4.2	<i>Análisis de las impedancias a partir de la simulación con circuitos eléctricos.....</i>	89
5	Conclusiones	109
	Bibliografía	111
	Anexos	114
	<i>Anexo A</i>	114
	<i>Análisis de las impedancias a partir de la simulación con circuitos eléctricos.....</i>	114
	<i>Anexo B.....</i>	128
	<i>Figuras de los diagramas de Nyquist y de Bode.....</i>	128
	<i>Anexo C.....</i>	143
	<i>Lista de símbolos.....</i>	143

Resumen

En este trabajo se presentan los estudios de laboratorio correspondientes a la capacidad de disminuir la velocidad de corrosión, de muestras de un acero al carbón API 5L X52 inmersas en una solución de cloruro de sodio al 3% en peso, que poseen dos sustancias:

a) 3-amino-1,2,4 Triazol.

b) Un inhibidor de corrosión comercial formador de película

Cada una a concentraciones de 0, 25, 100 y 200 partes por millón (ppm).

Con el fin de realizar los estudios en condiciones controladas de flujo turbulento, un electrodo cilíndrico rotatorio fue usado. Se realizaron estudios de la cinética electroquímica de corrosión del acero, a esfuerzos de corte de $0 N \cdot m^{-2}$ (0rpm), $20.19 N \cdot m^{-2}$ (1000rpm), $130.69 N \cdot m^{-2}$ (3000rpm) y $311.46 N \cdot m^{-2}$ (5000rpm).

La técnica electroquímica usada en este trabajo fue Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, realizando el análisis de resultados mediante circuitos eléctricos equivalentes.

A partir del análisis de resultados mediante circuitos eléctricos equivalentes, se obtuvieron valores de resistencia de la solución (R_s), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y capacitancia de la doble capa (C_{dl}). Así mismo se determinó el por ciento de eficiencia de inhibición instantánea para cada una de las sustancias a diferentes concentraciones.

Como principales conclusiones de este trabajo se determinó que: (a) la velocidad de rotación del electrodo cilíndrico rotatorio, expresada como esfuerzo de corte, velocidad lineal o velocidad de rotación, altera las características electroquímicas de la película de inhibidor formada sobre la superficie de las muestras metálicas; (b) dichas

características electroquímicas modifican la velocidad de corrosión del metal y la eficiencia de inhibición de la corrosión de cada sustancia estudiada; (c) cualquier estudio de laboratorio que intente determinar el desempeño de una sustancia inhibidora de la corrosión en medios líquidos, deberá considerar el efecto del flujo.

Abstract

This work shows the laboratory studies corresponding to the ability of two organic substances, to decrease the corrosion rate, on carbon API 5L X52steel samples, immersed in 3% sodium chloride solutions. These organic compounds were:

- a) 3-amino-1,2,4 Triazol.
- b) One commercial corrosion film forming inhibitor.

These substances were tested at concentrations of 0, 25, 100 and 200 parts per million (ppm).

With the purpose of carrying out the studies under controlled conditions of turbulent flow, a rotating cylinder electrode was used at different rotation rates. Electrochemical kinetics studies of steel corrosion were carried out at shear stresses of $0 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ (0 rpm); $20.19 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ (1000 rpm); $130.69 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ (3000 rpm) and $311.46 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ (5000 rpm).

The electrochemical technique used was Electrochemical Impedance Spectroscopy. The impedance results were analyzed using equivalent electric circuits.

In the analysis of results by equivalent electric circuits, values of resistance of solution (R_s), charge transfer resistance (R_{ct}) and capacitance of the double layer (C_{dl}), were obtained. The instantaneous percent of inhibition efficiency was determined for each one from the substances at different concentrations and rotation rates (shear stresses).

The conclusions of this work were: (a) the rotation rate of the rotating cylinder, modifies the electrochemical characteristics of the inhibitor film, formed on the surface of the metallic samples; (b) the rotation rate of the electrode modifies the corrosion rate of the metal and the efficiency of inhibition, for each substance studied; (c) any laboratory study that tends to determine the performance of a corrosion inhibitor, should consider the effect of flow.

Introducción

Los metales siempre han existido en la naturaleza como minerales, el hombre con la finalidad de obtener piezas para su uso cotidiano, se ha empeñado en transformar este mineral en *algo* útil, lo que no consideró que la misma energía necesaria para obtener ese *algo* útil será consumida de la naturaleza para volver a su mismo estado y es aquí cuando se inicia la corrosión.

Hoy en día uno de los métodos más importantes para minimizar la corrosión es el uso de inhibidores, éstos son extensamente utilizados en diversas aplicaciones y principalmente en operaciones en plantas industriales que dependen de su correcta aplicación.

La inhibición de la corrosión significa la reducción en la velocidad de oxidación de un metal por medio de la adición de un compuesto químico al sistema en contacto con la solución. El inhibidor químico puede adicionarse tanto en forma líquida o vapor o ambas. Específicamente, un inhibidor de corrosión es un compuesto químico que se adiciona a la fase fluida de modo que este tiene un efecto sobre la superficie metálica.

En un principio, la selección del inhibidor se realizó en base a prueba y error. Los inhibidores fueron probados por agitación de muestras en soluciones que contenían inhibidor y la efectividad del inhibidor se determinó por la pérdida de peso de las muestras. Existen estudios básicos sobre los inhibidores de corrosión y los factores que rigen su efectividad estos estudios han estado en progreso los últimos 50 años.

Aún cuando se ha hecho un progreso considerable en la química de los inhibidores, el problema de la inhibición en un sistema real de corrosión posee los mismo retos hoy en día que los de hace medio siglo.

Objetivo.

Determinar el efecto del flujo turbulento, sobre la inhibición de la corrosión, de un acero al carbono API 5L X52, en medio ácido. Usando el compuesto 3-amina-1,2,4 Triazol y un inhibidor comercial formador de película.

Para la realización de este objetivo se consideró:

- Determinar el efecto de las sustancias inhibidoras sobre la cinética catódica y anódica del acero en el medio.
- Determinar el efecto del flujo sobre el proceso electroquímico de inhibición de la corrosión
- Usar parámetros electroquímicos tales como los potenciales de corrosión, impedancias, velocidades de corrosión, eficiencias y parámetros mecánicos como los esfuerzos de corte con respecto al flujo y a las concentraciones del compuesto y del inhibidor.

1 Bases teóricas.

1.1 La corrosión.

Es el resultado destructivo de la reacción electroquímica entre un metal o aleación metálica y su ambiente. Los átomos de metal en la naturaleza están presentes en compuestos químicos (minerales). La misma cantidad de energía necesaria para extraer los metales de sus minerales es consumida durante las reacciones químicas que producen la corrosión. La corrosión devuelve al metal a estado combinado de compuesto químico que es similar e incluso idéntico al mineral del cual fue extraído. Por lo anterior la corrosión puede llamarse la metalurgia extractiva en reversa [1].

La corrosión electroquímica se considera desde el punto de vista de la participación de los iones metálicos, todos los procesos de corrosión son electroquímicos. Sin embargo, es usual designar corrosión electroquímica a la que implica un transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito. A este importante grupo pertenece la corrosión en soluciones salinas y agua de mar, la corrosión atmosférica, la corrosión en suelos, etc. [9]

1.1.1 La naturaleza electroquímica de la corrosión metálica en soluciones acuosas.

Casi todos los procesos de corrosión metálica involucran la transferencia de carga eléctrica en soluciones acuosas. Todas las reacciones de corrosión en soluciones acuosas se consideran electroquímicas.

Para la corrosión de los metales, la reacción anódica es invariablemente de la forma:

- Oxidación metálica:



Las reacciones catódicas importantes en el proceso de corrosión son pocas en número, la más simple y una de las más comunes es la reducción de los iones hidrógeno en solución ácida.

- Desprendimiento de hidrógeno:



Otra es la reducción de un ión oxidado en solución por una reacción llamada de óxido-reducción.

- Reducción de un ión metálico:



La reducción del oxígeno disuelto se observa frecuentemente en soluciones ácidas y neutras expuestas al aire del ambiente. La respectiva reacción de reducción es:

- Reducción de oxígeno (ambientes ácidos):



- Reducción de oxígeno (ambientes neutros):



En ausencia de todas las anteriores reacciones de reducción, procederá la reacción de reducción del agua. [1]

- Reducción del agua:



1.1.2 La termodinámica de la corrosión.

La termodinámica es una herramienta útil para el entendimiento de los cambios de energía implicados en las reacciones electroquímicas de corrosión.

En electroquímica constantemente se está interesado en los procesos y factores que afectan el transporte a través de la interfase entre fases químicas. Casi siempre, una de dos fases contribuye con una interfase de interés, para nuestro caso es el electrolito, el cual es simplemente una fase a través de la cual la carga es transportada por el movimiento de iones. Los electrolitos pueden ser soluciones, sales fundidas o sólidos conductores iónicos. La segunda fase en el límite es otro electrolito o un electrodo, una fase a través de la cual la carga es transportada por movimiento electrónico. Los electrodos pueden ser metales o semiconductores ya sean sólidos o líquidos.

Es natural pensar acerca de los eventos sobre una sola interfase, pero se encontrará que no se puede tratar experimentalmente con una sola fase aislada, en lugar de esto uno estudia las propiedades de conjuntos de interfaces llamadas celdas electroquímicas. Estos sistemas son definidos como dos electrodos separados por al menos una fase electrolítica. En general, existe una diferencia en potencial que puede medirse entre los dos electrodos si en la celda está o no pasando una corriente. Esta discrepancia es realmente una manifestación del conjunto de diferencias en potencial eléctrico entre todas las diversas fases en la trayectoria de la corriente. El cambio en potencial eléctrico al pasar de una fase conductora a otra se presenta casi totalmente en la misma interfase. La rapidez de la transición implica que existe un campo eléctrico muy fuerte en la interfase y ejerce grandes efectos sobre el comportamiento cinético de los transportadores de carga (electrones o iones) en la región interfacial. También, la magnitud de la diferencia de potencial sobre la interfase afecta las energías relativas de los transportadores en las dos fases, controlando la dirección de la transferencia de carga. De este modo la medición y control de los potenciales de celda (la diferencia en potencial a través de los electrodos de una celda) es uno de los más importantes aspectos de la electroquímica experimental.

Una reacción química que se lleva a cabo en una celda está compuesta de dos reacciones independientes, las cuales describen los cambios químicos reales sobre los dos electrodos. Cada reacción corresponde a una diferencia de potencial interfacial sobre el correspondiente electrodo. La mayor parte del tiempo se está interesado en solamente una de estas reacciones y el electrodo sobre cual se presenta, es llamado electrodo de trabajo. Para poder enfocarse sobre el electrodo de trabajo, se debe estandarizar la otra media celda utilizando un electrodo fabricado de fases que tengan una composición constante.

El principal electrodo de referencia internacionalmente aceptado es el electrodo estándar de hidrógeno (ESH o por su siglas en inglés SHE), en el cual sus componentes tienen una actividad unitaria. El ESH por convención, tiene un valor de potencial igual a cero. Los potenciales son frecuentemente medidos y citados con respecto a electrodos de referencia distintos al ESH. Por mucho el electrodo de

referencia más común es el electrodo saturado de calomel y su potencial es 0.242 V vs ESH.

En la literatura pueden encontrarse series de potenciales estándar para varios equilibrios electroquímicos. En la tabla 1, se muestran algunos valores de potenciales estándar (E°) de reacciones electroquímicas.

Tabla 1. Potenciales estándar de equilibrio [1].

Reacción	E° vs ESH (volts)
$Au^{3+} + 3e = Au$	+1,498
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+1,229
$O_2 + 2H_2O + 4e = 2OH^-$	+0,401
$2H^+ + 2e = H_2$	0,000
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0,440
$Al^{3+} + 3e = Al$	-1,662
$Na^+ + e = Na$	-2.714

El cambio de energía libre, ΔG , puede asociarse con un potencial electroquímico, E , en el equilibrio, por medio de la siguiente relación.

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde, n es el número de electrones intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday y E es la fuerza impulsora o diferencia de potencial para que se lleve a cabo la reacción electroquímica. Entonces, se dice que, desde el punto de vista termodinámico, si $\Delta G < 0$ la reacción tiende a ser espontánea, si $\Delta G > 0$ la reacción no será espontánea y si $\Delta G = 0$ la reacción está en equilibrio.

Para proporcionar un vínculo entre el potencial de electrodo E y la concentración de las especies participantes en el proceso:



Se cuenta con la ecuación de Nernst.

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]}{[R]} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Si el sistema sigue la ecuación de Nernst o una ecuación derivada de ésta, la reacción de electrodo es frecuentemente llamada reversible [2].

1.1.3 Diagramas de Pourbaix.

En los años 60 M. Pourbaix desarrolló una representación gráfica de la información termodinámica para varios sistemas de metales en agua y se conoce como “diagramas de Pourbaix”. Estos diagramas representan una herramienta termodinámica para la predicción de las reacciones que pueden llevarse a cabo [25].

Los diagramas de Pourbaix toman en cuenta los posibles equilibrios para un metal M en agua, a presión y temperatura constantes como una función del pH y potencial (E). En este tipo de diagramas, se tiene una representación visual del equilibrio que es dependiente del pH , del equilibrio que depende del potencial (E) o del equilibrio que es dependiente tanto del pH como del potencial (E); todo esto en la misma gráfica. En estos diagramas se representan las especies iónicas y también se consideran especies sólidas y complejas.

En un diagrama de Pourbaix pueden delimitarse las regiones de predominancia para varias especies consideradas en función del pH y E . La Figura 1 muestra un diagrama simplificado de Pourbaix para el Fe , que muestra las regiones de predominancia de pH y potencial (E) para diferentes especies [25].

Si los diagramas de Pourbaix no son usados de la manera correcta conducen a conclusiones erróneas. Este tipo de diagramas son construidos para metales puros y ambientes de una composición dada a temperatura y presión constantes.

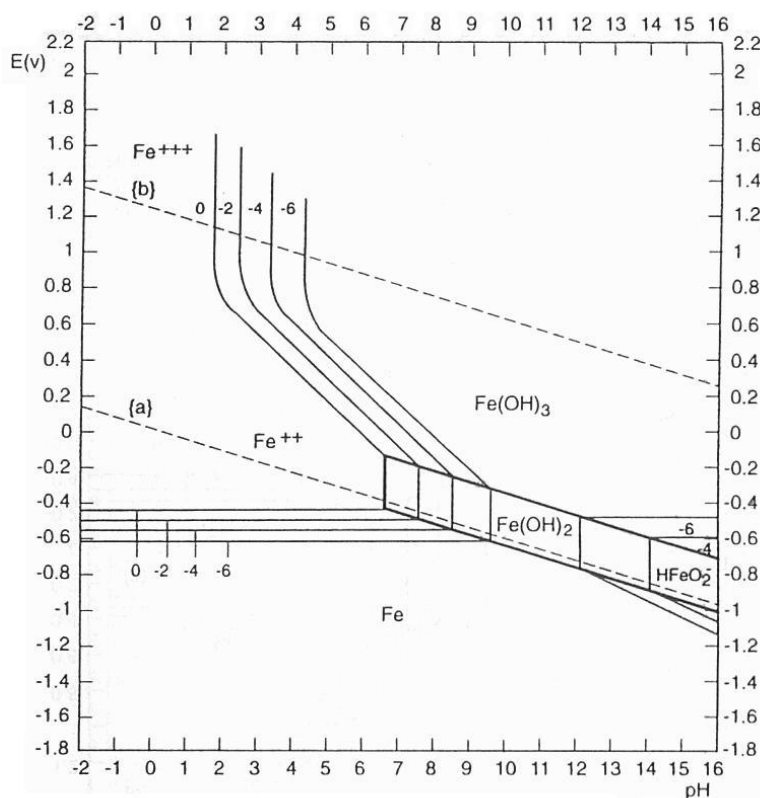


Figura 1. Diagrama simplificado de Pourbaix para el Fe [25].

Desde el punto de vista de corrosión, los diagramas de Pourbaix son útiles al resumir una gran cantidad de datos termodinámicos e indicar las regiones de pH y E , donde la forma iónica de un metal es la especie termodinámicamente estable (región de corrosión); donde la forma elemental del metal es la especie termodinámicamente estable (región de inmunidad) y donde la formación de un producto sólido, óxido, hidróxido, etc. puede presentarse y proteger al metal contra la corrosión (región de pasivación). La Figura 2 muestra un diagrama para hierro que identifica las regiones de

corrosión, pasivación e inmunidad [1], cuando un diagrama de Pourbaix indica que un metal es inmune, siempre que el pH y E en la superficie del metal sea el indicado por el diagrama. En la mayoría de los casos, el pH en la interfase metal-electrolito puede diferir del pH en el seno de la solución.

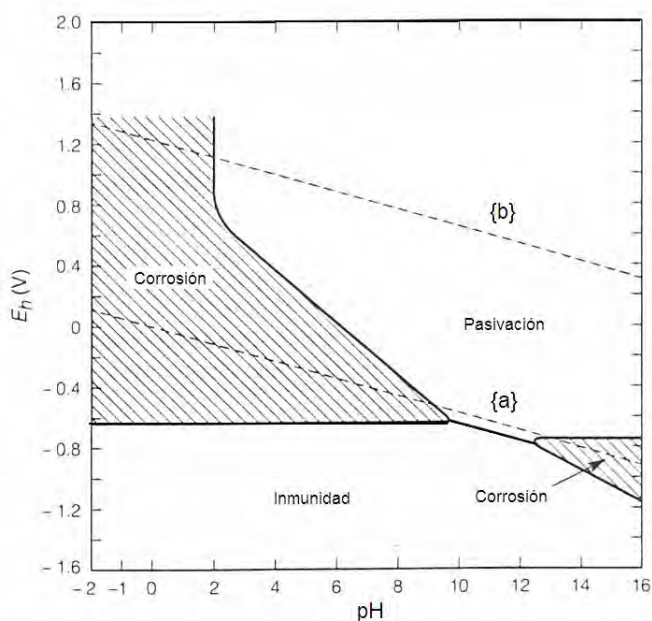


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para hierro, mostrando las regiones de corrosión, pasivación e inmunidad [1].

Sin embargo la pasivación del metal se alcanzará sólo si el producto sólido forma una capa compacta, adherente y continua sobre la superficie del metal que lo aísla del ambiente.

1.1.4 La cinética de la corrosión.

Las reacciones electroquímicas producen o consumen electrones, por lo tanto, la velocidad del flujo de electrones desde o hacia una interfase en donde se lleva a cabo una de estas reacciones es una medida de la velocidad de reacción [1].

1.1.5 Análisis teórico de la forma de las curvas de polarización.

Las mediciones de polarización son una importante herramienta de investigación de una variedad de fenómenos electroquímicos. Este tipo de mediciones permiten el estudio del mecanismo de reacción y cinética del fenómeno de corrosión [3].

1.1.6 Sistema de un electrodo y sus propios iones.

Considérese una sustancia X en una solución que contiene sus iones X^+ . En un sistema como este, en el equilibrio, la velocidad de oxidación de X es igual a la velocidad de reducción de X^+ ($X^+ + e \rightleftharpoons X$).

La velocidad de reacción y el flujo de corriente están directamente relacionados de acuerdo a la ley de Faraday. Si \vec{i}_x es definida como la densidad de corriente en la dirección de reducción ($X^+ + e \rightarrow X$) y \overleftarrow{i}_x la densidad de corriente en la dirección de oxidación ($X \rightarrow X^+ + e$), el equilibrio de electrodo puede expresarse en la forma:

$$\vec{i}_x = \overleftarrow{i}_x = i_{0,x} \quad \text{(Ecuación 10)}$$

Donde $i_{0,x}$ es llamada la densidad de corriente de intercambio. Cuando la velocidad de reacción es controlada por una etapa que requiere una energía de activación, la dependencia de la corriente con el sobrepotencial η puede expresarse como [3]:

$$\vec{i}_x = i_{0,x} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_x'}\right) \quad \text{(Ecuación 11)}$$

$$\overleftarrow{i}_x = i_{0,x} \exp\left(+\frac{\eta}{\beta_x''}\right) \quad \text{(Ecuación 12)}$$

Donde el sobre-potencial, η , es la diferencia entre el potencial del electrodo de trabajo y el potencial de equilibrio de la reacción que está bajo estudio y β_x' y β_x'' son constantes, para un sistema con una barrera energética simétrica en la interfase del electrodo, β_x' es igual a β_x'' , por lo tanto las ecuaciones 11 y 12 pueden reescribirse como:

$$\eta = -\beta_x \log \frac{\bar{i}_x}{i_{0,x}} \quad \text{(Ecuación 13)}$$

$$\eta = +\beta_x \log \frac{\bar{i}_x}{i_{0,x}} \quad \text{(Ecuación 14)}$$

donde $\beta_x = 2.3\beta_x' = 2.3\beta_x''$.

Como ayuda para visualización de las relaciones dadas por las ecuaciones 13 y 14, están graficadas en la Figura 3 dando valores arbitrarios a β_x de 0.100 V y a $i_{0,x}$ un valor de 1.0 μA [3]. Estos valores son del mismo orden encontrados en esta experimentación; las corrientes de intercambio varían desde 10^{-4} a 100 μA y β entre valores de 0.03 a 0.30 V.

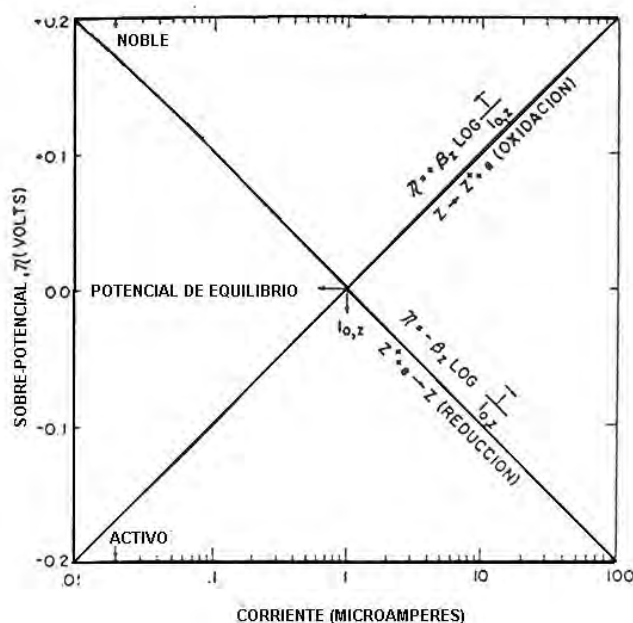


Figura 3. Relación entre el sobre-potencial y la corriente para las reacciones catódica y anódica del sistema de un electrodo [3].

La figura 3 ilustra la relación entre las velocidades de oxidación y reducción y la corriente de intercambio en el potencial de equilibrio y el efecto del sobre-potencial sobre estas velocidades [3]. Cuando el equilibrio del electrodo es perturbado por polarización externa, las velocidades de reacción cambian de acuerdo con las curvas en la figura 3. Experimentalmente, la velocidad individual de oxidación o de reducción no puede medirse. La corriente externa utilizada para la polarización es una medida de la diferencia entre las dos velocidades. Por ejemplo, si el electrodo bajo discusión (Figura 3) es polarizado catódicamente desde su potencial de equilibrio hasta un sobre-potencial de -0.1 V, la velocidad de reducción es equivalente a $10 \mu A$ en tanto que la velocidad de oxidación es de $0.1 \mu A$. La corriente externa requerida para polarizar hasta este potencial es la diferencia entre \bar{i}_x y \bar{i}_x , o $9.9 \mu A$. Si la diferencia absoluta entre las densidades de corrientes de reducción y oxidación es definida como \bar{i}_{cat} tal que:

$$|\bar{i}_x - \bar{i}_x| = \bar{i}_{cat} \quad (\text{Ecuación 15})$$

entonces, \bar{i}_{cat} es la densidad de corriente catódica externa cuando el electrodo es polarizado hasta algún valor de sobre-potencial, η ; \bar{i}_{cat} se aproxima a \bar{i}_x a valores de sobre-potencial alejados del potencial reversible [3]. Es importante enfatizar de nuevo que en la experimentación los únicos parámetros medidos son η y \bar{i}_{cat} o \bar{i}_{an} . La velocidad individual de oxidación o reducción no pueden medirse experimentalmente. Aún cuando la teoría muestra que existe una relación lineal (Tafel) entre η y el $\log \bar{i}_x$ o $\log \bar{i}_x$, solo se pudo medir y graficar η vs $\log \bar{i}_{cat}$. Por lo anterior, podemos sustituir la ecuación 6 en la ecuación 4 y obtener la relación teórica entre el sobre-potencial y el logaritmo de la corriente externa catódica.

$$\eta = -\beta_x \log \frac{\bar{i}_{cat} + \bar{i}_x}{i_{0,x}} \quad (\text{Ecuación 16})$$

Usando los mismos valores arbitrarios para las constantes β_x e $i_{0,x}$ indicados anteriormente y conociendo la relación entre η e \bar{i}_x (ecuación 16), puede construirse

una gráfica de la variación de η con el $\log \bar{i}_{cat}$, que se muestra en la figura 4. Nótese que existe una desviación del comportamiento de Tafel a valores bajos de la corriente aplicada. Solamente cuando la corriente de oxidación, se vuelve insignificante en comparación con la corriente de reducción, puede esperarse que realmente se cumpla la relación de Tafel. En tanto, las pendientes de Tafel no pueden obtenerse hasta que las corrientes aplicadas alcancen magnitudes de varias veces $i_{0,x}$. Si se asume que la verificación experimental de una relación lineal entre de η y $\log \bar{i}_{cat}$ requiere linealidad sobre un rango de aproximadamente dos ciclos logarítmicos de corriente, estimaciones confiables de las constantes de tafel β_x e $i_{0,x}$ requieren mediciones en la región de 1000 veces $i_{0,x}$ [3].

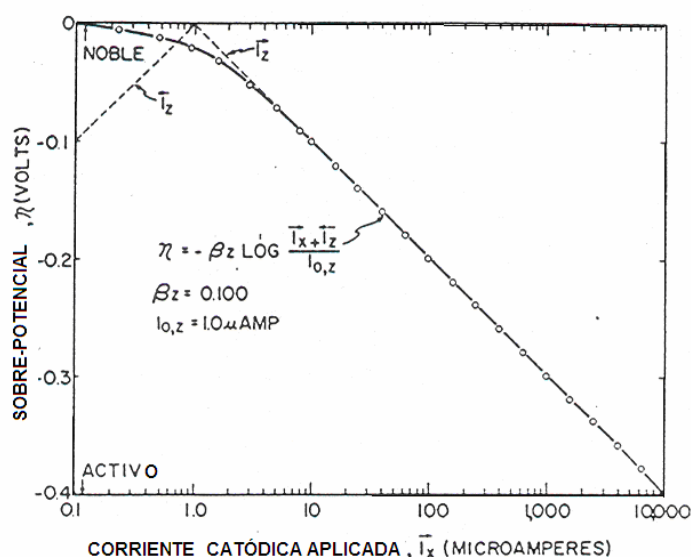


Figura 4. Relación entre el sobre-potencial y la corriente catódica aplicada a un sistema de un electrodo [3].

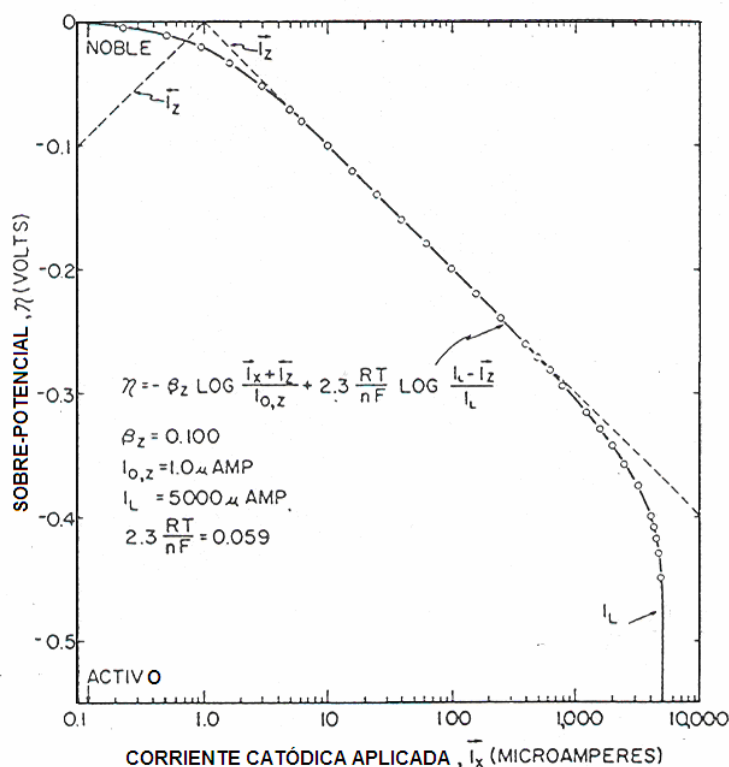


Figura 5. Efecto de la polarización por concentración sobre la relación entre el sobre-potencial y la corriente catódica aplicada para un sistema de un electrodo [3].

La medición del sobrepotencial de activación puede ser complicada por dos fenómenos que interfieren, la polarización por concentración y el efecto de caída por resistencia, cuando el valor de la corriente de intercambio es grande. La polarización por concentración se presenta cuando la velocidad de reacción o la corriente externa aplicada es tal que las especies que son oxidadas o reducidas no pueden alcanzar la superficie a una velocidad lo suficientemente rápida. La solución adyacente a la superficie del electrodo se vuelve carente de los iones reaccionantes y la velocidad es controlada por la velocidad a la cual las especies reaccionantes pueden difundir hasta la superficie. El potencial de electrodo cambia bruscamente en esta región hasta que se alcanza un potencial donde una nueva reacción se presenta [3]. Los cambios en potencial causados por la polarización por concentración pueden representarse en una forma simple como:

$$\eta_{conc} = 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_L - \bar{i}_x}{i_L} \quad (\text{Ecuación 17})$$

donde i_L es la densidad de corriente límite de difusión para la reacción de reducción, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y F es la constante de Faraday. Cuando \bar{i}_x se aproxima a $0.1 i_L$, experimentalmente la polarización por concentración (η_{conc}) se vuelve significativa [3]. La forma de una curva, incluyendo tanto activación como polarización por concentración, es mostrada en la Figura 5. Para propósitos de esta ilustración, i_L se ha seleccionado de forma arbitraria como $5000 \mu A$. La corriente límite de difusión es una función de la concentración de las especies reaccionantes, la velocidad de agitación de la solución y todos aquellos factores que influyen sobre la velocidad máxima a la cual un ión puede aproximarse a la superficie [3].

La densidad de corriente de reducción o catódica, asociada con la difusión de los iones X^+ (i_{c,X^+}), desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo, esta dada por la primera ley de Fick de la difusión [2][26] :

$$i_{c,X^+} = nF \frac{D_{X^+}}{\delta_m} (C_{b,X^+} - C_{s,X^+}) \quad (\text{Ecuación 18})$$

Donde, D_{X^+} es el coeficiente de difusión de ión X^+ , δ_m es el espesor de la capa de difusión o de transferencia de masa, C_{b,X^+} es la concentración de los iones X^+ en el seno de la solución, C_{s,X^+} es la concentración de los iones X^+ en la superficie del electrodo.

Conforme la reacción de reducción de los iones X^+ se lleva a cabo sobre la superficie del electrodo, su concentración (C_{s,X^+}) en la vecindad tiende a cero y la correspondiente densidad de corriente alcanzará un valor límite o “densidad de

corriente límite" (i_{lim,X^+}). En estas condiciones puede definirse a partir de la ecuación 19

la densidad de corriente límite debida a la difusión de los iones X^+ como [26]:

$$i_{\text{lim},X^+} = nF \frac{D_{X^+}}{\delta} C_{b,X^+} \quad (\text{Ecuación 19})$$

La ecuación 19 muestra que la densidad de corriente límite (i_{lim,X^+}) es una función de la temperatura y de las condiciones hidrodinámicas del medio y como D_{X^+} es función de la temperatura y δ será afectada por el movimiento de la solución. Si se define al "coeficiente de transferencia de masa" (k_{X^+}) del ión X^+ como [26]:

$$k_{X^+} = \frac{D_{X^+}}{\delta} \quad (\text{Ecuación 20})$$

Entonces al Ecuación 19 puede expresarse como [2][26].

$$i_{\text{lim},X^+} = nFk_{X^+} C_{b,X^+} \quad (\text{Ecuación 21})$$

Al examinar la figura 5 [3] se muestra que la desviación del comportamiento de Tafel causada por la polarización por concentración ésta marca e ilustra las dificultades en las mediciones de sobre-potencial cuando se trabaja cerca de la corriente límite de difusión.

La resistencia entre el electrodo de referencia y el electrodo polarizado contribuye con un tercer término al sobre-potencial total medido. Ésta es una función lineal de la corriente y puede expresarse como:

$$\eta_{\text{res}} = \bar{i}_{\text{cat}} K_r \quad (\text{Ecuación 22})$$

Si al término resistivo K_r se le da un valor arbitrario de 10 ohms, la desviación del comportamiento de Tafel resultante aparece como se muestra en la figura 6.

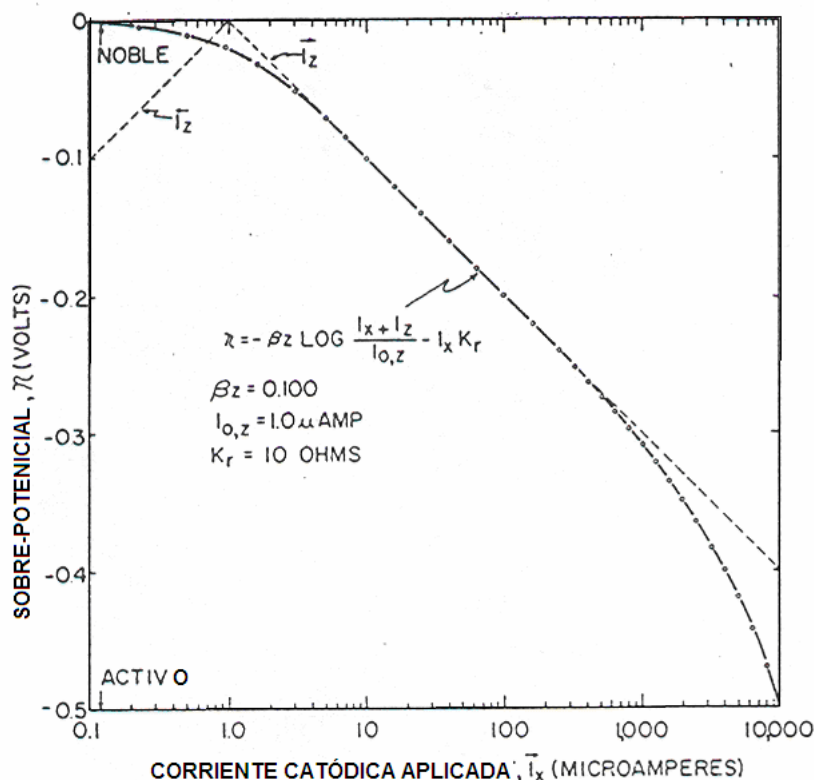


Figura 6. Efecto de la resistencia de polarización sobre la relación entre el sobre el potencial y la corriente catódica aplicada para un sistema de un electrodo. [3]

Un factor adicional es responsable de las desviaciones de la linealidad de Tafel en la región de baja corriente. Cuando se cambia de un sistema de un electrodo y sus propios iones a un sistema de un electrodo en corrosión. Aparecen ahora dos reacciones electroquímicas coexistentes: el sistema de oxido-reducción anteriormente discutido, $X^+ + e \rightleftharpoons X$, el sistema de oxido-reducción del metal M , $M^+ + e \rightleftharpoons M$. Cada uno de estos sistemas tiene su propia corriente de intercambio y pendiente de tafel de modo que el potencial en estado estable de un metal bajo corrosión, se presenta donde la velocidad total de oxidación es igual a la velocidad total de reducción. Por lo tanto cuando el potencial de corrosión esta en estado estable, se puede escribir como:

$$\bar{i}_x + \bar{i}_m = \bar{i}_x + \bar{i}_m \quad (\text{Ecuación 23})$$

donde \bar{i}_m es la velocidad de reducción de M^+ e \bar{i}_m es la velocidad de oxidación de M e \bar{i}_x e \bar{i}_x son las velocidades de reducción y oxidación de la especie X , respectivamente.

Puesto que la velocidad de corrosión es por definición $\bar{i}_m - \bar{i}_m$, es evidente que la velocidad de corrosión también puede definirse como $\bar{i}_x - \bar{i}_x$ en el potencial de corrosión. Cuando el potencial de corrosión está alejado de los potenciales de equilibrio $E_{o,m}$, $E_{o,x}$ de las reacciones, \bar{i}_m e \bar{i}_x se vuelven insignificantes en comparación con \bar{i}_x e \bar{i}_m . Por lo tanto la velocidad de corrosión es igual a \bar{i}_x o \bar{i}_m . La figura 7 ilustra las relaciones de potencial-corriente para un sistema de electrodo mixto. El sistema de oxido-reducción del metal se ha graficado asumiendo una $i_{0,m}$ de $0.1 \mu A$, un valor β_m de $0.060 V$ y un potencial reversible de $-0.160 V$.

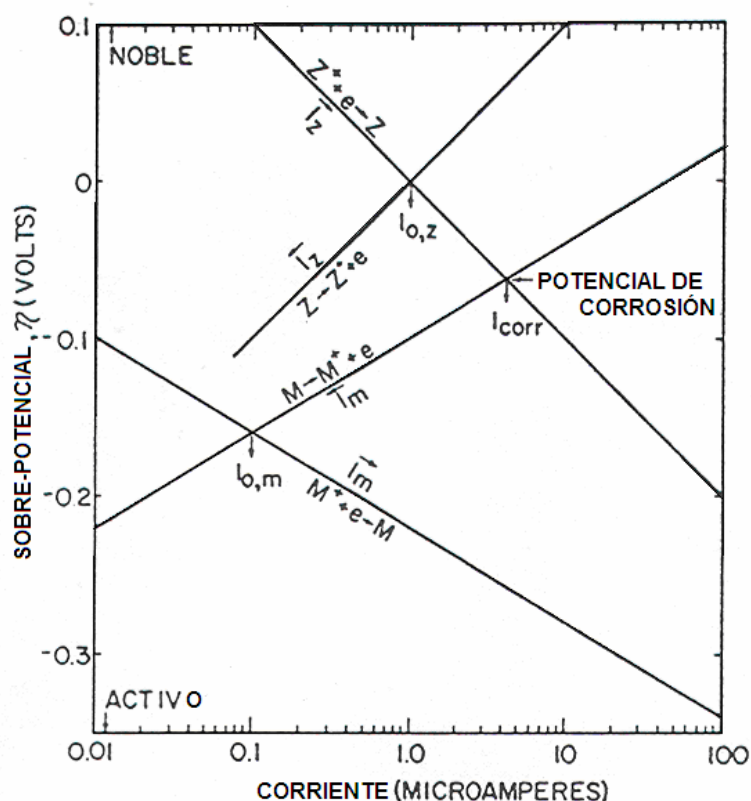


Figura 7. Relación entre el sobre-potencial y la corriente para un sistema de electrodo con corrosión consistente de dos reacciones electroquímicas coexistentes [3].

Las ecuaciones para las diversas velocidades de reacción, usando el potencial de equilibrio de las especies reaccionantes X como referencia a cero, son como sigue:

Reducción de X

$$\eta = -\beta_x \log \frac{\bar{i}_x}{i_{0,x}} = -0.100 \log \frac{\bar{i}_x}{1.0} \quad (\text{Ecuación 24})$$

Oxidación de X

$$\eta = +\beta_x \log \frac{\bar{i}_x}{i_{0,x}} = +0.100 \log \frac{\bar{i}_x}{1.0} \quad (\text{Ecuación 25})$$

Reducción del metal

$$\eta = -0.160 - \beta_m \log \frac{\bar{i}_m}{i_{0,m}} = -0.160 - 0.060 \log \frac{\bar{i}_m}{0.1} \quad (\text{Ecuación 26})$$

Oxidación del metal

$$\eta = -0.160 - \beta_m \log \frac{\bar{i}_m}{i_{0,m}} = -0.160 - 0.060 \log \frac{\bar{i}_m}{0.1} \quad (\text{Ecuación 27})$$

Las constantes son todos valores arbitrarios. A un valor de potencial dado, la velocidad de cada reacción es indicada en la figura 7. El potencial de corrosión se encuentra cerca al potencial en el cual $\bar{i}_x = \bar{i}_m$, la corriente en el potencial de corrosión es llamada corriente de corrosión i_{corr} . Puesto que las reacciones de oxido-reducción se presentan a una velocidad finita incluso en los potenciales de equilibrio (diagramas como el de la figura 7 los cuales están de acuerdo a principios electroquímicos) lo que permite un entendimiento de la forma y naturaleza de la curvas de polarización experimentales [3]. Una expresión que describe la forma de la curva de polarización catódica de un electrodo corroyéndose puede derivarse de la siguiente manera: la corriente catódica externamente aplicada, \bar{i}_{cat} , es igual a la diferencia entre la suma de las velocidades de todas las reacciones de reducción y la suma de las velocidades de todas las reacciones de oxidación; se tiene que:

$$\bar{i}_{cat} = (\bar{i}_x + \bar{i}_m) - (\bar{i}_x + \bar{i}_m) \quad (\text{Ecuación 28})$$

Puesto que la densidad de corriente de acción local (i_{al}) durante la polarización catódica puede definirse como:

$$i_{al} = \bar{i}_m - \bar{i}_m \quad (\text{Ecuación 29})$$

$$\vec{i}_{cat} = \vec{i}_x - \vec{i}_x - i_{al} \quad (\text{Ecuación 30})$$

Pero

$$\eta = -\beta_x \log \frac{\vec{i}_x}{i_{0,x}} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Por lo tanto

$$\eta = -\beta_x \log \frac{\vec{i}_{cat} + \vec{i}_x + i_{al}}{i_{0,x}} \quad (\text{Ecuación 31})$$

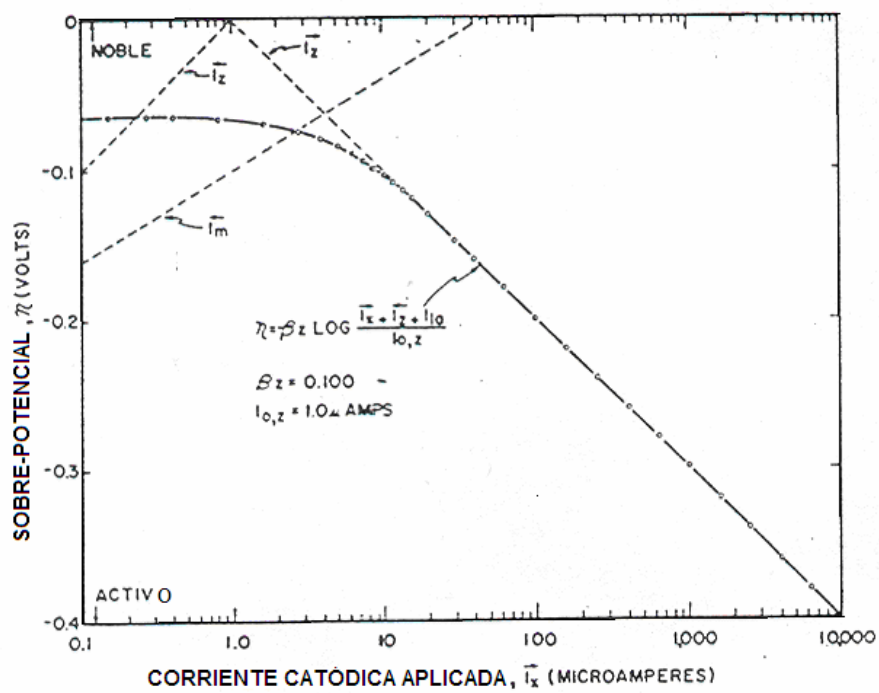


Figura 8. Relación entre el sobre-potencial y la corriente catódica aplicada para un sistema de electrodo con corrosión [3].

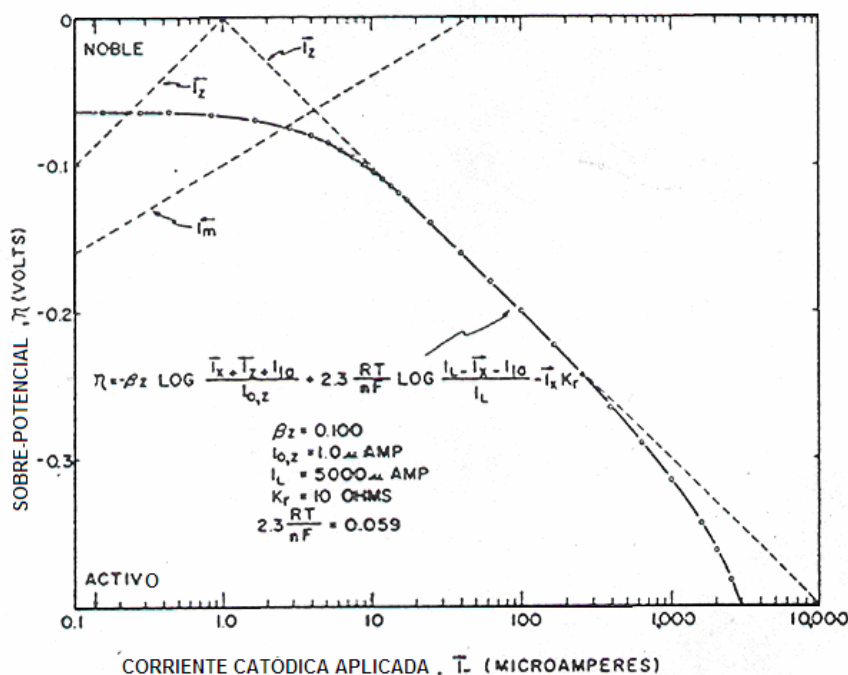


Figura 9. Efecto de la polarización por concentración y resistencia de polarización sobre la relación entre sobre-potencial y corriente catódica aplicada para un sistema de electrodo con corrosión [3].

Puesto que las variaciones de \bar{i}_x e i_{al} con η se conocen (ecuaciones 25, 26 y 27), la ecuación 31 permite el cálculo del cambio de potencial como una función de la corriente catódica aplicada. Una ecuación similar puede derivarse para la polarización anódica y será de la forma:

$$\eta = -0.160 + \beta_x \log \frac{\bar{i}_{an} + i_{al} + \bar{i}_m}{i_{0,m}} \quad (\text{Ecuación 32})$$

La figura 8 muestra la curva esperada para el sobre-potencial como una función de la corriente catódica aplicada, \bar{i}_{cat} , para el sistema descrito anteriormente, ésta figura debe compararse con la figura 4 la cual muestra la correspondiente curva de polarización catódica para un electrodo y sus propios iones con las mismas constantes de Tafel. Nótese que la desviación del comportamiento de Tafel se presenta a corrientes de polarización mucho más altas para el electrodo con corrosión. El comportamiento de

Tafel no se presenta hasta que se aplican corrientes de polarización del orden de varias veces la corriente de corrosión.

Si los efectos de la polarización por concentración y caída por resistencia son incluidos en las mediciones, la ecuación 31 se vuelve:

$$\eta = -\beta_x \log \frac{\bar{i}_{cat} + \bar{i}_x + i_{la}}{i_{0,x}} + \eta_{conc} = 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_L - \bar{i}_x - i_{la}}{i_L} - \bar{i}_{cat} K_r \quad (\text{Ecuación 33})$$

Para los mismos valores de i_L y K_r , usados anteriormente, la figura 9 muestra el efecto de una corriente catódica externamente aplicada, \bar{i}_{cat} , sobre el potencial medido, η [3]

1.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo y se mide la señal de respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente, a diferentes frecuencias. En algunas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial de sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial –tiempo y corriente- tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes, compuestos por componentes tales como resistencias, capacitancias, inductancias, entre otros, combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”.

La impedancia (Z) es un término que describe una resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna. En un circuito de corriente directa la relación entre la corriente y el potencial está dada por la ley de Ohm.

$$E = IR \quad \text{(Ecuación 34)}$$

En donde E es el potencial en volts, I es la corriente en amperes y R es la resistencia en ohms. En el caso de una señal alterna de corriente o potencial la expresión equivalente es la siguiente.

$$E(f) = I(f)Z(f) \quad \text{(Ecuación 35)}$$

En la Ecuación 35, Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de corriente alterna depende de la frecuencia de la señal que se aplica. La frecuencia en un sistema de corriente alterna se expresa en unidades de hertz o número de ciclos por segundo.

La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica miden la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad \text{(Ecuación 36)}$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna $I(f)$ y la amplitud de la señal de potencial alterno $E(f)$ y un ángulo de fase (θ). Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de “Espectroscopia de Impedancia Electroquímica” permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario.

1.2.1 Teoría Básica.

En la comprensión de la teoría que soporta la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, es conveniente describir a la corriente y voltaje como vectores giratorios o “fasores”, los cuales pueden ser representados en un plano complejo o “Diagrama de Argand”.

El voltaje sinusoidal se representa por la siguiente expresión.

$$E = \Delta E \operatorname{sen}(\omega t) \quad (\text{Ecuación 37})$$

Donde E es el valor instantáneo del potencial al tiempo t , ΔE es la amplitud máxima del potencial alterno sinusoidal y ω es la frecuencia angular, que se relaciona con la frecuencia de acuerdo a:

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{Ecuación 38})$$

Donde f es la frecuencia.

ΔE es la proyección, sobre el eje x (eje cero) del fasor E en un diagrama polar. Ver Figura 10.

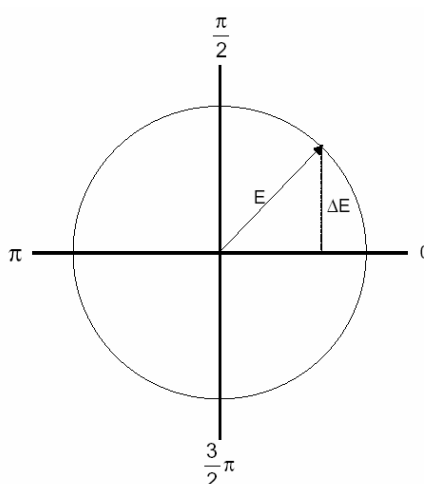


Figura 10. Diagrama del fasor correspondiente al potencial alterno de la Ec. 37.

La corriente asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto se representa con la siguiente expresión.

$$I = \Delta I \operatorname{sen}(\omega t + \theta) \quad (\text{Ecuación 39})$$

Lo anterior significa que, en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo θ . Esta situación se ilustra en la Figura 11.

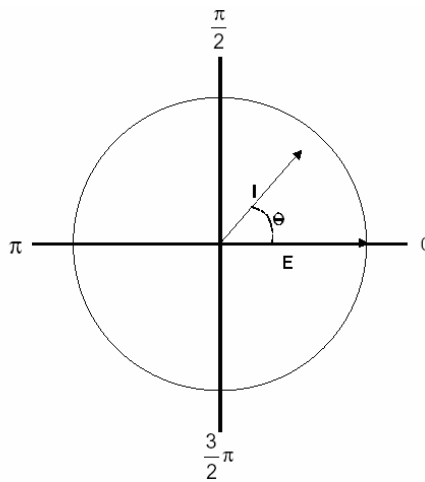


Figura 11. Fasores de corriente y potencial separados por un ángulo de fase θ .

La respuesta a un potencial E de un circuito simple con una resistencia pura R puede ser descrita por la ley de Ohm. En términos de fasores, corresponde a una situación en donde el ángulo de fase $\theta = 0$.

El concepto de “capacitancia” (C) puede definirse a partir de la relación entre el potencial E , aplicado entre las placas del capacitor y la carga (q) en las mismas, de acuerdo a:

$$q = CE \quad (\text{Ecuación 40})$$

Considerando que la corriente I que circula por el capacitor puede expresarse como:

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (\text{Ecuación 41})$$

Donde t es el tiempo, entonces:

$$I = C \frac{dE}{dt} \quad (\text{Ecuación 42})$$

Y considerando la ecuación 38 para el voltaje sinusoidal, se obtiene la siguiente ecuación para la corriente:

$$I = \omega C \Delta E \cos \omega t \quad (\text{Ecuación 43})$$

Si el término $\frac{1}{\omega C}$ es reemplazado por X_c (denominado reactancia capacitiva) se tiene la siguiente expresión:

$$I = \frac{\Delta E}{X_c} \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (\text{Ecuación 44})$$

La ecuación 44 tiene una forma similar a la ley de Ohm, únicamente reemplazando R por X_c y considerando un ángulo de fase diferente de cero e igual a $\frac{\pi}{2}$. Como el ángulo de fase es positivo se dice que la corriente está adelantada con respecto al potencial.

Con el fin de simplificar la notación matemática, se define el número $j = \sqrt{-1}$. Tanto el potencial como la corriente pueden representarse como fasores (vectores rotatorios). Así, el fasor E se define como:

$$E = E \text{sen} \omega t \quad (\text{Ecuación 45})$$

En términos matemáticos los componentes real e imaginario, del fasor E y del fasor I , se representan en un diagrama de Argand, con eje de las abscisas correspondiente al componente real y el eje de las ordenadas correspondiente al componente imaginario. Las siguientes figuras muestran la representación de los fasores E e I para un circuito puramente resistivo (Figura 12) y para un circuito con una reactancia capacitancia (Figura 13).

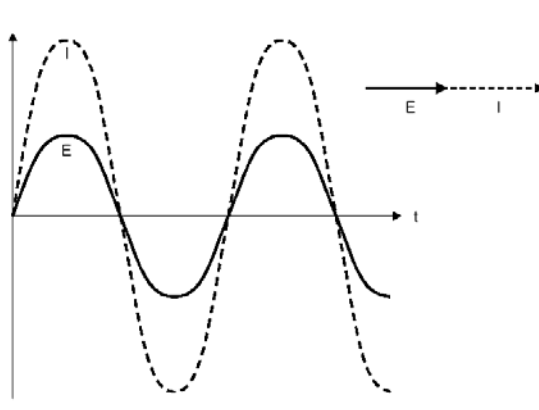


Figura 12. Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t), para un sistema resistivo puro con ángulo de fase $(\theta) = 0$.

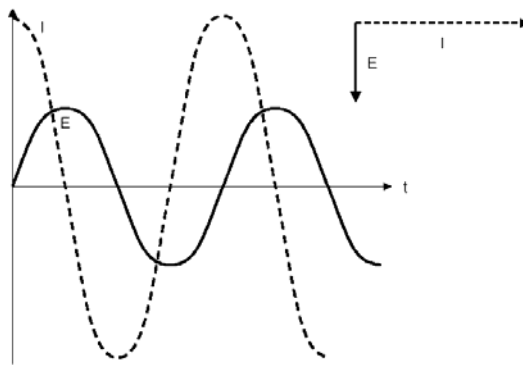


Figura 13. Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t), para una relación entre corriente y potencial en un circuito con una reactancia capacitiva de ángulo de fase $\theta = 90^\circ$.

En notación de fasores, la caída de potencial total para una resistencia (R) y capacitor (C) es:

$$E = E_R + E_C = I(R - jX_C) \quad (\text{Ecuación 46})$$

O bien:

$$E = IZ \quad (\text{Ecuación 47})$$

En donde el término $Z = (R - jX_c)$ recibe el nombre de “impedancia”. Así el ángulo de fase (ϕ) se define como:

$$\tan \theta = \frac{X_c}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad (\text{Ecuación 48})$$

La relación descrita por las ecuaciones 46 a 48 se representa de manera gráfica en la Figura 14.

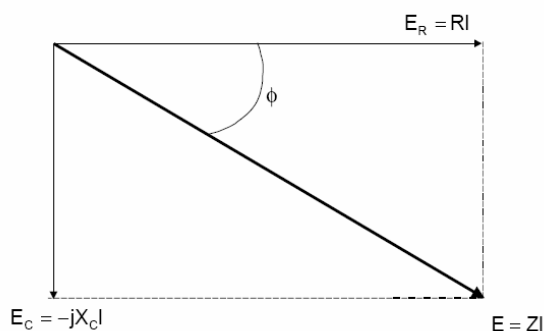


Figura 14. Diagrama fasorial para una resistencia R y capacitor C en serie. E corresponde al potencial total a través de la combinación de R y C, RI representa el componente resistivo y $jX_C I$ representa el componente capacitivo.

1.2.2 Impedancia de una reacción simple de transferencia de carga.

Considerando el sistema electroquímico más sencillo de analizar. Una reacción rápida en el equilibrio, con potencial de equilibrio E_e y corriente neta cero. Bajo una excitación alterna de baja amplitud (menor a 5 mV), la corriente neta sigue siendo igual a cero y la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal. Considerando la siguiente reacción electroquímica, en la cual tanto los reactivos (O) como los productos (R) son solubles:



Con el fin de evaluar la respuesta a la excitación alterna son necesarios dos tipos de información:

- Las velocidades de reacción en cada sentido (oxidación y reducción), o bien, la densidad de corriente de intercambio (i_0). Es preciso mencionar que este último parámetro es un dato que se desea obtener a partir de los resultados de los ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.
- Las velocidades de difusión de las especies O y R en la vecindad del electrodo de trabajo, en función del tiempo durante el ciclo alterno.

Cuando la señal alterna se aplica, en primer instancia, se crea una capa de difusión que depende del tiempo. Debido a que la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de unos cuantos ciclos. Esta situación de difusión doble y electroquímica ha sido resuelta de la siguiente manera.

Considerando que la impedancia puede expresarse como una combinación en serie de una resistencia y un capacitor, se puede demostrar que:

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (\text{Ecuación 49})$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{1/2}} \quad (\text{Ecuación 50})$$

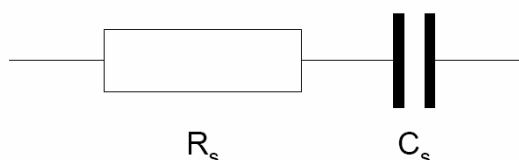


Figura 15. Arreglo en serie de resistencia (R_s) y pseudo capacitancia (C_s).

R_{ct} se denomina la “resistencia de transferencia de carga” y C_s es una pseudo capacitancia. Recordando que en la vecindad del potencial E_e , la relación entre la corriente y el potencial se considere lineal, se puede demostrar que para una difusión hacia una superficie plana:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad \text{(Ecuación 51)}$$

y

$$\sigma = \frac{RT}{2^{1/2} n^2 F^2 AD^{1/2}} \left[\frac{1}{C_{b,O}} + \frac{1}{C_{b,R}} \right] \quad \text{(Ecuación 52)}$$

En donde A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión para las especies en solución, $C_{b,O}$ es la concentración en el seno de la solución de la especie O y $C_{b,R}$ es la concentración en el seno de la solución de la especie R . La R_{ct} es un parámetro que está determinado por la densidad de corriente de intercambio (i_0) y por lo tanto por las velocidades de reacción de oxidación y reducción. Por otra parte, σ está relacionado con los parámetros de difusión del sistema.

Es posible demostrar que:

$$R_s - \frac{1}{\omega C_s} = R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad \text{(Ecuación 53)}$$

De esta forma un gráfico de R_s contra $\frac{1}{\omega^{1/2}}$, para el sistema en cuestión, debe producir una línea recta de pendiente σ y ordenada al origen igual a R_{ct} , a partir del cual se estima el valor de i_0 .

La impedancia total del sistema (Z), estará dada por:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} + \frac{\sigma}{j\omega^{1/2}} \quad \text{(Ecuación 54)}$$

La ecuación 54 es la suma de los dos términos. Un primer término resistivo simple, el cual es pequeño cuando i_0 es grande (ver ecuación 51) y un segundo término que se considera como una resistencia dependiente de la frecuencia. Este último término se denomina “Impedancia de Warburg” (Z_w) cuando R_{ct} se aproxima a cero, entonces, la impedancia total del sistema es igual a Z_w . La magnitud de Z_w estará dada por:

$$|Z_w| = \left[\left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 \right]^{1/2} = \left(\frac{2}{\omega} \right)^{1/2} \sigma \quad (\text{Ecuación 55})$$

Ya que tanto el componente real como el componente complejo de Z_w son iguales, esta impedancia se caracteriza por un ángulo de fase constante e igual a $\frac{\pi}{4}$ (45°), independiente de la frecuencia.

La magnitud relativa de R_{ct} y Z_w a una frecuencia dada es una medida del balance entre el control por la transferencia de carga y el control por difusión del proceso electroquímico. Si el valor de i_0 es muy grande entonces $R_{ct} \rightarrow 0$ y será muy difícil de medir, de tal manera que sólo se observa la impedancia de Warburg. Por otra parte, una reacción Electroquímica lenta tendrá un alto valor de R_{ct} asociado, este valor de R_{ct} será el término dominante.

El análisis anterior no ha considerado el hecho de que todos los electrodos muestran una capacitancia, denominada “capacitancia de la doble capa” (C_{dl}), la cual es independiente de reacciones faradaicas, éstas contribuyen con una pseudo capacitancia C_s a la impedancia total de una sistema.

Por otra parte, en una celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito (R_s), entre el punto en el cual se mide el

potencial y el electrodo de trabajo. Esta resistencia también se hará manifiesta en la impedancia total del sistema.

Los efectos de C_{dl} y R_s pueden considerarse en los análisis de impedancia si sus magnitudes son conocidas. También pueden determinarse mediante mediciones en ausencia del par de especies electroactivas O/R, Ecuación 8. Sin embargo, determinar los valores de C_{dl} y R_s de manera separada, incrementa considerablemente la complejidad de la experimentación y el análisis de información. Un método de análisis que permite evitar la necesidad de hacer mediciones separadas, se deriva de un proceso ampliamente usado en ingeniería eléctrica y que fue adaptado a aplicaciones electroquímicas por Sluyters y colaboradores. Este método se denomina “análisis de impedancia en el plano complejo”.

Considerando un circuito simple en serie de una resistencia y una capacitancia, con una impedancia igual a:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{Ecuación 56})$$

Puede verse que la parte real de Z es simplemente R y que la parte imaginaria correspondiente es $\frac{1}{j\omega C}$.

Si el comportamiento descrito por la ecuación 56 se representa en un diagrama de $Z = Z' + Z''$ (diagrama de Argand), en donde Z' = componente real de la impedancia total y Z'' = componente imaginario de la impedancia total, se obtendrá el gráfico de la Figura 16. En este caso la gráfica correspondiente es una serie de puntos a diferentes valores de ω , el valor de la componente imaginaria de la impedancia Z'' tiende a cero a medida que la frecuencia se hace muy grande (tiende a infinito), situación en la cual la capacitancia se puede considerar como en corto circuito.

Es necesario mencionar que en los estudios electroquímicos la componente imaginaria de la impedancia total Z' suele presentarse en los gráficos correspondientes,

multiplicado por -1. Lo anterior debido a que, en estricto rigor matemático, en la mayoría de los sistemas electroquímicos Z'' tiene valores negativos.

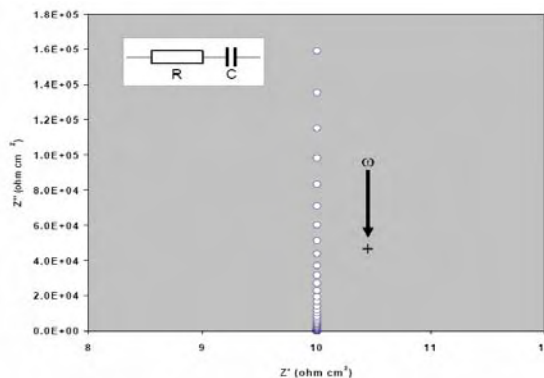


Figura 16. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en serie de resistencia (R) y capacitancia (C) a diferentes frecuencias ($R=10$ ohm, $C=0.0001$ F cm^{-2} , f máxima= 10^5 Hz, f mínima= 10^{-2} Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

La figura 17 muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total, de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor. En este caso, la respuesta se caracteriza por la presencia de un semicírculo. A bajas frecuencias la impedancia es puramente resistiva, debido a que la reactancia del capacitor es muy grande. El diagrama de la figura 17 corresponde a la analogía más simple de una reacción Faradaica sobre un electrodo, con una capacitancia interfacial C_{dl} .

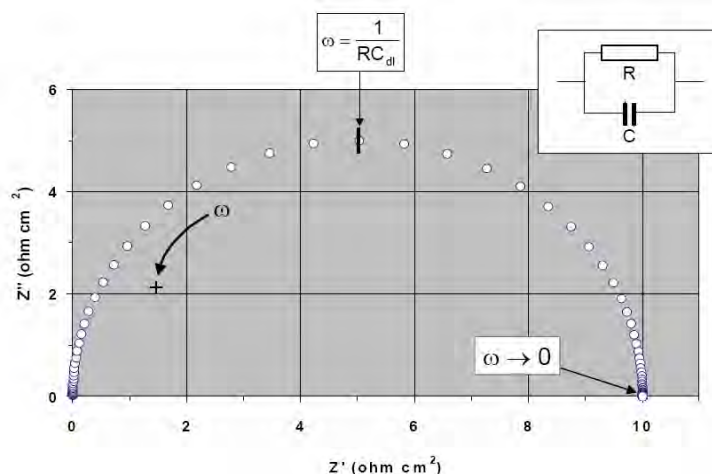


Figura 17. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo de resistencia (R) y capacitancia (C) a diferentes frecuencias ($R=10$ ohm, $C=0.0001$ F cm^{-2} , f máxima= 10^5 Hz, f mínima= 10^{-2} Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

El siguiente paso que permite obtener un símil de una reacción electroquímica y que complica el análisis es, agregar una resistencia en serie al circuito en paralelo RC, misma que puede representar la resistencia de la solución, R_s , (Figura 18). Esta situación tiene el efecto de transportar el semicírculo, a valores mayores en el eje de la impedancia real (Z') del gráfico.

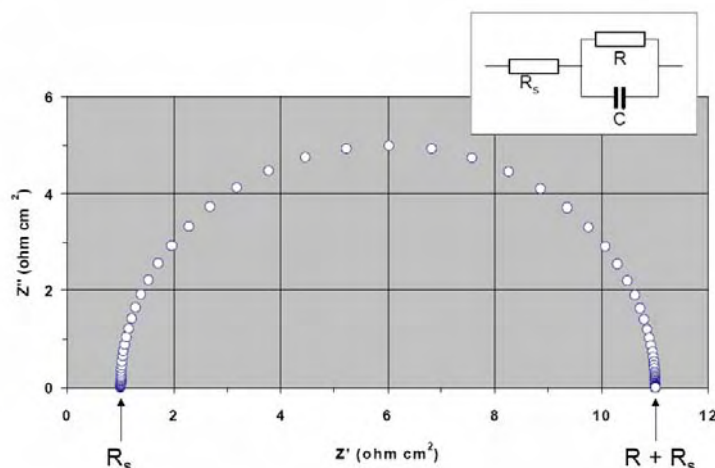


Figura 18. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo de resistencia (R) y capacitancia (C), que considera la resistencia de la solución (R_s), a diferentes frecuencias ($R=10$ ohm, $C=0.0001$ F cm^{-2} , f máxima= 10^5 Hz, f mínima= 10^{-2} Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

Los ejemplos anteriores, permiten construir un modelo más realista de un proceso electroquímico simple, si C es considerada como la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), la cual siempre estará en paralelo con la impedancia de reacción. Por lo tanto, R puede ser considerada como la “Resistencia a la transferencia de carga” (R_{ct}).

Un circuito eléctrico equivalente de una reacción electroquímica simple es el denominado “Circuito de Randles”, Figura 19. En este circuito la R_{ct} se encuentra en serie con la impedancia de Warburg.

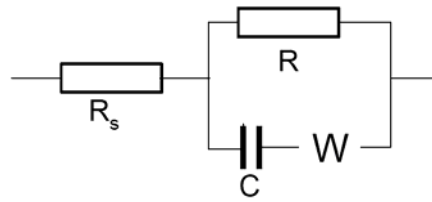


Figura 19. Circuito de Randles, equivalente eléctrico de un proceso electroquímico simple.

El análisis del circuito serie-paralelo de Randles, presenta dos casos límite.

- a) A frecuencias bajas, cuando $\omega \rightarrow 0$, los componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total del circuito (Z) son:

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad \text{(Ecuación 57)}$$

$$Z'' = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_{dl} \quad \text{(Ecuación 58)}$$

Donde se obtiene que:

$$Z'' = Z' - R_s - R_{ct} + 2\sigma^2 C_{dl} \quad \text{(Ecuación 59)}$$

La ecuación 53 corresponde a la expresión para una línea recta de pendiente unitaria y con intersección en el eje real Z' de $R_s + R_{ct} - 2\sigma^2 C_{dl}$.

- b) A altas frecuencias, a las cuales la impedancia de Warburg tiene un valor muy pequeño en comparación con el valor de R_{ct} , los componentes real e imaginario de la impedancia son:

$$Z' = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2} \quad \text{(Ecuación 60)}$$

$$Z'' = \frac{C_{dl} R_{ct}^2 \omega}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2} \quad \text{(Ecuación 61)}$$

De donde:

$$\left(\frac{R_{ct}}{2}\right)^2 = \left(Z' - R_s - \frac{R_{ct}}{2}\right)^2 + (Z'')^2 \quad \text{(Ecuación 62)}$$

La cual es la ecuación de un círculo de centro:

$$Z' = R_s + \frac{R_{ct}}{2} \quad \text{(Ecuación 63)}$$

y un radio de:

$$\frac{R_{ct}}{2} \quad \text{(Ecuación 64)}$$

Un gráfico de Z'' contra Z' tendría la forma esquematizada en la figura 20. En esta figura, aparecen tanto la región controlada por transferencia de carga (semicírculo), como la región controlada por difusión (lineal, de pendiente unitaria). En este caso, R_{ct} puede calcularse, extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo, hasta la intersección con el eje Z' .

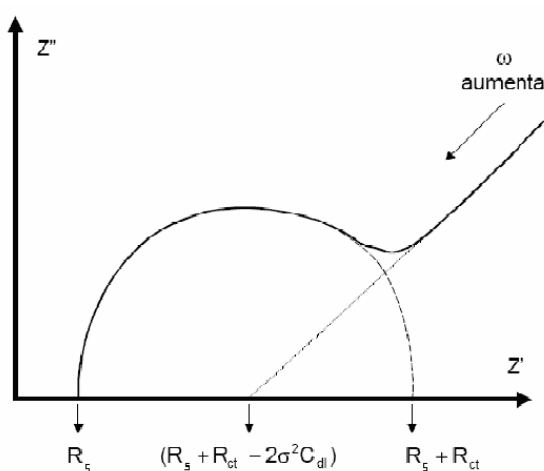


Figura 20. Representación en el plano complejo de la impedancia para el circuito de la Figura 19 [4]

En sistemas reales los datos de impedancia, representados en un diagrama de Nyquist, suelen mostrar una depresión por debajo del eje real. Este comportamiento no se ha podido explicar totalmente y suele ser asociado a fenómenos tales como: diseños de celda no adecuados, rugosidad superficial, porosidad superficial o reacciones que suceden en varios pasos.

A fin de ajustar espectros de impedancia con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE, por sus siglas en inglés), un elemento de fase constante es una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos; la impedancia de un CPE (Z_{CPE}) esta dada por la siguiente ecuación:

$$Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^{-n} \quad (\text{Ecuación 65})$$

Cuando $n = 0$, entonces el elemento de fase constante es una resistencia con $R = Z_0$.

Si $n = 1$ el elemento de fase constante es un capacitor con $C = Z_0^{-1}$. La impedancia de Warbur (a altas frecuencias) es un caso especial y sucede cuando $n = 0.5$ [4].

1.3 Electrodo de cilindro rotatorio.

El cilindro rotatorio es una herramienta usual para la investigación en el área de electroquímica. Los experimentos con este tipo de equipo son llevados generalmente en condiciones de flujo turbulento. La hidrodinámica para el cilindro está bien definida y es práctico en su operación. La muestra metálica es maquinada en la forma de un cilindro, pero existen variaciones a este diseño; se sumerge en un electrolito y es rotado en el interior de una malla o lamina concéntrica que actúa como contra-electrodo. Otra forma es tener la muestra metálica maquinada en forma de cilindro y soportado en resina epóxica de modo que solamente la superficie exterior esté expuesta a la solución. Esta aproximación tiene la ventaja de que la muestra metálica es un cilindro pequeño, pero la desventaja es la distribución de corriente es baja ya que no es lo suficientemente uniforme y esto es una limitante.

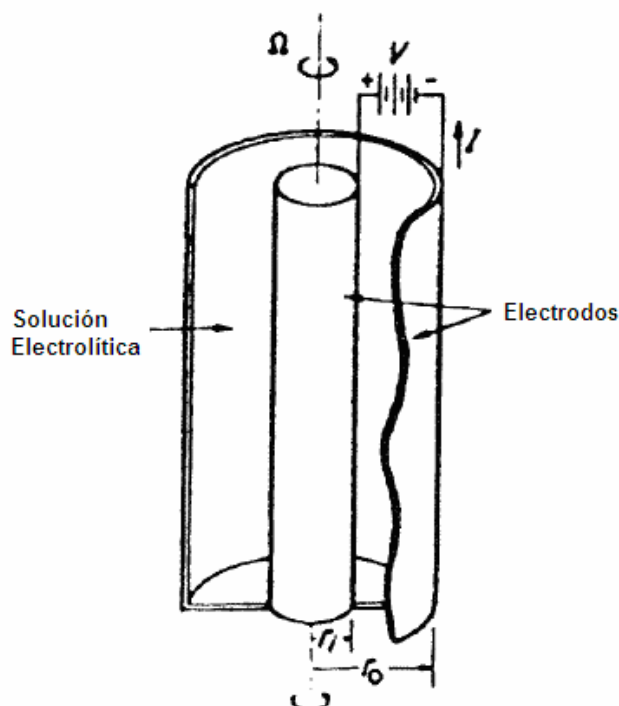


Figura 21. Representación esquemática del electrodo de cilindro rotatorio [5].

A velocidades de rotación muy bajas, la solución fluye en círculos concéntricos alrededor del cilindro rotatorio, satisfaciendo una condición de no deslizarse en la barra guía del cilindro rotatorio y permanecer estático en el exterior del cilindro. Puesto que no existe componente de la velocidad en la dirección radial, no hay aumento de la transferencia de masa por convección. Este simple modelo de flujo se vuelve inestable a altas velocidades de rotación y se observa un modelo de flujo celular (llamado vórtices de Taylor). Los vórtices de Taylor provocan un aumento irregular de transferencia de masa. El régimen de flujo asociado con los vórtices es el flujo laminar. A velocidades de rotación aún más altas, el flujo se vuelve totalmente turbulento. Los estudios de transferencia de masa con cilindros rotatorios son llevados a cabo en el régimen de flujo turbulento debido a que el flujo proporciona un aumento uniforme de la transferencia de masa. La transferencia de masa es caracterizada por correlaciones empíricas.

Si la reacción electroquímica es controlada por el transporte de las especies desde o hacia el electrodo, la distribución de corriente sobre el electrodo es uniforme. Bajo la condición del transporte de masa limitante, la distribución de corriente es uniforme si el contacto entre el electrodo y los planos de aislamiento eléctrico están en ángulo recto (ver figura 21). Si el electrodo está alineado al plano de aislamiento, la distribución principal (vista cuando la resistencia de la solución controla la corriente) tiende a una corriente infinita en el extremo del electrodo. Puesto que la corrosión siempre implica la combinación de al menos dos reacciones electroquímicas (una catódica y otra anódica) y frecuentemente incluye reacciones de corrosión y sus productos (por ejemplo la formación de películas pasivas), la corriente no uniforme resultante y distribución de potencial sobre el cilindro puede conducir a complicados fenómenos.

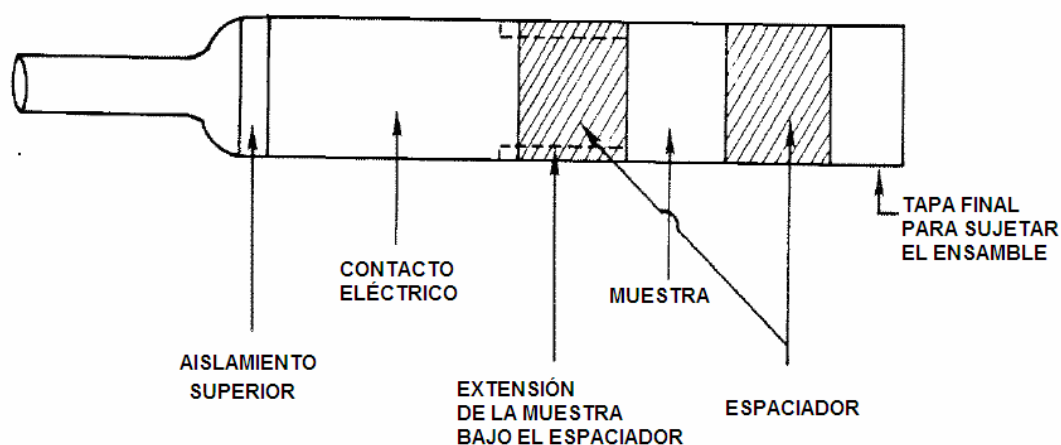


Figura 22. Representación esquemática de un electrodo de cilindro rotatorio

Un diagrama conceptual del electrodo de trabajo es mostrado en la figura 22. Este diagrama no es el único tipo de electrodo de cilindro rotatorio que puede construirse.

Ventajas del electrodo del cilindro rotatorio:

- La hidrodinámica está bien definida. Se usan correlaciones empíricas para obtener coeficientes de transferencia de masa y factores de fricción en condiciones de flujo turbulento.
- El electrodo se comporta como una superficie unidimensional ideal que puede modelarse fácilmente.
- El sistema es fácil de usar. No se requiere de bombas puesto que el patrón de flujo es inducido por la rotación del cilindro.
- Únicamente es necesario un maquinado estándar para fabricar los electrodos.
- El sistema es adaptable a muchas soluciones y ambientes hidrodinámicos.
- Se obtiene información sobre velocidades de corrosión, tanto por métodos electroquímicos como por pérdida de peso.
- Se alcanza el flujo turbulento bajas velocidades de rotación.

Desventajas del electrodo del cilindro rotatorio:

- Si el electrodo no es normal a todos los planos de aislamiento, las distribuciones de corriente y potencial no serán uniformes al mismo tiempo. Tales no-uniformidades hacen que la interpretación de los resultados dependa de la aplicación de modelos matemáticos bastante sofisticados.
- Puede ser difícil mantener una conexión eléctrica de baja resistencia con el electrodo rotatorio.
- Como todo sistema que utiliza muestras rotatorias, es necesario un rodamiento para alinear el cilindro y evitar el bamboleo [5].

1.4 Relaciones empíricas del electrodo de cilindro rotatorio.

Las condiciones de flujo afectan el comportamiento de los inhibidores. Con la idea de simular las condiciones de flujo, los esfuerzos de corte han sido comúnmente usados en la modelación de parámetros para correlacionar las condiciones del laboratorio con las de campo.

Cuando un fluido fluye a través de un canal cerrado, una tubería o entre dos placas planas, se representan dos tipos de flujo, dependiendo de la velocidad de dicho fluido.

A velocidades bajas, el fluido tiende a fluir sin mezclado lateral y las capas adyacentes se resbalan unas sobre las otras, en este caso no hay corrientes cruzadas perpendiculares a la dirección del flujo, ni tampoco remolinos de fluido, a este régimen o tipo de flujo se le llama flujo laminar. A velocidades más altas se forman remolinos, lo que conduce a un mezclado lateral, a esto se le llama flujo turbulento.

Con respecto a la viscosidad, un fluido puede diferenciarse de un sólido por su comportamiento cuando se somete a un esfuerzo (fuerza por unidad de área) o fuerza aplicada. Un sólido elástico se deforma en una magnitud proporcional similar al esfuerzo aplicado, sin embargo, cuando un fluido se somete a un esfuerzo similar aplicado continúa deformándose, esto es, fluye a una velocidad que aumenta con el esfuerzo creciente, un fluido presenta resistencia a este esfuerzo, la viscosidad es la propiedad de un fluido que da lugar a fuerzas que se oponen al movimiento relativo de capas adyacentes en el fluido, éstas fuerzas viscosas se originan de las que existen entre las moléculas del fluido y son de carácter similar a las fuerzas cortantes de los sólidos.

Para muchos fluidos se ha determinado en forma experimental que la fuerza F en newtons es directamente proporcional a la velocidad Δv_z en m s^{-1} , el área A en m^2 es inversamente proporcional a la distancia Δy en m. Expresada con la ley de viscosidad de Newton cuando el flujo es laminar [24],

$$\frac{F}{A} = -\mu \frac{\Delta v_z}{\Delta y} \quad (\text{Ecuación 66})$$

donde μ es una constante de proporcionalidad llamada viscosidad del fluido en $\text{Pa} \cdot \text{s}$ o $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Cuando Δy tiende a cero y usando la definición de derivada,

$$\tau_{yz} = -\mu \frac{dv_z}{dy} \quad (\text{Ecuación 67})$$

donde $\tau_{yz} = \tau_w = \frac{F}{A}$ es el esfuerzo de corte o fuerza por unidad de área en la pared, $\frac{N}{\text{m}^2}$

Los esfuerzos de corte varían considerablemente con las características de flujo. A continuación se presentan las relaciones empíricas entre el flujo, los esfuerzos cortantes y el coeficiente de transferencia de masa local.

Los esfuerzos de corte en la pared de un cilindro rotatorio pueden calcularse a partir de:

$$\frac{\tau_w}{\rho r_{cil}^2 \omega^2} = 0.0791 \text{Re}^{-0.3} \quad (\text{Ecuación 68})$$

Donde:

ρ es la densidad de la solución, $\frac{kg}{m^3}$.

r_{cil} es el radio del cilindro, m .

ω es la velocidad de rotación, $\frac{rad}{s}$.

Re es el numero de Reynolds, $\frac{2r_{cil}^2 \omega}{\nu}$.

ν es la viscosidad cinemática, $\frac{kg}{m \cdot s}$.

El coeficiente de transferencia de masa se calcula a partir de la correlación de Eisenberg-Tobias-Wilke

$$St = 0.0791 \text{Re}^{-0.3} Sc^{-0.644} \quad (\text{Ecuación 69})$$

Donde:

St_d es el numero de Stanton, $\frac{k_d}{r_{cil} \omega}$.

k_d es el coeficiente de transferencia de masa, $\frac{m}{s}$.

Sc es el numero de Schmidt, $\frac{\nu}{D}$

D es la difusón, $\frac{m^2}{s}$ [6].

1.5 El dióxido de carbono y la corrosión.

S. Netic, J. Postlethwaite and S. Olsen en 1996 [7] proponen un modelo mecanístico para la corrosión por CO_2 , basándose en el modelado de reacciones electroquímicas individuales en un sistema $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. El modelo toma en cuenta las reacciones electroquímicas de reducción del ión hidrógeno, de reducción del ácido carbónico, reducción directa del agua, reducción de oxígeno y la disolución anódica del hierro.

Reacciones Catódicas.

Cuando el CO_2 es adicionado a una solución acuosa, es hidratado para formar un ácido débil:



entonces, el H_2CO_3 se disocia en dos pasos:



La reacción catódica más importante en una solución ácida es la reducción del H^+ :



Conforme la densidad de corriente aumenta, aumenta la resistencia a la transferencia de masa del H^+ , que causa una caída de la concentración sobre la superficie del metal, resultando en una desviación del comportamiento de Tafel. Eventualmente se obtiene una i_{lim} . A valores altos de pH, la disponibilidad del H^+ disminuye y otras reacciones se hacen importantes.

En sistemas de CO_2 a $\text{pH} < 4$, la reducción del H^+ es la reacción catódica predominante debido a la alta concentración de H^+ . A un pH entre 4 y 6, además de la reducción del H^+ , una nueva reacción catódica se hace importante, la reducción directa del H_2CO_3 :

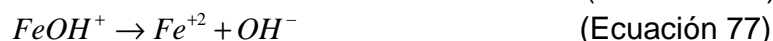
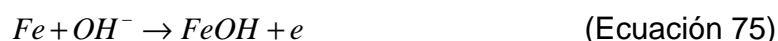


Esta reacción catódica adicional se le relaciona con frecuencia como la causa por la cual el H_2CO_3 “es más corrosivo que un ácido completamente disociado al mismo valor de pH”. La reacción tiene una corriente límite que es controlada por un paso químico lento, la hidratación del CO_2 . Esta i_{lim} es insensible al flujo. A corrientes mayores a i_{lim} para la reducción del H^+ o H_2CO_3 , la reacción catódica dominante es la reducción directa del agua:



Reacciones anódicas.

En un sistema Agua $H_2O - CO_2$, a menudo se asume que la secuencia de la disolución anódica del hierro es la misma como se presenta en otros ácidos, como el mecanismo dependiente del pH propuesto por Bockris, y colaboradores:



Y se asume que la reacción de disolución del hierro en soluciones que contienen CO_2 procede con pequeña influencia del pH [7].

1.6 Inhibidores de corrosión.

Hoy en día uno de los métodos más importantes para minimizar la corrosión es el uso de inhibidores, éstos son extensamente utilizados en diversas aplicaciones y principalmente en operaciones en plantas industriales que dependen de su correcta aplicación.

Cualquier proceso que retarde la corrosión es una inhibición de la corrosión. En general, inhibición de corrosión significa la reducción en la velocidad de oxidación de un metal por medio de la adición de un compuesto químico al sistema en contacto con la solución. El inhibidor químico puede adicionarse tanto en forma líquida o vapor o ambas. Específicamente, un inhibidor de corrosión es un compuesto químico que se adiciona a la fase fluida de modo que este tiene un efecto sobre la superficie metálica.

Actualmente hay una creciente actividad en el estudio del fenómeno de la corrosión e inhibición de la corrosión. En un principio, la selección del inhibidor se realizó en base a prueba y error. Los inhibidores fueron probados por agitación de muestras en soluciones que contenían inhibidor y la efectividad del inhibidor se determinó por la pérdida de peso de las muestras. Existen estudios básicos sobre los inhibidores de corrosión y los factores que rigen su efectividad estos estudios han estado en progreso los últimos 50 años.

Aún cuando se ha hecho un progreso considerable en la química de los inhibidores, el problema de la inhibición en un sistema real de corrosión posee los mismo retos hoy en día que los de hace medio siglo. El transporte del inhibidor hasta la superficie metálica, las especies que interactúan con la superficie en inhibición y la química del sistema influyen sobre la capacidad de la sustancia activa del inhibidor, estos son los factores que gobiernan el proceso de inhibición. La velocidad del flujo, temperatura, solubilidad, estabilidad del inhibidor, propiedades aditivas y cambios en las condiciones corrosivas determinan la efectividad de los inhibidores.

El número de inhibidores de corrosión disponibles es muy grande y la elección dependerá del metal que será protegido, de la concentración, del ambiente corrosivo y las condiciones de operación.

1.6.1 Aspectos generales.

Cuando un inhibidor de corrosión formador de película pasiva es adicionado a un sistema, se presenta la adsorción de la molécula de inhibidor sobre la interfase metal-solución y es acompañada por un cambio en la diferencia de potencial entre el electrodo metálico y la solución debido a la distribución no uniforme de las cargas eléctricas sobre la interfase. La interfase metal-electrolito esta caracterizada por una doble capa eléctrica, y algunas veces por una triple capa. Una versión simple de la doble capa eléctrica puede describirse como sigue: el gran número de cargas

distribuidas a través de la interfase metal-solución es conocida como la doble capa eléctrica. La primera capa es un plano de cargas sobre la superficie metálica causada por un exceso o deficiencia de electrones libres. La segunda capa es formada sobre el lado de la solución de la interfase por iones especialmente adsorbidos.

La introducción de un inhibidor en la doble capa eléctrica cambia su composición y estructura. Por lo tanto, la medición de la capacitancia de la doble capa antes y después de la adición del inhibidor puede usarse para observar la adsorción del inhibidor.

1.6.2 Adsorción de inhibidores

La adsorción de un inhibidor es gobernada por la carga residual sobre la superficie del metal y por la naturaleza y estructura química del inhibidor. Los dos tipos principales de adsorción de un inhibidor orgánico sobre la superficie metálica son la física o electrostática y la químico-adsorción. La adsorción física es debido a la atracción electrostática entre los iones o dipolos inhibidores y la superficie eléctricamente cargada del metal. Las fuerzas en la adsorción electrostática son generalmente débiles. La especie inhibidora adsorbida sobre el metal debido a fuerzas electrostáticas puede fácilmente des-adsorberse. Un rasgo principal de la adsorción electrostática es que los iones no están en contacto físico directo con el metal. Una capa de moléculas de agua separa el metal de los iones. El proceso de adsorción física tiene una baja energía de activación y es relativamente independiente de la temperatura. La reacción química de adsorción es probablemente el tipo más importante de interacción entre la superficie metálica y la molécula de inhibidor. La especie adsorbida está en contacto con la superficie metálica, se asume que toma lugar en el proceso, un tipo de enlace coordinado que implica la transferencia electrónica desde la molécula de inhibidor hacia el metal. El proceso de químico-adsorción es lento en comparación con la adsorción electrostática y tiene una alta energía de activación. La dependencia con la temperatura muestra altas eficiencias de inhibición a altas temperaturas.

1.6.3 Comportamiento de los inhibidores en soluciones ácidas.

Cuando un inhibidor es adicionado a una solución, particularmente en soluciones ácidas, la especie inhibidora puede volverse inestable y dar surgimiento a nuevas especies debido a su descomposición.

Las reacciones anódicas y catódicas involucradas en la corrosión de un metal en soluciones ácidas son:



El inhibidor adsorbido bloquea la reacción anódica o la catódica o ambas. El efecto del inhibidor puede ser debido a cambios en la doble capa eléctrica, por reducir la reactividad del metal, por la participación del inhibidor en la reacción parcial de electrodo y por la formación de una barrera física.

El inhibidor adsorbido puede no cubrir totalmente la superficie metálica, pero ocupa sitios que son electroquímicamente activos y por lo tanto reducen la magnitud de la reacción anódica o la catódica o ambas. La velocidad de corrosión disminuirá en proporción a la cantidad de sitios electroquímicamente activos que son bloqueados por el inhibidor adsorbido.

1.6.4 Comportamiento de los inhibidores en soluciones neutras.

Los inhibidores que son útiles en soluciones ácidas no funcionan efectivamente en soluciones neutras. Esto es debido a las diferencias en los mecanismos de corrosión operantes en las dos soluciones. En medio ácido, la inhibición es debido a la adsorción del inhibidor sobre una superficie metálica libre de óxido y prevención de la reacción de evolución de hidrógeno en los sitios catódicos. Por otro lado, en soluciones neutras se tiene la interacción de los inhibidores con superficies metálicas cubiertas de óxido y prevención de la reacción de reducción del oxígeno sobre los sitios catódicos. El

inhibidor aumenta las cualidades protectoras del óxido superficial u otras capas superficiales contra las soluciones agresivas. El paso fundamental consiste en el desplazamiento de las moléculas de agua pre-adsorbidas por el inhibidor seguido de reacciones químicas o electroquímicas sobre la superficie. Como resultado, existen diferentes mecanismos de inhibición.

1.6.5 Comportamiento de los inhibidores en soluciones alcalinas.

Generalmente, todos los metales que forman óxidos anfóteros que son objeto de la disolución por ataque de álcalis son propensos a la corrosión en soluciones básicas. Una forma de corrosión localizada puede presentarse debido a picaduras y formación de hendiduras.

En soluciones básicas la inhibición de la corrosión principalmente involucra metales tales como el aluminio, zinc, cobre y hierro. Compuestos orgánicos naturales como taninos, gelatinas, saponina y agar-agar son frecuentemente usados como inhibidores para metales en soluciones básicas. Con el supuesto de que estos inhibidores extienden el rango de estabilidad de pH del óxido anfótero y capas de hidróxido, o bien reparan las películas defectuosas de óxidos e hidróxidos, disminuyendo la velocidad de difusión del reactante hacia la superficie y la remoción de los productos de corrosión de la superficie [8].

2. Procedimiento Experimental.

2.1 Equipo de prueba.

El equipo utilizado para las pruebas fue un electrodo de cilindro rotatorio marca PINE Instrument Company con control de velocidad MSR-X; un potenciostato Solartron 1280B controlado a través de una computadora de escritorio y el software Scribner's Corrware.

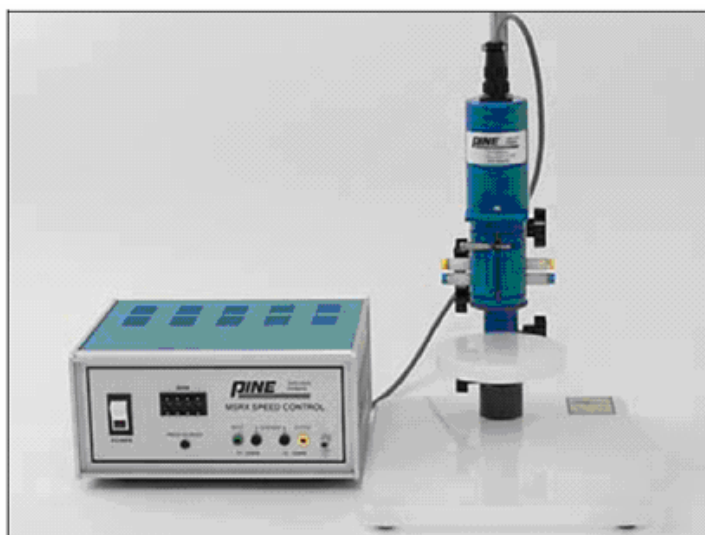


Figura 23. Rotor para electrodos cilíndricos Pine AFMSRX

Como celda electroquímica de prueba, un matraz de cinco bocas de un litro, un electrodo de Calomel saturado como electrodo de referencia, dos barras de grafito como contra electrodos conectados entre sí y como electrodo de trabajo un cilindro de acero API 5L X52, de 1.18 cm de diámetro externo por 0.789 cm de alto; el área expuesta fue de 2.92 cm².



Figura 24. Ensamble de un electrodo de cilindro rotatorio.

2.2 Inhibidor de corrosión.

Las concentraciones de inhibidor de corrosión empleadas fueron 0, 25, 100 y 200 ppm, se utilizó como inhibidor de corrosión dos tipos distintos de sustancias:

- a) La sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol de peso molecular 84.08 (Inhibidor 1). Esta sustancia se utilizó debido a que existen estudios previos en medio ácido y se había encontrado que funcionaba como un inhibidor [22].

La presentación de esta sustancia fue en polvo, soluble en agua. Se disolvió 1 gramo de esta sustancia en 100 mL de agua destilada y se tomaron 2.5, 10 y 20 mL y se diluyó en un litro de solución de prueba para obtener 25, 100 y 200 ppm de inhibidor respectivamente

- b) Un inhibidor de marca comercial (Inhibidor 2), formador de película, usado para sistemas con CO_2 . La presentación de esta sustancia fue líquida soluble en isopropanol. Se disolvió 1 gramo de esta sustancia en 100 ml de alcohol isopropílico y se tomaron 2.5, 10 y 20 ml y se diluyó en un litro de solución de prueba para obtener 25, 100 y 200 ppm de inhibidor respectivamente

2.3 Solución de prueba

El ambiente de prueba fue una solución de NaCl al 3 % en peso, saturada con gas CO₂ (99.999 % de pureza). Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico. La solución de prueba fue de 1 litro, acondicionada (burbujeo de CO₂, concentración de inhibidor) en la celda de prueba (matraz de cinco bocas) y se mantuvo el burbujeo de CO₂ durante cada prueba.

2.4 Procedimiento de prueba.

Se realizaron mediciones de impedancia con el fin de determinar el efecto del flujo sobre proceso de inhibición en el proceso de corrosión.

Las revoluciones usadas de 0, 1000, 3000 y 5000 RPM; las velocidades para el análisis de resultados se cambiarán a velocidad lineal.

Tabla 2. Velocidades de rotación para las pruebas

Velocidad de rotación RPM	Velocidad lineal U cm s ⁻¹
0	0
1000	61.84
3000	185.53
5000	309.21

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica se llevaron a cabo con las siguientes condiciones:

Antes de cada prueba, el cilindro de acero se pulió con una lija 600, se enjuagó con agua destilada, se desengrasó con acetona y se mantuvo en un desecador hasta su uso.

Se preparó 1 litro de solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso. Se vació la solución de cloruro de sodio en una celda electroquímica estándar, se burbujeó CO₂ por 30 minutos antes de iniciar la prueba y durante la prueba. Se verificó que el pH en cada prueba fuera de 3.8, con lo cual se asegura la saturación del CO₂ en la solución de prueba.

El procedimiento para las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica fue el siguiente.

1. Se instalaron los electrodos de: calomel saturado como electrodo de referencia y dos barras de grafito como contraelectrodos en la celda electroquímica, se realizaron las conexiones necesarias.
2. se colocó el burbujeador para gas (bióxido de carbono).
3. Se agregó la solución de cloruro de sodio al 3 % en peso.
4. Se agregó inhibidor a la solución de cloruro de sodio al 3% en peso para obtener las partes por millón seleccionadas para la realización de cada prueba.
5. Se colocó y se inició la rotación del cilindro a las revoluciones de prueba.
6. Se midió el pH
7. Se esperó hasta que se estabilizó el potencial de corrosión.
8. Se realizó por triplicado cada una de las mediciones de impedancia para cada velocidad y para cada concentración.

Todas las mediciones electroquímicas se iniciaron una vez que el potencial de corrosión se estabilizó, es decir, cuando el potencial de corrosión, E_{corr} , no tuvo variaciones mayores de 5 mV, durante un periodo mínimo de 5 minutos.

Todas las pruebas se realizaron a temperatura y presión ambiental.

Todas las pruebas se realizaron por triplicado, como se muestra en el anexo B, para las diferentes concentraciones y velocidades de rotación, como se muestra en las figuras 91 hasta la figura 118.

3. Resultados

3.1 Espectros de impedancia

3.1.1 Concentraciones y velocidades lineales

En este capítulo se presentan los espectros de impedancia para las concentraciones de 0, 25, 100 y 200 partes por millón (ppm) a las velocidades lineales de 0, 61.84; 185.53 y 309.21 cm s⁻¹.

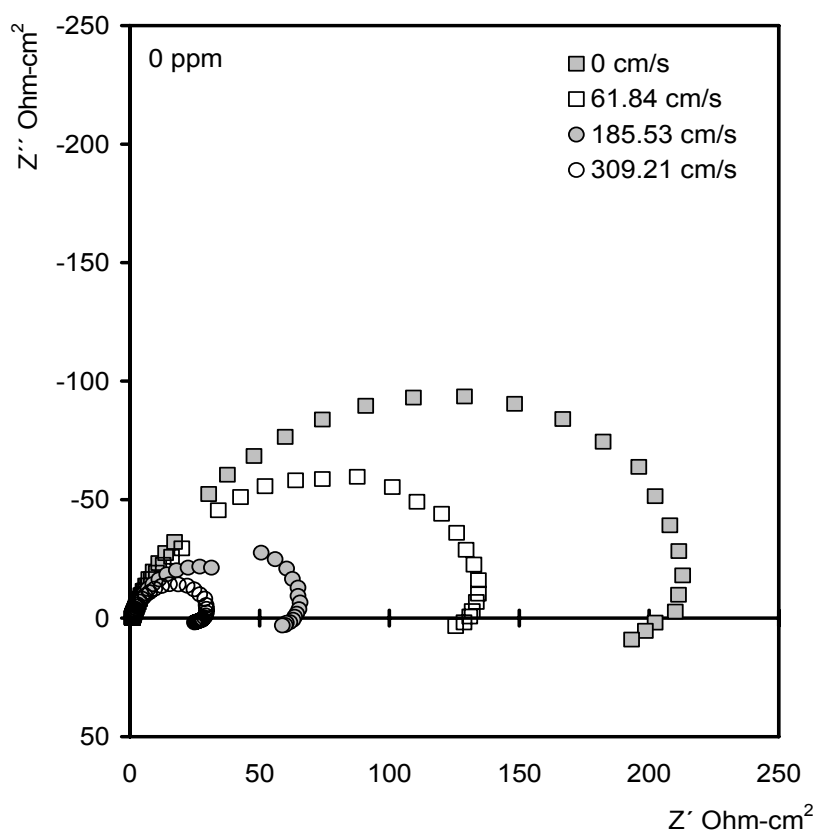


Figura 25. Espectro de impedancia para cuatro velocidades 0, 61.84; 185.53 y 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$. En muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , pH de 3,9.

La figura 25 muestra los datos de EIS medidos en la solución de prueba a 0, 61.84; 185.53 y 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$, sin inhibidor (concentración de inhibidor de 0 ppm).

Se obtuvieron los semicírculos a las velocidades de 0, 61.84; 185.53 y 309.21 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, la impedancia asociada a la resistencia de la solución es de 0.98 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$.

Conforme aumenta la velocidad (U), disminuyen los diámetros de los semicírculos. Los valores de la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} varían desde 201 ohms para cero $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$, 129 ohms para la velocidad de 61.84 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$; 62.27 ohms para la velocidad de 185.53 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ y 27.15 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ para la velocidad de 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$.

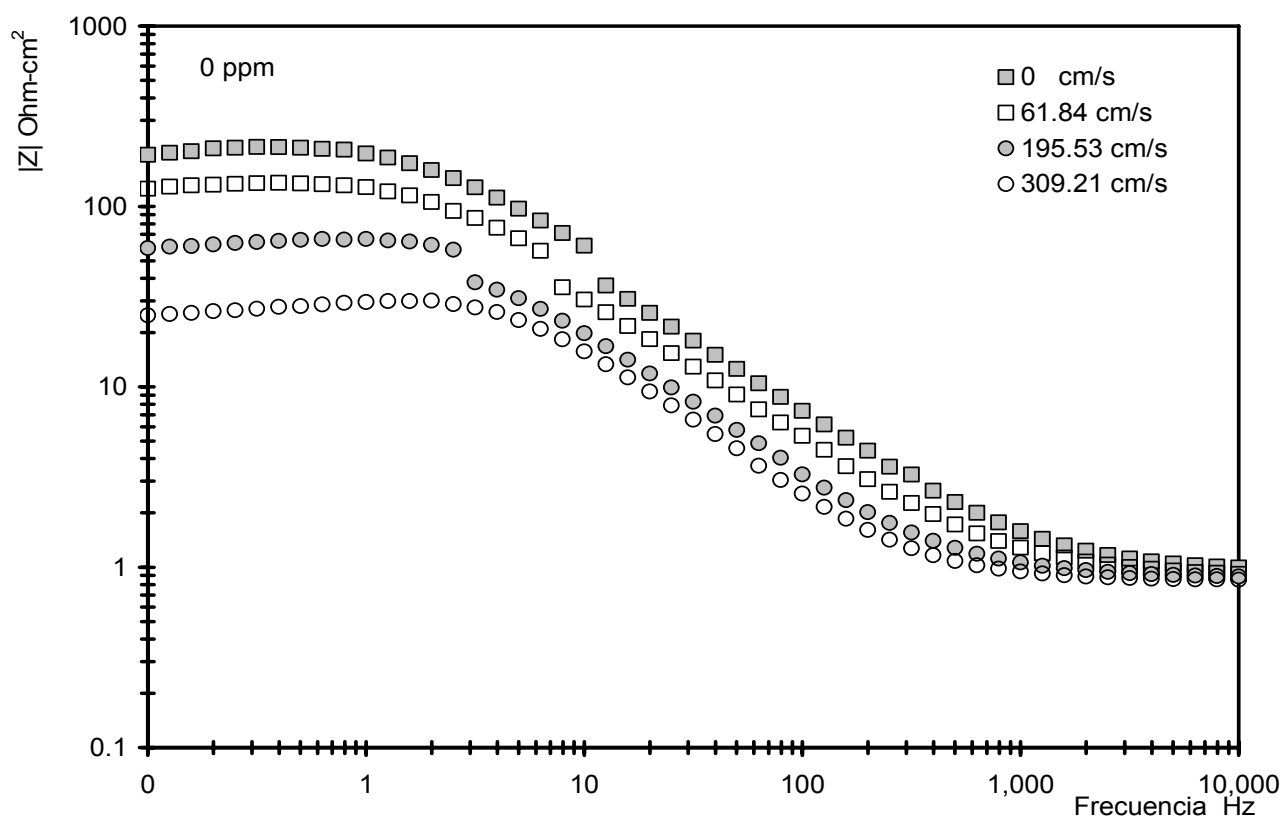


Figura 26. Espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 .

El diagrama de Bode Figura 26 frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) indica la presencia de dos planos; uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias y una pendiente negativa a lo largo del espectro asociada con los semicírculos presentados en el diagrama de Nyquist. El plano a altas frecuencias se debe a la resistencia de la solución 0.98 ohm cm^2 ; el otro plano a bajas frecuencias se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga.

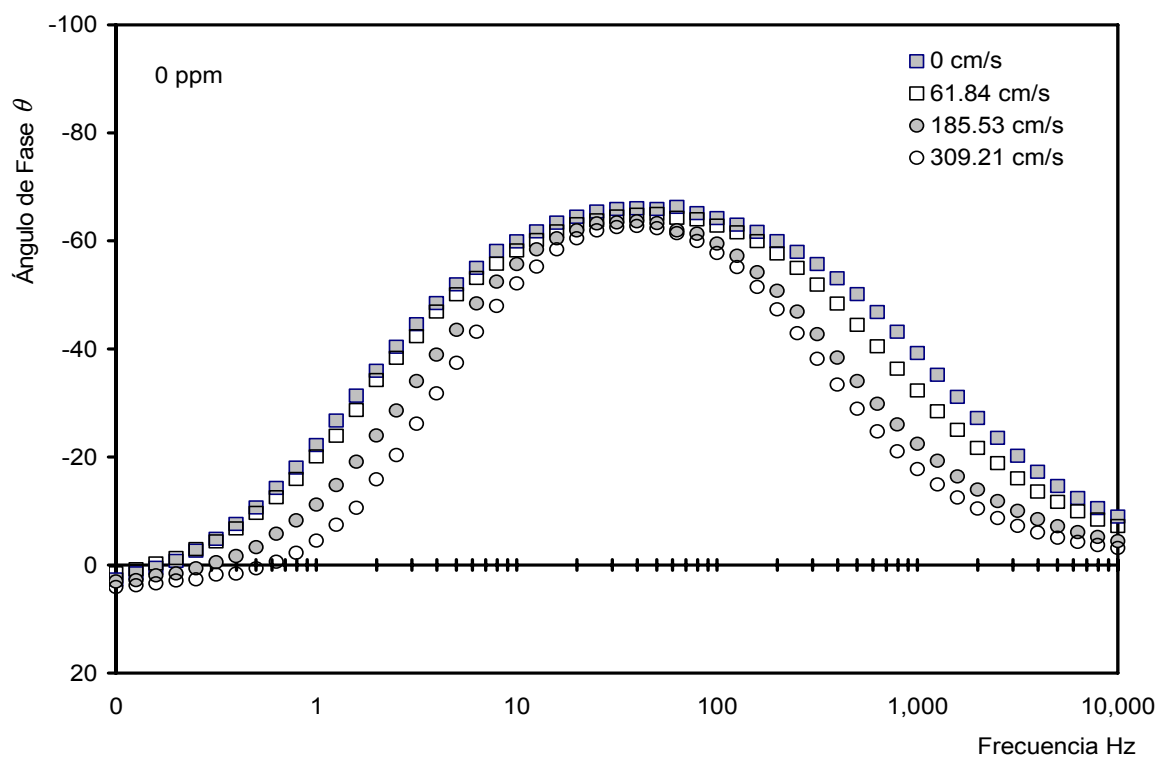


Figura 27. Diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 .

El diagrama de Bode Figura 27 de frecuencia vs ángulo de fase indica un punto máximo en el rango de 10 a 100 Hz a un ángulo de $-63 (\pm 3)$ grados. Esto sucede para todas las velocidades en el blanco.

3.2 Sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).

3.2.1 Diagramas de impedancia, concentración de 25 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Tiriazol (Inhibidor 1).

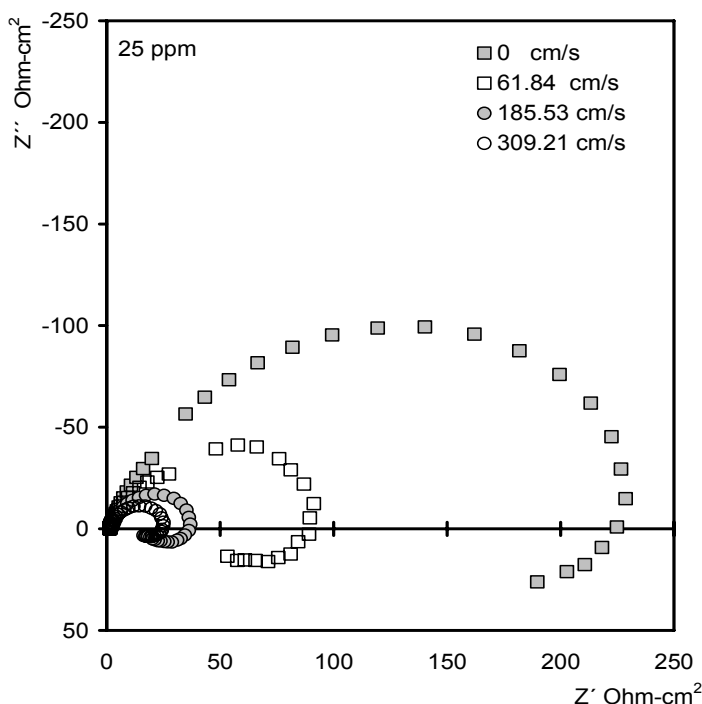


Figura 28. Diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 25 ppm.

La figura 28 muestra los datos de EIS medidos en la solución de prueba a las velocidades lineales de 0, 61.84; 185.53 y 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ con una concentración de 25 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1). Se observan los semicírculos para las cuatro velocidades lineales. Los valores de impedancia asociada a la transferencia de carga R_{tc} , son diferentes para cada una de las pruebas a 0 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 224 ohms, a 61.84 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 89 ohms, a 185.53 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 36 ohms y a 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 24 ohms. La resistencia de la solución es de 1.3 $\text{ohms}\cdot\text{cm}^2$

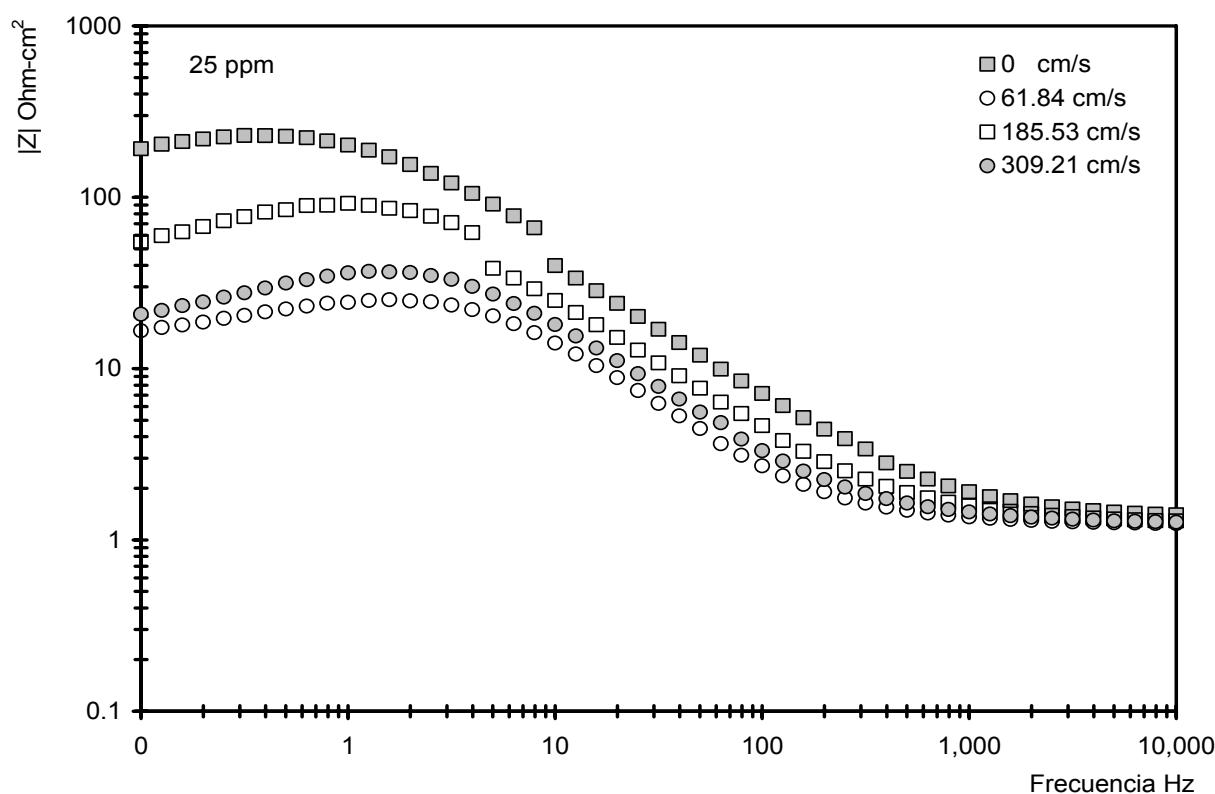


Figura 29. Espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 25 ppm.

El diagrama de Bode Figura 29 de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) indica la presencia de dos planos; uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias y una pendiente negativa a lo largo del espectro asociada con los semicírculos presentados en el diagrama de Nyquist. El plano a altas frecuencias se debe a la resistencia de la solución 1.3 ohm cm²; el otro plano a bajas frecuencias se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga.

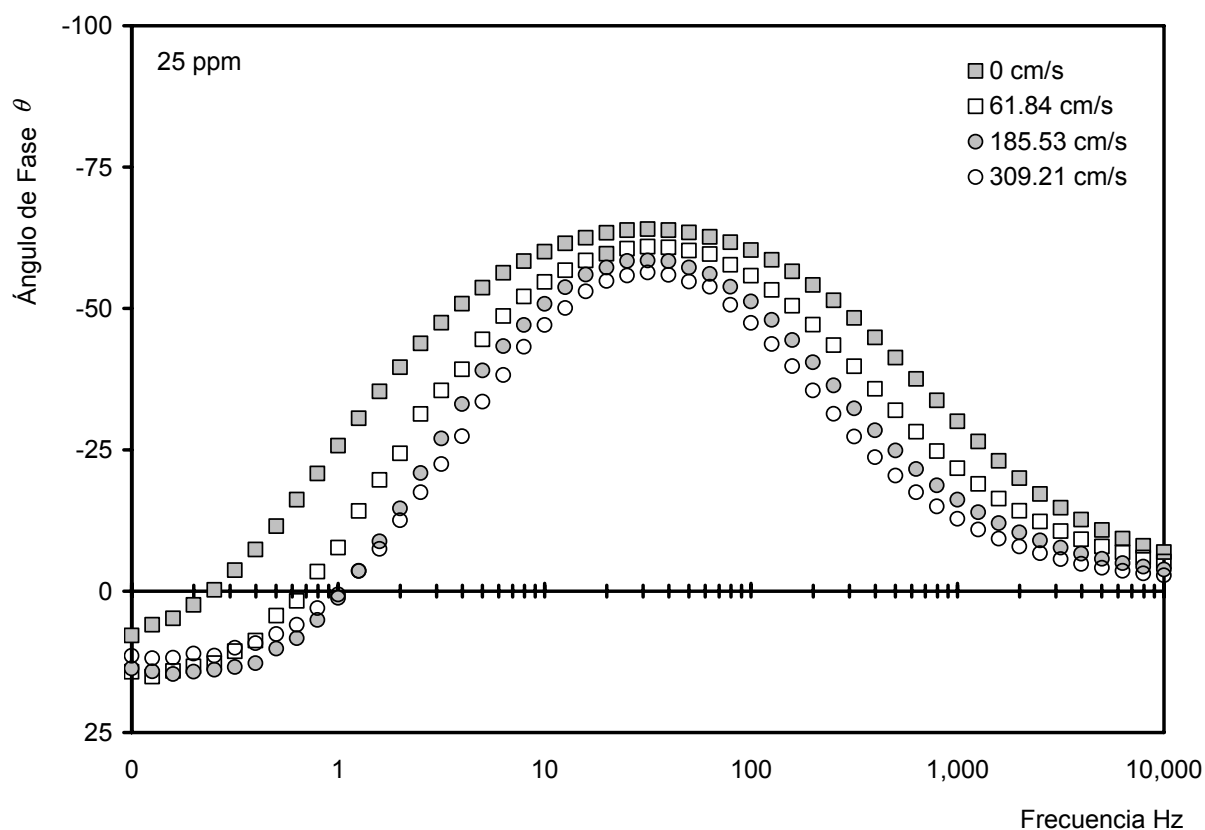


Figura 30. Diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) de 25 ppm.

El diagrama de Bode Figura 30 de frecuencia vs ángulo de fase indica un punto máximo en el rango de 10 a 100 Hz en un ángulo de -64 grados, par la velocidad de $0 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$; -61 grados, par la velocidad de $61.84 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$; -58.5 grados, par la velocidad de $185.53 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ y -56.4 grados, par la velocidad de $309.21 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$; para la concentración de 25 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).

3.2.2 Diagramas de impedancia a la concentración de 100 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).

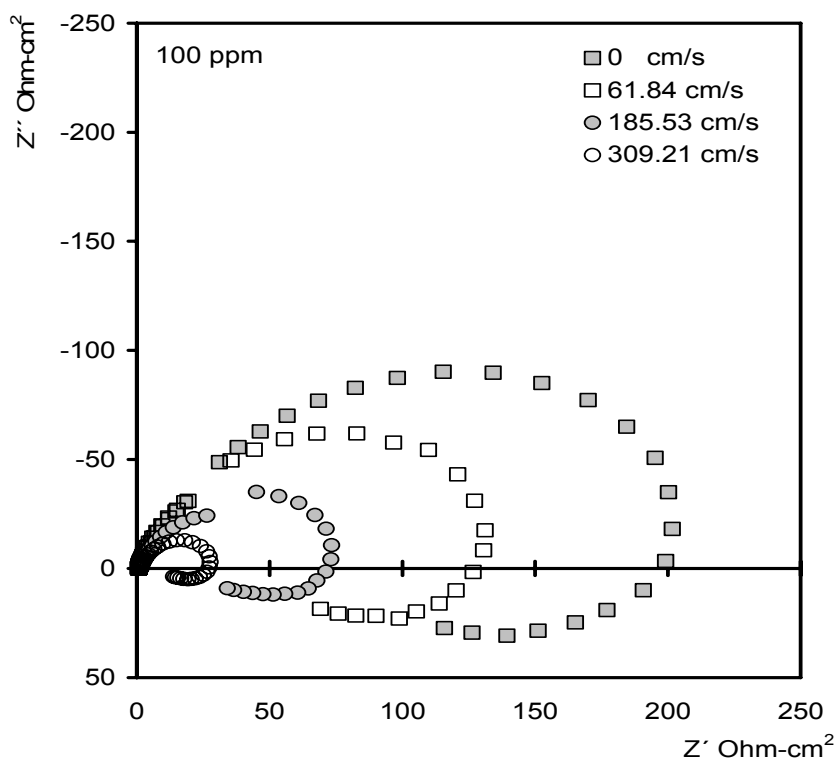


Figura 31. Diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 100 ppm.

La figura 31 muestra los datos de EIS medidos en la solución de prueba a las velocidades lineales de 0, 61.84; 185.53 y 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ con una concentración de 100 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1). Se observan los semicírculos para las cuatro velocidades del cilindro. Los valores de impedancia asociada a la transferencia de carga R_{tc} son diferentes para cada una de las pruebas a 0 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 198 ohms, a 61.84 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 125.32 ohms, a 185.53 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 69.52 ohms y a 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 25.53 ohms. La resistencia de la solución es de 0.72 a 1.45 ohm cm^2 .

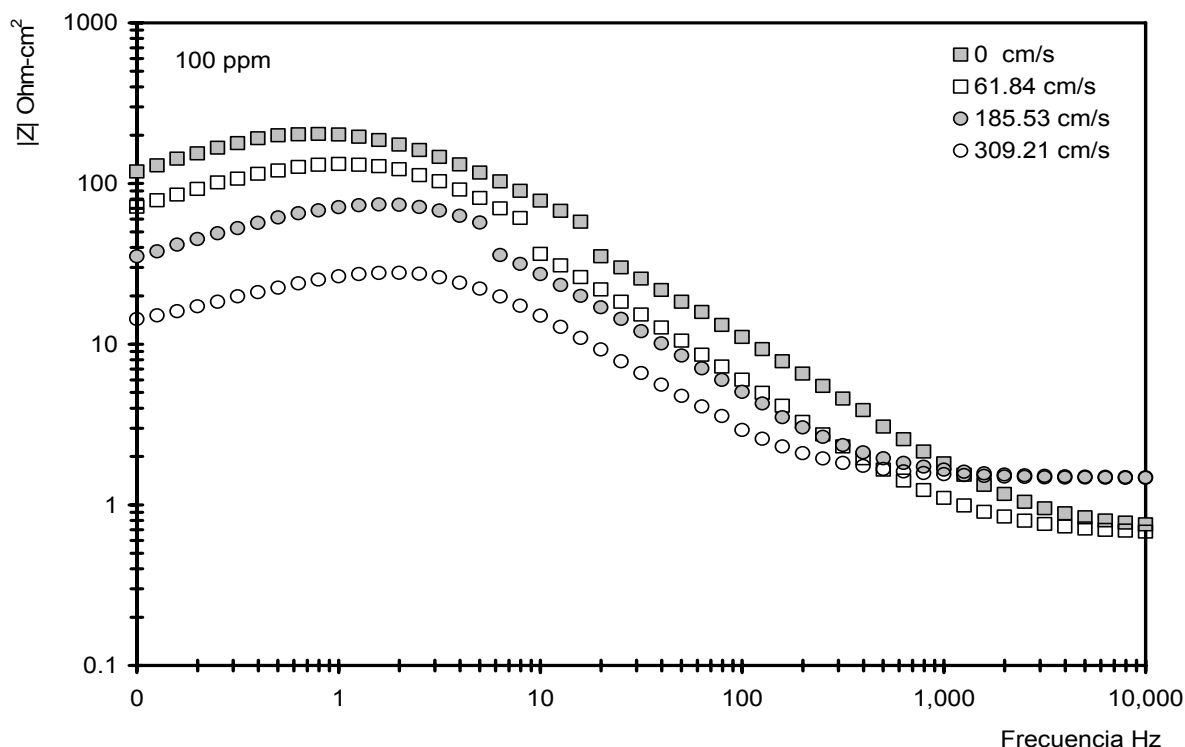


Figura 32. Espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 100 ppm.

El diagrama de Bode Figura 32 frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) indica la presencia de dos planos; uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias y una pendiente negativa a lo largo del espectro asociada con los semicírculos presentados en el diagrama de Nyquist. El plano a altas frecuencias se debe a la resistencia de la solución que va de 0.7 a 1.45 ohm cm^2 , conforme aumenta la velocidad; el otro plano a bajas frecuencias se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga.

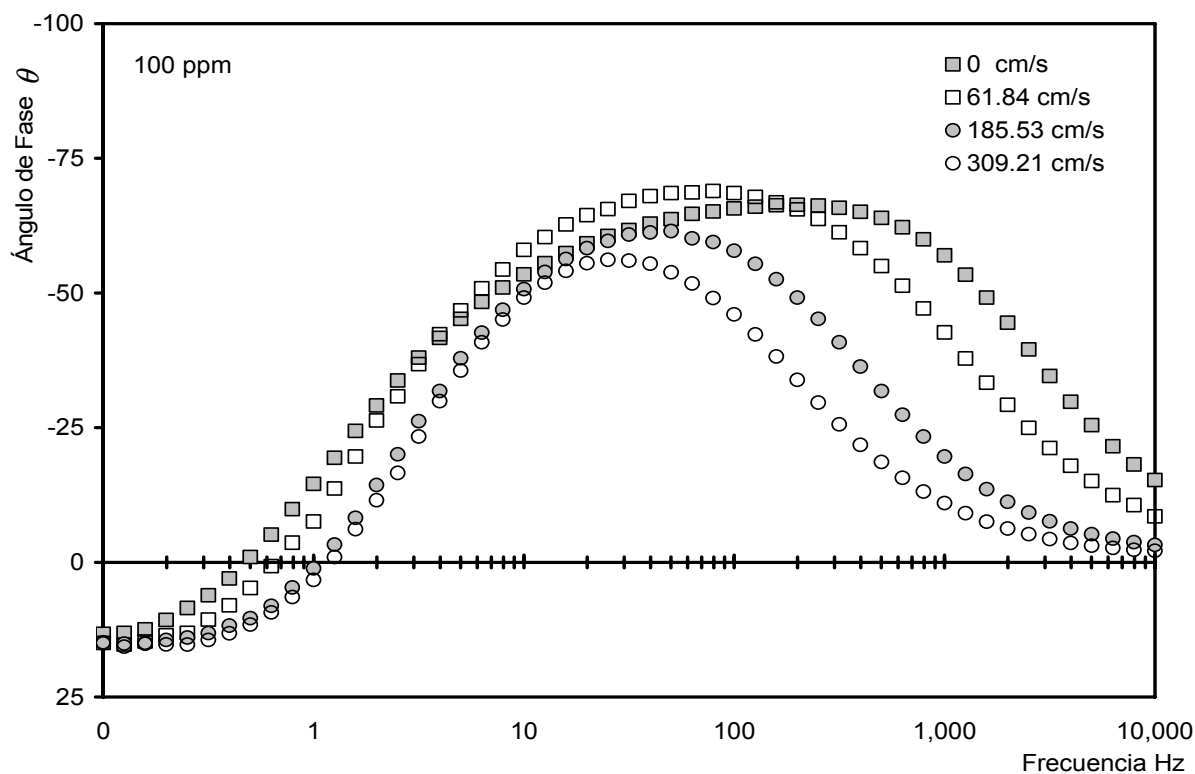


Figura 33. Diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 100 ppm.

El diagrama de Bode Figura 33 de frecuencia vs ángulo de fase indica un punto máximo a -68.9 grados para la velocidad de 61.84 cm·seg⁻¹; en el rango de 100 a 300 Hz; por la velocidad de 0 cm·seg⁻¹ tiene un ángulo máximo de -66.4 grados, en el rango de 50 a 1000 Hz; a la velocidad de 185.53 cm·seg⁻¹ tiene un punto máximo a -61.2 grados en el rango de 20 a 100 Hz y a la velocidad de 309.21 cm·seg⁻¹ un ángulo máximo de -56.2 grados, en el rango de 10 a 100 Hz, a la concentración de 100 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).

3.2.3 Diagramas de impedancia a la concentración de 200 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).

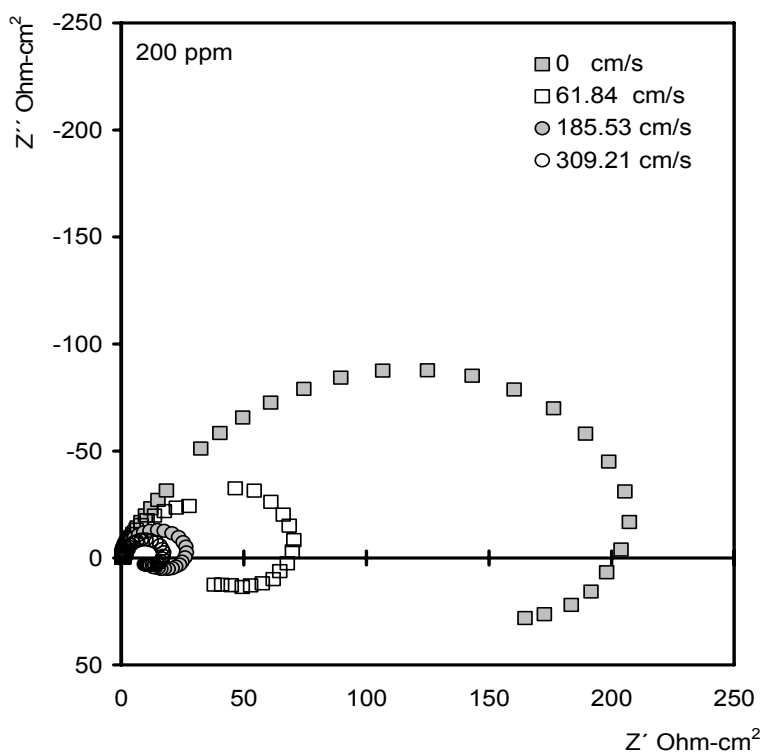


Figura 34. Diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 200 ppm.

La figura 34 muestra los datos de EIS medidos en la solución de prueba a las velocidades lineales de 0, 61.84; 185.53 y 309.21 cm·seg⁻¹ con una concentración de 200 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1). Se observan los semicírculos para las cuatro velocidades. Los valores de impedancia asociada a la transferencia de carga R_{tc} ; son diferentes para cada una de las pruebas a 0 cm·seg⁻¹ es de 202.05 ohms, a 61.84 cm·seg⁻¹ es de 68.73 ohms, a 185.53 cm·seg⁻¹ es de 26 ohms y a 309.21 cm·seg⁻¹ es de 16.71 ohms.

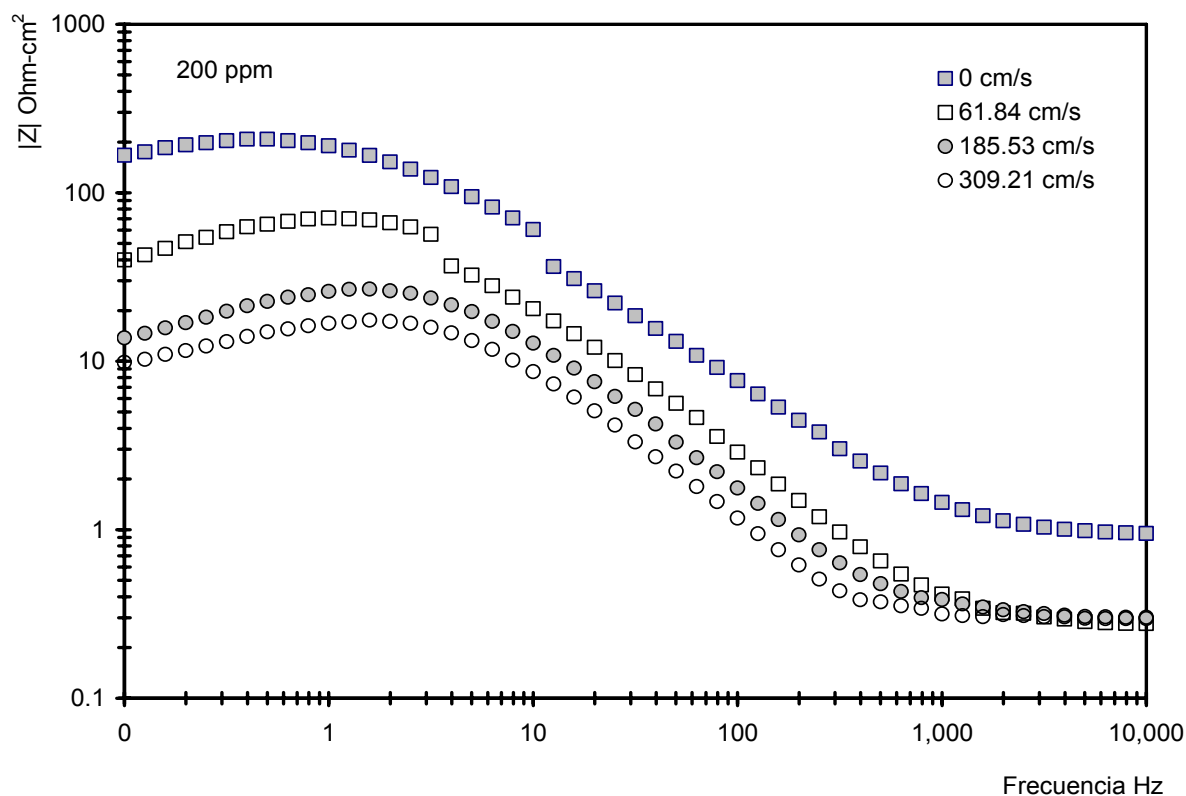


Figura 35. Espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 200 ppm.

El diagrama de Bode Figura 35 de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) para la concentración de 200 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1), indica la presencia de dos planos; uno a altas frecuencias y otro a bajas frecuencias y una pendiente negativa a lo largo del espectro asociada con los semicírculos presentados en el diagrama de Nyquist. El plano a altas frecuencias se debe a la resistencia de la solución menor de 1 (0.95) ohm cm^2 ; para las velocidades de 61.84, 185.53 y 309.21 y para 0 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 1 ohm cm^2 el otro plano a bajas frecuencias se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga.

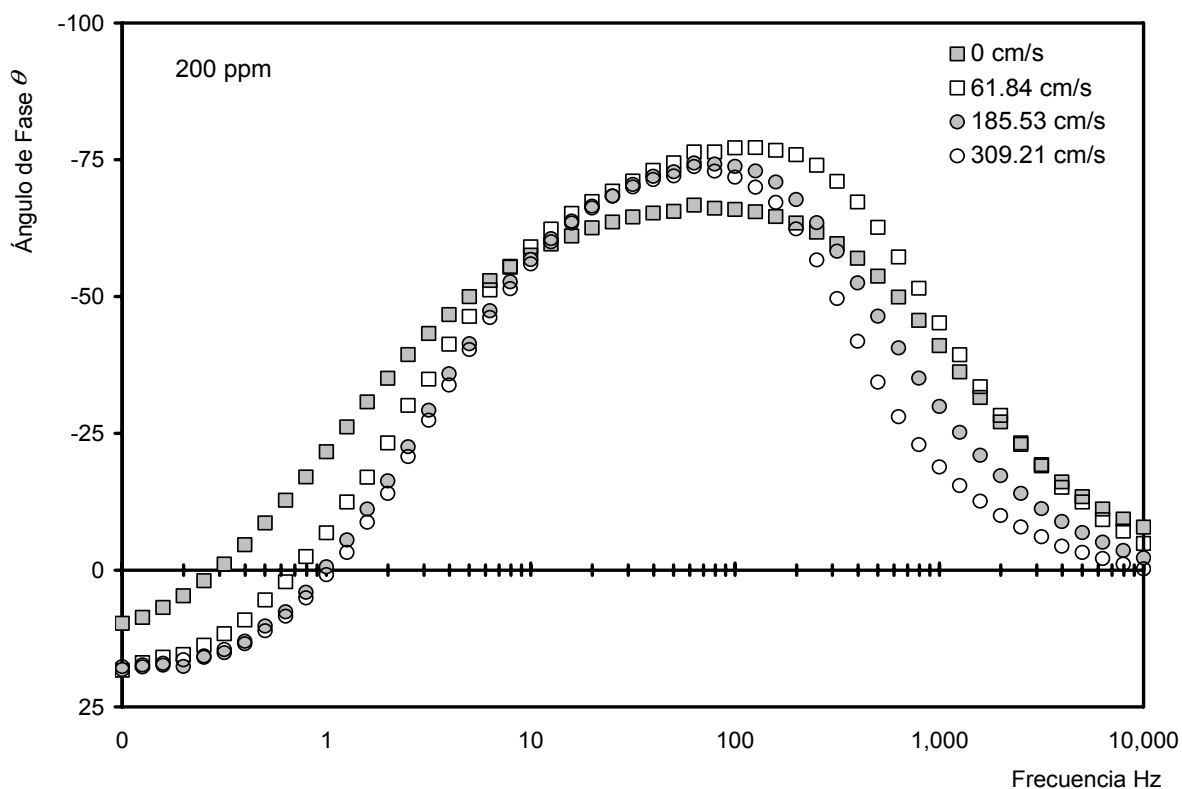


Figura 36. Diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 200 ppm.

El diagrama de Bode Figura 36 de frecuencia vs ángulo de fase indica un punto máximo a la velocidad de 61.84 cm·seg⁻¹, en el rango de 50 a 300 Hz en un ángulo de -77.2 grados, para la velocidad 185.53 cm·seg⁻¹ en el rango de 20 a 200 Hz un ángulo de -74.4 grados, para la velocidad 309.21 cm·seg⁻¹ en el rango de 20 a 200 Hz un ángulo de -73.7 grados y para la velocidad 0 cm·seg⁻¹ en el rango de 10 a 500 Hz un ángulo de -66.7 grados, Esto sucede para la concentración de 200 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).

3.3 Inhibidor de marca comercial (Inhibidor 2), formador de película para sistemas con CO₂.

3.3.1 Diagramas de impedancia 25 ppm inhibidor de marca comercial (Inhibidor 2), formador de película para sistemas con CO₂.

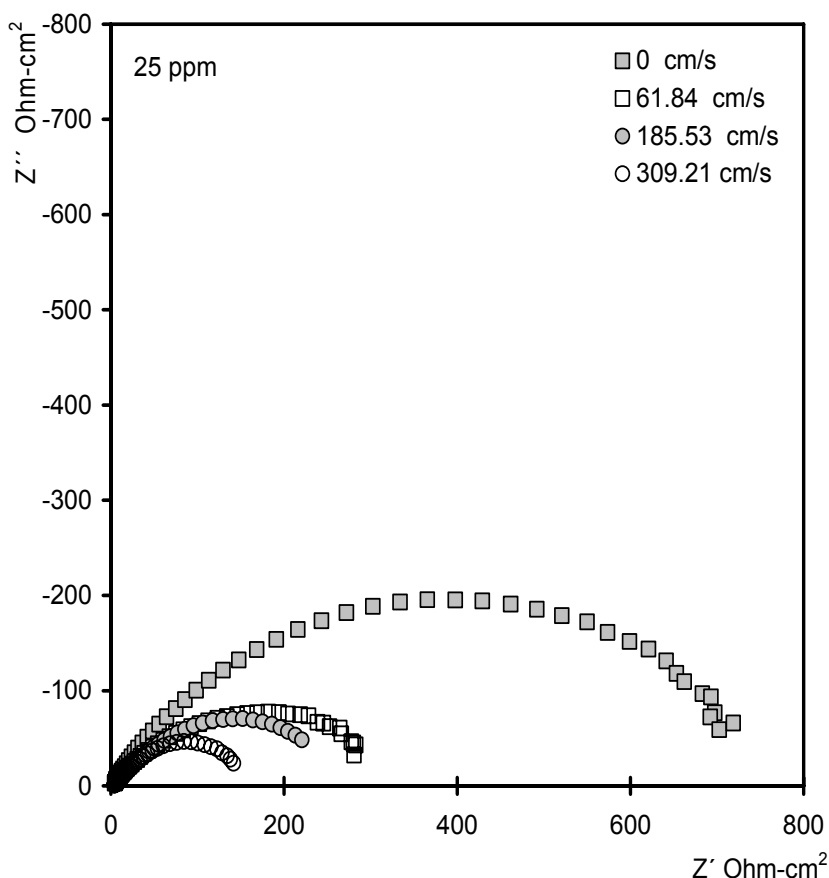


Figura 37. Espectro de impedancia para cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

La figura 37 muestra los datos de EIS medidos en la solución de prueba a las velocidades lineales de 0, 61.84; 185.53 y 309.21 cm·seg⁻¹ con una concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2). Se observan los semicírculos deprimidos que no intersectan al eje real y disminuye la magnitud de los semicírculos conforme aumenta la velocidad. Los valores de impedancia asociada a la transferencia de carga R_{tc} , son diferentes para cada una de las pruebas a 0 cm·seg⁻¹ es de 710 ohms, el semicírculo deprimido no intersecta con el eje real; a 61.84 cm·seg⁻¹ es de

275.73 ohms, el semicírculo deprimido no intersecta con el eje real, a $185.53 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 215.56 ohms y a $309.21 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ es de 137.02 ohms, el semicírculo deprimido no intersecta con el eje real. Las resistencias de las soluciones de prueba son de 8, 5.27, 4.44 y 3.98 ohms respectivamente.

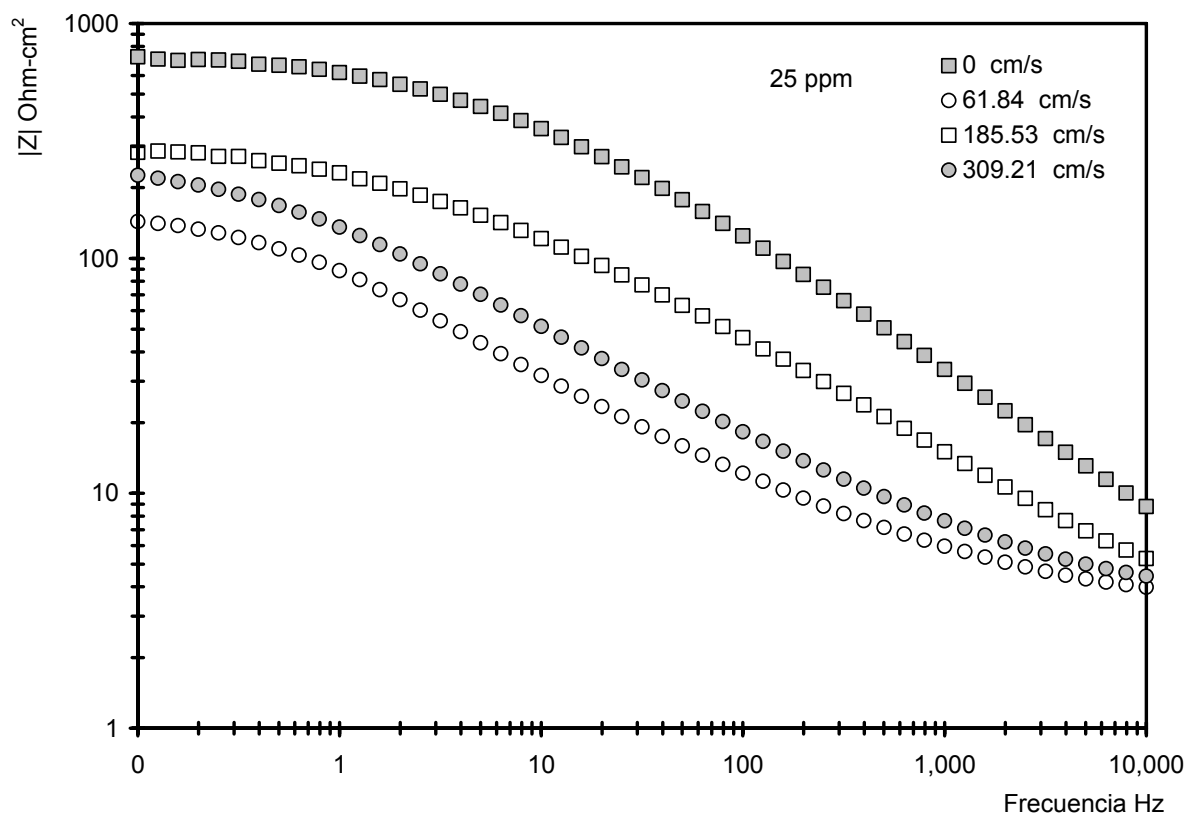


Figura 38. Espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2) .

El diagrama de Bode Figura 38 de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) indica la presencia de una pendiente negativa a lo largo del espectro asociada con los semicírculos presentados en el diagrama de Nyquist.

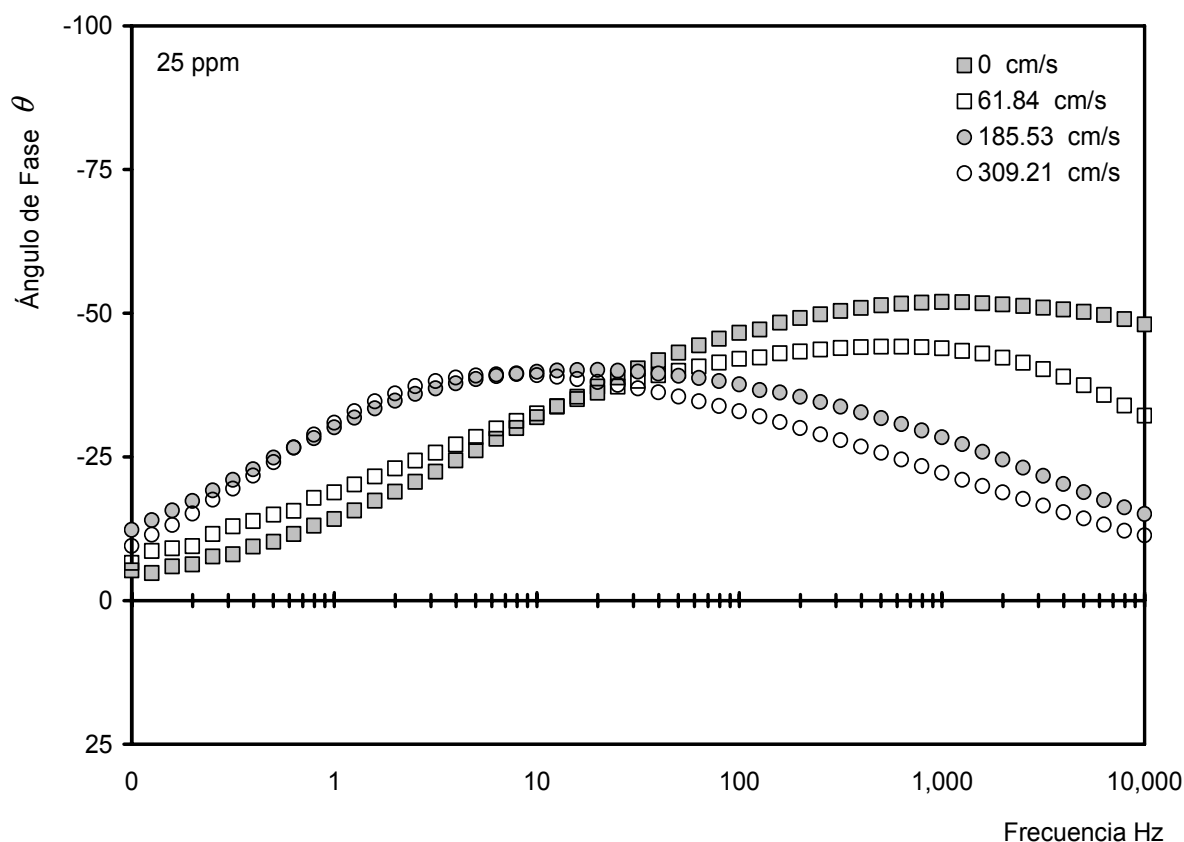


Figura 39. Diagrama de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

El diagrama de Bode Figura 39 de frecuencia vs ángulo de fase indica un punto máximo a la velocidad de 0 cm·seg⁻¹, en el rango de 200 a 5000 Hz en un ángulo de -52 grados, para la velocidad 61.84 cm·seg⁻¹ en el rango de 100 a 2000 Hz un ángulo de -44 grados, para las velocidades de 185.53 y 309.21 cm·seg⁻¹ en el rango de 1 a 100 Hz un ángulo de -40 grados, esto sucede para la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

3.3.2 Diagramas de impedancia 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

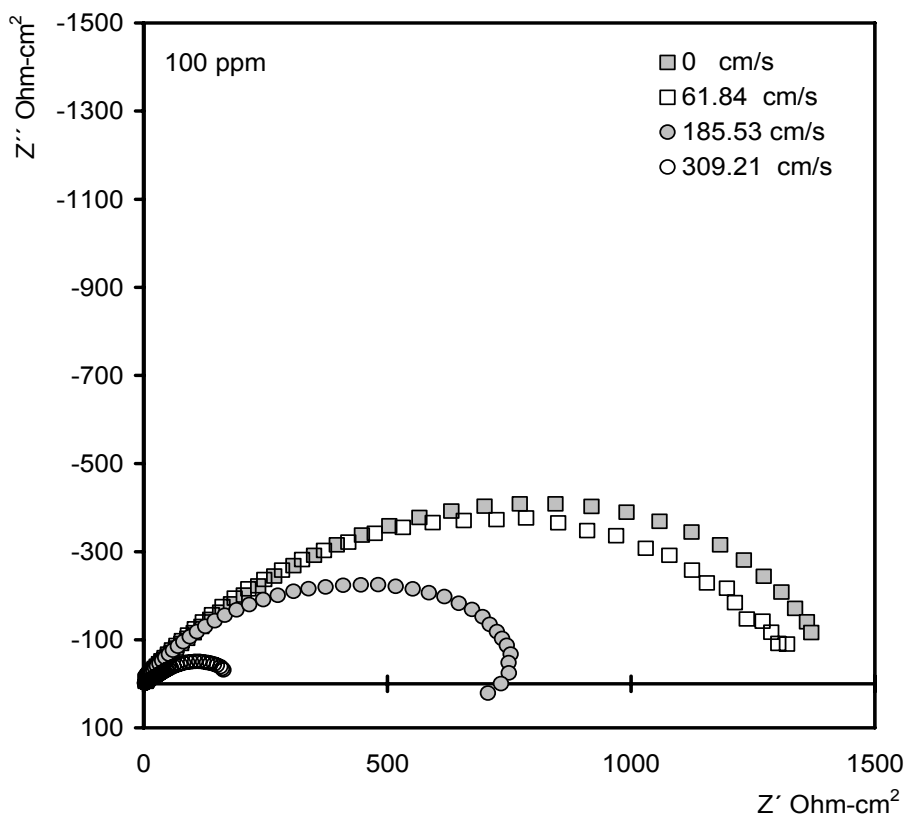


Figura 40. Diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

La figura 40 muestra los datos de EIS medidos en la solución de prueba a las velocidades lineales de 0, 61.84; 185.53 y 309.21 cm·seg⁻¹ a una concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2). Se observan que los semicírculos deprimidos, aumentan la magnitud de los semicírculos conforme las revoluciones por minuto son menores. Los valores de impedancia asociada a la transferencia de carga R_{tc} ; son diferentes para cada una de las pruebas a 0 cm·seg⁻¹ es de 1362.12 ohms, el semicírculo deprimido no interseca con el eje real; a 61.84 cm·seg⁻¹ es de 1311.08 ohms, el semicírculo deprimido no interseca con el eje real, a 185.53 cm·seg⁻¹ es de 724.63 ohms el semicírculo interseca con el eje real y a 309 ohms es de 159.61 ohms,

el semicírculo deprimido no intersecta con el eje real. Las resistencias de las soluciones son de 6.88, 8.92, 8.37, 3.39 ohms respectivamente.

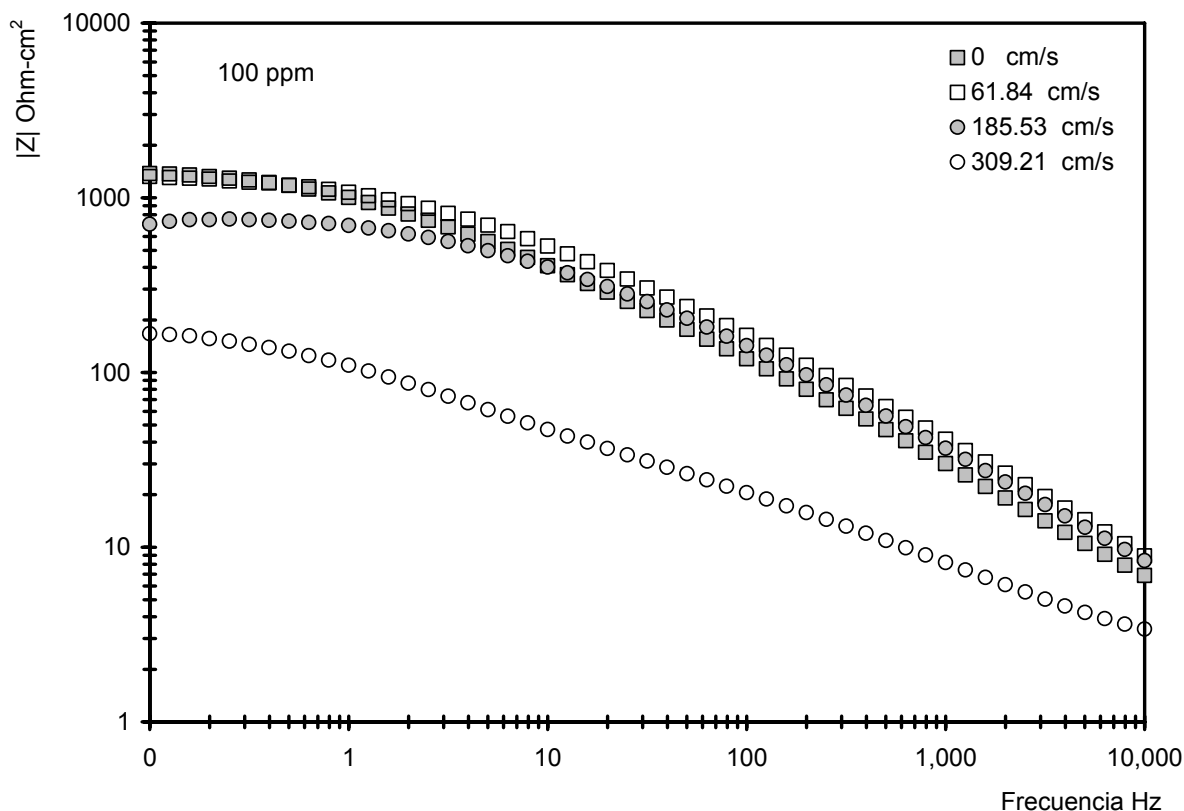


Figura 41. Espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

El diagrama de Bode Figura 41 de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) indica la presencia de un plano a bajas frecuencias y una pendiente negativa a lo largo del espectro asociada con los semicírculos presentados en el diagrama de Nyquist. El plano se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga.

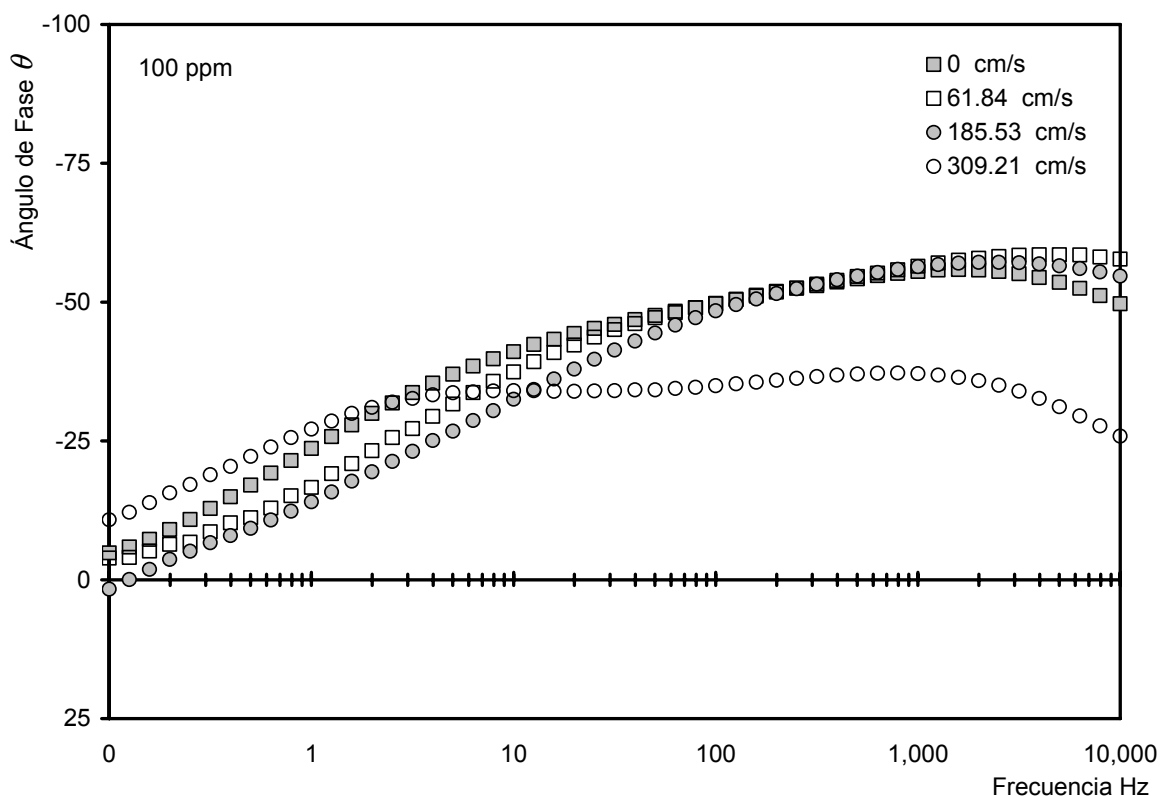


Figura 42. Diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

El diagrama de Bode Figura 42 de frecuencia vs ángulo de fase indica un punto máximo a la velocidad de 61.84 cm·seg⁻¹, en el rango de 1000 a 10 000 Hz en un ángulo de -58.6 grados, para la velocidad 185.53 cm·seg⁻¹ en el rango de 1000 a 10 000 Hz un ángulo de -57.2 grados y para la velocidad 0 cm·seg⁻¹ en el rango de 1000 a 10 000 Hz un ángulo de -55.9 grados. A la velocidad 309.21 cm·seg⁻¹ presenta dos cimas, una en el rango de 1 a 10 Hz con un ángulo de -34 grados, y la otra en el rango de 100 a 2000 Hz con un ángulo de -37.2 grados. Esto sucede a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

3.3.3 Diagramas de impedancia 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

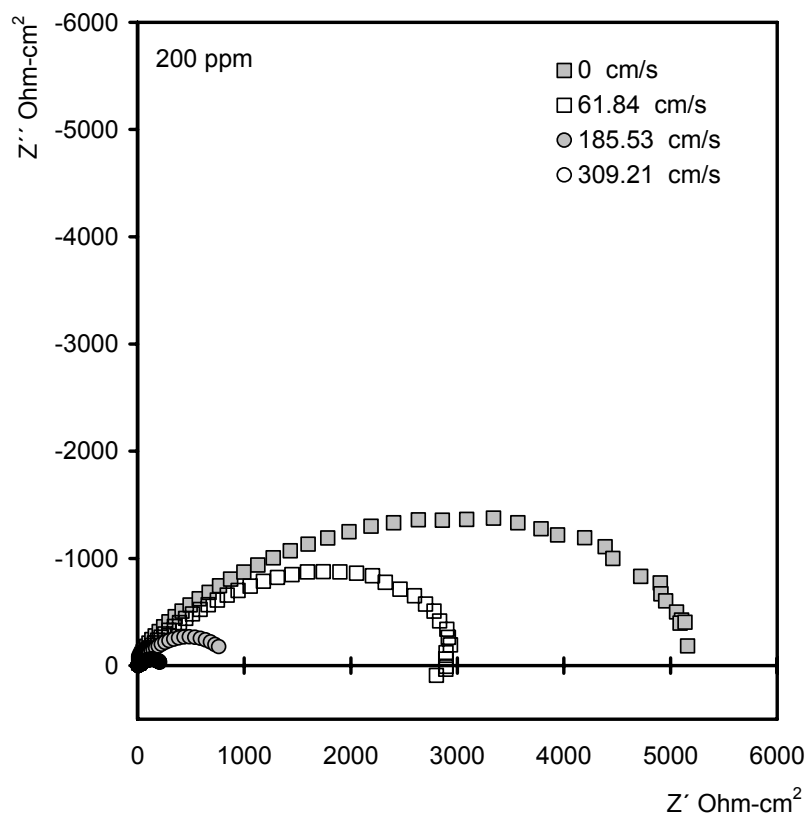


Figura 43. Diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

La figura 43 muestra los datos de EIS medidos en la solución de prueba a las velocidades lineales de 0, 61.84; 185.53 y 309.21 cm·seg⁻¹ con una concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2). Se observa que los semicírculos deprimidos, disminuyen las magnitudes de los semicírculos conforme aumenta la velocidad. Los valores de impedancia asociada a la transferencia de carga R_{tc} ; son diferentes para cada una de las pruebas a 0 cm·seg⁻¹ es de 5129.18 ohms, el semicírculo deprimido no interseca con el eje real; a 61.84 cm·seg⁻¹ es de 2843.43 ohms, a 185.53 cm·seg⁻¹ es de 754.05 ohms y a 309.21 cm·seg⁻¹ es de 202.34 ohms, el semicírculo deprimido no interseca con el eje real. Las resistencias de las soluciones es de, 31.82, 25.57, 5.95 y 5.66 ohms respectivamente.

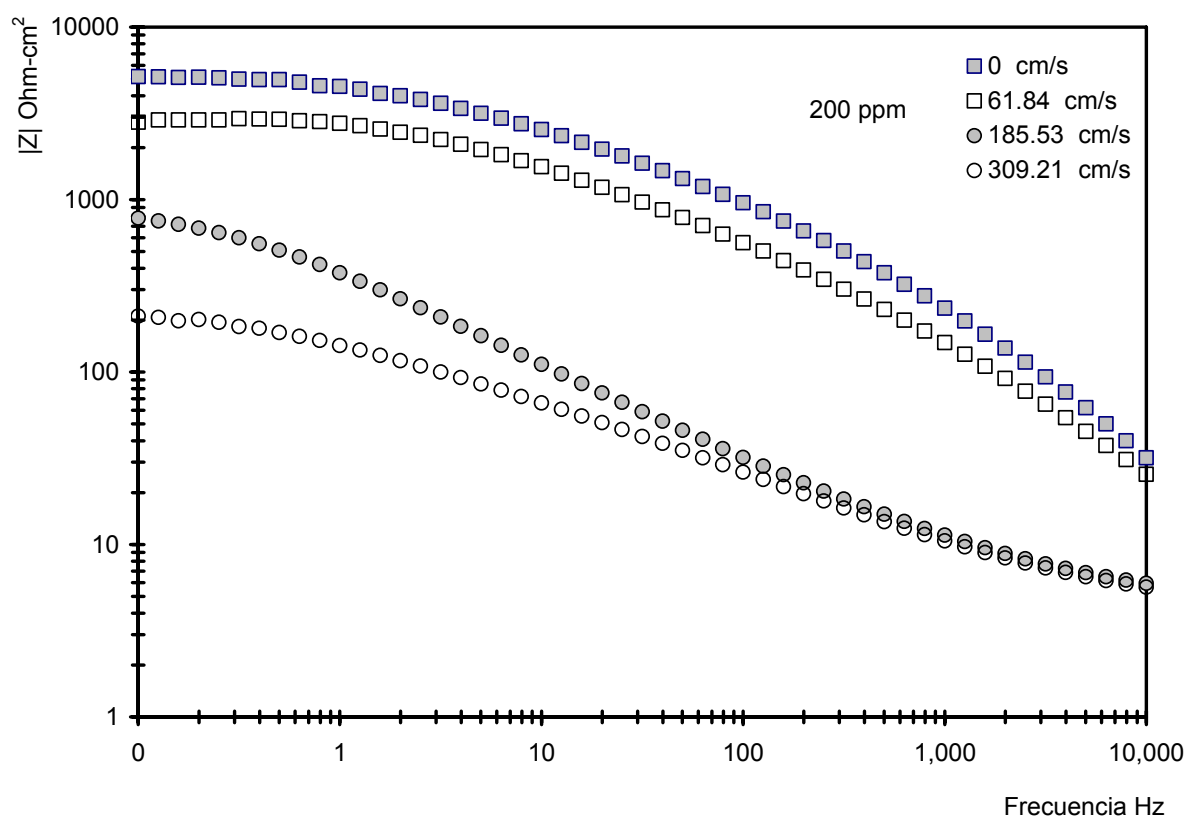


Figura 44. Espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2).

El diagrama de Bode Figura 44 de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) indica la presencia de una pendiente negativa a lo largo del espectro asociada con los semicírculos presentados en el diagrama de Nyquist.

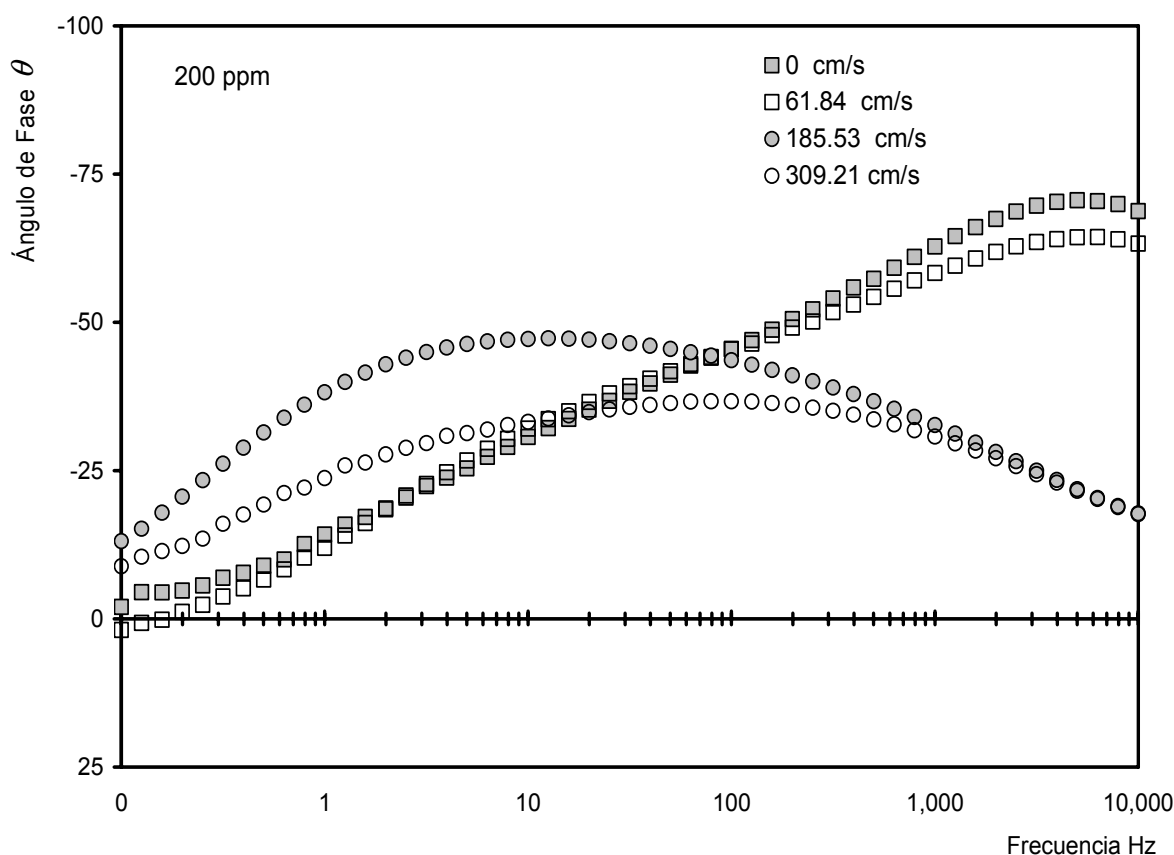


Figura 45. Diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

El diagrama de Bode Figura 45 de frecuencia vs ángulo de fase indica un punto máximo a la velocidad de 0 cm·seg⁻¹, en el rango de 2000 a 10 000 Hz en un ángulo de -70.6 grados, para la velocidad 61.84 cm·seg⁻¹ en el rango de 2000 a 10 000 Hz un ángulo de -64.4 grados, para la velocidad 185.53 cm·seg⁻¹ en el rango de 1 a 100 Hz un ángulo de -47.3 grados y para la velocidad 309.21 cm·seg⁻¹ en el rango de 10 a 500 Hz un ángulo de -36.7 grados, Esto sucede para la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

3.4 Potenciales de Corrosión

La Tabla 3 presenta los potenciales de corrosión (E_{corr}) para cada concentración de inhibidor (ppm) y velocidad lineal ($\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$) de prueba.

En la figura 46 se puede observar que el potencial mas bajo -715 mV es para la solución sin inhibidor (0 ppm), para las velocidades de 61.84, 185.53 y 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$, no se presenta variación significativa del potencial manteniéndose en -653 ± 1 mV.

Tabla 3. Potenciales de corrosión (E_{corr}) para cada una de las concentraciones y velocidades

Velocidad lineal U ($\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$)	Blanco	Concentración (ppm)					
		Inhibidor 1			Inhibidor 2		
	0	25	100	200	25	100	200
0	-715	-691	-646	-665	-651	-656	-670
61.84	-653	-636	-623	-623	-632	-628	-620
185.53	-652	-639	-620	-631	-608	-609	-598
309.21	-654	-654	-625	-635	-606	-606	-585

Se puede observar que los potenciales de corrosión para la concentración de 0 ppm para cada una de las velocidades lineales son los mas bajo.

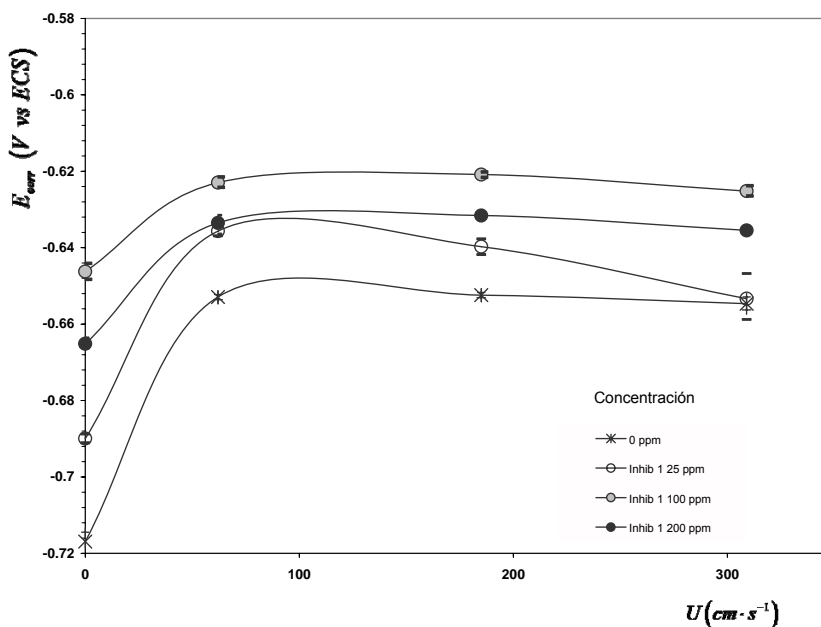


Figura 46. Gráfica Velocidad lineal ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) vs Potencial de Corrosión (E_{Corr}) promedio, al inicio de las pruebas, para el blanco y 25, 100 y 200 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).

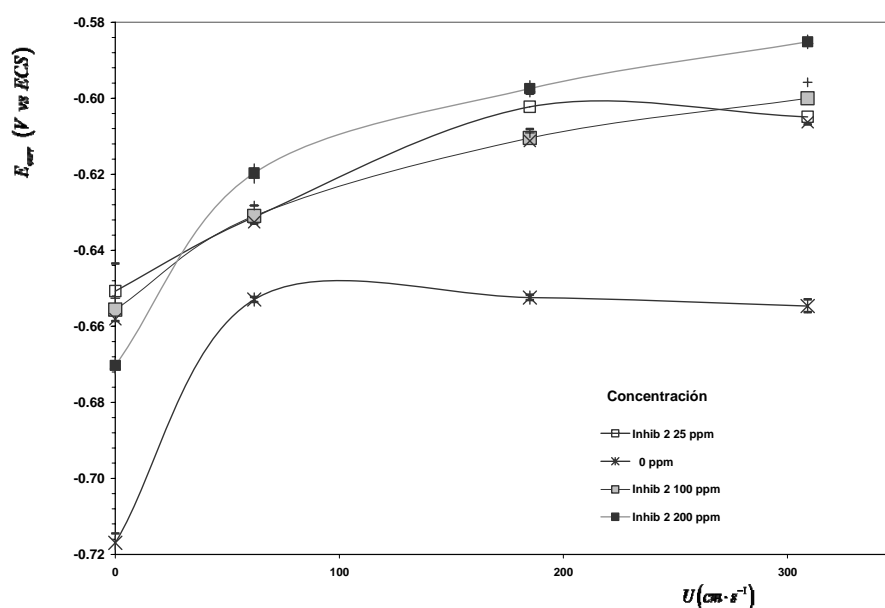


Figura 47. Gráfica Velocidad lineal ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) vs Potencial de Corrosión (E_{Corr}) promedio, al inicio de las pruebas, para las concentraciones de 0, y para el inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2) a la concentración de 25, 100 y 200 ppm

Las figuras 46 y 47 presentan las gráficas de la velocidad ($\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$) contra el potencial de corrosión. A la concentración de 25 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1), presenta la misma tendencia que la solución sin inhibidor y a la velocidad más alta ($309.21 \text{ cm} \cdot \text{seg}^{-1}$), el potencial toma el mismo valor que en la solución en blanco (-654 mV) figura 46.

A la concentración de 100 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1), los potenciales son mas positivos que los que se presentan a la concentración de 25 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).

Los potenciales de la concentración de 200 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1), son mas negativos que los potenciales de la concentración de 100 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) pero mayores a los potenciales presentados a la concentración de 25 ppm (figura 46).

Para el caso del inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2), los potenciales de corrosión para las concentraciones 25 y 100 ppm del Inhibidor 2

presentan valores muy similares, pero en general mayores a los potenciales presentados con la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1).

A la concentración de 200 ppm del inhibidor 2 se obtuvieron los potenciales más positivos en todas las velocidades. Esto se puede observar en la figura 47.

Lorenz y Mansfeld [13] clasifican los modos del efecto de inhibición de los inhibidores de intercara en tres categorías: el que es causado por efecto de bloqueo geométrico de las especies inhibidores adsorbidas sobre la superficie metálica; el que es debido al efecto de bloqueo de sitios activos sobre la superficie metálica por especies inhibidoras adsorbidas; y el que es por efecto electro-catalítico del inhibidor o sus productos de reacción. En el caso del primer modo, el efecto de inhibición viene de la reducción del área de reacción sobre la superficie del metal con corrosión, mientras para los otros dos modos los efectos de inhibición son debido a cambios en las barreras de energía de activación de las reacciones anódicas y catódicas del proceso de corrosión.

Esto significa que si la inhibición es debido al efecto del bloqueo geométrico, el cambio en el potencial de corrosión será despreciable conforme el inhibidor es adicionado a la solución. Por lo tanto, en el caso del efecto de bloqueo de sitios activos generalmente se observará un cambio notable en el potencial de corrosión conforme el inhibidor es adicionado a la solución [13].

Del comportamiento de los potenciales observado se puede proponer que el mecanismo de inhibición que presentan los inhibidores en el presente estudio es debido al efecto de bloqueo de los sitios anódicos activos, ya que para todos los casos se presentó un cambio de potencial en el sentido anódico al agregar el inhibidor de corrosión.

4. Análisis de Resultados

4.1 Análisis de datos de las curvas de impedancias

Con los valores obtenidos a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist, figuras 25, 28, 31, 34, 37, 40 y 43, para la solución en blanco, la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) y para el inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2); se calculó directamente el valor de la R_p que es el valor de la resistencia a la transferencia de carga R_{ct}

Se ha demostrado que si la disolución anódica del metal es la única reacción anódica en el proceso de corrosión, entonces la relación entre la densidad de corriente de corrosión y la resistencia a la polarización, la ecuación 81, siempre se cumple [13][4].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Ecuación 81})$$

Donde

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (\text{Ecuación 82})$$

La ecuación 81 conocida como la ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización.

La constante B sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad [4], pero para este caso en donde no se obtuvieron las pendientes de Tafel, solo se dará el entendimiento de la proporcionalidad.

Estas ecuaciones serán utilizadas con la finalidad de comparar los resultados y así obtener tendencias claras de la velocidad de corrosión.

En la tabla 4 se presenta la concentración del inhibidor, el inverso de la resistencia a la polarización calculada a partir de la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} y esfuerzo

de corte τ_w calculado a partir del número de Reynolds a las diferentes velocidades lineales.

Tabla 4. Concentración, velocidad lineal, esfuerzos de corte y el inverso de la resistencia a la polarización para la solución sin inhibidor.

Concentración de inhibidor	Velocidad (U)	Esfuerzo de corte τ_w	$\frac{1}{R_p}$
ppm	$cm \cdot seg^{-1}$	$N \cdot m^{-2}$	$(ohm \cdot cm^2)^{-1}$
Blancos 0 ppm	0	0	0.0050
	61.84	20.19	0.0077
	185.53	130.69	0.0161
	309.21	311.46	0.0368

Los esfuerzos de corte se calcularon a partir de la ecuación 69 en donde la ρ es la densidad del agua $997 \frac{Kg}{m^3}$; r_{cil} es de $0.006m$ y la ν es de $0.000891 \frac{Kg}{cm \cdot s}$.

La velocidad lineal se calculo a partir de la siguiente ecuación

$$U = \frac{\pi \cdot d \cdot F}{60} \quad \text{(Ecuación 83)}$$

Donde

d es igual al diámetro m

F es la velocidad en revoluciones por minuto.

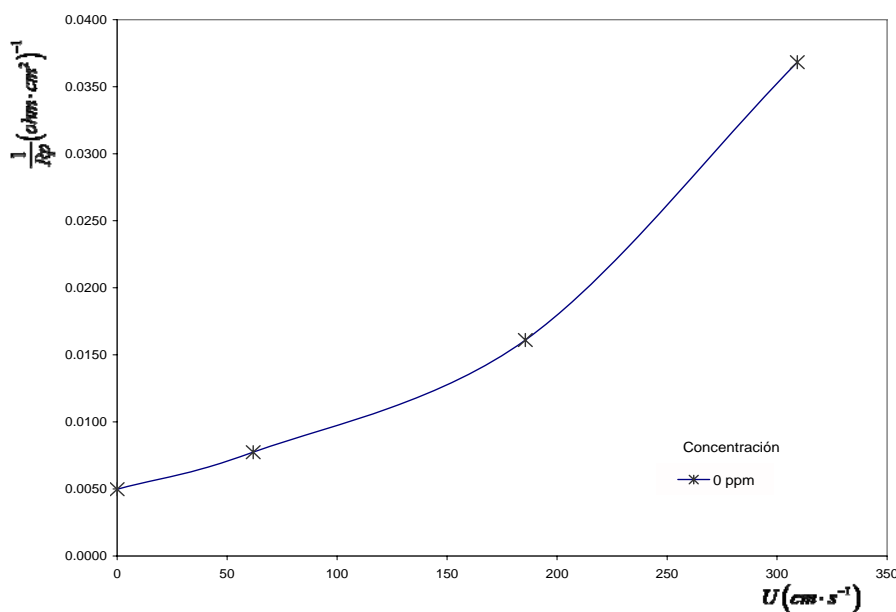


Figura 48. Gráfica de la velocidad lineal contra el inverso de la resistencia a la polarización, para la solución en blanco, valores obtenidos del diagrama de Nyquist.

En la figura 48 se aprecia que el inverso de la resistencia a la polarización, aumenta conforme aumenta la velocidad lineal, lo que significa que la velocidad de corrosión aumenta conforme aumenta la velocidad de rotación. Este mismo comportamiento es igual para la figura 49 en donde al aumentar el esfuerzo de corte que es una variante calculada a partir de la velocidad del cilindro rotatorio, aumenta la velocidad de corrosión, por lo tanto presenta el mismo comportamiento.

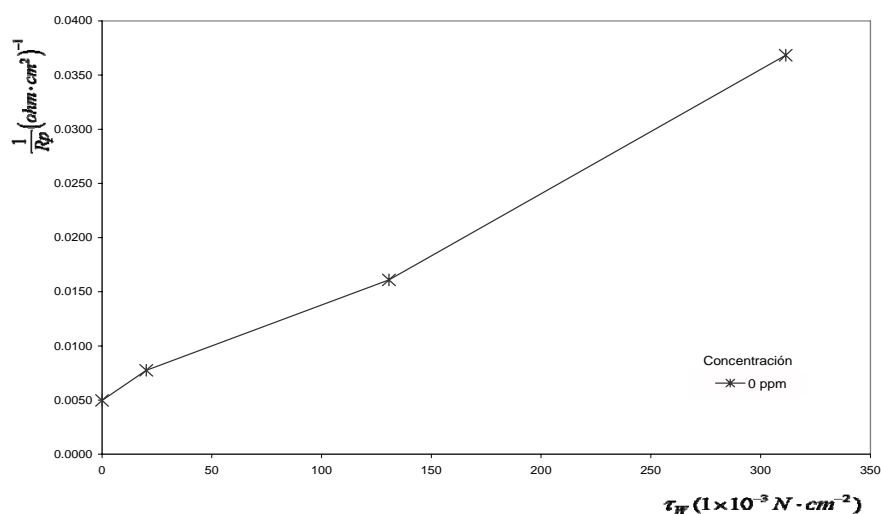


Figura 49. Gráfica del esfuerzo de corte contra el inverso de la resistencia a la polarización, para la solución en blanco, valores obtenidos del diagrama de Nyquist.

Tabla 5. Concentraciones de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1), velocidad lineal, esfuerzo de corte, inverso de la resistencia a la polarización y por ciento de eficiencia instantánea.

Concentración de Inhibidor 1	Velocidad lineal (U)	Esfuerzo de corte τ_w	$\frac{1}{R_p}$	Eficiencia Instantánea
ppm	$cm \cdot seg^{-1}$	$N \cdot m^{-2}$	$(ohm \cdot cm^2)^{-1}$	%
25 ppm	0	0	0.0045	9.70
	61.84	20.19	0.0114	-47.18
	185.53	130.69	0.0288	-78.81
	309.21	311.46	0.0439	-19.29
100 ppm	0	0	0.0050	-1.39
	61.84	20.19	0.0080	-3.01
	185.53	130.69	0.0144	10.64
	309.21	311.46	0.0392	-6.35
200 ppm	0	0	0.0049	0.51
	61.84	20.19	0.0145	-87.82
	185.53	130.69	0.0399	-147.79

	309.21	311.46	0.0598	-62.48
--	--------	--------	--------	--------

La Tabla 5 presenta las concentraciones de 25, 100 y 200 ppm, velocidad lineal, esfuerzos de corte, el inverso de la resistencia a la polarización y las eficiencias instantáneas para la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).

El valor de las eficiencias negativas, significa que aumenta la velocidad de corrosión con la adición de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1), es decir ésta sustancia activa no presenta efecto inhibidor para estas condiciones de prueba.

La eficiencia de un inhibidor se puede calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\% E = \frac{\left[\frac{1}{R_p} \right]_{\text{sin inhibidor}} - \left[\frac{1}{R_p} \right]_{\text{con inhibidor}}}{\left[\frac{1}{R_p} \right]_{\text{sin inhibidor}}} \times 100 \quad \text{(Ecuación 84)}$$

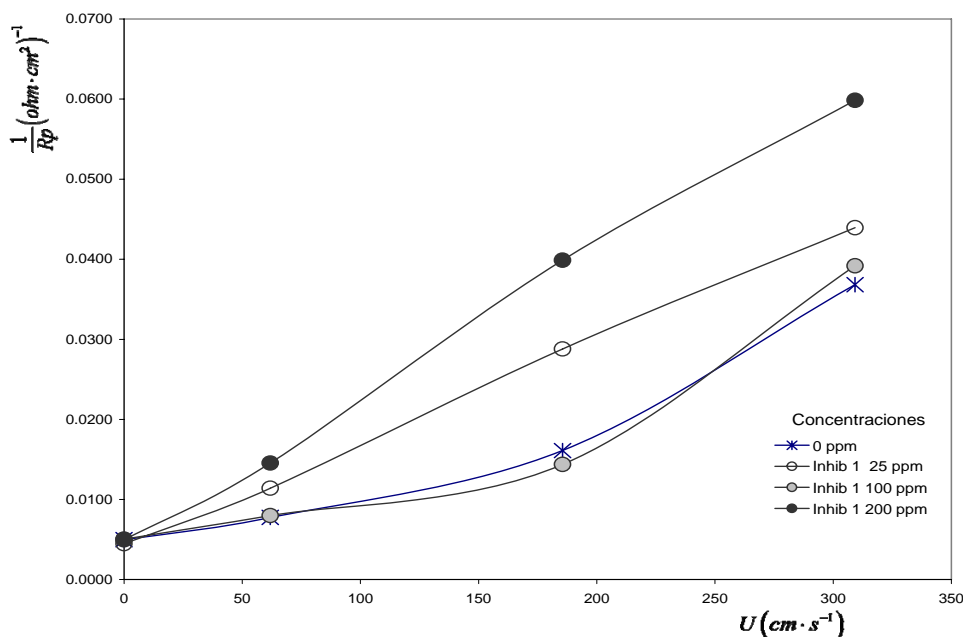


Figura 50. Gráfica velocidad lineal contra el inverso de la resistencia de polarización; valores obtenidos directamente de los diagrama de Nyquist Figuras 25, 28, 31 y 34 para la solución en blanco y la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) a las concentración de 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 cm·seg⁻¹.

La figura 50 presenta la gráfica de la velocidad contra el inverso de resistencia a la polarización, a la concentración de 100 ppm presenta el mismo comportamiento que la solución sin inhibidor, a la concentración de 25 y 200 ppm aumenta el valor de los inversos de la resistencia a la polarización.

Tabla 6. Concentración del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2), velocidad lineal, esfuerzo de corte, el inverso de la resistencia a la polarización, para la solución en blanco a diferentes velocidades y % de eficiencia instantánea.

Concentración de Inhibidor 2	Velocidad lineal (U)	Esfuerzo de corte τ_w	$\frac{1}{R_p}$	Eficiencia Instantánea
ppm	$cm \cdot seg^{-1}$	$N \cdot m^{-2}$	$(ohm \cdot cm^2)^{-1}$	%
25 ppm	0	0	0.0014	71.69
	61.84	20.19	0.0036	53.18
	185.53	130.69	0.0046	71.18
	309.21	311.46	0.0073	80.19
100 ppm	0	0	0.0007	85.24
	61.84	20.19	0.0008	90.15
	185.53	130.69	0.0014	91.43
	309.21	311.46	0.0063	82.99
200 ppm	0	0	0.0002	96.08
	61.84	20.19	0.0004	95.46
	185.53	130.69	0.0013	91.76
	309.21	311.46	0.0049	86.58

La Tabla 6 presenta las concentraciones para el Inhibidor 2, velocidades lineales, esfuerzo de corte, inverso de la resistencia a la polarización y eficiencias instantáneas para cada una de las concentraciones, y velocidades.

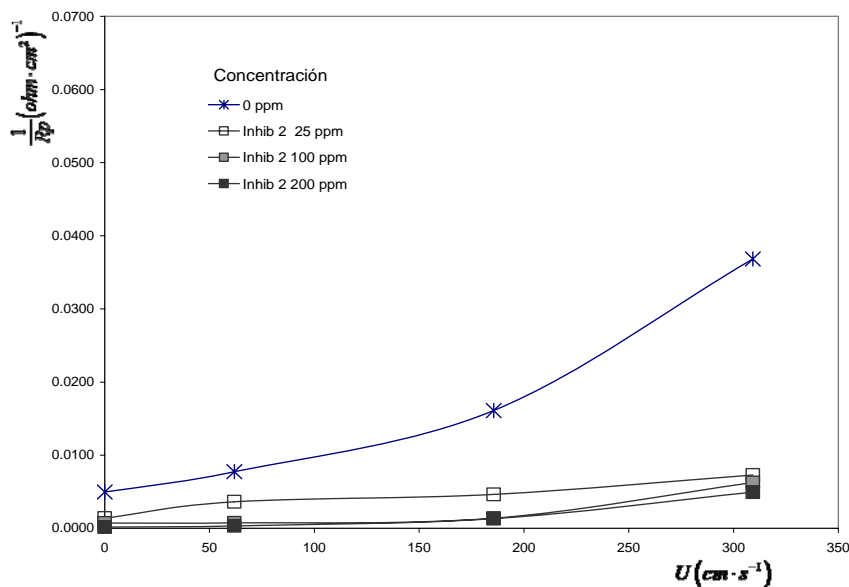


Figura 51. Gráfica de la velocidad lineal contra el inverso de la resistencia a la polarización a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist (figuras 25, 37, 40 y 43) para la solución en blanco y para el inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

La figura 51 presenta la velocidad lineal contra el inverso de la resistencia a la polarización para cada concentración considerando la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) a partir de los semicírculos de las figuras 27, 39, 42 y 45 de los diagramas de Nyquist. Se puede observar que la corrosión disminuye conforme aumenta la concentración de inhibidor; a 100 y 200 ppm el efecto es similar solo que a mayor velocidad las concentraciones tienden a la misma eficiencia.

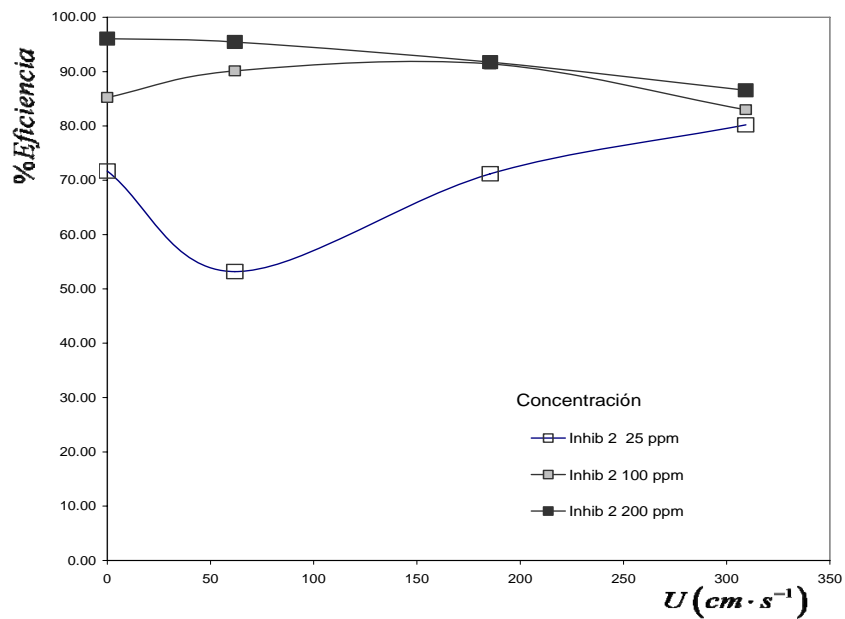


Figura 52. Gráfica de la velocidad lineal contra el % de Eficiencia instantánea; calculada a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 37, 40 y 43 para la solución en blanco y el Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2).

En la eficiencia de la corrosión (velocidad de corrosión) figura 52, se puede observar que a la concentración de 25 ppm inhibe la corrosión en un 53% para la velocidad de $61.84 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ y el máximo de un 80% para la velocidad de $309.21 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Para la concentración de 100 y 200 ppm presentan el mismo comportamiento y a la velocidad de $309.21 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ es la menor eficiencia que va del 86 hasta el 82% respectivamente. A la concentración de 200 ppm tiene una eficiencia hasta del 96% para la velocidad cero (estático).

4.2 Análisis de las impedancias a partir de la simulación con circuitos eléctricos

La habilidad para evaluar apresuradamente y calificar inhibidores es importante en el sentido de seleccionar un inhibidor apropiado o adecuado rápidamente. Diversos trabajos han demostrado que la espectroscopia de la impedancia electroquímica puede aplicarse para la evaluación de inhibidores de corrosión en soluciones ácidas. La técnica de impedancia electroquímica ha mostrado ser una técnica eficaz para predecir la corrosión en la ausencia de un entendimiento definitivo o claro del mecanismo de corrosión. El análisis por ajuste de la curva a modelos de circuitos equivalentes ha sido útil para la obtención de las resistencias a la polarización y las velocidades de corrosión, a partir de los espectros de impedancia en ausencia de un modelo cinético [12].

Haciendo un análisis de los espectros de impedancia obtenidos para la solución sin inhibidor, presentan un semicírculo capacitivo deprimido a altas frecuencias y a bajas frecuencias presenta un comportamiento caracterizado por una porción del espectro de impedancia en el cuarto cuadrante en la gráfica de Nyquist presentado en las figuras 25, 28, 31 y 34.

Algunos autores han propuesto que el comportamiento presentado a bajas frecuencias se define como una pseudo inductancia o comportamiento pseudo inductivo [14], [15].

Las características pseudo-inductivas en la respuesta de frecuencia son hipotéticamente causadas por una especie reaccionante intermedia en el mecanismo de corrosión, la respuesta en frecuencia del tipo pseudo-inductivo se ha observado en mediciones de impedancia en electroquímica para varios sistemas de corrosión [15].

La interpretación del loop pseudo inductivo es uno de los problemas más difíciles en la aplicación de la espectroscopia de la impedancia electroquímica, para sistemas de corrosión desde un punto de vista tanto experimental como teórico. La mayoría de los espectros de impedancia experimentales que presentan un loop inductivo en la región de

bajas frecuencias han sido determinados para materiales base hierro en el potencial de corrosión, en medios ácidos y con la presencia de inhibidores [16].

Antaño Lopez [23] propone que durante la disolución anódica del metal, se observan algunos o varios loops a bajas frecuencias, que pueden ser los loops inductivos. Es uno de los parámetros más importantes que caracterizan la impedancia como son las relajaciones de las constantes de tiempo.

En la figura 53 se presenta el modelo de circuito eléctrico equivalente propuesto por D. Mcdonald [14], Silverman [15] y Jiang [17] para el ajuste de la respuesta de impedancia de sistemas que presentan un espectro semicircular capacitivo a altas frecuencias y un inductivo a bajas frecuencias.

Los datos experimentales se ajustaron usando el Software ZView versión 2.7 de la compañía Scribner; se ajustó al siguiente circuito para esta concentración y diferentes velocidades lineales:

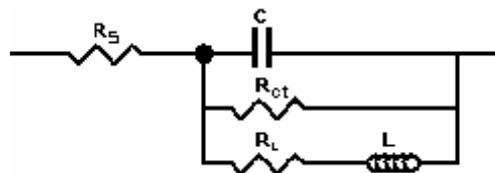


Figura 53. Circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales para la solución sin inhibidor [18].

Este circuito considera a la R_s como la Resistencia de la solución; R_{ct} es la resistencia a la polarización o resistencia a la transferencia de carga; $C = Z_0^{-1}$ es un capacitor no ideal con lo cual se muestra la no homogeneidad en el sistema, el cual esta asociado a un ángulo de fase constante θ en el plano complejo y su impedancia está definida por la siguiente expresión:

$$Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^{-n} \quad \text{(Ecuación 65)}$$

Si $n = 1$ el elemento de fase constante es un capacitor ($F \text{ cm}^{-2}$) [10].

R_L es la resistencia debido a la inductancia y L es la inductancia; este circuito presenta una inductancia y una capacitancia. Con este circuito propuesto se puede determinar la velocidad de corrosión con la presencia de una inductancia [19]; este circuito fue el que se ajusto a los resultados de este trabajo.

Usando el Software mencionado se ajustaron los datos con circuitos eléctricos y los valores se presentan en la tabla 7. En el anexo A se presentan los ajustes de los datos experimentales en los diagramas de Nyquist y bode, Figuras 68, 69 y 70 donde se observa la concordancia entre los datos experimentales y la curva obtenida por medio del modelo del circuito eléctrico equivalente.

Tabla 7. Datos obtenidos a partir de la simulación para la solución sin inhibidor, del ajuste de la respuesta de impedancia al modelo del circuito equivalente propuesto (ver figura 53).

Velocidad Lineal (cm·seg ⁻¹)	Concentración = 0 ppm					
	R_s	C	n	R_{ct}	R_L	L
0	0.90541	0.00052923	0.8565	246	830.4	456.3
61.84	0.90541	0.00080101	0.85364	167.1	544.1	122.0
185.53	0.90000	0.00122970	0.86676	75	229.6	76.0
309.21	0.83911	0.00140610	0.89024	35	90.79	15.0

Con los valores de R_p calculados a partir de los circuitos equivalentes se obtuvieron los resultados de la tabla 8 que corresponden a la solución sin inhibidor; a las velocidades lineales de 0, 61.84, 185.53 y 309.21 cm·seg⁻¹.

Tabla 8. Concentración, Velocidad lineal, esfuerzo de corte, y el inverso de la resistencia a la polarización, calculada a partir del ajuste de los datos al circuito equivalente (ver figura 53), para la solución sin inhibidor.

Blancos Conc	Velocidad lineal U	Esfuerzo de corte τ_w	$\frac{1}{R_p}$
ppm	cm·seg ⁻¹	$N \cdot m^{-2}$	(ohm·cm ²) ⁻¹
0	0	0	0.0041
	61.84	20.19	0.0060
	185.53	130.69	0.0133
	309.21	311.46	0.0286

Para las pruebas de impedancias de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) podemos decir que presentan el mismo tipo de respuesta de impedancia que en la solución en blanco. Los datos experimentales se ajustaron al mismo circuito de la figura 53 y los valores se enlistan en la tabla 9. En el anexo A, se presentan los ajustes de los datos experimentales en los diagramas de Nyquist y Bode Figuras 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78 y 79 en donde se puede observar la concordancia entre los datos experimentales y la curva obtenida por medio del modelo del circuito eléctrico equivalente propuesto.

Tabla 9. Datos obtenidos a partir de la simulación para la solución con la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) a 25, 100 y 200 ppm, del ajuste de la respuesta de impedancia al modelo del circuito equivalente propuesto (ver figura 53).

Velocidad lineal (cm·seg ⁻¹)	Sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) Concentración = 25 ppm					
<i>U</i>	<i>R_s</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>R_{ct}</i>	<i>R_L</i>	<i>L</i>
0	1.404	0.00058461	0.85415	257.6	482.3	564.5
61.84	1.304	0.00099562	0.85168	105.3	96.61	69.19
185.53	1.291	0.0013531	0.86305	40.37	36.78	22.31
309.21	1.14	0.0017831	0.85488	27.26	34.14	18.23
Velocidad lineal (cm·seg ⁻¹)	Sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) Concentración = 100 ppm					
<i>U</i>	<i>R_s</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>R_{ct}</i>	<i>R_L</i>	<i>L</i>
0	0.65559	0.00037902	0.84759	225	251.2	237.9
61.84	0.66784	0.00052223	0.89592	144	126.1	109.4
185.53	1.46	0.00074453	0.8856	78.68	64.62	38.98
309.21	1.469	0.0014622	0.8874	29.04	25.75	14.66
Velocidad lineal (cm·seg ⁻¹)	Sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) Concentración = 200 ppm					
<i>U</i>	<i>R_s</i>	<i>C</i>	<i>n</i>	<i>R_{ct}</i>	<i>R_L</i>	<i>L</i>
0	0.85103	0.00050528	0.86388	225	379.8	518.3
61.84	0.26774	0.00084937	0.93933	75	69.73	64.43
185.53	0.29889	0.00129270	0.95200	27.02	23.47	20.93
309.21	0.29889	0.00163730	0.98500	17.16	16.73	15.21

La concentración de la solución fue seleccionada con la finalidad de que fuera una solución conductora, en la figura 54 se puede ver que la resistencia de la solución en blanco es menor a uno ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$). Al agregar la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) a la concentración de 25 ppm va de 1.404 a 1.14 ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$) casi constante para todas las velocidades, para 100 ppm aumenta de 0.65559 a 1.496($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$) conforme aumenta la velocidad lineal; a 200 ppm la resistencia de la solución disminuye de 0.85103 a 0.29889 ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$) y manteniéndose constante conforme aumenta la velocidad lineal, es decir la resistencia de la solución no es afectada al aumentar la velocidad lineal.

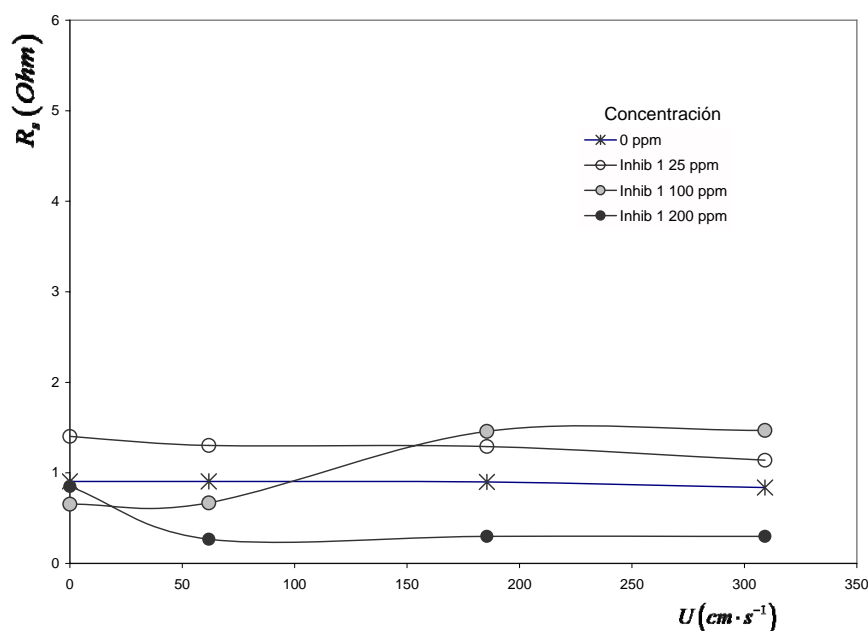


Figura 54. Gráfica velocidad lineal contra R_s ; calculado a partir de los semicírculos de los ajustes de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 28, 31 y 34 para la solución en blanco y la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) a las concentración de 0, 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$.

La presencia de inhibidor tiene un efecto marcado sobre los valores de las capacitancias, lo anterior se atribuye a que el inhibidor se incorpora o interactúa fuertemente con la región superficial del electrodo, del óxido o hidróxido presente en la superficie, formando

una capa protectora que hace impermeable a la transferencia de masa del fluido sobre la interfase, donde el hierro es oxidado [21].

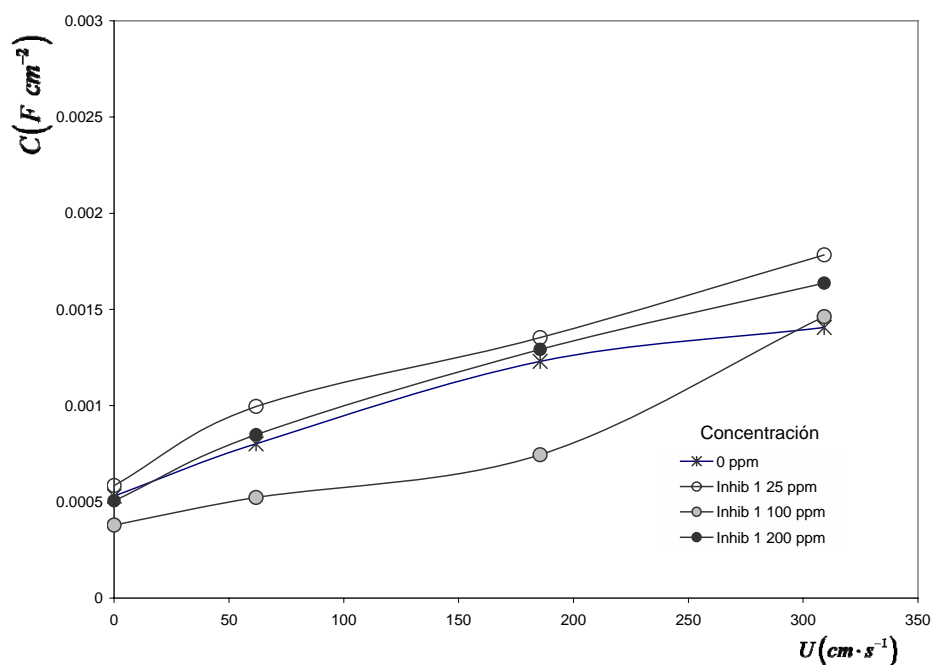


Figura 55. Gráfica velocidad lineal contra la capacitancia $C(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$; calculado a partir de los semicírculos ajustados con circuitos eléctricos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 28, 31 y 34 para la solución en blanco y la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) a las concentraciones de 0, 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$.

De la figura 55, gráfica de la velocidad lineal vs capacitancia podemos decir que la capacitancia es un parámetro asociado a la doble capa, el cual no se ve modificado a las concentraciones de 25 y 200 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1), presenta casi el mismo comportamiento que la solución en blanco y a la concentración de 100 ppm disminuye este parámetro. Cabe aclarar que este comportamiento es alterado debido a la velocidad del flujo, puesto que a la máxima velocidad presenta el mismo comportamiento para todas las concentraciones.

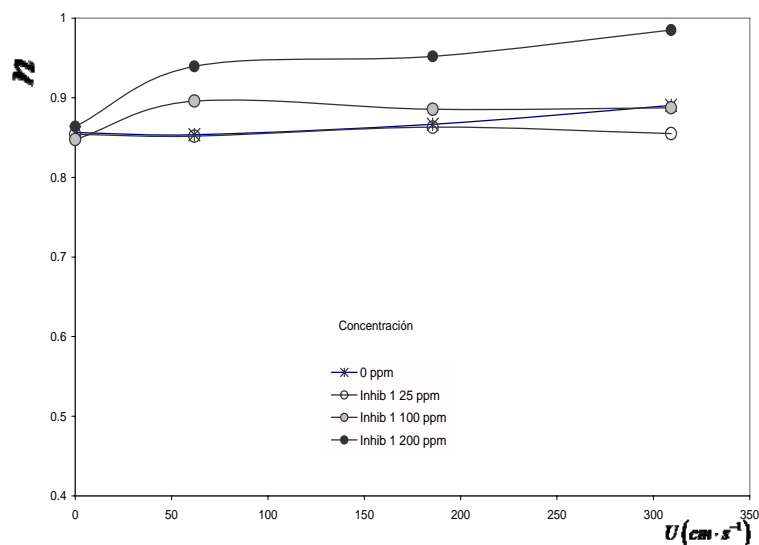


Figura 56. Gráfica velocidad lineal contra el factor geométrico n ; calculado a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 28, 31 y 34 para la solución en blanco y la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) a las concentración de 0, 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$.

El factor geométrico n es un parámetro que define la simetría del semicírculo, ya que para valores cercanos a 1 se puede considerar que es un capacitor perfecto. En la figura 56 se puede ver que solo a la concentración de 200 ppm se aproxima a uno, estos valores son de 0.952 y 0.958 casi un capacitor, pero esto no sucede para las demás concentraciones.

Si $n = 1$ el elemento de fase constante es un capacitor ($F \text{ cm}^{-2}$) [10].

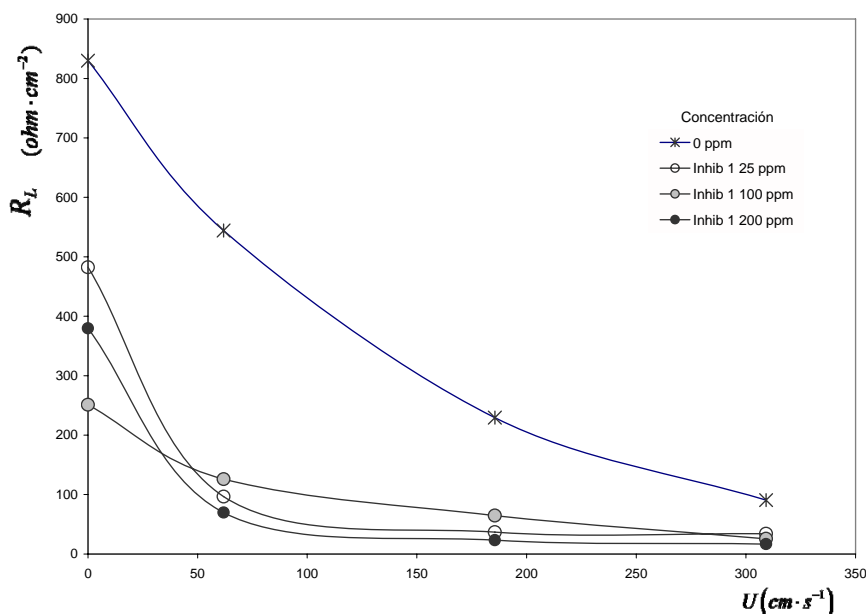


Figura 57. Gráfica velocidad lineal contra la resistencia de la inductancia ($\text{ohm} \cdot \text{cm}^{-2}$); calculado a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 28, 31 y 34 para la solución en blanco y la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) a las concentración de 0, 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$.

De la figura 57 correspondiente a la gráfica de la resistencia debido a la inductancia se puede decir que disminuye la resistencia conforme aumenta la velocidad lineal; para todas las concentraciones.

La gráfica de la inductancia figura 58, presenta el mismo comportamiento que la resistencia debida a la inductancia al aumentar la velocidad lineal disminuye la inductancia para todas las concentraciones.

De este inductor presente en el circuito eléctrico de la figura 53 podemos decir que el comportamiento que presenta se debe a la adsorción de especies y no a una mala conexión, puesto que al aumentar la velocidad tienden al mismo comportamiento independiente de la concentración de inhibidor adicionada.

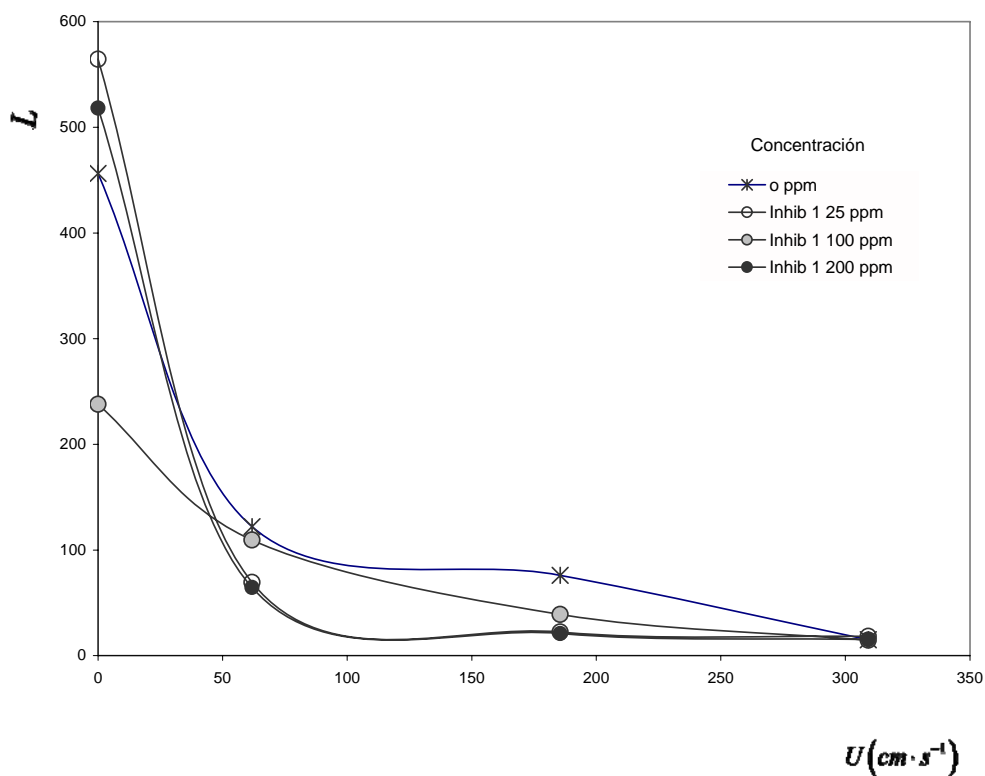


Figura 58. Gráfica velocidad lineal contra la inductancia; calculado a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 28, 31 y 34 para la solución en blanco y la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) a las concentraciones de 0, 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 cm·seg⁻¹.

Con los valores de la resistencia a la transferencia de carga se obtuvieron los valores de R_p calculados a partir de los circuitos equivalentes, los resultados se presentan en la tabla 10 que son para la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) a las concentraciones de 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 cm·seg⁻¹.

Tabla 10. Velocidad lineal, concentración, esfuerzo de corte e inverso de la resistencia a la polarización, calculada a partir del ajuste de los datos del circuito equivalente (ver figura 53), para la solución con la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) a diferentes concentraciones.

Concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1)	Velocidad lineal U	Esfuerzo de corte τ_w	$\frac{1}{R_p}$	Eficiencia instantánea
ppm	$cm \cdot seg^{-1}$	$N \cdot m^{-2}$	$(ohm \cdot cm^2)^{-1}$	%
25	0	0	0.0039	4.50
	61.84	20.19	0.0095	-58.69
	185.53	130.69	0.0248	-85.78
	309.21	311.46	0.0367	-28.39
100	0	0	0.0044	-9.33
	61.84	20.19	0.0069	-16.04
	185.53	130.69	0.0127	4.68
	309.21	311.46	0.0344	-20.52
200	0	0	0.0044	-9.33
	61.84	20.19	0.0133	-122.80
	185.53	130.69	0.0370	-177.57
	309.21	311.46	0.0583	-103.96

La sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1), para las condiciones de prueba no tiene efecto de inhibidor de corrosión, sino por el contrario conforme aumenta la concentración del inhibidor, el inverso de la resistencia de polarización que es una medida que se relaciona con la velocidad de corrosión también aumenta. Esto sucede para las concentraciones de 25 y 200 ppm. A la concentración de 100 ppm presenta el mismo comportamiento que la solución sin inhibidor. Esto lo muestra la figura 59.

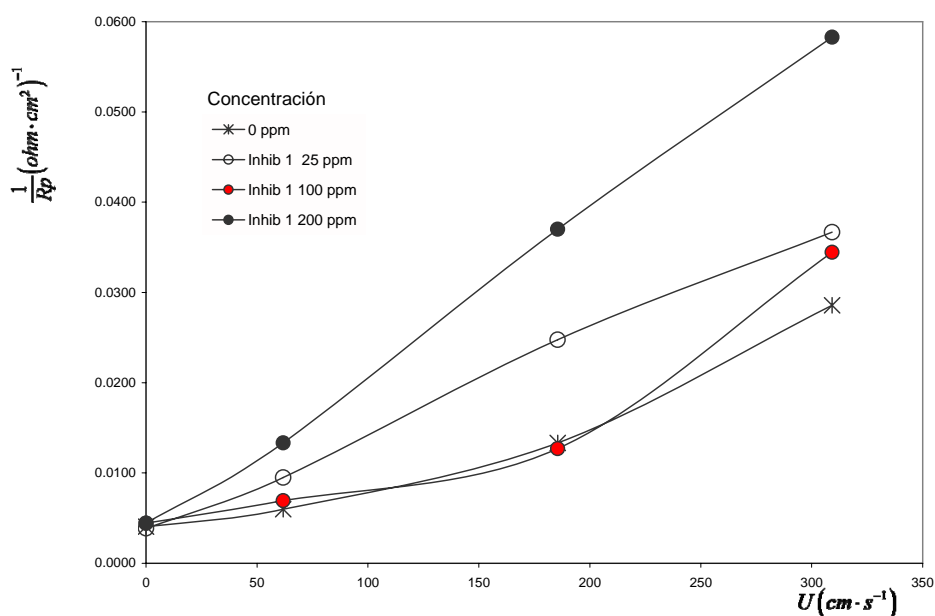


Figura 59. Gráfica velocidad lineal contra el inverso de la resistencia de polarización, calculada a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 28, 31 y 34 para la solución en blanco y la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) a las concentración de 0, 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$.

El circuito equivalente mostrado en la figura 60 ha sido propuesto por David Silverman y Carrico [12], [18] para la predicción de la corrosión a partir de circuitos equivalentes en la evaluación de inhibidores de corrosión, en donde este circuito modela dos constantes de tiempo y es frecuentemente utilizado para representar un electrodo cubierto imperfectamente, que puede encontrarse en el caso de un inhibidor o un recubrimiento imperfecto. Este circuito también puede modelar un mecanismo con un intermedio electroactivo adsorbido.

Wang, et all [27] propusieron este circuito eléctrico equivalente para la evaluación de inhibidores en un circuito de flujo cerrado, en donde propone a la R_s como la Resistencia de la solución en el seno de la solución, $C_{\text{película}}$ como un capacitor de la película del inhibidor, $R_{\text{película}}$ como una resistencia en el poro de la película del inhibidor, C_{dl} la doble capa de la película y R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga.

Este circuito equivalente de la figura 60 considera a la R_s como la Resistencia de la solución; $C_{\text{película}}$ está relacionado con una capacitancia no ideal de la película del

inhibidor, $R_{\text{película}}$ está relacionado con la resistencia de la película del inhibidor, C_{dl} está relacionado con la doble capa de la película del inhibidor debido a la resistencia de la transferencia de carga y R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización.

Del inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2), se puede decir que, presenta un semicírculo deprimido. Los datos experimentales se ajustaron al siguiente circuito para las concentraciones de 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53 y 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$.

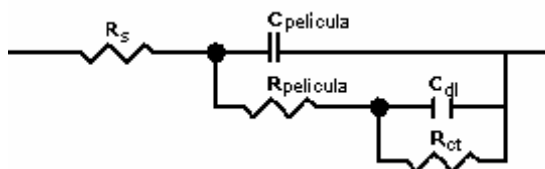


Figura 60. Circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales para la muestra del inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2) [11].

Los datos experimentales se ajustaron al circuito de la figura 60 y los valores se presentan en la Tabla 11. En el anexo A se presentan los ajustes de los datos experimentales en los diagramas de Nyquist y Bode donde se puede observar una gran concordancia entre los datos experimentales y la curva de simulación obtenida por medio del modelo del circuito eléctrico equivalente (figuras 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87 y 88).

Tabla 11. Datos obtenidos a partir de la simulación para la solución con inhibidor 2 a 25, 100 y 200 ppm, del ajuste de la respuesta de impedancia al modelo del circuito equivalente propuesto (ver figura 60).

Velocidad lineal (cm·seg ⁻¹)	Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO ₂ , Concentración = 25 ppm					
<i>U</i>	R _s	C _{película}	<i>n</i>	R _{película}	C _{dl}	R _{ct}
0	1.759	0.00015869	0.59047	6.385	0.000000399	761.9
61.84	1.759	0.00071876	0.51482	13.72	0.00000120	330
185.53	3.394	0.0017637	0.54184	150.1	0.00012236	145.3
309.21	3.544	0.0024016	0.56536	62.06	0.00028598	113.4
Velocidad lineal (cm·seg ⁻¹)	Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO ₂ , Concentración = 100 ppm					
<i>U</i>	R _s	C _{película}	<i>n</i>	R _{película}	C _{dl}	R _{ct}
0	0.1	0.00016507	0.59743	40	0.00000051	1531
61.84	0.1	0.00010942	0.60777	20	0.00000036	1396
185.53	0.6	0.00008070	0.66419	550	0.00008700	250
309.21	1.3	0.00190890	0.48800	105	0.00046207	100
Velocidad lineal (cm·seg ⁻¹)	Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO ₂ , Concentración = 200 ppm					
<i>U</i>	R _s	C _{película}	<i>n</i>	R _{película}	C _{dl}	R _{ct}
0	1	0.0000076478	0.73129	3350	0.0000300	1750
61.84	1	0.0000140000	0.71053	1650	0.0000168	1360
185.53	4.9	0.0005940100	0.61883	400	0.00006400	550
309.21	3.9	0.0011710000	0.53931	150	0.00060148	90

La figura 61 presenta la velocidad lineal contra la resistencia de la solución afectada por la adición de inhibidor, a 25 ppm aumenta la resistencia de la solución de 1.75 a 3.54 ohm al aumentar la velocidad de 0 a 309.21 cm·s⁻¹, para 100 ppm a la velocidad de 0 cm·s⁻¹ la resistencia de la solución es de 0.1 ohm se mantiene constante para 61.85 y aumenta a 1.3 ohm para la velocidad de 309.21 cm·s⁻¹. Para la concentración de 200 ppm la resistencia de la solución es de 1 ohm para las velocidades de 0 y 61.84 cm s⁻¹ y a la velocidad de 185.53 cm s⁻¹ aumenta a 4.93 ohm pero para la velocidad de 309.21 cm s⁻¹ disminuye a 3.9 ohm.

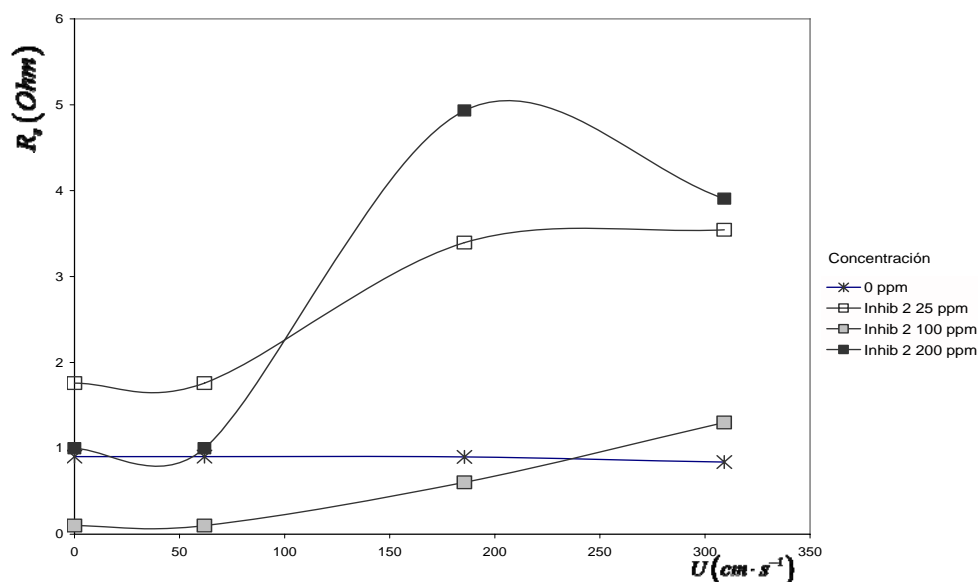


Figura 61. Gráfica velocidad lineal contra la resistencia de la solución; calculado a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 37, 40 y 43 para la solución en blanco y el Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2) a las concentración de 0, 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 cm·seg⁻¹.

Los valores de la capacitancia de la figura 62 obtenidos a partir de la simulación de los circuitos eléctricos para este inhibidor corresponden a un elemento de fase constante puesto que el valor de n no es igual a uno esto se comprueba con la gráfica correspondiente a la figura 63, puesto que los diagramas de Nyquist (ver figuras 37, 40 y 43), presentan una depresión en el semicírculo.

El factor geométrico n es un parámetro que define la simetría del semicírculo, ya que para valores cercanos a uno se puede considerar que es un capacitor perfecto.

La doble capa asociada al capacitor de la película para la concentración de 100 ppm presenta un comportamiento estable hasta la velocidad de 185.53 cm·seg⁻¹ pero al aumentar la velocidad a 309.21 cm·seg⁻¹ aumenta el valor del capacitor (doble capa) hasta 0.00190 Faradio·cm⁻². El valor del capacitor Para la concentración de 200 ppm permanece constante para la las velocidades de 0 a 61.84 cm·seg⁻¹, pero a la velocidad de 185.53 cm·seg⁻¹ aumenta y sigue aumentando para la velocidad de 309.21 cm·seg⁻¹.

A la concentración de 25 ppm conforme aumenta la velocidad también aumenta el valor del capacitor, es decir la doble capa de la película sigue siendo afectada por la velocidad del flujo.

En la figura 63 podemos ver que los valores del factor geométrico no tienen un comportamiento regular y que todos los valores son menores de 0.7312 pero mayores del 0.5 por lo que no puede considerarse como una impedancia de Warburg.

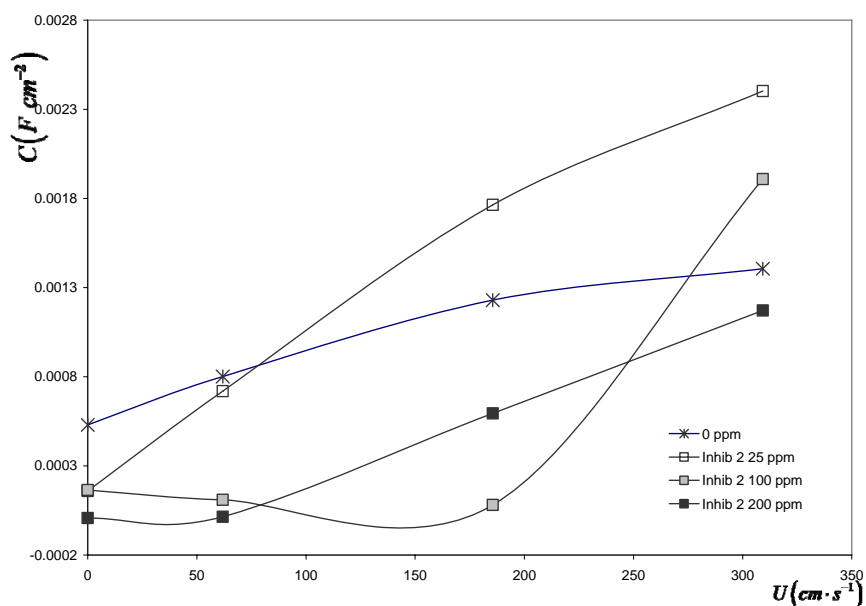


Figura 62. Gráfica velocidad lineal contra la capacitancia de la película; calculada a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 37, 40 y 43 para la solución en blanco y el Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2) a las concentraciones de 0, 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$.

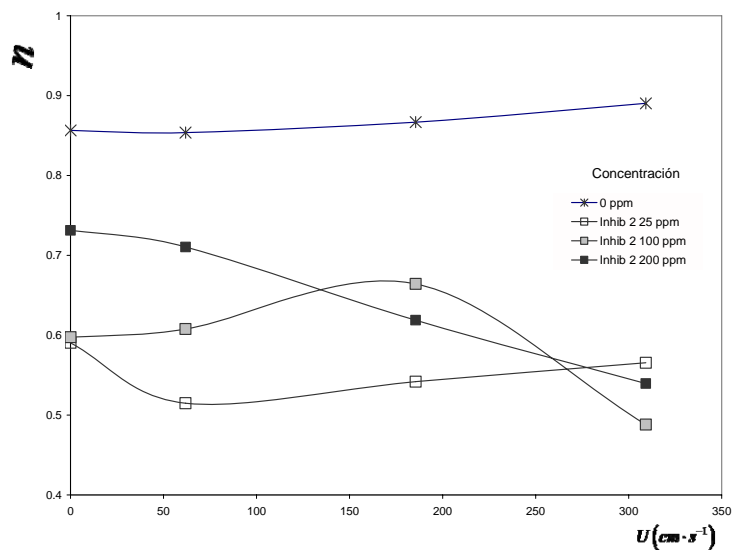


Figura 63. Gráfica velocidad lineal contra el factor geométrico n ; calculada a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 37, 40 y 43 para la solución en blanco y el Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2) a las concentraciones de 0, 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$.

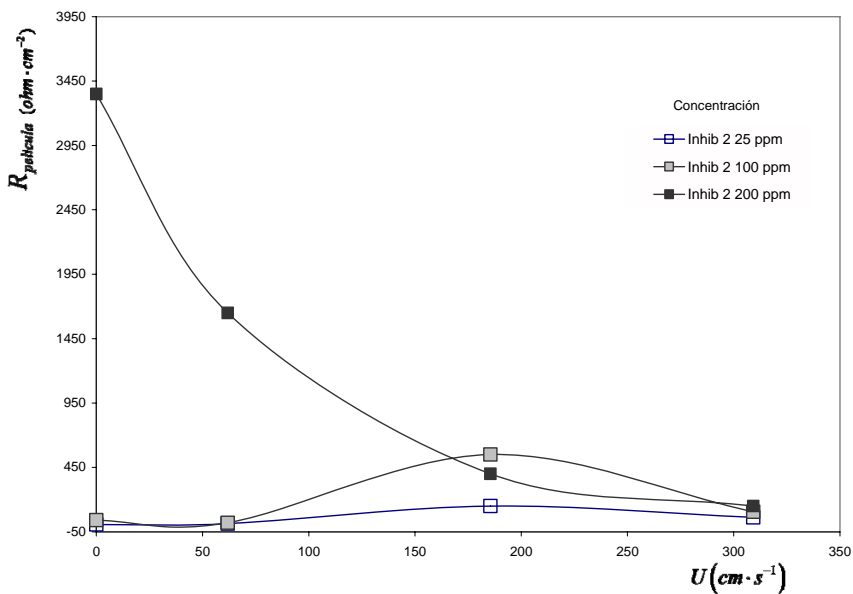


Figura 64. Gráfica velocidad lineal contra la resistencia de la película, calculada a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 37, 40 y 43 para la solución en blanco y el Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2) a las concentraciones de 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$.

Los valores de la capacitancia de la figura 65 obtenidos a partir de la simulación de los circuitos de Nyquist para este inhibidor son menores que los valores de la muestra sin inhibidor.

Las tres concentraciones presentan un comportamiento similar a las velocidades lineales de 0, 61.84 y 185.53 cm s^{-1} y a la velocidad de 309.21 la concentración de 25 ppm tiene un valor de la $2.859 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$, para la concentración de 100 ppm es de $4.62 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$, y para la concentración de 200 ppm es de $6.018 \times 10^{-4} \text{ F cm}^{-2}$.

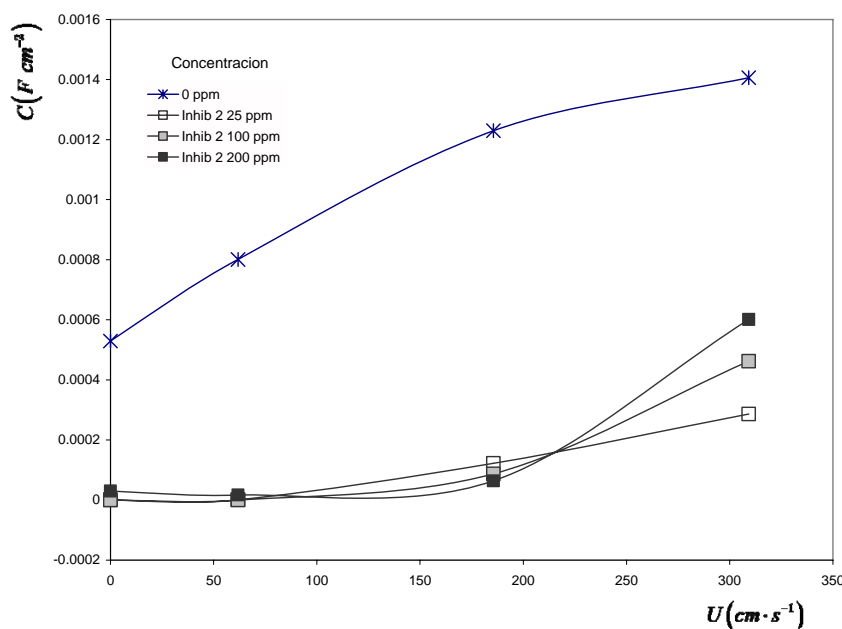


Figura 65. Gráfica velocidad lineal contra la capacitancia de la resistencia a la transferencia de carga; calculada a partir del ajuste de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 37, 40 y 43 para la solución en blanco y el Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2) a las concentraciones de 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$.

Con los valores de R_p calculados a partir de los circuitos equivalentes se obtuvieron los resultados de la tabla 12 que corresponden al inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2) a las concentración de 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53 y 309.21 $\text{cm} \cdot \text{seg}^{-1}$.

Tabla 12. Densidad de corriente, Velocidad de corrosión calculadas a partir del ajuste de los datos al circuitos equivalente (ver figura 60), para la solución con Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

Concentración de Inhibidor 2	Velocidad lineal U	Esfuerzo de corte τ_w	$\frac{1}{R_p}$	Eficiencia instantánea
Conc	$cm \cdot seg^{-1}$	$N \cdot m^{-2}$	$(ohm \cdot cm^2)^{-1}$	%
25 ppm	0	0	0.0013	67.71
	61.84	20.19	0.0030	49.36
	185.53	130.69	0.0069	48.38
	309.21	311.46	0.0088	69.14
100 ppm	0	0	0.0007	83.93
	61.84	20.19	0.0007	88.03
	185.53	130.69	0.0040	70.00
	309.21	311.46	0.0100	65.00
200 ppm	0	0	0.0006	85.94
	61.84	20.19	0.0007	87.71
	185.53	130.69	0.0018	86.36
	309.21	311.46	0.0111	61.11

El inhibidor de marca comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2), si tiene efecto de inhibidor de corrosión. Al aumentar la concentración del inhibidor disminuye el inverso de la resistencia a la polarización, esto sucede para las todas las velocidades. Esto se puede observar en la figura 66 para las concentraciones de 25 a 200 ppm.

Estas concentraciones estas afectadas por el flujo conforme aumenta la velocidad lineal aumenta el valor de $\frac{1}{R_p}$, a la velocidad de 309.21 cm·seg⁻¹ presentan el mismo comportamiento para las tres concentraciones.

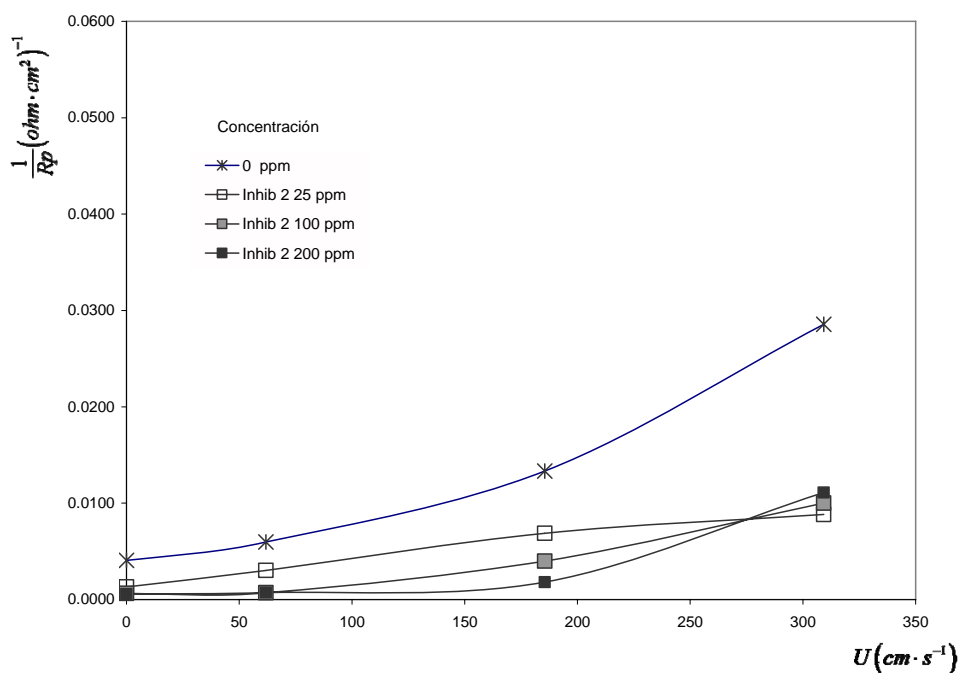


Figura 66. Gráfica velocidad lineal contra el inverso de la resistencia de polarización, calculada a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 37, 40 y 43 para la solución en blanco y el Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2) a las concentraciones de 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 cm·seg⁻¹.

La figura 67 muestra las eficiencias a partir de las concentraciones del inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2), se puede observar que a la concentración de 25 ppm la eficiencia es muy baja que va desde 48.4 para la velocidad de 185.53 cm·seg⁻¹ y la eficiencia mayor es de 69.14 % que corresponde a la velocidad de 309.21 cm·seg⁻¹, para la concentración de 100 ppm aumenta la eficiencia hasta 88.03 % a la velocidad de 61.84 cm·seg⁻¹, pero decae conforme aumenta la velocidad a 309.21 cm·seg⁻¹ la eficiencia baja hasta el 65.0 % . a 200 ppm es la mejor eficiencia para las velocidades de 0, 61.84 y 185.53 que va del 85 hasta el 88 %, pero a la velocidad de 309.21 cm·seg⁻¹ la eficiencia cae hasta el 61 %.

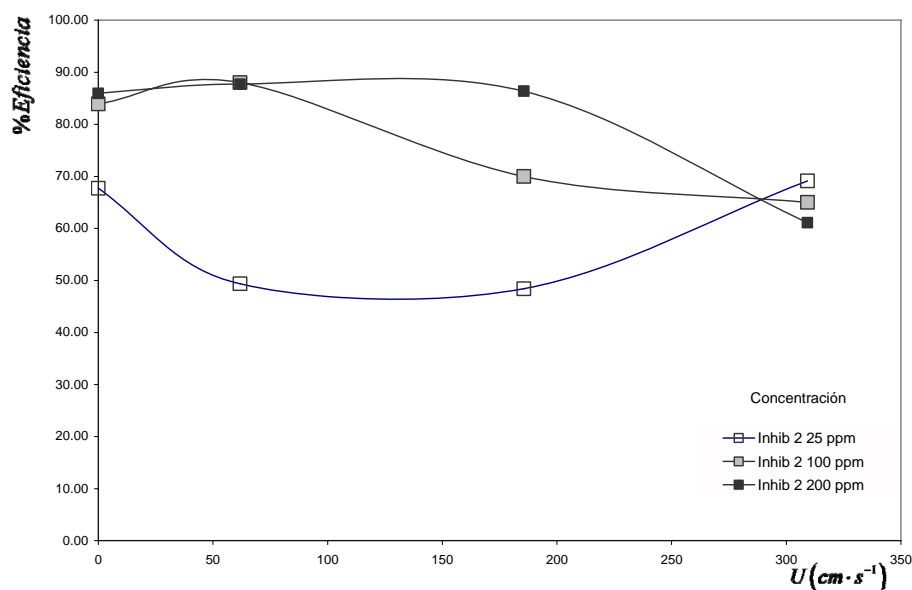


Figura 67. Gráfica velocidad lineal contra el por ciento de eficiencia instantánea, calculada a partir de los semicírculos de los diagramas de Nyquist Figuras 25, 37, 40 y 43 para la solución en blanco y el Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2) a las concentraciones de 25, 100 y 200 ppm y a las velocidades de 0, 61.84, 185.53, 309.21 $cm \cdot seg^{-1}$.

El ajuste de los datos experimentales a través de los modelos de circuitos eléctricos resultó óptimo para la evaluación del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

En general de los resultados obtenidos se puede establecer que el efecto del flujo sobre el valor de la velocidad de corrosión, demuestra que, conforme aumenta la velocidad del flujo, el valor de la velocidad de corrosión se incrementa independientemente de la presencia de un inhibidor de corrosión en la solución.

5. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir lo siguiente:

A) Para el caso de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) se presentan las siguientes conclusiones.

1. Los potenciales de corrosión son hasta 69 mV más positivos al aumentar la concentración de 0 a 25, y de 0 a 100 ppm de la sustancia en la solución de prueba; conforme aumenta la velocidad de flujo de 0, 1000, 3000 y 5000 revoluciones por minuto (0, 61.84, 185.53 y 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$) los potenciales presentan menos diferencia entre si (aproximadamente 30 mV).
2. Considerando que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la resistencia de polarización, se concluye que los valores del inverso de la resistencia de polarización indican que la sustancia 3-amino-1,2,4 Triazol no presenta efecto inhibidor de la corrosión a las concentraciones de 25, 100 y 200 ppm, ya que a medida que aumenta la concentración de la sustancia en la solución de prueba, el valor del inverso de la resistencia de polarización aumenta de 0.0045 hasta 0.0598 $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. Este mismo efecto se presenta con el aumento de las velocidades de rotación de 0, 1000, 3000 y 5000 revoluciones por minuto (0, 61.84, 185.53 y 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$) del electrodo de cilindro rotatorio.

B) Para el caso del inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (inhibidor 2) se presentan las siguientes conclusiones.

1. Los potenciales de corrosión son más positivos de 21 a 69 mV al aumentar la concentración a 25, 100 y 200 ppm del inhibidor 2 en la solución de prueba, también aumenta hasta 50 mV conforme aumenta la velocidad de rotación 0, 1000 y 3000 revoluciones por minuto (0, 61.84 y 185.53 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$), y para

5000 rpm ($309.21 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$) los potenciales se mantienen constantes con respecto a sus respectivas concentraciones (-606 mV vs ECS).

2. Considerando que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la resistencia de polarización, se concluye que los valores del inverso de la resistencia de polarización, indican que esta sustancia sí presentó efecto inhibidor de la corrosión, ya que a medida que aumenta la concentración de 25 100 y 200 ppm de la sustancia inhibidora en la solución de prueba, el valor del inverso de la resistencia a la polarización disminuye de 0.0013 hasta 0.0006 pero con el aumento de la velocidad de rotación de 0 a 5000 revoluciones por minuto se observa un aumento del valor del inverso de la resistencia de polarización de 0.0006 hasta 0.0111.
3. El efecto del flujo turbulento sobre la eficiencia de inhibición de la corrosión del inhibidor 2 es el siguiente, al aumentar la velocidad de flujo de 0, 1000, 3000 y 5000 revoluciones por minuto (0, 61.84, 185.53 y $309.21 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$), la eficiencia del inhibidor disminuye de 85.94 hasta el 61.11%, indicando que los esfuerzos de corte sobre la superficie metálica disminuyen la capacidad de formar una película protectora.
4. Los valores de las capacitancias asociados con la doble capa (C_{dl}) formada por el inhibidor tiene un efecto marcado ya que al ser menor presentan una mayor eficiencia de la inhibición de corrosión y al mismo tiempo es afectada por el flujo.

Anexos

Anexo A

Figuras del ajuste con circuitos eléctricos de los resultados

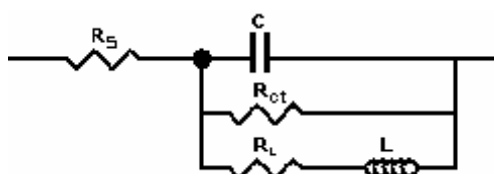


Figura 53 circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales para la solución sin inhibidor

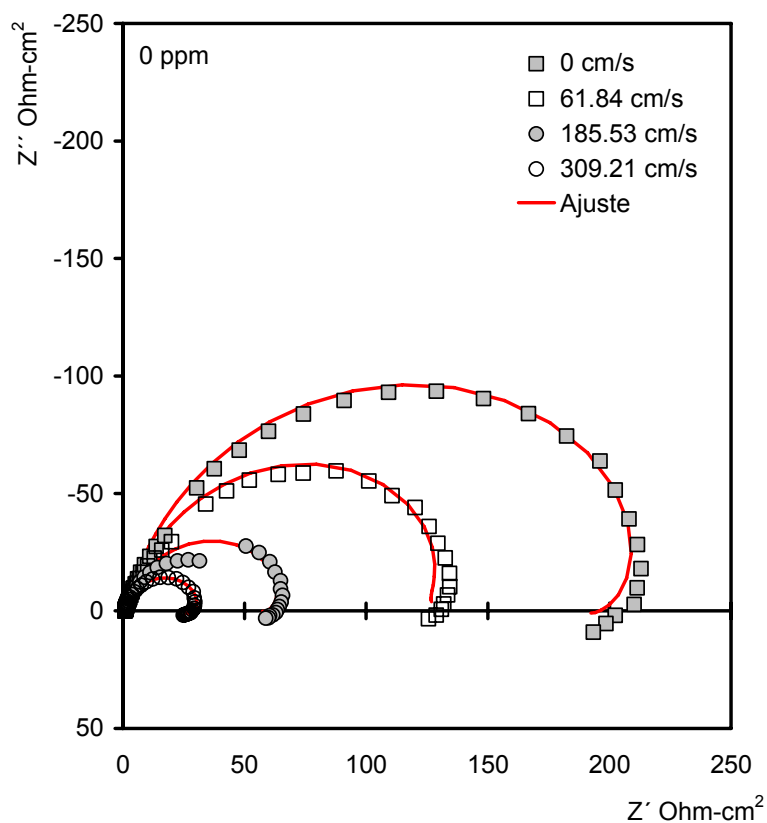


Figura 68. Ajuste a los espectro de impedancia para cuatro velocidades 0, 61.84; 185.53 y 309.21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$. En muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , pH de 3,9.

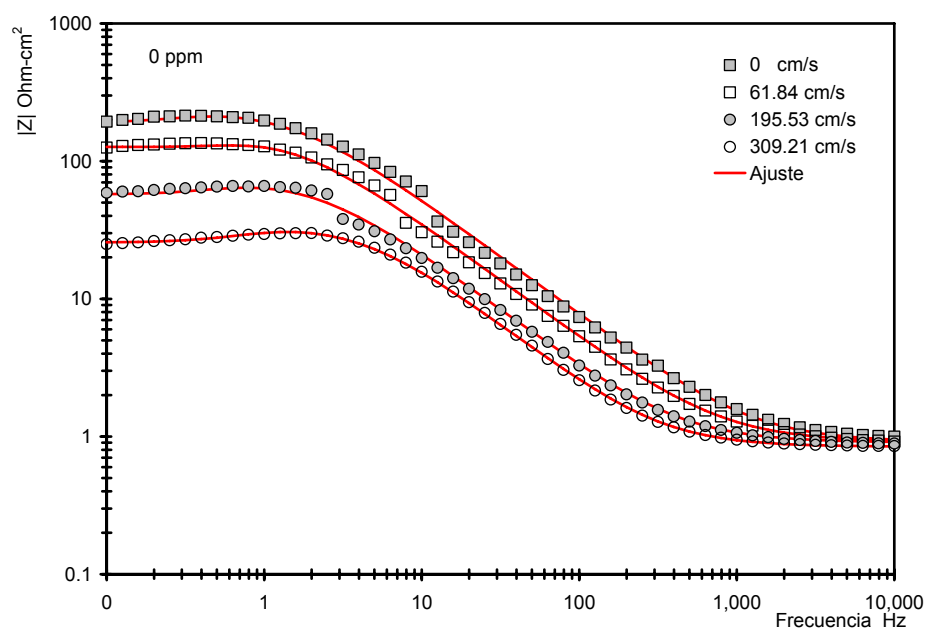


Figura 69. Ajuste a los espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 .

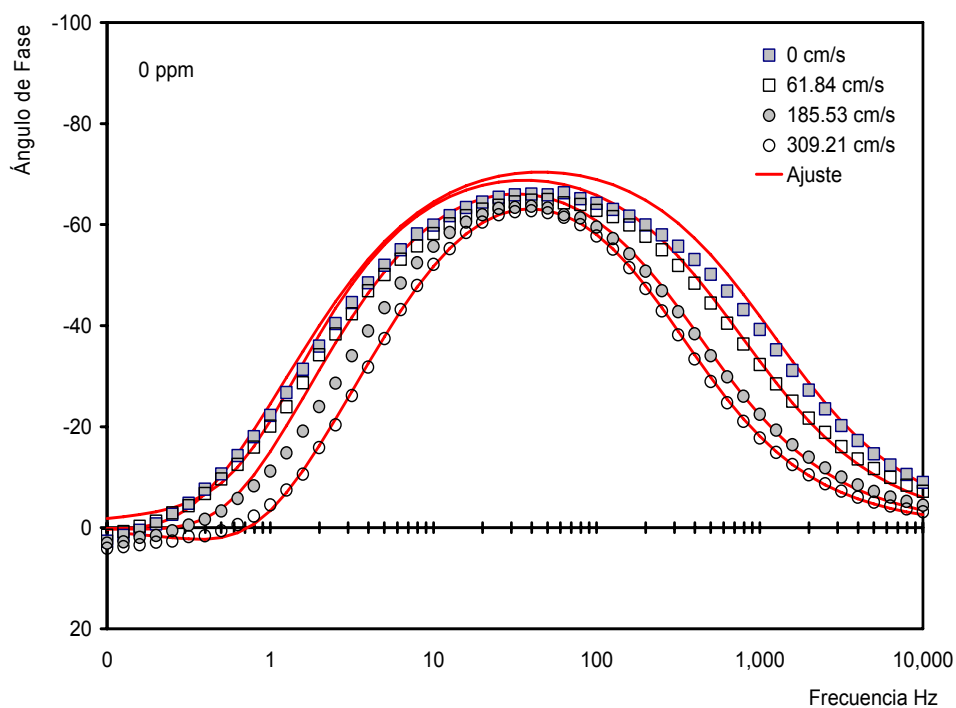


Figura 70. Ajuste a los diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 .

Sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1), utilizada como inhibidor a la concentración de 25 ppm

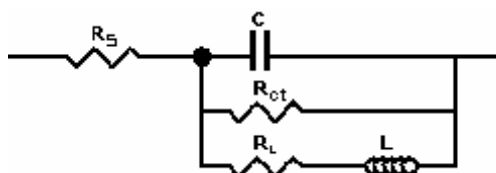


Figura 53 circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales para la solución sin inhibidor

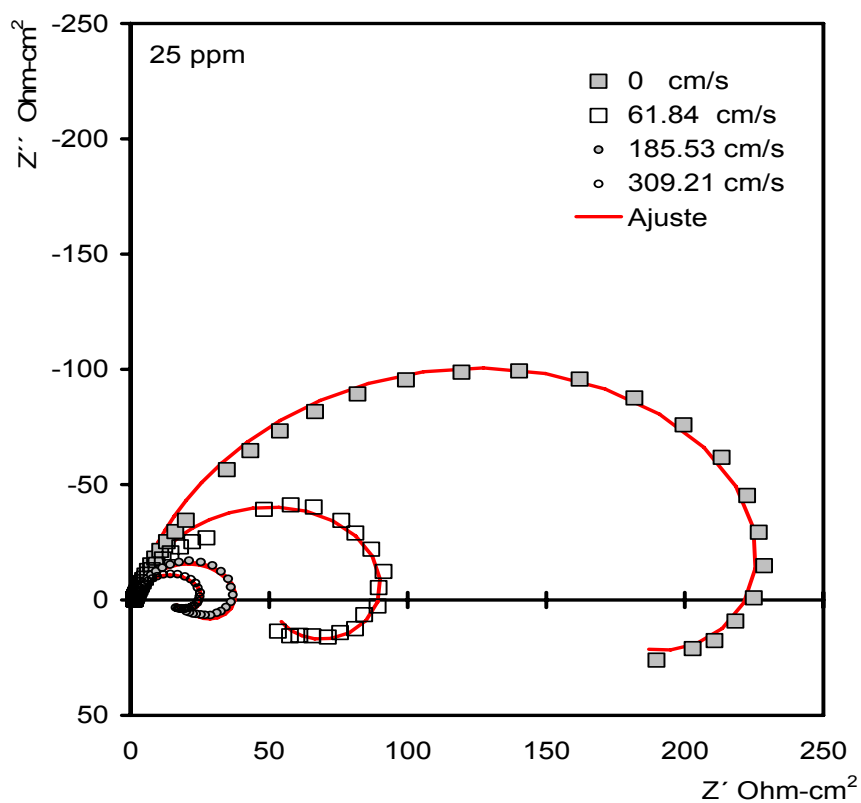


Figura 71. Ajustes a los diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 25 ppm.

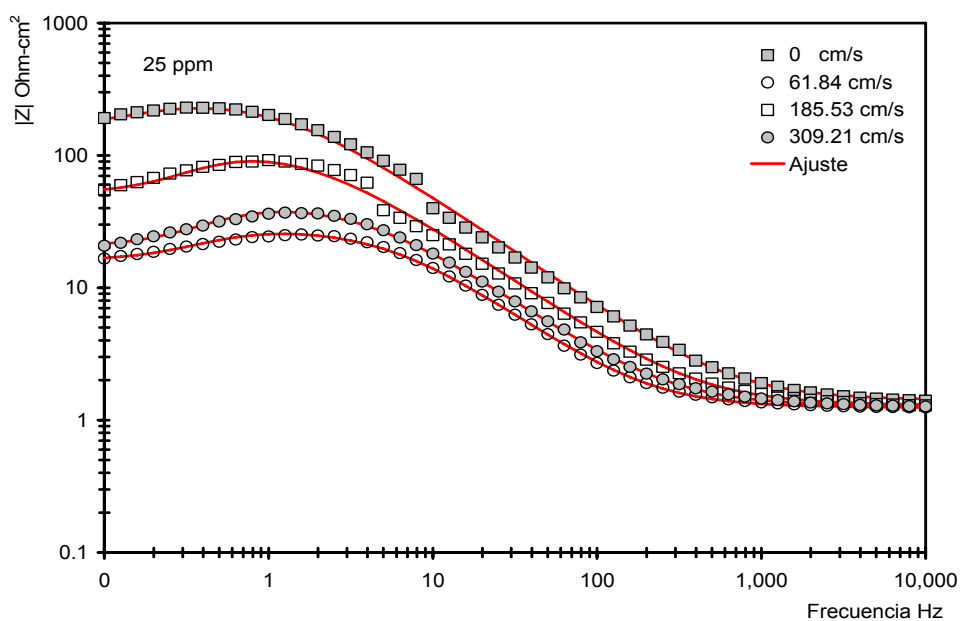


Figura 72. Ajuste a los espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 25 ppm.

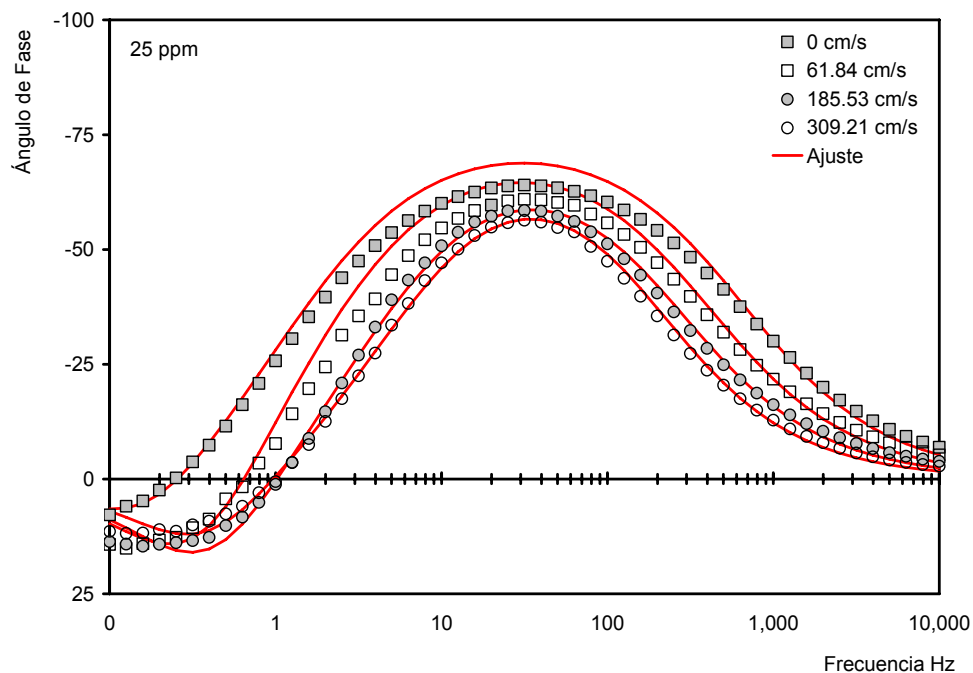


Figura 73. Ajustes a los diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (inhibidor 1) de 25 ppm.

Diagramas impedancia 100 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1)

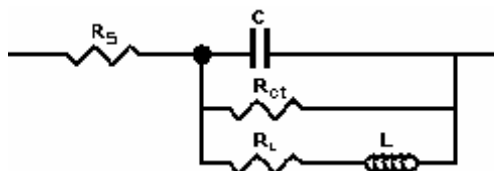


Figura 53 circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales para la solución sin inhibidor

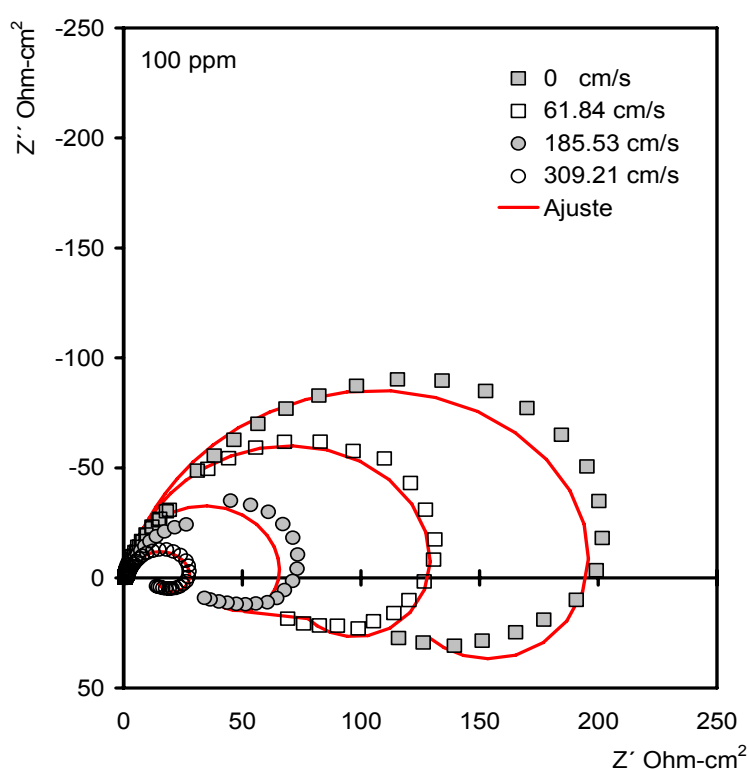


Figura 74. Ajustes a los diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 100 ppm.

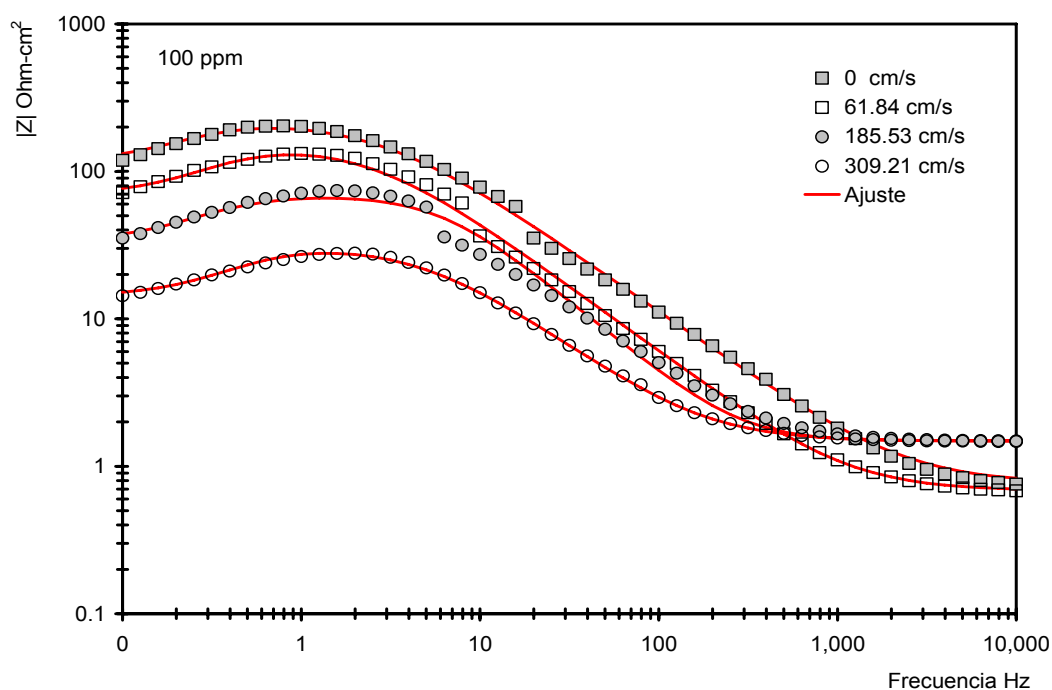


Figura 75. Ajustes a los espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 100 ppm.

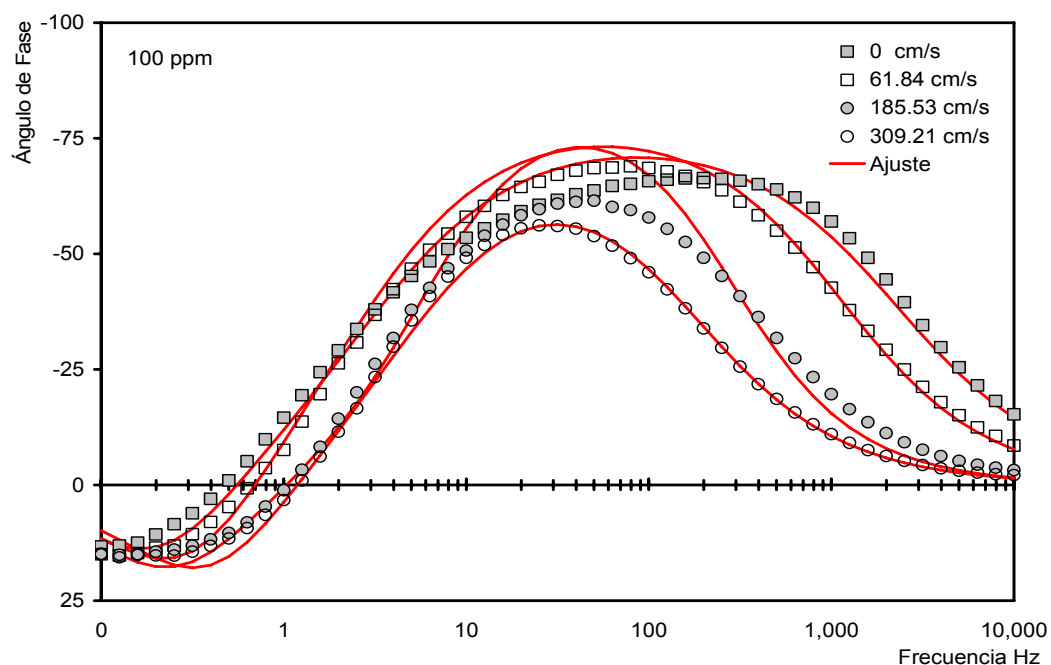


Figura 76. Ajustes a los diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 100 ppm.

Diagramas impedancia 200 ppm de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1).

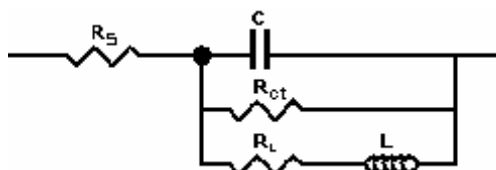


Figura 53 circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales para la solución sin inhibidor.

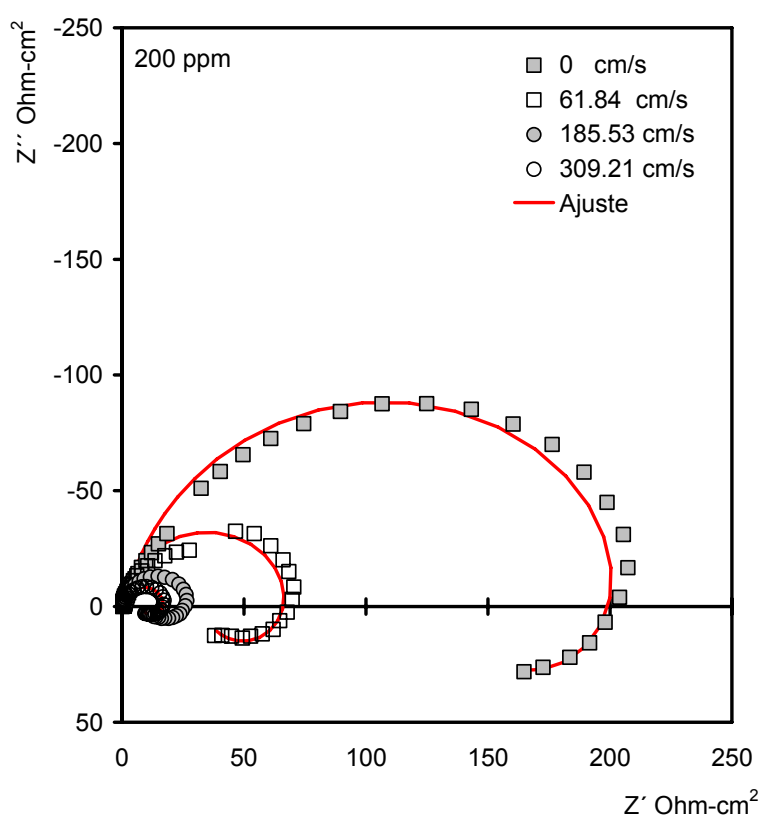


Figura 77. Ajuste a los diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 200 ppm.

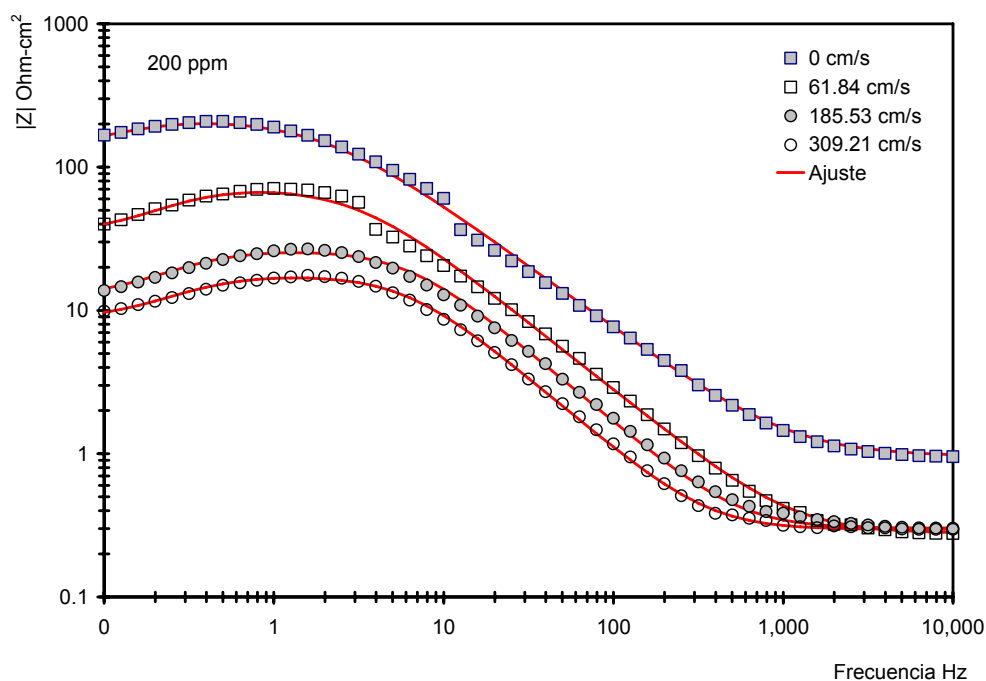


Figura 78. Espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 200 ppm.

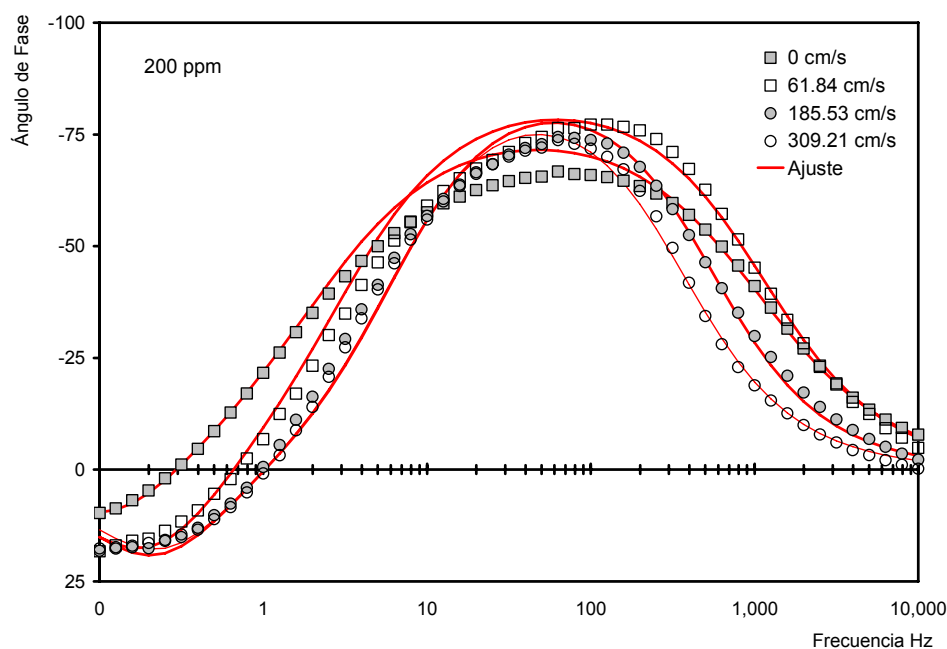


Figura 79. Ajustes a los diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , y concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 200 ppm.

Diagramas de impedancia 25 ppm inhibidor de marca comercial (Inhibidor 2), formador de película para sistemas con CO_2

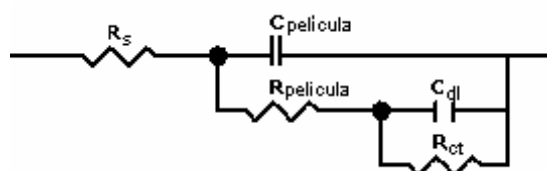


Figura 60 circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales para la muestra del inhibidor 2 [11]

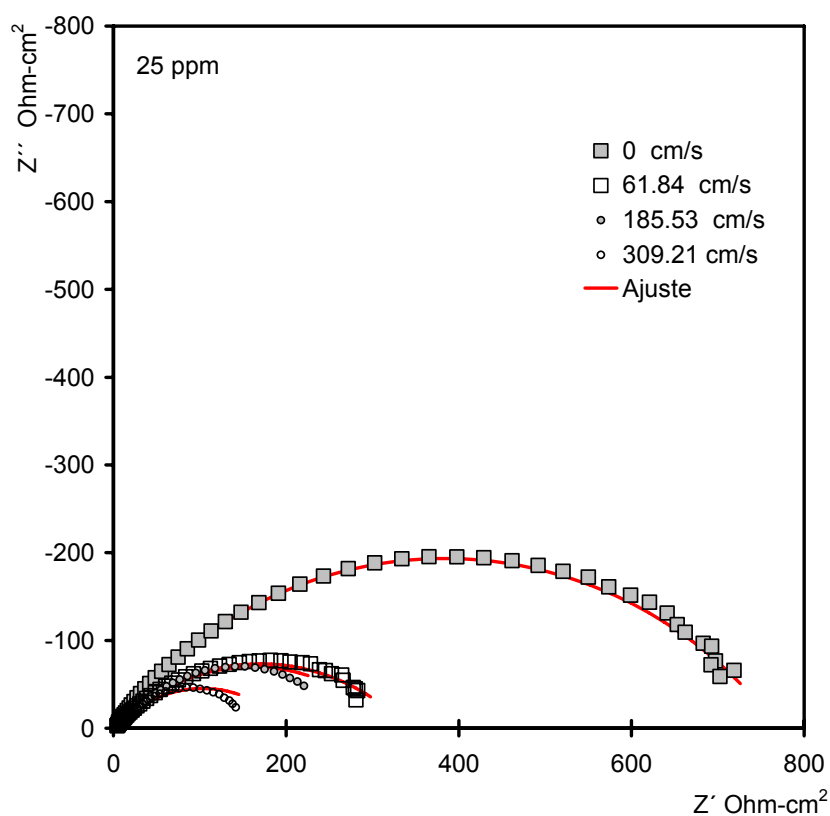


Figura 80. Ajuste a los espectros de impedancia para cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2).

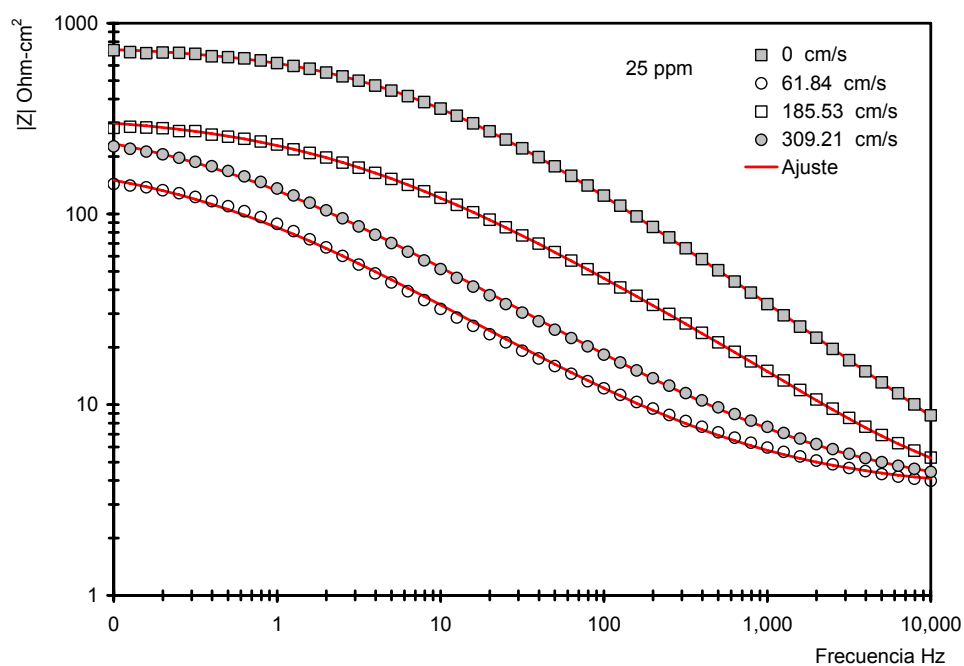


Figura 81. Ajustes a los espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

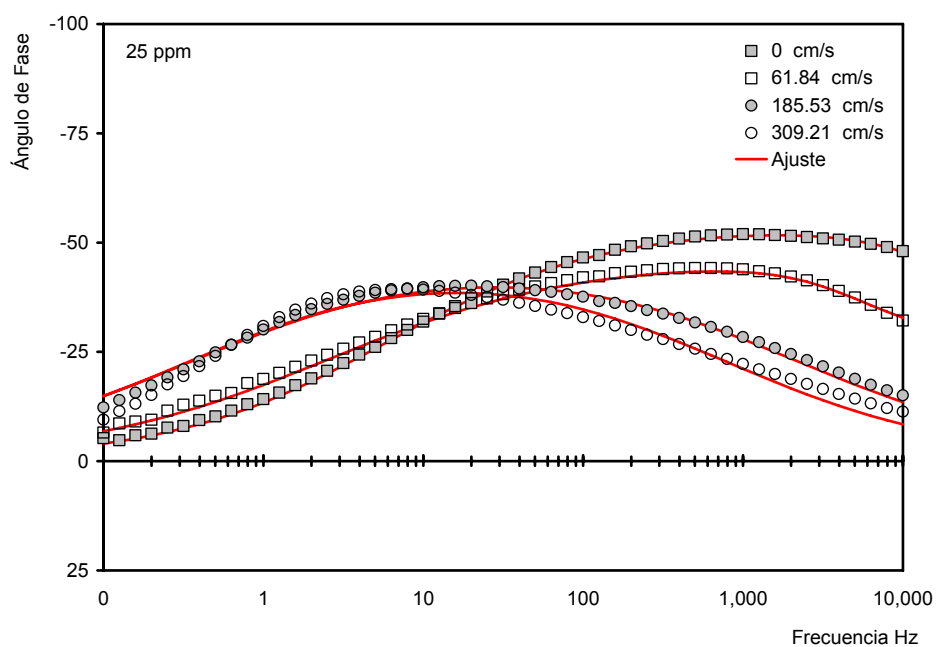


Figura 82. Ajustes a los diagrama de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

Diagramas de impedancia 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2) Inhibidor 2

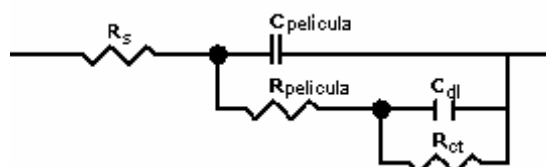


Figura 60 circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales para la muestra del inhibidor 2 [11]

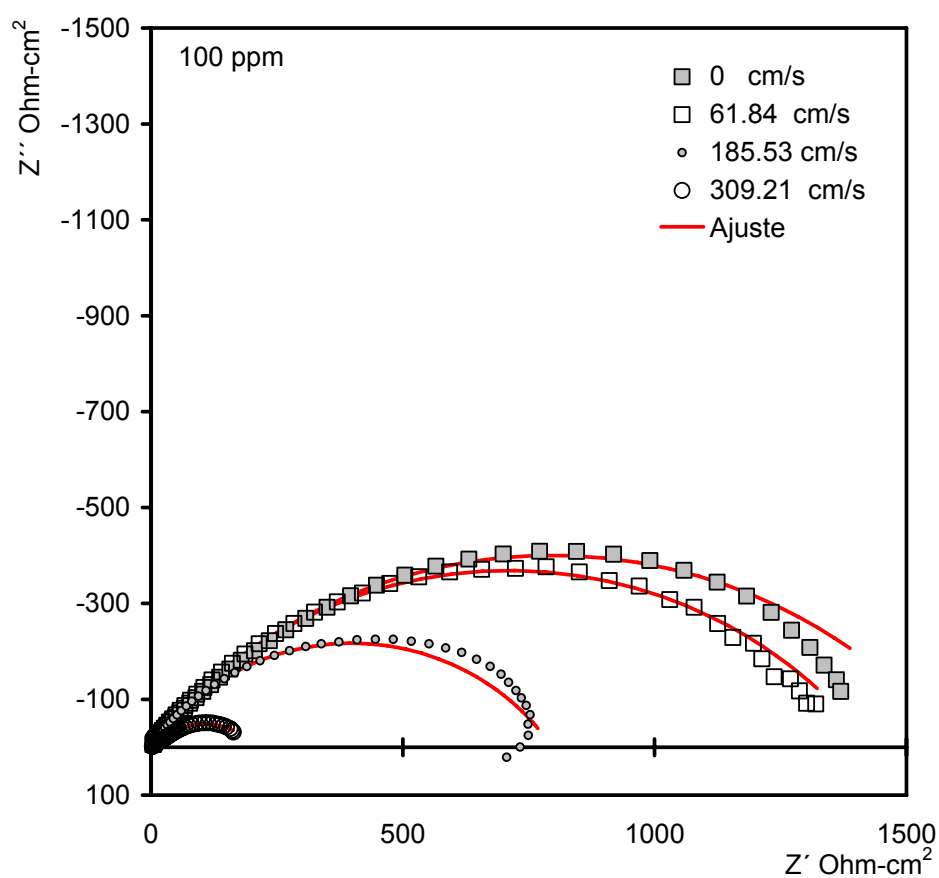


Figura 83. Ajustes a los diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

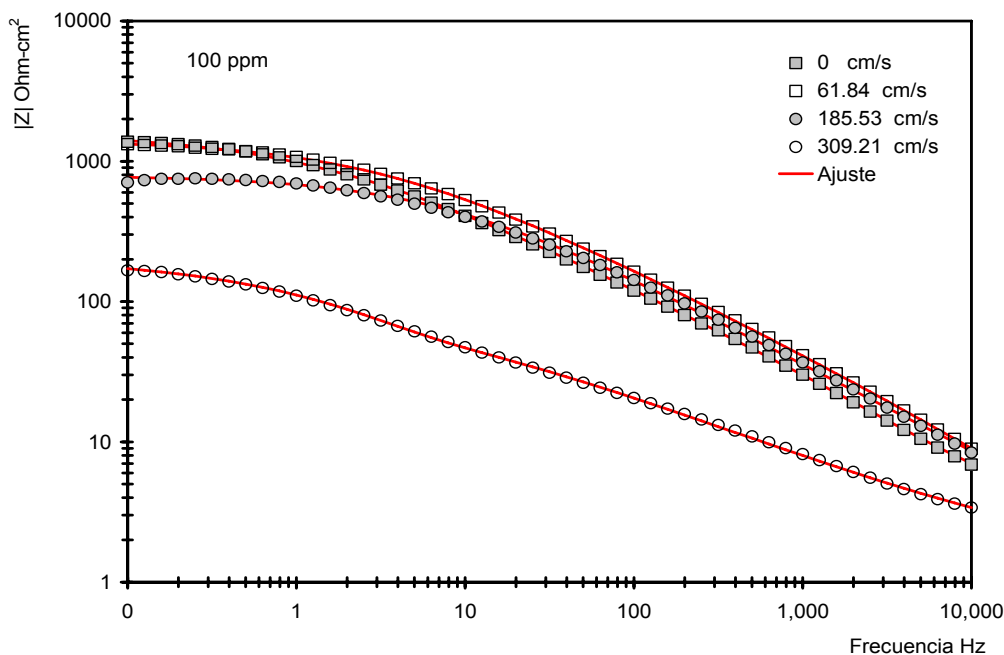


Figura 84. Ajustes a los espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

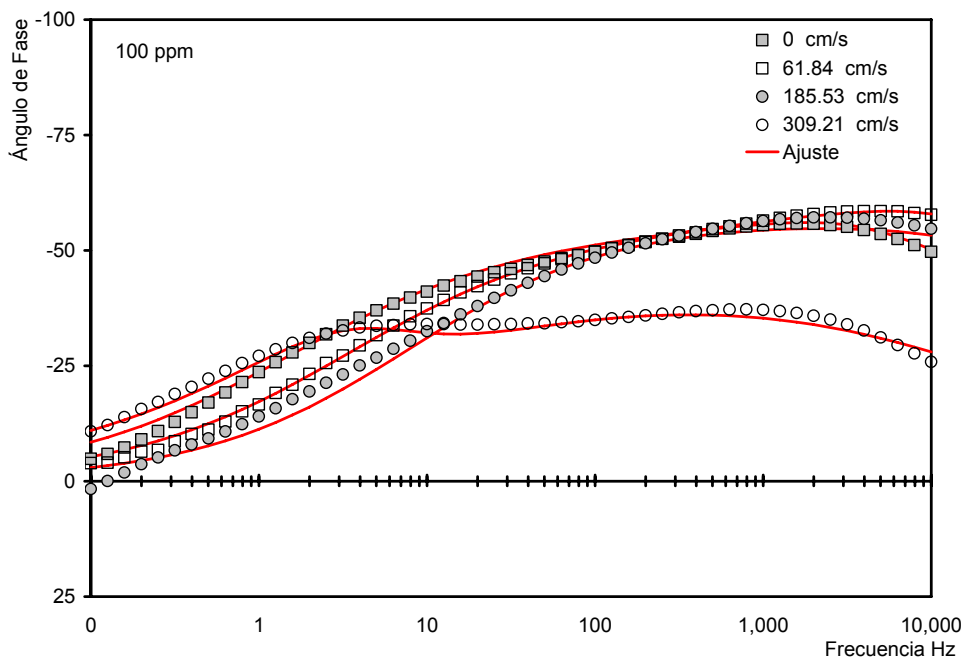


Figura 85. Ajustes a los diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO₂, a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO₂ (Inhibidor 2).

Diagramas de impedancia 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

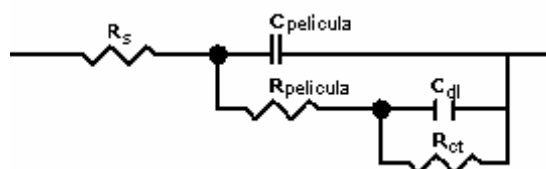


Figura 60 circuito eléctrico equivalente propuesto para el ajuste de los datos experimentales para la muestra del inhibidor 2 [11]

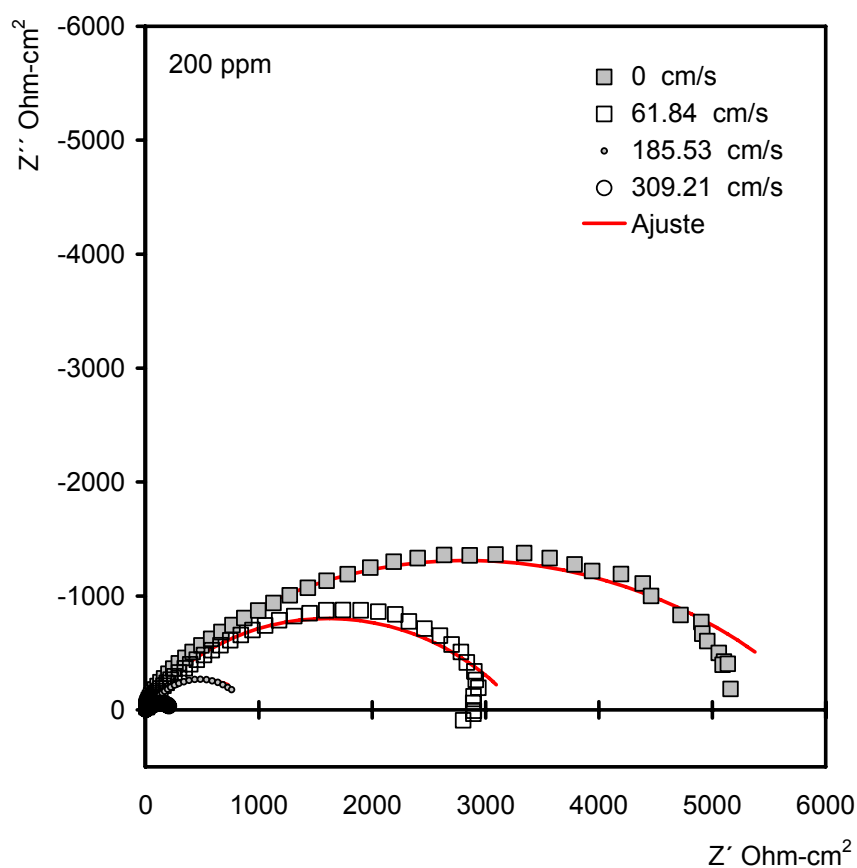


Figura 86. Ajustes a los diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2).

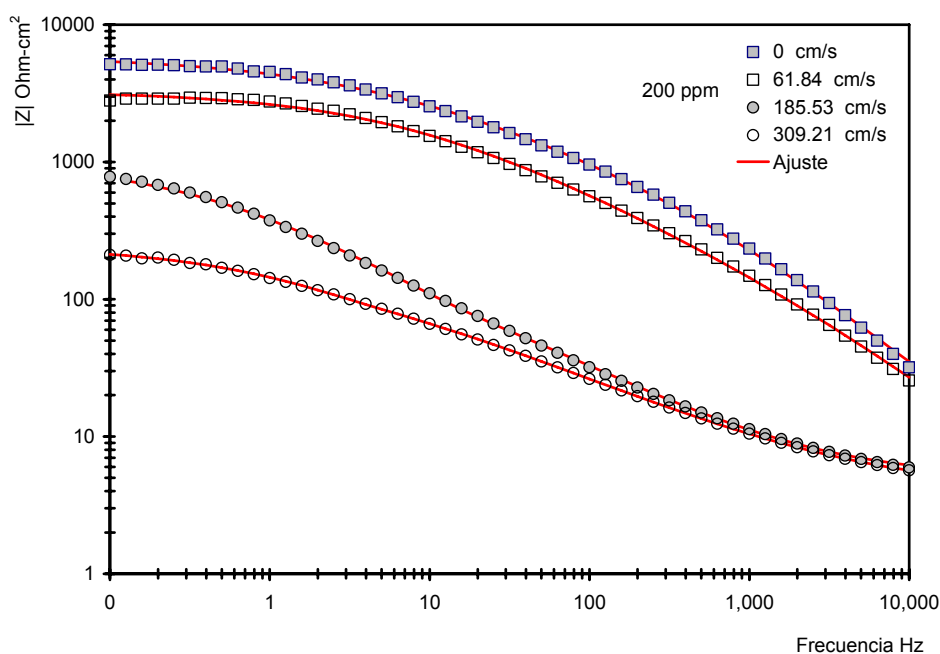


Figura 87. Ajustes a los espectros de impedancia presentados como diagramas de Bode de frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) a cuatro velocidades, en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2).

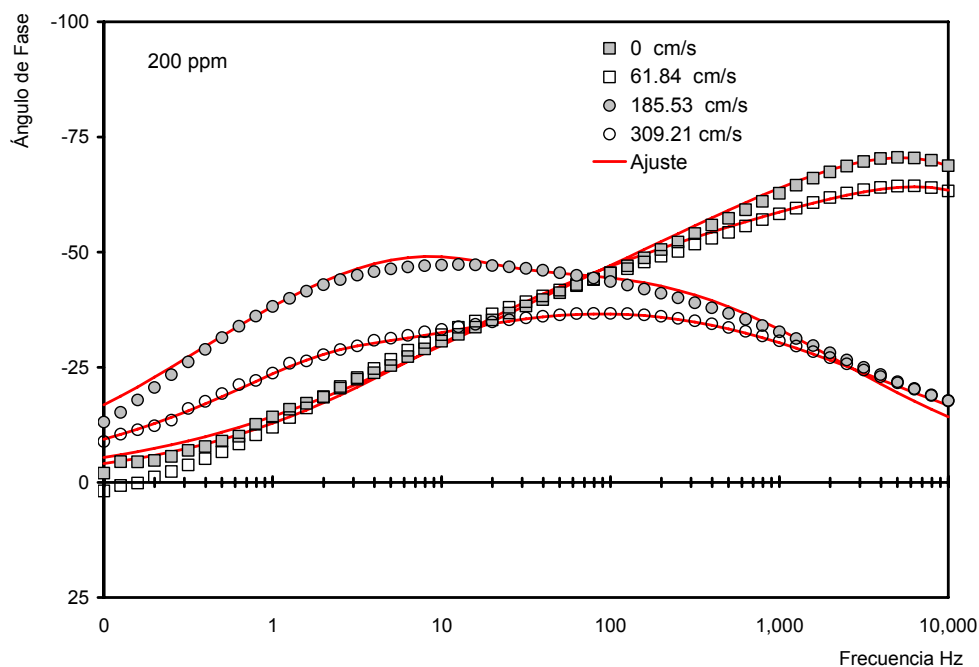


Figura 88. Ajustes a los diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cuatro velocidades. Muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2).

Anexo B

Figuras de los diagramas de Nyquist y de Bode

Diagramas de Nyquist, diagramas de Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y diagramas de Bode de frecuencia vs ángulo de fase, para cada concentración y velocidad. Pruebas por triplicado.

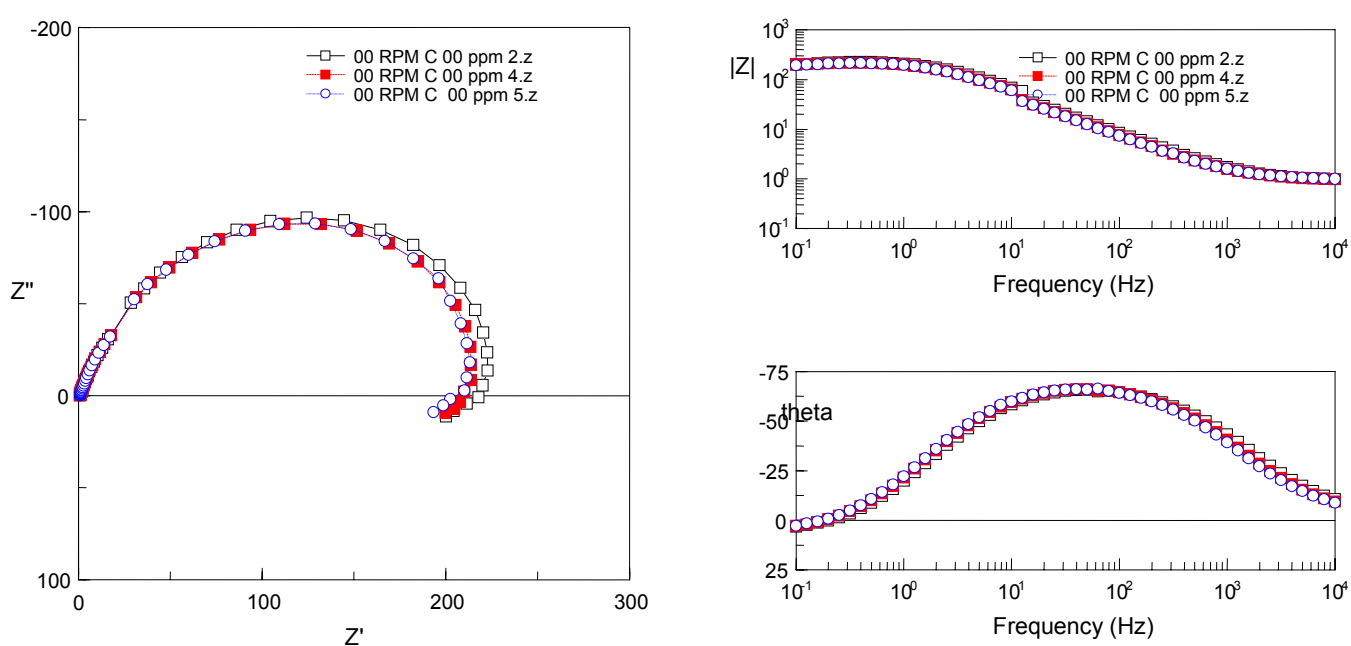


Figura 89. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a cero $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (0 RPM), en muestra de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , sin inhibidor

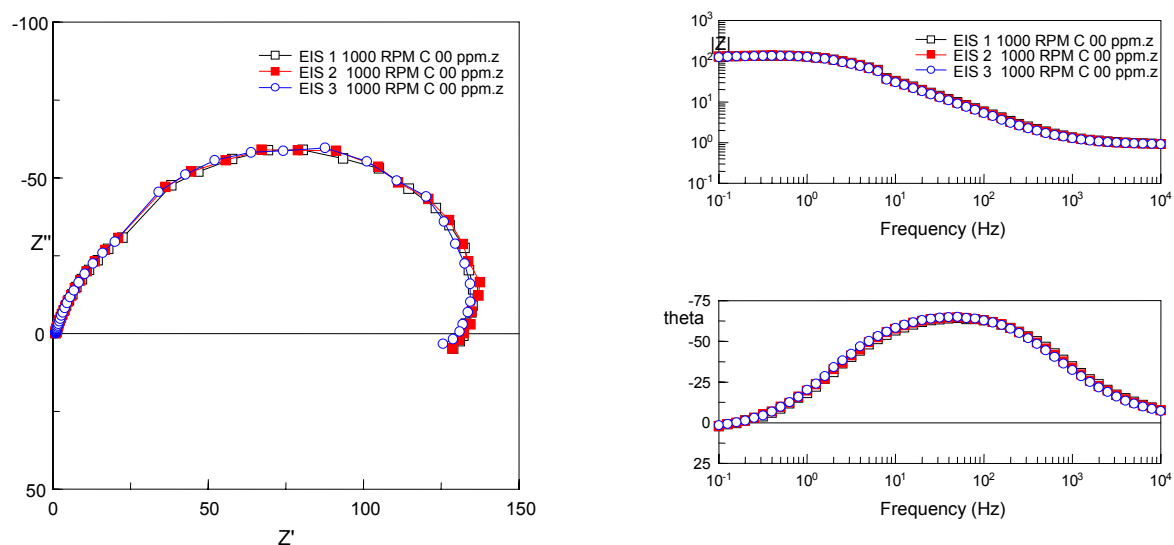


Figura 90. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $61,84 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (1000 RPM), en muestra de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , sin inhibidor.

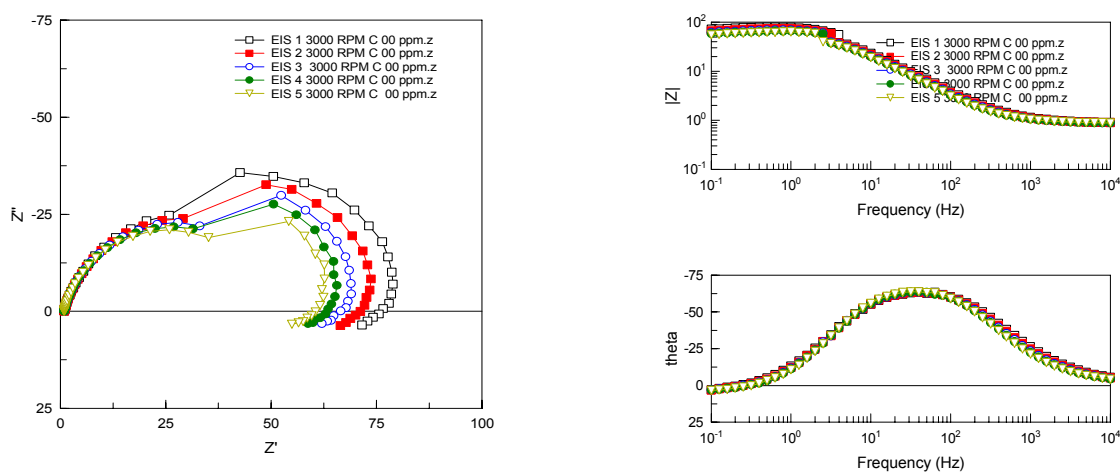


Figura 91. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $185,53 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (3000 RPM), en muestra de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , sin inhibidor.

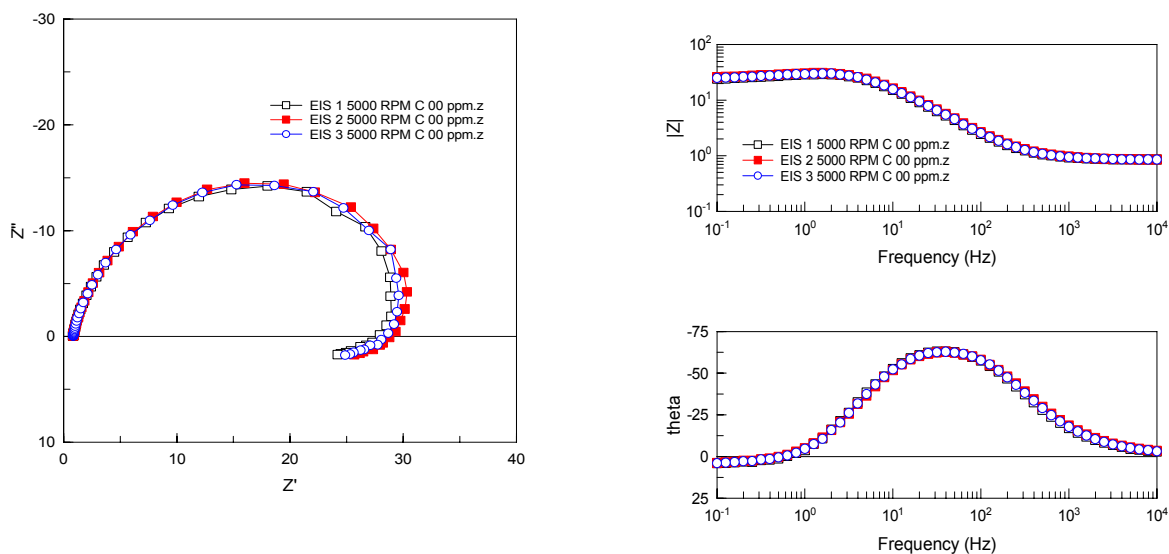


Figura 92. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $309,21 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (5000 RPM), en muestra de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , sin inhibidor.

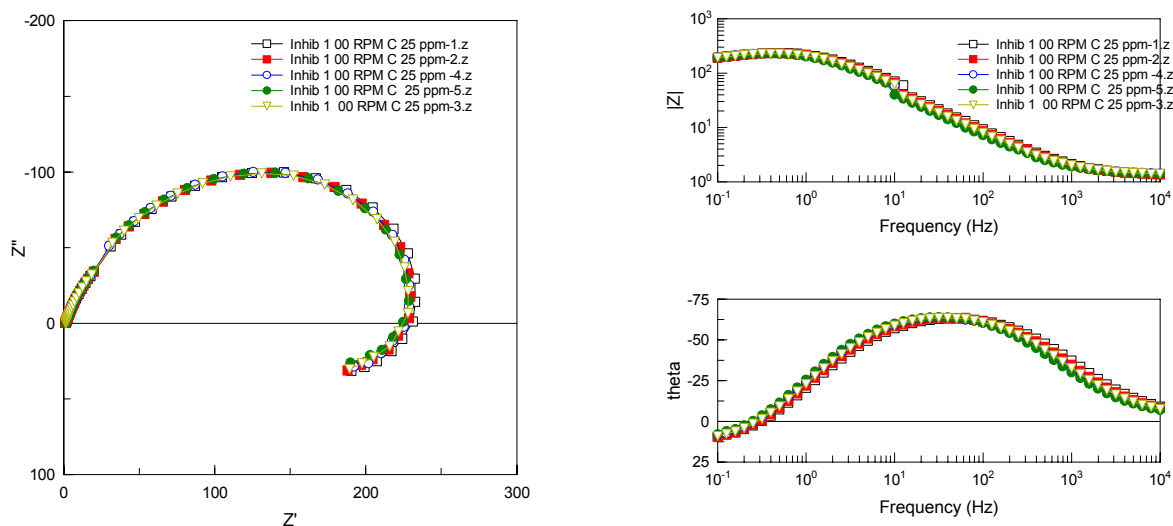


Figura 93. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a $0 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (0 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 25 ppm.

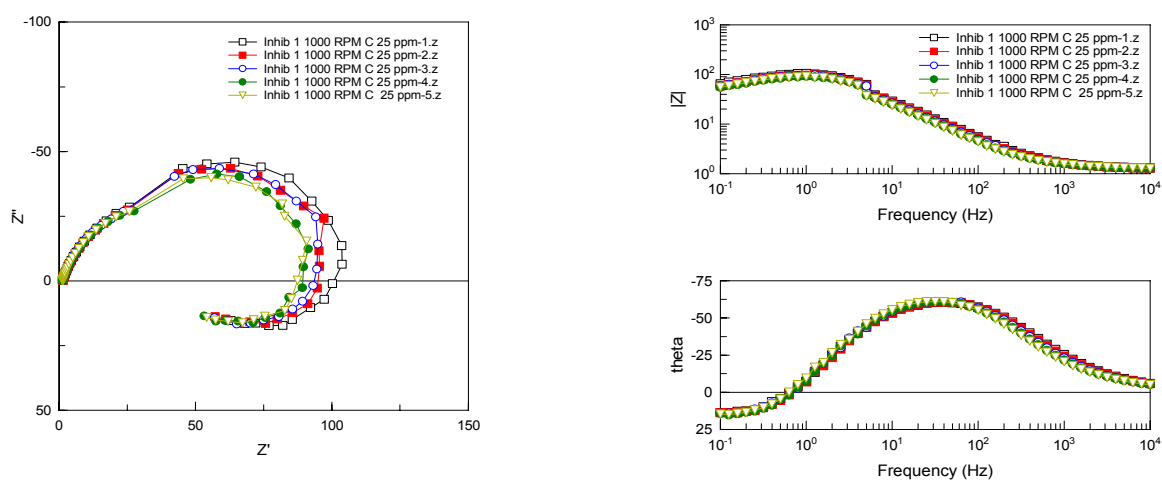


Figura 94. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $64,84 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (1000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 25 ppm.

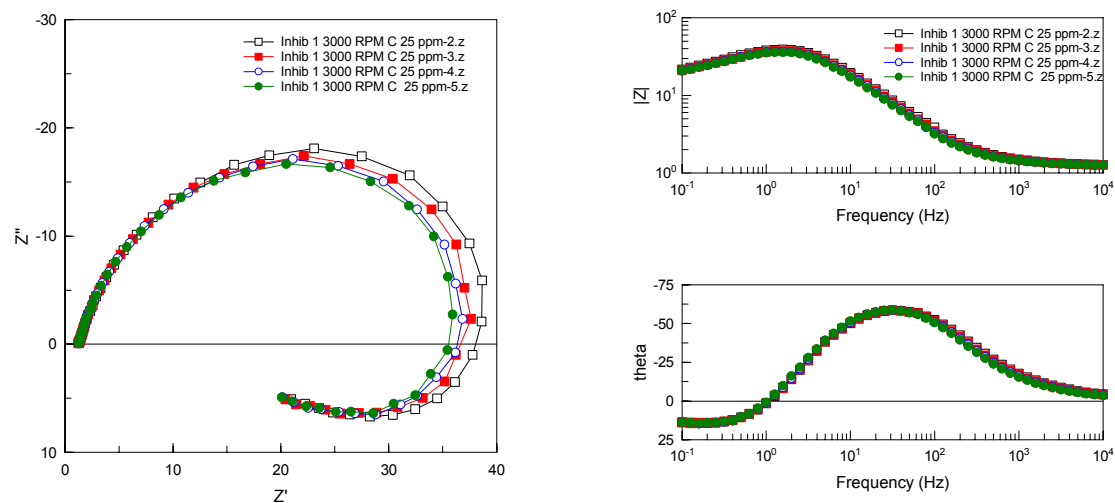


Figura 95. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $185,53 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (3000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 25 ppm.

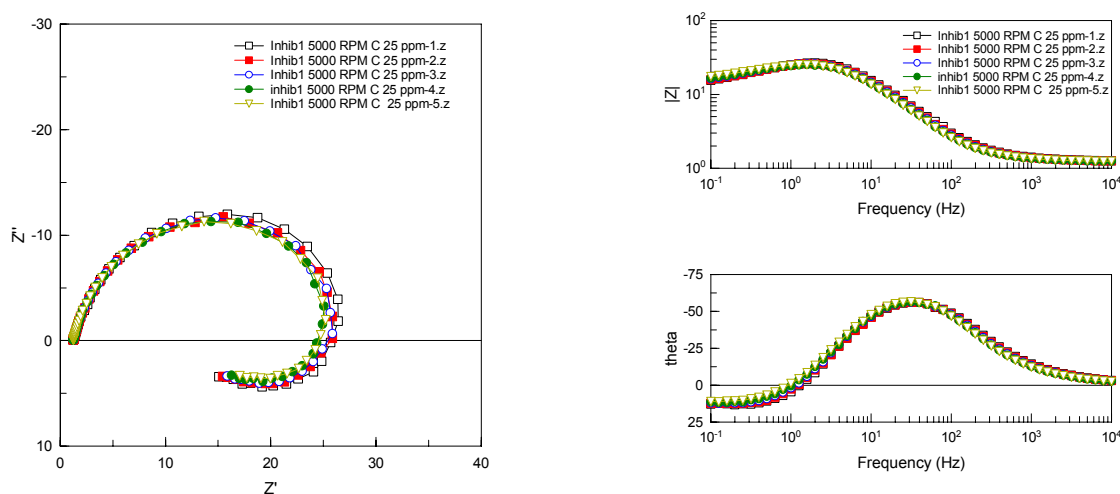


Figura 96. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $309,21 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (5000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 25 ppm.

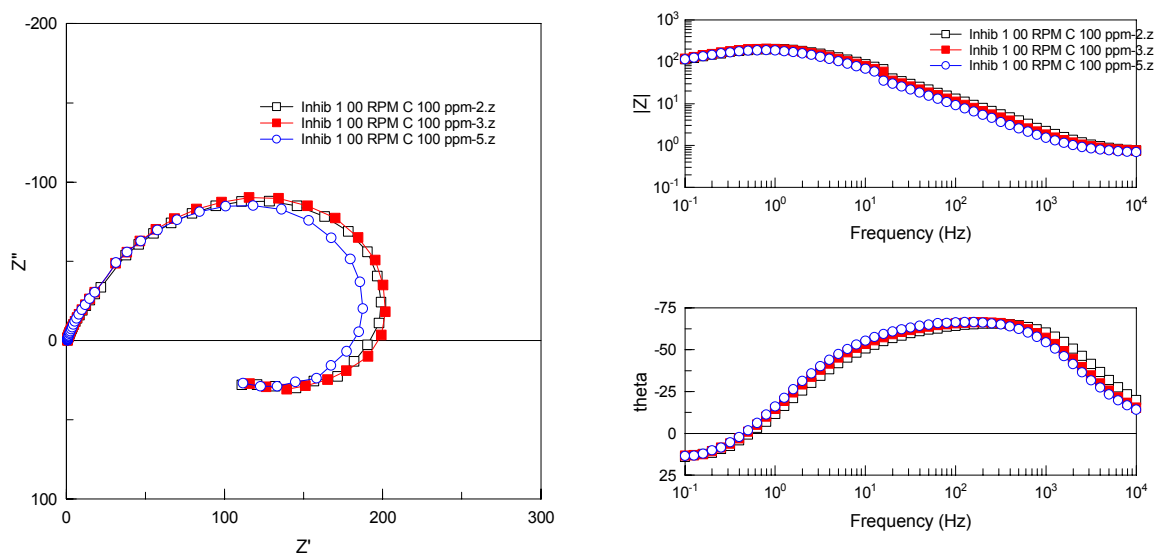


Figura 97. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a $0 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (0 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 100 ppm.

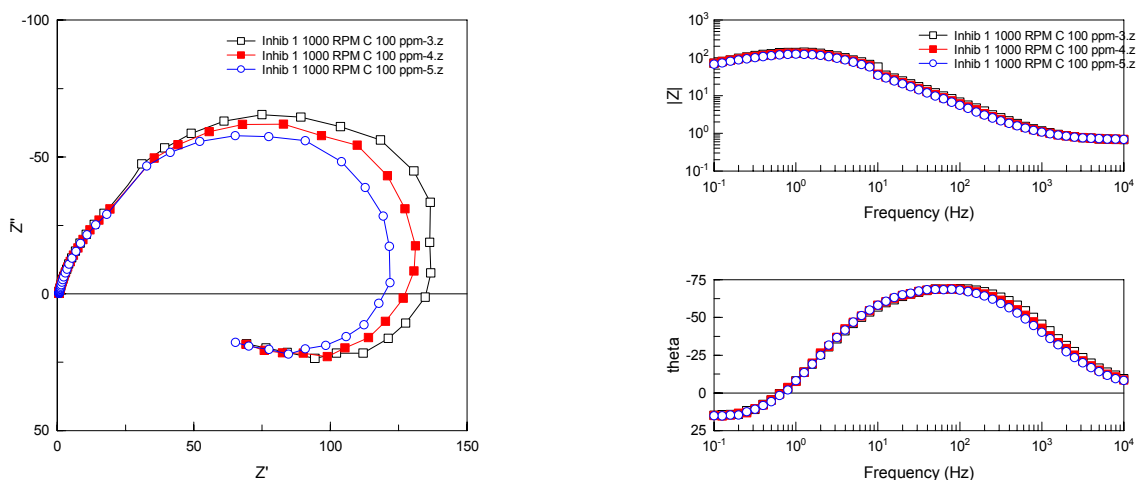


Figura 98. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $61,84 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (1000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 100 ppm.

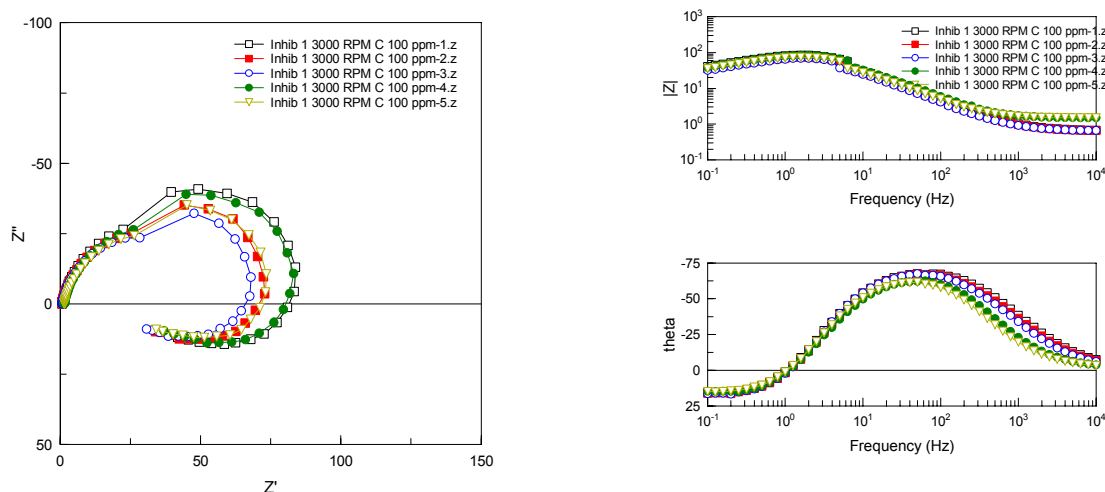


Figura 99. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $185,53 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (3000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 100 ppm.

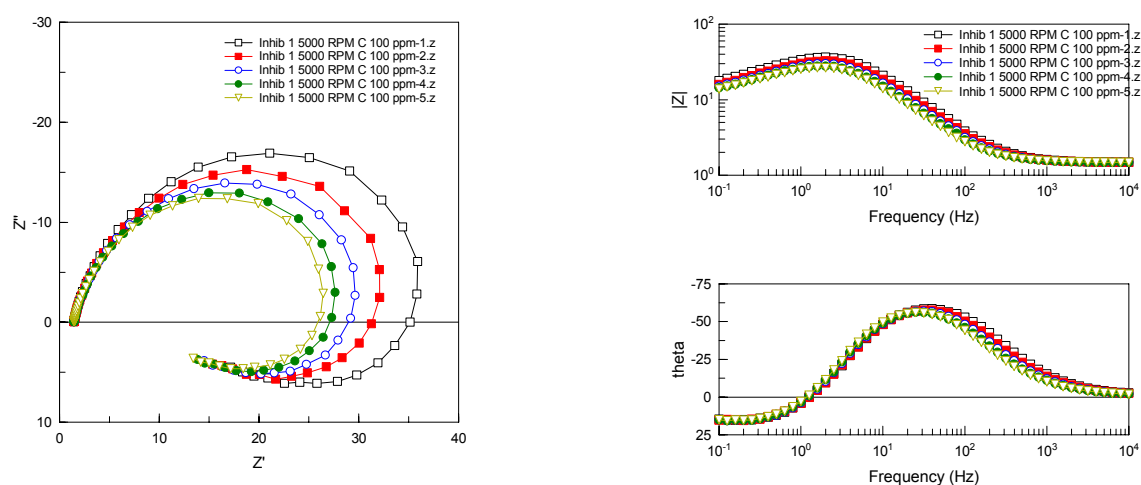


Figura 100. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $309,21 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (5000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 100 ppm.

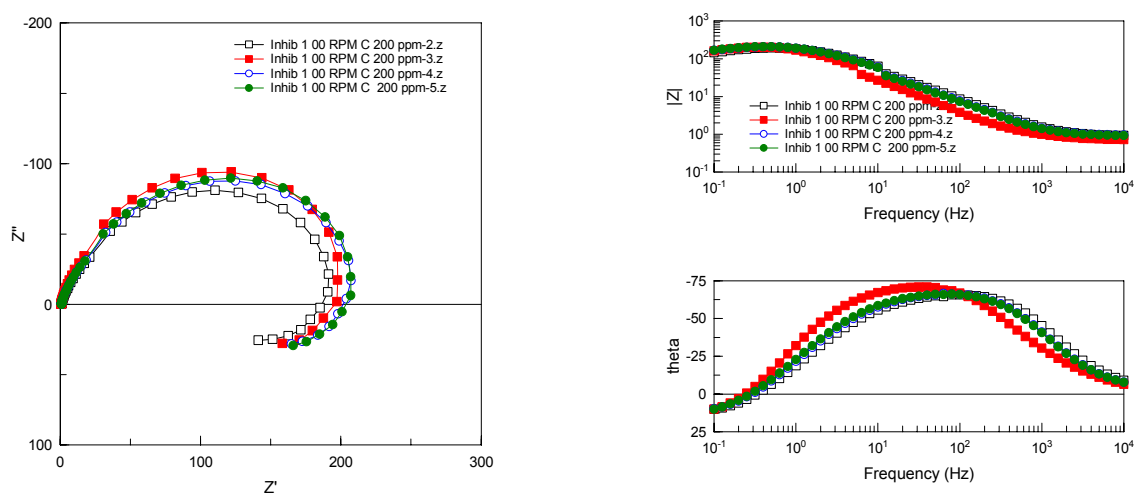


Figura 101. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode de frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a $0 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (0 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 200 ppm.

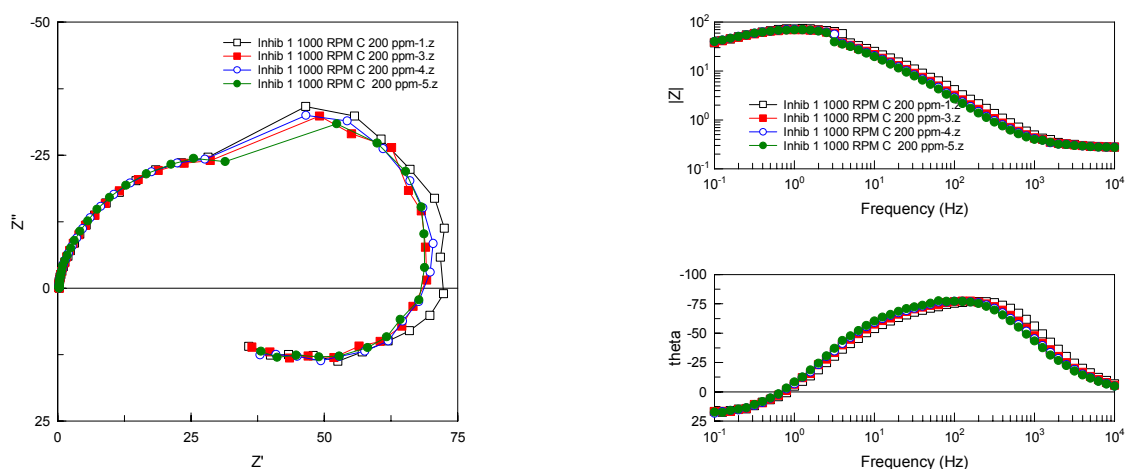


Figura 102. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $61,81 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (1000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 200 ppm.

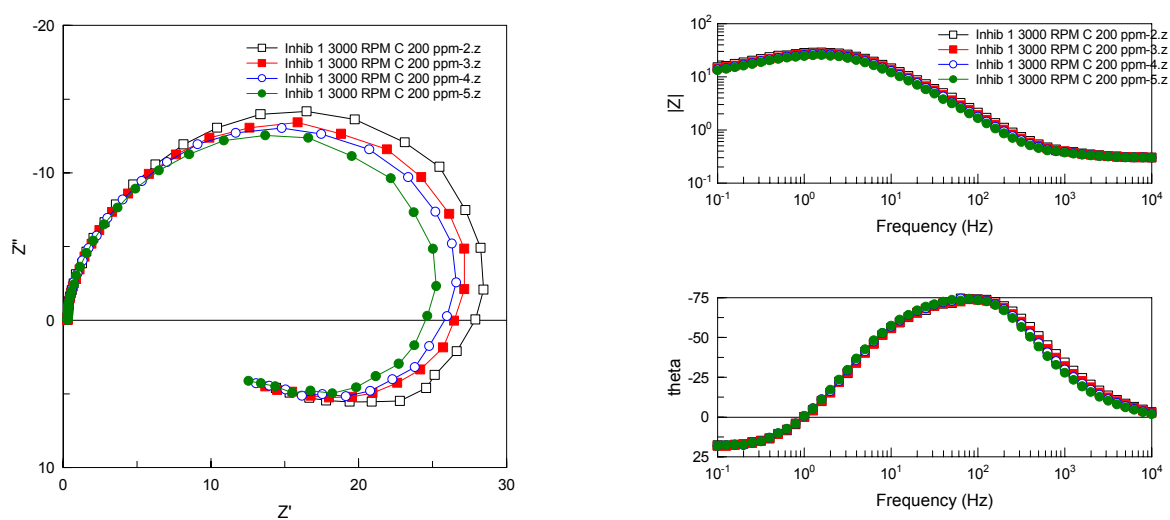


Figura 103. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $185,53 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (3000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 200 ppm.

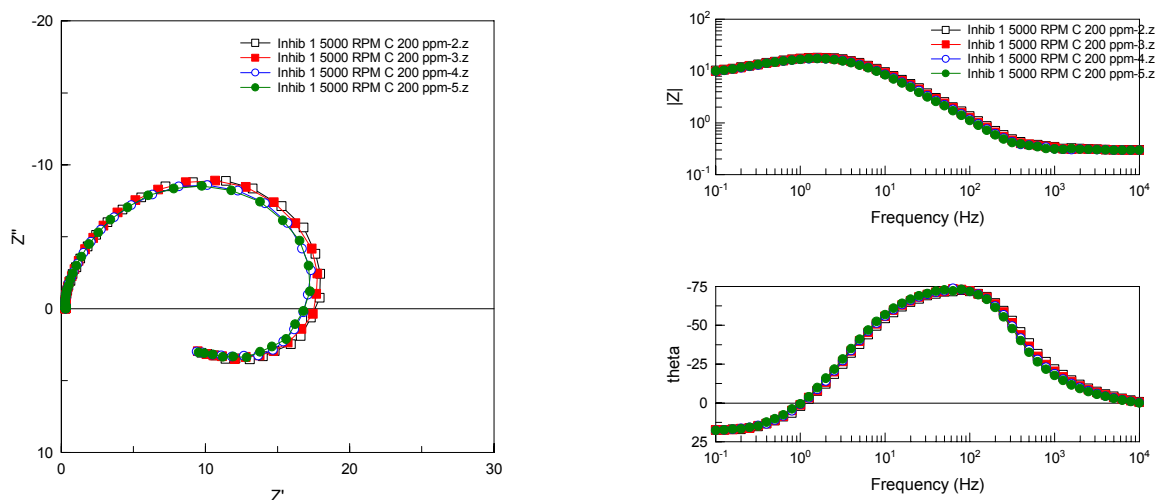


Figura 104. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de 309,21 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (5000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , concentración de la sustancia activa 3-amino-1,2,4 Triazol (Inhibidor 1) de 200 ppm.

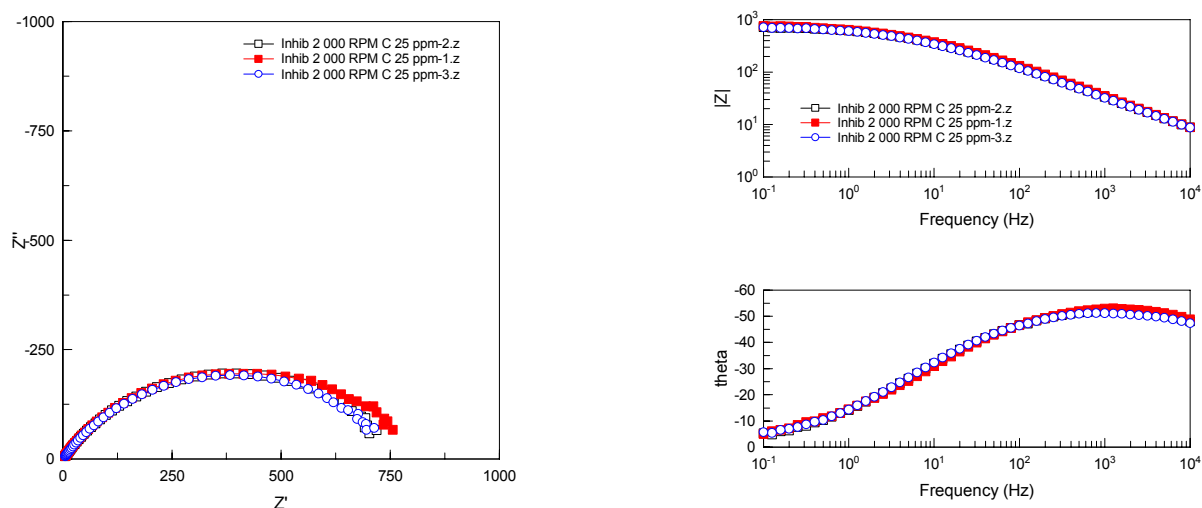


Figura 105. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a 0 $\text{cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (0 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2).

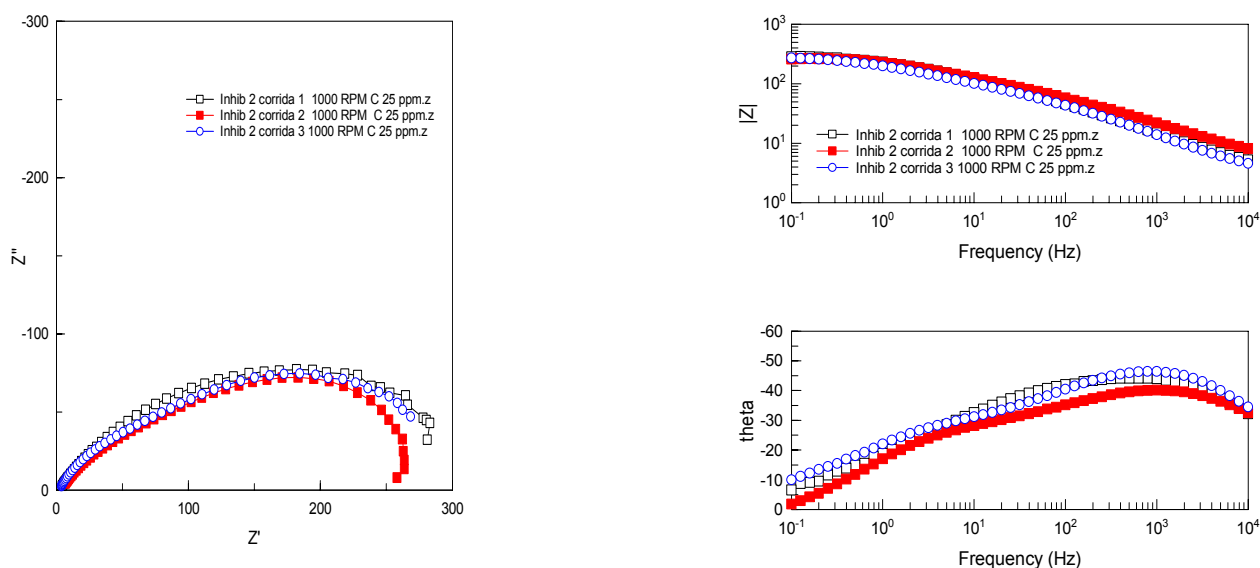


Figura 106. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a $61,84 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (1000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2).

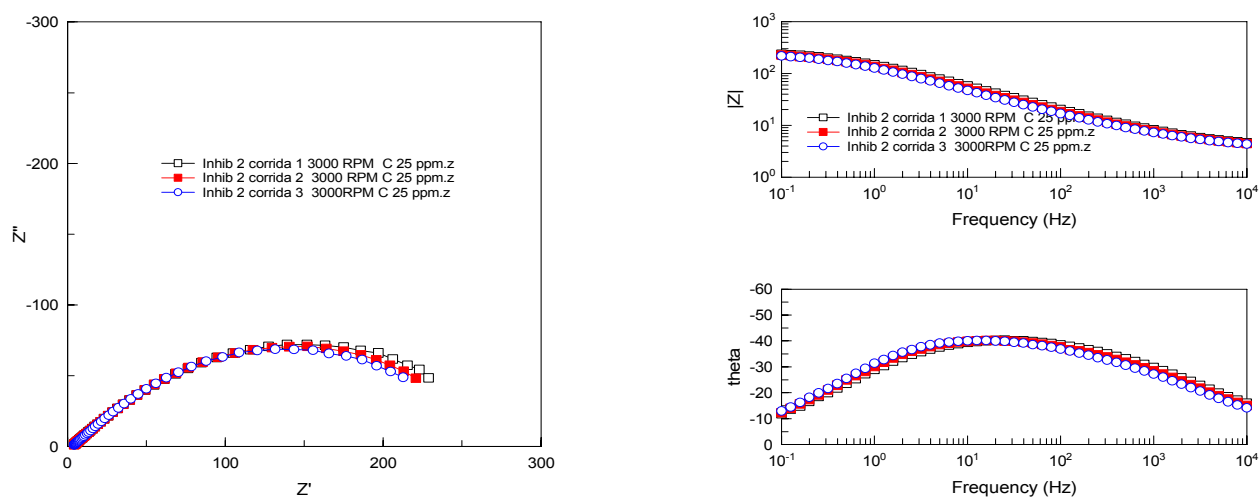


Figura 107. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $185,53 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (3000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2).

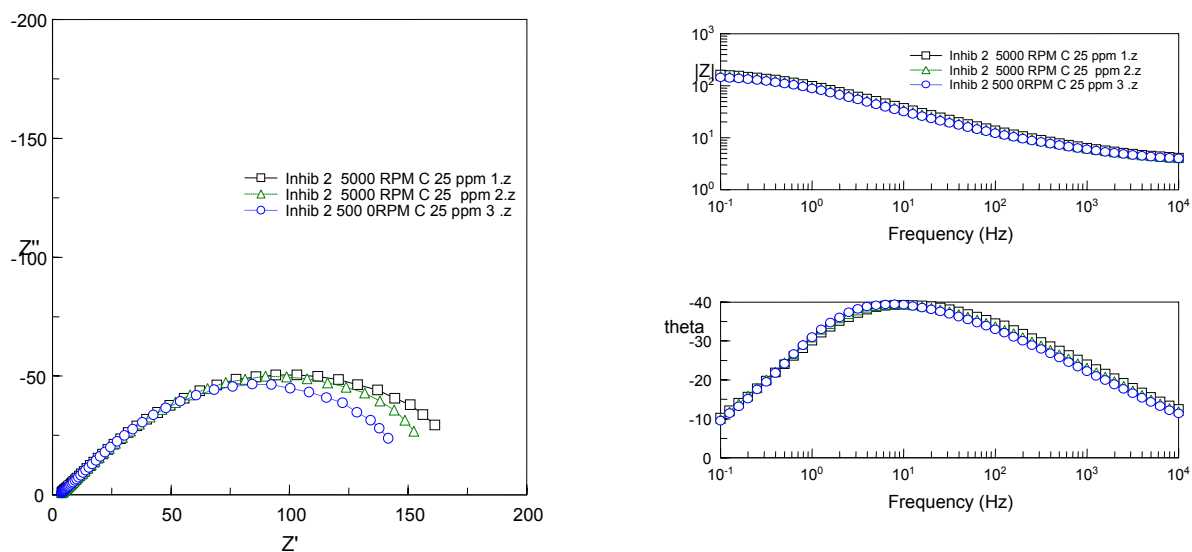


Figura 108. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $309,21 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (5000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 25 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

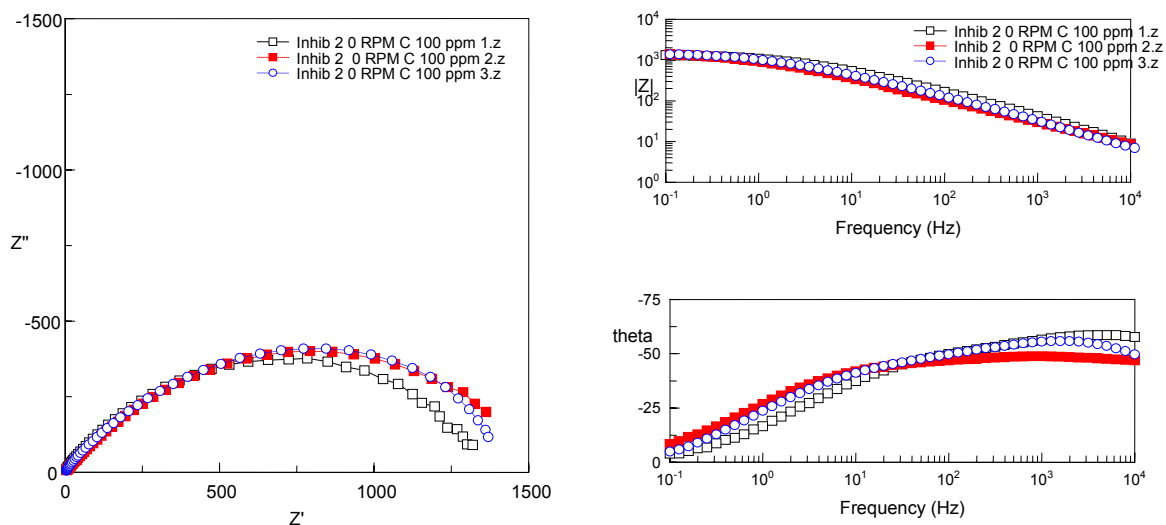


Figura 109. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a $0 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (0 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

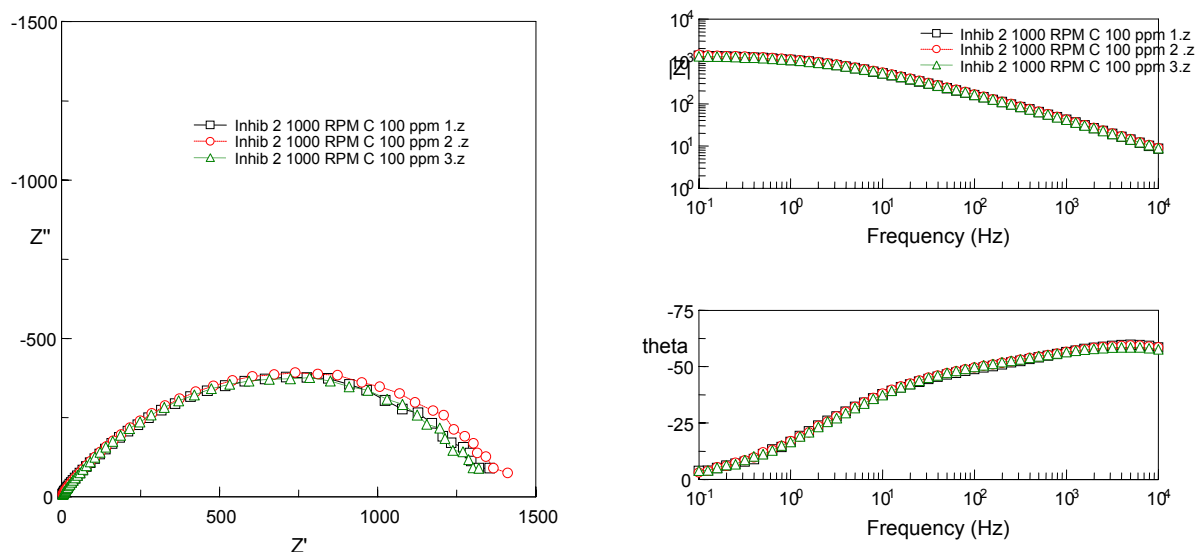


Figura 110. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $61,84 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (1000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

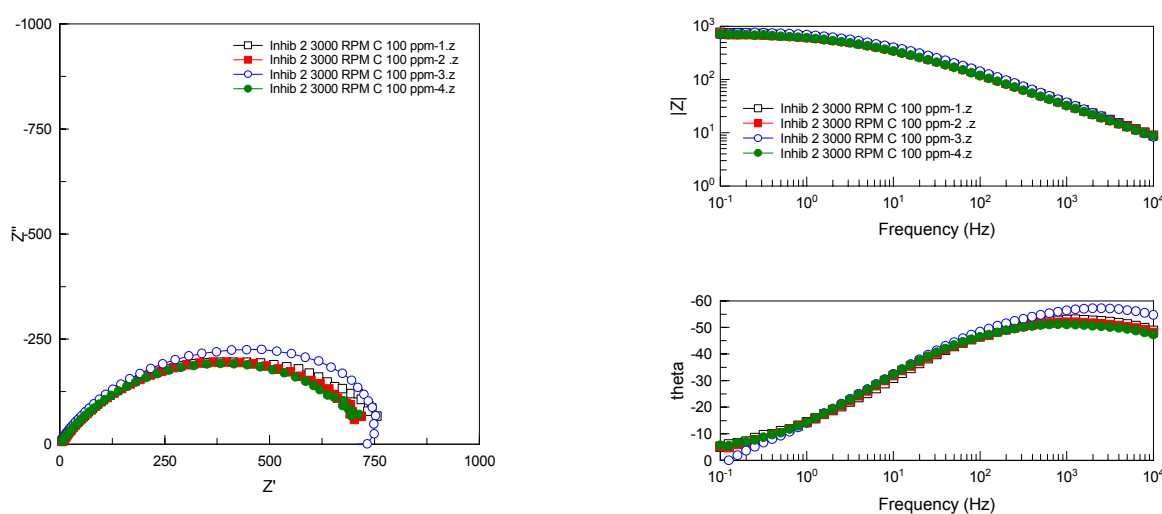


Figura 111. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $185,53 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (3000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

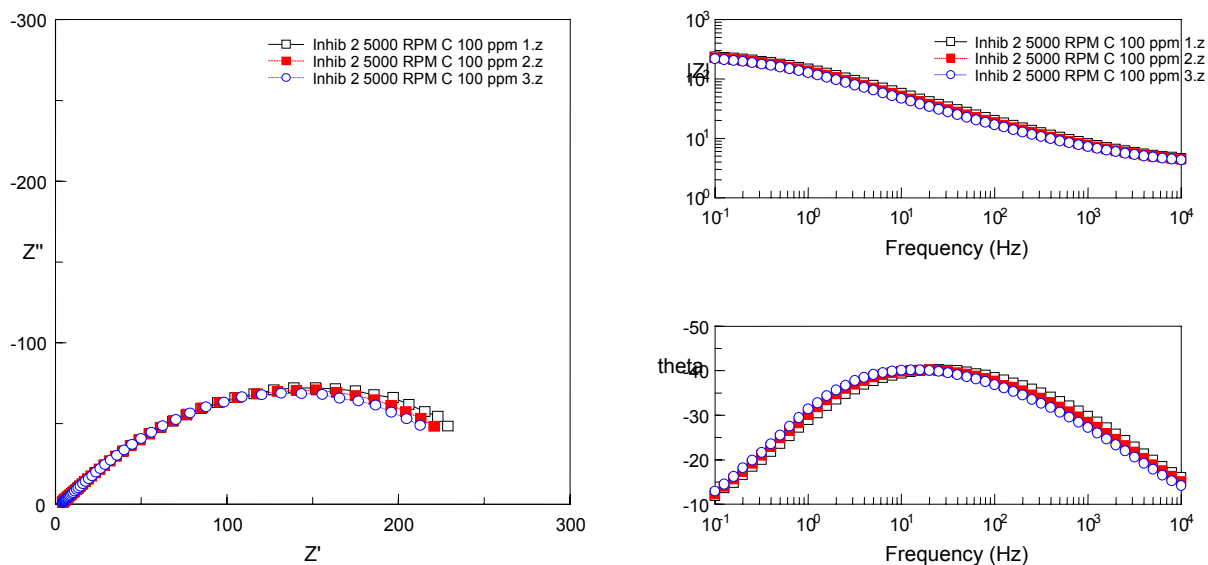


Figura 112. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $309,21 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (5000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 100 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

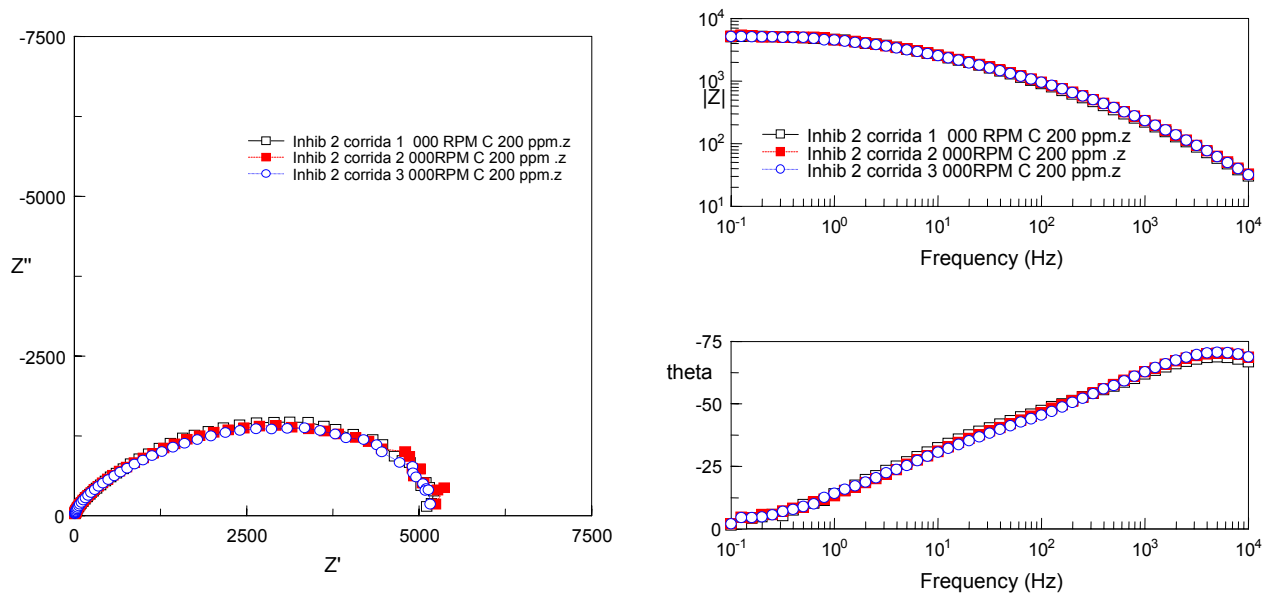


Figura 113. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a $0 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (0 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

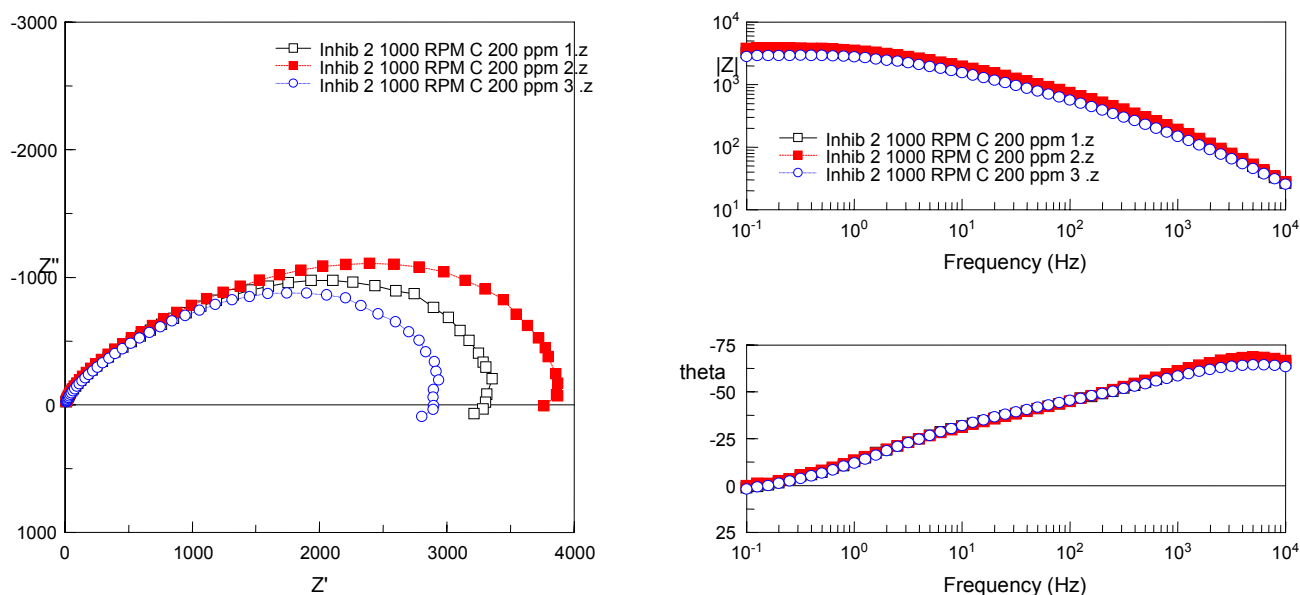


Figura 114. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $61,84 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (1000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

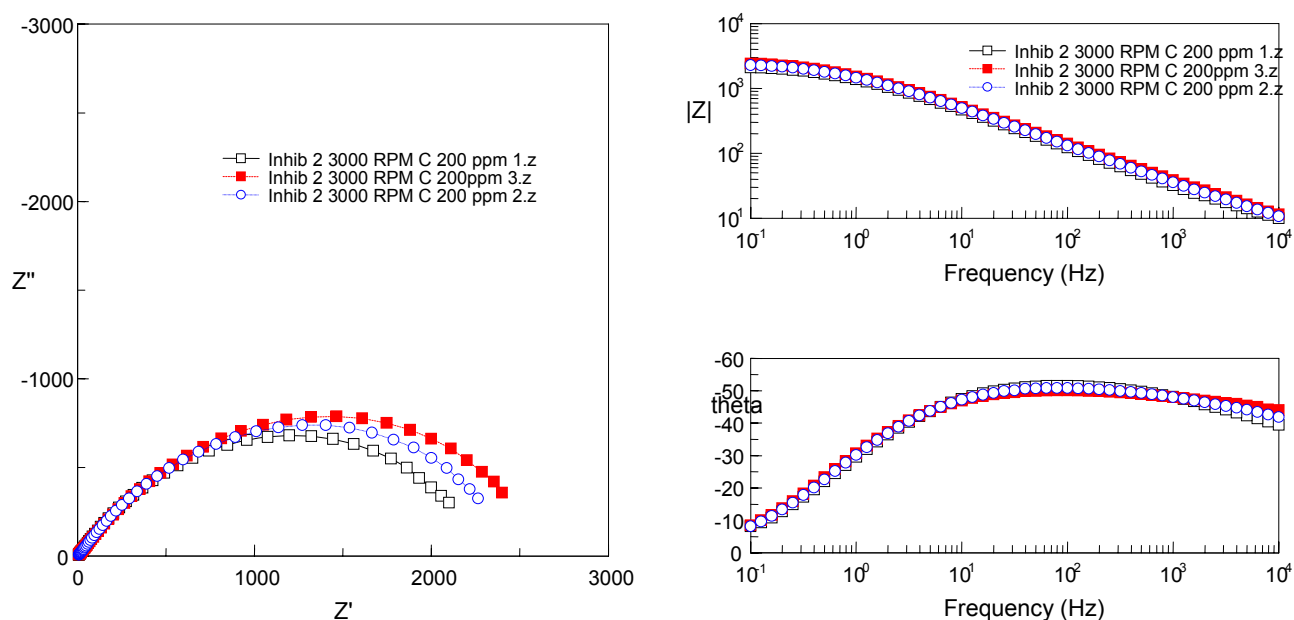


Figura 115. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a La velocidad de $185,53 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (3000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

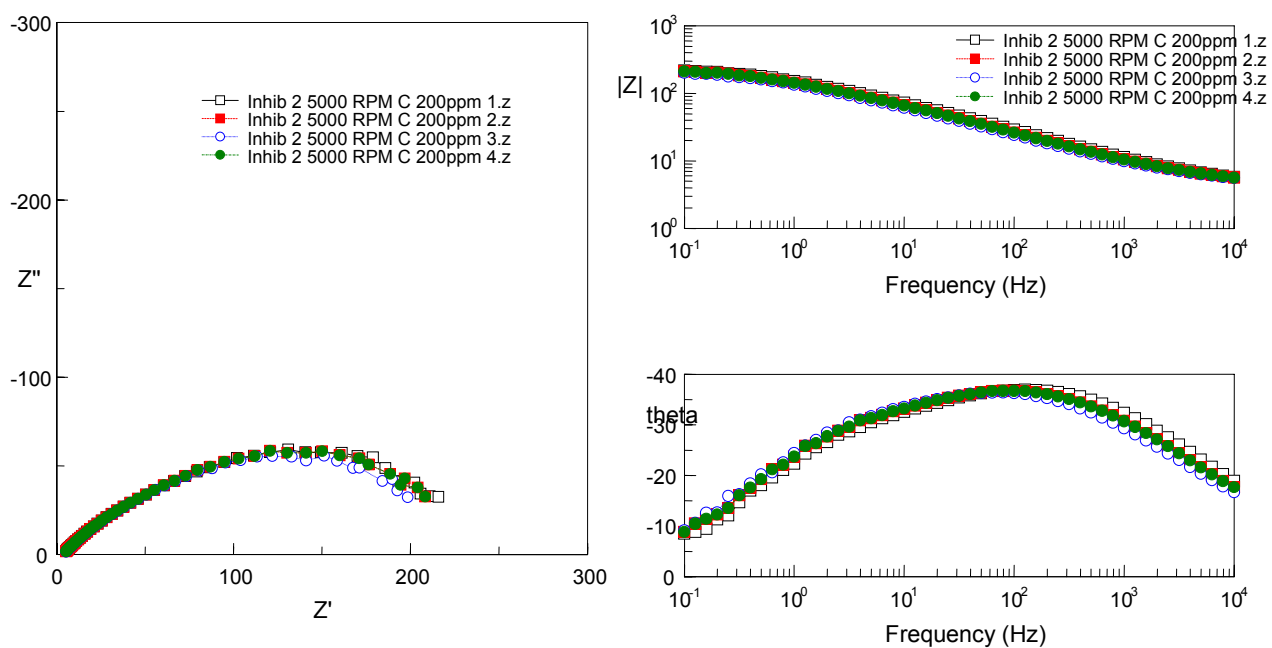


Figura 116. Diagramas de Nyquist, Bode frecuencia vs módulo de impedancia ($|Z|$) y Bode frecuencia vs ángulo de fase de la impedancia a la velocidad de $309,21 \text{ cm}\cdot\text{seg}^{-1}$ (5000 RPM), en muestras de acero API 5L X52, solución de NaCl al 3%, saturada con CO_2 , a la concentración de 200 ppm del Inhibidor comercial formador de película para sistemas con CO_2 (Inhibidor 2)

Anexo C

Lista de símbolos

A

A área m^2

B

b_a Pendiente de Tafel anódica $V\text{decada}^{-1}$

b_c Pendiente de Tafel catódica $V\text{decada}^{-1}$

C

C_{b,X^+} Concentración de la especie X^+ en el seno de la solución $mol\ m^{-3}$

C_{s,X^+} Concentración de la especie X^+ en la superficie del electrodo $mol\ m^{-3}$

C capacitor F

C_s Pseudo capacitancia F

C_{dl} Capacitor de la doble capa Fm^{-2}

D

D_{X^+} Coeficiente de difusión de las especies en solución $m^2 \cdot s^{-1}$

D Coeficiente de difusión $m^2 \cdot s^{-1}$

E

e Electrón

E Potencial eléctrico V

E potencial del electrodo V

E_{corr} potencial de corrosión V

ΔE Amplitud máxima del potencial V

ECS Electrodo de calomel

F

f frecuencia Hertz

F Constante de Faraday $C\ mol^{-1}$

F Fuerza $N\ m^{-2}$

G

ΔG Energía libre $J\ mol^{-1}$

I

\vec{i}_x	Densidad de corriente anódica de la especie X	$A\ m^{-2}$
\vec{i}_x	Densidad de corriente catódica de la especie X	$A\ m^{-2}$
$i_{o,x}$	Densidad de corriente de intercambio de la especie X	$A\ m^{-2}$
i_0	Densidad de corriente de intercambio	$A\ m^{-2}$
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión	$A\ m^{-2}$
\vec{i}_{cat}	Densidad de corriente catódica externa	$A\ m^{-2}$
i_L	Densidad de corriente límite	$A\ m^{-2}$
ΔI	Incremento de la corriente	A
I	Corriente	A

K

k_{X^+}	Coeficiente de transferencia de masa de los iones X^+	$m \cdot s^{-1}$
k_d	Coeficiente de transferencia de masa	$m \cdot s^{-1}$

N

n	Número de electrones de intercambio
n	Factor geométrico

P

pH	Concentración de iones hidrógeno
------	----------------------------------

Q

q	carga del capacitor	F
-----	---------------------	-----

R

R	Constante universal de los gases	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
R_s	Resistencia de la solución	Ohm
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga	$Ohm \cdot m^{-2}$
r_{cil}	Radio del cilindro	m
R_p	Resistencia de polarización	Ohm
Re	Número de Reynolds (adimensional)	

S

St_d	número de Stanton
Sc	número de Schmidt

T

T	Temperatura	K
t	Tiempo	s

X

X_c Reactancia capacitiva

Z

Z Impedancia electroquímica $ohm \cdot cm^2$

Z_w Impedancia total del sistema $ohm \cdot cm^2$

Z' Componente real de la impedancia total $ohm \cdot cm^2$

Z'' Componente imaginario de la impedancia total $ohm \cdot cm^2$

Z_0 $ohm \cdot cm^2$

$|Z|$ Módulo de impedancia $ohm \cdot cm^2$

Alfabeto griego

β'_x Constante de simetría

β''_x Constante de simetría

β_x Constante de Tafel V

δ_m espesor de la capa de difusión m

η Sobrepotencial V

η_{conc} sobrepotencial debido a la concentración V

μ viscosidad $Kg \cdot m^{-1} s^{-1}$

ν viscosidad cinemática $m^2 s^{-1}$

θ ángulo grados

ρ densidad $Kg \cdot m^{-3}$

σ suma de parámetros de difusión $m^2 \cdot s^{-1}$

$\tau_{yz} = \tau_w$ Esfuerzo de corte $N \cdot m^{-2}$

ω frecuencia angular

ω velocidad de rotación $rad \cdot s^{-1}$

Bibliografía.

1. Jones Denny A.; *"Principles and prevention of corrosion"*; Second edition; Prentice Hall; 1996. pp. 5-9.
2. Bard A.J., Faulkner L.R.; *"Electrochemical Methods, Fundamental And Applications"*; John Wiley & Sons; USA; 2001. pp. 44-51
3. Stern M., Geary A. L.; Electrochemical Polarization I. *"A Theoretical Análisis of the Shape of Polarization Curves"*; Journal of Electrochemical Society, Vol 104, No.1; Enero de 1957. pp 56-63.
4. Mendoza F. J., Duran R. R., Genesca Ll. J.; *"Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión"*; 2001.
5. NACE Publication 5A195; *"State-of-the-Art Report on Controlled-Flow Laboratory Corrosion Tests"*; NACE International; December 1995.
6. Jordan K. G., Rhodes P. R.; *"Corrosión of carbon steel by CO₂ solutions: The role of fluid flow"*; Paper No. 125; Corrosion95; The NACE international annual conference and corrosion show.
7. Nesic S., Postlethwaite J, Olsen S.; *"An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions"*; Corrosion Science; Corrosion-Vol. 52, No. 4; NACE International, April 1996; pp. 280-294.
8. Sastri V.S.; *"Corrosion Inhibitors Principles and Applications"*; John Wiley & Sons; 1998.
9. Galvele José R. *"Corrosión"* Departamento de Materiales Comisión Nacional de Energía Atómica; Argentina 1979. pp.4.
10. Zavala Olivares G; Hernández Gayosso M. J.; Mora Mendoza J.L.; *"Corrosion Inhibitors performance for mild steel in CO₂ solutions"* , Materials and Corrosion 2007, 58, No. 6
11. Paolinelli L.D; Pérez T y Simison S.N. *"Corrosión de Aceros en medios con CO₂ Eficiencia de inhibidores en función del grado de pre-corrosión y la microestructura"* Congreso CONAMET/SAM 2004.
12. Silverman D. C., *"Corrosion Prediction from Circuit models application to evaluation of corrosion inhibitors"* . Electrochemical Impedance: Analysis and interpretation, ASTM STP 1188, J.R. Scully , D.C. Silverman and M. W. Kendig, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, pp 192-204
13. Cao C, *"On Electrochemical Techniques for Interface Inhibitor Research"*, Corrosión Science, Vol 38, No. 12, pp. 2073-2082, 1996.

14. Macdonald Digby D. "A method for estimating impedance parameters for electrochemical Systems that exhibit pseudoinductance", J. Electrochemical Society. Vol. 125 no.12 Diciembre 1978. pag 2062-2064.
15. Silverman D. C., "Corrosion Rate Estimation from Pseudo-Inductive Electrochemical Impedance Response". Science; Corrosion- Vol 45, No.10; October 1989. NACE, pp 824-830
16. Mansfeld F. "An introduction to electrochemical impedance measurement", Solartron Limited, 1999, Technical Report no. 26.
17. Jiang X., Zheng Y.G. y Ke W. "Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution", Corrosion Science Vol. 47 (2005) pag. 2636-2658.
18. Silverman D. C. y Carrico J.E; "Electrochemical Impedance Technique – A Practical Tool for Corrosion Prediction". CORROSION-NACE Vol 44 No. 5, May 1987 pag. 280-287.
19. ASTM G 106-89 (Reapproved 1999), *Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*.
20. Cottis Robert, Turgoose Stephen; "Electrochemical Impedance and Noise"; Barry C. Syrett Series Editor; NACE International; 1999.
21. Turgoose S. and Cottis R. A. "The impedance Response of film-covered Metals" Electrochemical impedance: Analysis and interpretation, ASTM STP 1188, J.R. Scully, D.C. Silverman and M. W. Kendig, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, pp 173-191.
22. Mendoza-Flores J; Duran-Romero R; García-Ochoa Esteban. "Effects of turbulent flow on the efficiency of triazole based inhibitors" NACE International. Corrosion paper 02491, USA 2002.
23. Antaño-Lopez R; Keddani M. y Takenouti H. "A new experimental approach to the time-constants of electrochemical impedance: frequency response of the double layer capacitance", Electrochemical Acta 46 (2001) 3611-3617 PERGAMON
24. Geankoplis C.J: "Procesos de transporte y operaciones unitarias"; editorial CECSA, 3a Edición, México 1998.
25. Pourbaix M.; "Atlas D'équilibres Electrochimiques"; Publication du Centre Belge d'étude de la Corrosion (CEBELCOR); France; 1963.
26. Mendoza F. J.; "Kinetics Studies on CO₂ Corrosion Processes Under Turbulent Flow"; A Thesis Submitted to the University of Manchester Institute of Science and Technology for The Degree of Doctor of Philosophy; Corrosion & Protection Centre; 1997.

27. Wang H. B.; Shi H; Hong T; Kang C; y Jepson W. P. *Characterization of inhibitor and corrosion product film using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)*". NACE International. Corrosion 2001 paper 01023, USA 2001.