



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 CARBÓN,  
UTILIZANDO UN CIRCUITO DE RECIRCULACIÓN.

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

QUÍMICA – CORROSIÓN

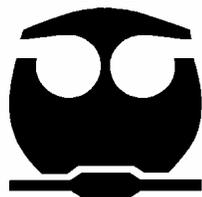
P R E S E N T A:

**I.Q.M. ARMANDO GARNICA RODRÍGUEZ**

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. Rodríguez Gómez Francisco Javier

Secretario: M. en I. Hernández Espinoza José

Vocal: Dr. Zavala Olivares Gerardo

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

**TUTOR DE TESIS:**  
DR. JUAN MENDOZA FLORES

---

**FIRMA**

## **Agradecimientos**

Al Dr. Juan Genescá Llongueras, por todo el apoyo incondicional que me ha brindado durante toda mi trayectoria escolar.

Al M. en I. Fidel Guadarrama Muñoz, por su valioso apoyo durante la realización del presente trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca que fue otorgada para cursar el plan de estudios de maestría.

Al Laboratorio de Corrosión de la Dirección de Exploración y Producción del Instituto Mexicano del Petróleo, por las facilidades prestadas en la realización del presente trabajo.

## **Dedicatoria**

**A mi Pingüras y mi Goris**

---

# Tabla de Contenido

<b>1</b>	<b>Objetivos e Hipótesis</b> .....	<b>1</b>
1.1	Objetivos .....	1
1.1.1	Objetivos generales .....	1
1.1.2	Objetivos particulares.....	1
1.2	Hipótesis.....	2
<b>2</b>	<b>Bases teóricas</b> .....	<b>3</b>
2.1	La corrosión metálica.....	3
2.1.1	La naturaleza electroquímica de la corrosión metálica en soluciones acuosas.....	3
2.1.2	La termodinámica de la corrosión.....	7
2.1.3	La cinética electroquímica.....	12
2.1.3.1	Sistema de un metal y sus propios iones.....	12
2.1.3.2	Sistema en corrosión.....	19
2.1.4	Resistencia a la polarización.....	24
2.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	25
2.2.1	Impedancia eléctrica.....	25
2.2.2	Impedancia electroquímica.....	34
2.2.2.1	Análisis mediante circuitos equivalentes.....	36
2.2.2.2	Ajuste de datos con semicírculos deprimidos.....	38
2.2.2.3	Modelos de circuitos equivalentes.....	38
2.2.2.4	Estimación de la velocidad de corrosión a partir de los datos de impedancia.....	39
2.3	Conceptos de flujo.....	40
2.3.1	Números Adimensionales .....	40
2.3.2	Conceptos básicos flujo de fluidos.....	43
2.3.3	Esfuerzo de corte por flujo a través de un tubo.....	46
2.3.4	Transferencia de masa en un electrodo corto.....	47
2.3.5	Herramientas para el estudio de la corrosión influenciada por flujo.....	50
2.4	Corrosión por CO <sub>2</sub> .....	51
2.5	Inhibidores de Corrosión.....	54
2.5.1	Mecanismos de inhibición en soluciones ácidas.....	55
2.5.2	Selección de los inhibidores de corrosión.....	56
2.5.3	Efecto del esfuerzo de corte en la pared.....	57
2.5.4	Eficiencia de inhibición.....	57
2.5.5	Cobertura de superficie.....	58



---

<b>3</b>	<b>Procedimiento Experimental.....</b>	<b>59</b>
3.1	Construcción del circuito de recirculación.....	59
3.2	Calibración del circuito de recirculación .....	61
3.3	Condiciones generales de la experimentación.....	62
3.4	Caracterización electroquímica del circuito de recirculación.....	63
3.4.1	Procedimiento para la caracterización electroquímica del circuito.....	64
3.5	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	64
3.5.1	Procedimiento para las mediciones de impedancia.....	65
<b>4</b>	<b>Resultados.....</b>	<b>66</b>
4.1	Caracterización del circuito de recirculación.....	66
4.1.1	Potenciales de corrosión.....	66
4.1.2	Caracterización anódica.....	66
4.1.3	Caracterización catódica.....	69
4.2	Espectros de Impedancia.....	74
4.2.1	Potenciales de corrosión con inhibidor.....	74
4.2.2	Espectros de impedancia para 0 ppm de inhibidor.....	76
4.2.3	Espectros de impedancia para 25 ppm de inhibidor.....	78
4.2.4	Espectros de impedancia para 100 ppm de inhibidor.....	80
4.2.5	Espectros de impedancia para 200 ppm de inhibidor.....	82
4.3	Ajuste de resultados a modelo de circuitos equivalentes.....	83
4.4	Eficiencia del inhibidor.....	94
4.5	Cobertura de superficie del inhibidor.....	95
4.6	Eficiencia vs. Cobertura del inhibidor.....	97
4.7	Velocidad de corrosión vs flujo.....	100
<b>5</b>	<b>Análisis de Resultados.....</b>	<b>102</b>
5.1	Características del circuito de recirculación.....	102
5.2	Impedancia electroquímica.....	103
<b>6</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>106</b>
<b>7</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>108</b>
<b>8</b>	<b>Nomenclatura.....</b>	<b>111</b>



---

## Resumen

El propósito principal de este estudio fue el investigar el efecto que el flujo turbulento en tubería sobre el comportamiento electroquímico de un inhibidor de corrosión base 3-amino-1,2,4-triazole. Los experimentos se llevaron a cabo en un circuito de recirculación de laboratorio de 4 L. Se utilizó como electrodo de prueba un anillo metálico fabricado de acero AISI 1018. El ambiente de prueba usado en todos los experimentos fue una solución al 3 % de *NaCl* saturada con *CO<sub>2</sub>*. El rango de número de Reynolds estudiado fue de 6518 a 32118, asegurando condiciones de flujo turbulento en el circuito de recirculación. Se usó Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS para determinar el comportamiento electroquímico del acero en el ambiente a diferentes velocidades de flujo y concentraciones de inhibidor. Se encontró que la impedancia electroquímica del sistema es dependiente de tanto el tiempo de exposición como de las condiciones de flujo. Se detectó también que los datos de EIS pueden proporcionar información de la persistencia de la película de inhibidor formada sobre la superficie metálica. Por lo tanto y con el fin de calificar el desempeño del inhibidor de corrosión, es necesario definir las condiciones de flujo a las cuales se pretende utilizar.

## Abstract

The primary purpose of this study was to investigate the effect that turbulent pipe flow has on the electrochemical behaviour of a 3-amino-1,2,4-triazole (aminotriazole or 3-AT)-based corrosion inhibitor. The experiments were carried out in a 4-L laboratory pipe loop. A metallic ring made of AISI 1018 steel was located in a linear segment of the pipe loop and acted as a test electrode. The test environment used in all experiments was a 3 percent *NaCl* solution saturated with *CO<sub>2</sub>*. The range of Reynolds number studied was from 6518 to 32118, assuring turbulent flow conditions in the pipe loop. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to determine the electrochemical behavior of the steel in the environment at different flow rates and inhibitor concentrations. It was found that the electrochemical impedance of the system is dependent on both exposure time and flow conditions (Reynolds number). It was also detected that EIS data can give information on the persistence of the inhibitor film formed upon the metal surface. Therefore, in order to qualify the performance of the corrosion inhibitor, it is necessary to define the flow conditions at which it is intended to work.



# 1 Objetivos e Hipótesis

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivos generales

- I. Construir y caracterizar un circuito de recirculación con capacidad de manejar una solución de  $NaCl$  al 3% saturada con  $CO_2$ , bajo condiciones de flujo turbulento, para establecer un sistema de flujo en tubería y utilizarlo como sistema de corrosión.
- II. Identificar el efecto del flujo turbulento sobre la inhibición de la corrosión del acero AISI 1018, en una solución de  $NaCl$  al 3% saturada con  $CO_2$ , utilizando el circuito de circulación y la sustancia 3-amino-1,2,4-triazol como inhibidor de la corrosión.

### 1.1.2 Objetivos particulares

- i. Construir un circuito de recirculación con capacidad de manejar 4 L de solución de  $NaCl$  al 3% saturada con  $CO_2$ , a diferentes velocidades de flujo turbulento con valores de número de Reynolds mayores de 4000 y considerarse como el sistema de flujo en tubería para el presente estudio.
- ii. Caracterización del circuito de recirculación como sistema de corrosión para el presente estudio, mediante la medición de curvas de polarización anódica y catódica a diferentes velocidades de flujo turbulento con valores de número de Reynolds mayores de 4000.



- iii. Utilizar la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, para obtener los espectros de impedancia del sistema de corrosión a valores de número de Reynolds mayores de 4000 y concentraciones de inhibidor de 0, 25, 100 y 200 ppm.
- iv. Determinar la resistencia a la polarización, mediante el ajuste a un modelo de circuito equivalente de los espectros de impedancia medidos del sistema de corrosión, para evaluar la eficiencia de inhibición e identificar el efecto del flujo turbulento sobre la inhibición de la corrosión a valores de número de Reynolds mayores de 4000 y concentraciones de inhibidor de 0, 25, 100 y 200 ppm.

## 1.2 Hipótesis

A mayor velocidad de flujo turbulento la eficiencia de inhibición de la corrosión de la sustancia 3-amino-1,2,4-triazol tenderá a disminuir.



## 2 Bases teóricas

La aplicación de inhibidores de corrosión para el control de la corrosión en aceros al carbono es una práctica común, entre otras, de la industria del gas y del petróleo. Programas adecuados de control de la corrosión demandan inhibidores con un costo y desempeño optimizado. Los inhibidores de corrosión que son formulados para condiciones de campo específicas, se someten a una calificación y evaluación de su desempeño en el laboratorio antes de su aplicación en campo. Con el fin de aplicar los datos de laboratorio en campo, estos compuestos químicos deben evaluarse bajo condiciones simuladas de campo[11].

En este capítulo se presentan como bases teóricas, algunas ideas desarrolladas en los campos del conocimiento del fenómeno de la corrosión metálica como son: la naturaleza electroquímica del fenómeno de la corrosión en soluciones acuosas, la termodinámica y cinética de la corrosión, la corrosión provocada por ambientes que contienen  $CO_2$  y conceptos de flujo a través de un tubo.

### 2.1 La corrosión metálica.

#### 2.1.1 La naturaleza electroquímica de la corrosión metálica en soluciones acuosas.

Los metales y sus aleaciones usados comúnmente son inestables en la atmósfera, la mayoría de los metales son encontrados en la naturaleza en su estado más estable, es decir, formando óxidos, carbonatos, etc. Para extraer un metal a partir de su forma combinada o mineral, es necesario aplicar una cierta cantidad de energía. De esta manera podemos considerar que la corrosión es el proceso que los metales sufren para regresar a su estado más estable.



La corrosión de los metales en ambientes acuosos se considera como el proceso electroquímico que un metal sufre cuando está en contacto con un ambiente electrolítico. Este proceso involucra una transformación de materia sobre la superficie del metal (electrodo) que se presenta por una transferencia de cargas eléctricas (electrones) a través de la interfase metal-electrolito.

Como en cualquier proceso electroquímico, el fenómeno de corrosión requiere que los siguientes elementos se presenten (celda de corrosión):

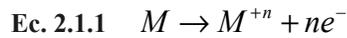
1. Una fuerza impulsora o diferencia de potencial;
2. Una área donde una reacción electroquímica de oxidación produce electrones (ánodo);
3. Una área donde una reacción electroquímica de reducción consume electrones (cátodo);
4. Un conductor electrónico (metal) y un conductor iónico (electrolito).

En ausencia de uno o más de estos elementos el proceso electroquímico no se presentará y se dice que la corrosión está controlada.

Una vez que un metal entra en contacto con un ambiente electrolítico que contenga especies libres eléctricamente cargadas (iones), se presenta un reordenamiento de cargas eléctricas en la interfase metal-electrolito. Esta región donde las especies eléctricamente cargadas se reordenan, tiene propiedades y magnitud características, y es conocida como “doble capa eléctrica”. En la doble capa eléctrica sucede una separación de cargas, que produce una diferencia de potencial a través de la interfase metal-electrolito, que es la fuerza impulsora necesaria para que las reacciones electroquímicas se lleven a cabo [7][ 33].



En un proceso de corrosión la reacción anódica principal que se presenta es la oxidación de un metal. Esta oxidación implica la transformación de un metal sólido  $M$  a su forma iónica  $M^{+n}$ , produciendo un número  $n$  de electrones  $e^-$ . Esta transformación es la causa de la destrucción del metal. En general, la reacción anódica puede representarse como:

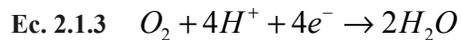


Cualquier reacción que pueda consumir los electrones producidos en Ec. 2.1.1, puede actuar como una reacción catódica (reacción de reducción) en un proceso de corrosión. Algunas de las reacciones catódicas más comunes encontradas en procesos de corrosión se muestran a continuación [12][20].

Desprendimiento de hidrógeno (ambientes sin oxígeno):



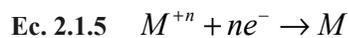
Reducción de oxígeno (ambientes ácidos, con oxígeno):



Reducción de oxígeno (ambientes neutros):



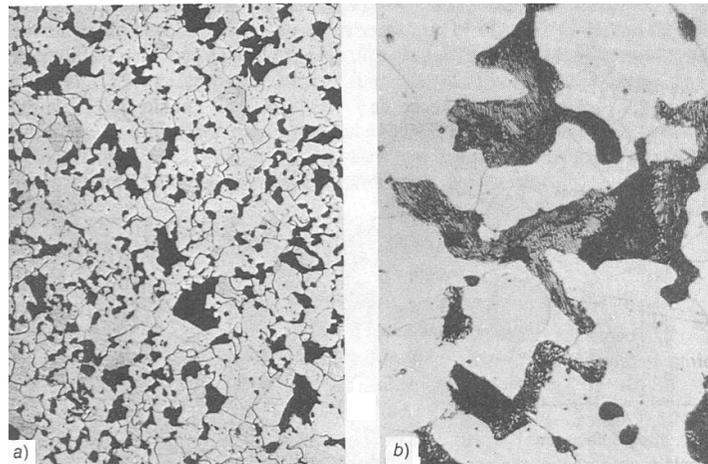
Reducción de un ión metálico:



Para identificar las áreas anódicas y catódicas que son necesarias para que el proceso de corrosión ocurra, es necesario entender la estructura de un metal o aleación. Una muestra metálica está formada por micro cristales o “granos” unidos entre sí. Cada grano tiene sus propias características y orden cristalográfico. La región entre cada grano es llamada “límite de grano”, tiene esencialmente características diferentes a las encontradas en el seno de los granos y es considerada como una zona de “alta energía”. El carácter de alta energía del límite de grano es principalmente debido a que no posee un arreglo cristalino ordenado,



esto genera esfuerzos. Además, como en cualquier estructura cristalina, en un metal pueden encontrarse numerosos defectos, tales como vacancias, átomos intersticiales y dislocaciones, entre otros. Cuando una aleación metálica se forma, varias fases son creadas de acuerdo a su composición y velocidad de enfriamiento. Estas fases son propiamente micro cristales de composición y características definidas. Como un ejemplo de las fases que pueden encontrarse en una aleación metálica, la Figura 2.1.1 muestra la micro estructura típica encontrada en una aleación hierro-0.2% carbono.



**Figura 2.1.1** Micro-estructura de una aleación hierro-0.2% carbono, enfriado lentamente, a) a 100x, b) lo mismo que a) pero a 500x [3].

Con el estudio de la metalurgia se han desarrollado “diagramas de equilibrio” temperatura vs concentración, que muestran los dominios de concentración y temperatura, donde las diferentes fases de una aleación metálica pueden existir en condiciones de equilibrio. En la Figura 2.1.2 se muestra el conocido diagrama para el sistema hierro carbono como ejemplo. En este diagrama las fases encontradas en una aleación Hierro-Carbono se muestran como: ferrita, cementita y austenita [3].

Como se estableció anteriormente, estas fases están en condiciones de equilibrio. Sin embargo cuando una aleación metálica es “tratada térmicamente” puede aparecer un nuevo equilibrio. Conforme el metal líquido es enfriado y solidifica, pueden formarse diferentes heterogeneidades dependiendo de la velocidad de enfriamiento a la cual el metal está sujeto. Cuando el metal líquido es vaciado en moldes de arena, con el fin de formar lingotes, piezas, etc.; pequeñas partículas de sílice de las arenas de moldeo pueden quedar

atrapadas en el metal cuando es enfriado, quedando como impurezas sólidas. Estas partículas sólidas son conocidas como “inclusiones” [1][3].

Entonces cuando un metal o aleación es sumergido en una solución electrolítica, algunos de estos sitios con características diferentes (fases, defectos, inclusiones, etc.), actuarán unos como áreas catódicas y otros como áreas anódicas.

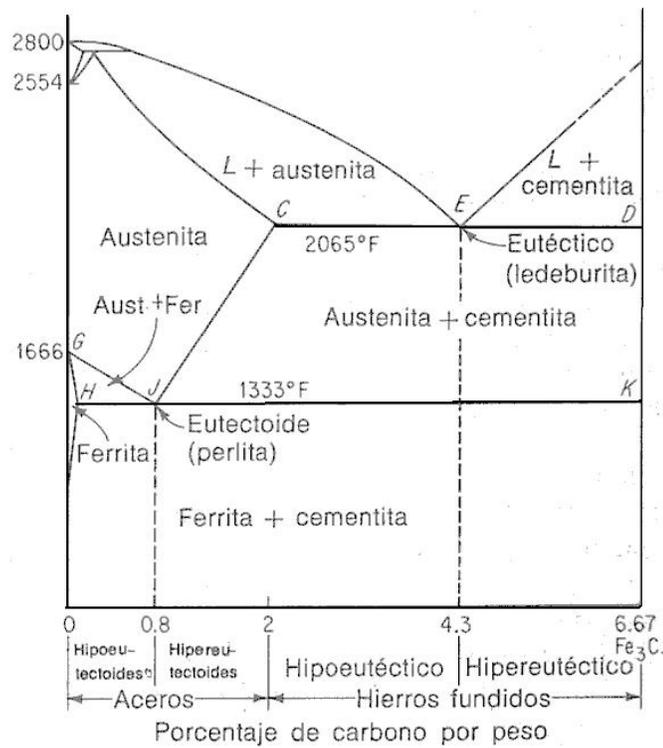


Figura 2.1.2 Diagrama Hierro-Carbono [3].

### 2.1.2 La termodinámica de la corrosión.

El estudio de los cambios de energía (termodinámica) proporciona una herramienta útil para el entendimiento del fenómeno de corrosión. El cambio de energía libre ( $\Delta G$ ) asociado a una reacción electroquímica está dado por [4]:

Ec. 2.1.6  $\Delta G = -nFE$



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 y si  $\Delta G > 0$  la reacción no será espontánea [4].

Como la determinación de potenciales de equilibrio no es posible, el potencial  $E$  para una reacción electroquímica se define como, la diferencia de potencial entre una pieza de metal ( $M$ ) en contacto con una solución de sus propios iones con actividad igual a 1 (media celda) y un “electrodo estándar de hidrógeno” ( $ESH$ ), medido a  $25^\circ C$  y a una presión atmosférica de 1 bar. La diferencia de potencial medida a las condiciones descritas anteriormente se denomina “potencial de equilibrio estándar” ( $E^\circ$ ). El  $ESH$  por convención tiene un valor de potencial igual a cero. En la literatura pueden encontrarse series de potenciales estándar para varios equilibrios electroquímicos [12].

Tabla 2.1.1 Potenciales estándar de equilibrio redox.

Reacción	$E^\circ$ vs $ESH$ (V)
$Au^{+3} + 3e^- = Au$	+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

En la Tabla 2.1.1 se muestran algunos valores de potenciales estándar ( $E^\circ$ ) de reacciones electroquímicas, en esta serie se pueden identificar dos extremos. Primeramente un extremo “noble”, donde se localizan las reacciones con un potencial más positivo respecto a la reacción  $H^+/H$ . En segundo un extremo “activo”, donde se localizan las reacciones con un potencial más bajo que el potencial de la reacción  $H^+/H$ .



La Tabla 2.1.1 puede dar idea de la tendencia que tiene una reacción química de llevarse a cabo. Por ejemplo, como el potencial estándar de la reacción  $Au^{+3}/Au$  es positivo respecto al potencial estándar de la reacción  $H^+/H$ , se espera a partir del punto de vista termodinámico, que en soluciones ácidas el  $Au$  no reaccionará con los iones  $H^+$  en solución. Por el otro lado, como el potencial de la reacción  $Fe^{+2}/Fe$  es menor que el potencial de la reacción  $H^+/H$ , desde el punto de vista termodinámico, se espera que en soluciones ácidas, el  $Fe$  reaccionará con los iones  $H^+$  presentes en solución produciendo iones  $Fe^{+2}$  y gas  $H_2$ .

La Tabla 2.1.1 también predice que en soluciones ácidas, el  $Al$  reaccionará (se corroerá) produciendo iones  $Al^{+3}$ . Estas situaciones no siempre se observan en la vida real, debido a la formación de una capa de óxido protector de el aluminio (pasivación), este aspecto no es considerado por las series redox. Este ejemplo ilustra una desventaja en la estimación de las tendencias a la corrosión basadas solamente sobre potenciales estándar. Cuando las actividades de las especies iónicas es diferente de la unidad, la siguiente expresión es utilizada para determinar el potencial de equilibrio de un sistema ( $E_{eq}$ ) [2][4].

$$\text{Ec. 2.1.7} \quad E_{eq} = E^o + 2,303 \frac{\mathfrak{R}T}{nF} \log \frac{a_{oxid}}{a_{red}}$$

Esta relación, conocida como “ecuación de Nernst”,  $\mathfrak{R}$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura,  $n$  el número de electrones involucrados en la reacción,  $F$  la constante de Faraday,  $a_{oxid}$  es la actividad de las especies oxidadas y  $a_{red}$  es la actividad de las especies reducidas.

En los años 60 M. Pourbaix, desarrollo 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 [34].



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, es posible tener una representación visual del equilibrio que es dependiente solamente del  $pH$ , del equilibrio que es solamente dependiente 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 no solamente las especies iónicas pueden representarse, también, pueden considerarse 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 2.1.3 muestra un diagrama simplificado de Pourbaix para el sistema  $Fe-H_2-O$ , que muestra las regiones de predominancia de  $pH$  y potencial ( $E$ ) para diferentes especies [34].

Como muchos otros modelos teóricos, los diagramas de Pourbaix pueden conducir a conclusiones aparentemente erróneas, si estos son usados de la manera incorrecta. Este tipo de diagramas son contruidos para metales puros y ambientes de una composición dada a temperatura y presión constantes.

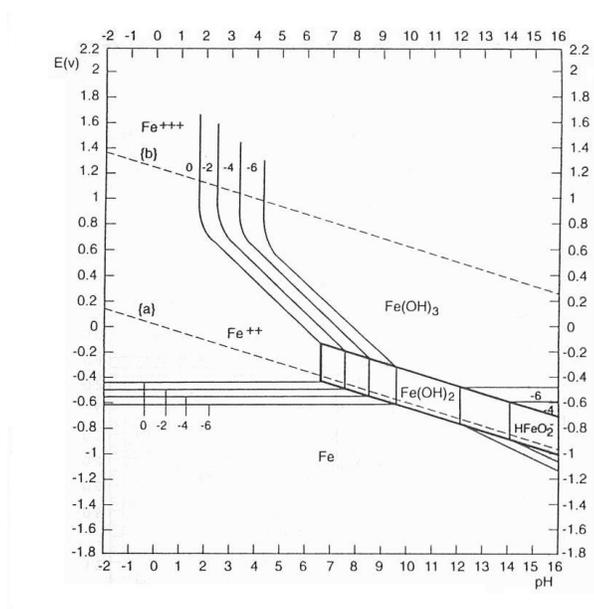
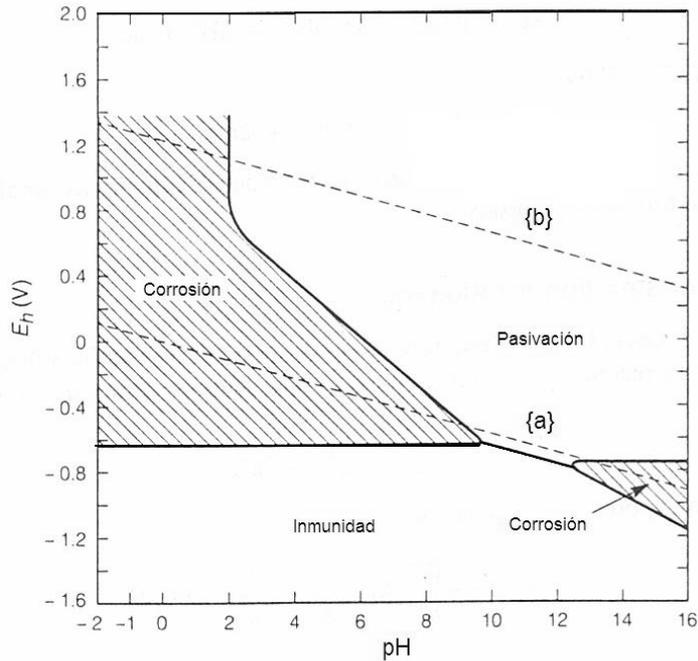


Figura 2.1.3 Diagrama simplificado de Pourbaix para el sistema  $Fe-H_2-O$  [34].



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 este puede proteger al metal contra la corrosión (región de pasivación). La Figura 2.1.4 muestra un diagrama para hierro mostrando las regiones de corrosión, pasivación e inmunidad [20], se debe tener en cuenta que el metal será inmune cuando en la interfase metal electrolito, el  $pH$  y  $E$  tengan valores dentro de la zona de inmunidad indicada por el diagrama.



**Figura 2.1.4** Diagrama de Pourbaix para hierro, mostrando las regiones de corrosión, pasivación e inmunidad [20].

En un diagrama de Pourbaix como se mencionó anteriormente, una región de pasivación se presenta a las condiciones de  $pH$  y  $E$  donde un producto sólido se forma. 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 aisle del ambiente.

La termodinámica define la condición necesaria para que la corrosión se presente y por lo tanto ofrece información valiosa acerca de la tendencia a que las reacciones sucedan. Sin embargo debido a que la termodinámica solo se ocupa de los cambios de energía y equilibrio, la aproximación termodinámica no puede indicar la rapidez a la cual una reacción se desarrolla.

### 2.1.3 La cinética electroquímica.

La teoría que describe la cinética electroquímica se basa en el estudio de la relación entre el potencial ( $E$ ), que un electrodo (definido en 2.1.1) alcanza una vez inmerso en un ambiente electrolítico y la corriente ( $I$ ) o densidad de corriente ( $i$ ), que pasa a través de la interfase electrodo-electrolito.

#### 2.1.3.1 Sistema de un metal y sus propios iones.

Considerando un sistema electroquímico de un metal ( $N$ ) inmerso en una solución acuosa de sus propios iones y las reacciones electroquímicas que suceden en la superficie metálica, este sistema está representado por el siguiente equilibrio [40]:



Donde,  $N$  es una especie electro-activa (metal) en su estado reducido, en equilibrio con su correspondiente estado oxidado  $N^+$  y “ $e^-$ ” representa un electrón que se intercambia en la reacción. Este equilibrio tomará lugar a cierto valor de potencial ( $E_{eq,N}$ ) descrito por la ecuación de Nernst (Ec. 2.1.7). En el potencial de equilibrio,  $E_{eq,N}$ , la magnitud de la rapidez a la cual  $N^+$  se reduce a  $N$  (densidad de corriente catódica o de reducción,  $i_{c,N}$ ) es igual a la magnitud de la rapidez a la cual  $N$  se oxida a  $N^+$  (densidad de corriente anódica o de oxidación,  $i_{a,N}$ ).

$$\text{Ec. 2.1.9 } i_{c,N} = i_{a,N}$$



Por lo tanto, en el potencial de equilibrio  $E_{eq,N}$ , la velocidad neta ( $i_{net}$ ) a la cual el equilibrio toma lugar es cero.

$$\text{Ec. 2.1.10} \quad i_{c,N} - i_{a,N} = i_{net} = 0$$

En este contexto de equilibrio, puede definirse una “densidad de corriente de intercambio” ( $i_{o,N}$ ) para la reacción como [4]:

$$\text{Ec. 2.1.11} \quad i_{o,N} = i_{c,N} = i_{a,N} \quad \text{en } E_{eq,N}$$

Cuando una corriente externa es aplicada a la interfase metal-electrolito el equilibrio es perturbado y la interfase adquiere un nuevo valor de potencial, diferente al original  $E_{eq}$ . Este cambio en potencial es llamado polarización y puede cuantificarse por el sobre potencial ( $\eta$ ), definido como [4]:

$$\text{Ec. 2.1.12} \quad \eta = E - E_{eq}$$

Donde  $E$  representa el potencial que la interfase adquiere cuando una corriente externa es aplicada. Por convención, cuando  $\eta < 0$  se dice que la interfase ha sido desplazada en la dirección “catódica” y es incrementada la velocidad a la cual la reacción de reducción o catódica toma lugar. De la misma forma, cuando  $\eta > 0$  se dice que la interfase ha sido desplazada en la dirección “anódica” y es incrementada la velocidad a la cual la reacción de oxidación o anódica toma lugar. La relación entre  $\eta$  y la densidad de corriente neta fluyendo a través de la interfase ( $i_{net}$ ) para una reacción como la representada por la Ec. 2.1.8, no puede explicarse por la ley de Ohm. En 1905 J. Tafel [4][7], encontró que se cumple la siguiente relación lineal empírica entre  $\eta$  e  $i_{net}$ , Ec. 2.1.13, esta relación es conocida como “ecuación de Tafel”:

$$\text{Ec. 2.1.13} \quad \eta = a + b \log i_{net}$$



Donde  $a$  y  $b$  son constantes, siendo  $b$  la constante conocida como “pendiente de Tafel”. La pendiente de Tafel es característica de cada sistema electroquímico. Si la reacción representada por la Ec. 2.1.8 es controlada por una etapa lenta que requiere de una cierta energía de activación para que proceda la transferencia de carga, se dice que la reacción electroquímica es controlada por “activación” o “transferencia de carga”. La dependencia de la densidad de corriente de reducción o catódica ( $i_{c,N}$ ) sobre el sobre potencial ( $\eta$ ), para un proceso controlado por activación, puede expresarse como [4]:

$$\text{Ec. 2.1.14} \quad i_{c,N} = i_{o,N} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_{c,N}}\right)$$

Y la dependencia de la densidad de corriente de oxidación o anódica ( $i_{a,N}$ ) sobre el sobre potencial ( $\eta$ ), como [4]:

$$\text{Ec. 2.1.15} \quad i_{a,N} = i_{o,N} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_{a,N}}\right)$$

Donde  $\beta_{c,N}$  y  $\beta_{a,N}$  parámetros definidos como:

$$\text{Ec. 2.1.16} \quad \beta_{c,N} = \frac{\mathfrak{R}T}{\alpha nF}$$

$$\text{Ec. 2.1.17} \quad \beta_{a,N} = \frac{\mathfrak{R}T}{(1-\alpha)nF}$$

Donde  $\mathfrak{R}$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura,  $F$  es la constante de Faraday y  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica. El parámetro  $\alpha$  es una constante adimensional relacionada con la energía necesaria para que la reacción se lleve a cabo y es conocido como el “coeficiente de transferencia”. El coeficiente de transferencia puede variar entre 0 y 1. Se ha



encontrado que las relaciones entre, las pendientes de Tafel anódica y catódica ( $b_{c,N}$ ,  $b_{a,N}$ ) y los parámetros  $\beta_{c,N}$  y  $\beta_{a,N}$ , son:

$$\text{Ec. 2.1.18} \quad b_{c,N} = 2.303\beta_{c,N}$$

$$\text{Ec. 2.1.19} \quad b_{a,N} = 2.303\beta_{a,N}$$

También puede demostrarse que la constante “ $a$ ” en la Ec. 2.1.13 es igual a [4]:

$$\text{Ec. 2.1.20} \quad a = -\frac{\mathfrak{R}T}{\alpha nF} \ln i_{o,N}, \text{ cuando la interfase es desplazada en la dirección anódica.}$$

$$\text{Ec. 2.1.21} \quad a = \frac{\mathfrak{R}T}{(1-\alpha)nF} \ln i_{o,N}, \text{ cuando la interfase es desplazada en la dirección catódica.}$$

La Figura 2.1.5 muestra una representación gráfica de la Ec. 2.1.14 y Ec. 2.1.15. En la construcción de esta figura se empleó un sistema con una barrera simétrica de energía, esto significa que  $\beta_{c,N}$  y  $\beta_{a,N}$ , son

iguales y se usaron arbitrariamente los siguientes parámetros;  $b_{c,N} = b_{a,N} = 0.1 \frac{\text{V}}{\text{decada}}$ ,  $E_{eq,N} = 0 \text{ V}$ ,

$$i_{o,N} = 1 \times 10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{m}^2}.$$

Experimentalmente solamente puede medirse la densidad de corriente neta ( $i_{net}$ ), dada por la Ec. 2.1.10.

En la Figura 2.1.5 el valor de la diferencia  $i_{c,N} - i_{a,N}$  se muestra como una línea continua. Esta línea continua representa la curva que se mide experimentalmente en un sistema con las características descritas en el anterior párrafo. La curva experimental de  $\eta$  vs  $i_{net}$  es conocida como “curva de polarización” [27].

De la diferencia entre  $i_{c,N}$  e  $i_{a,N}$ , se obtiene la densidad de corriente neta ( $i_{net}$ ) fluyendo en el sistema, y está dada por la siguiente expresión:

$$\text{Ec. 2.1.22} \quad i_{net} = i_{red,N} - i_{ox,N} = i_{o,N} \left[ \exp\left(-\frac{\alpha nF}{\mathfrak{R}T} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{\mathfrak{R}T} \eta\right) \right]$$



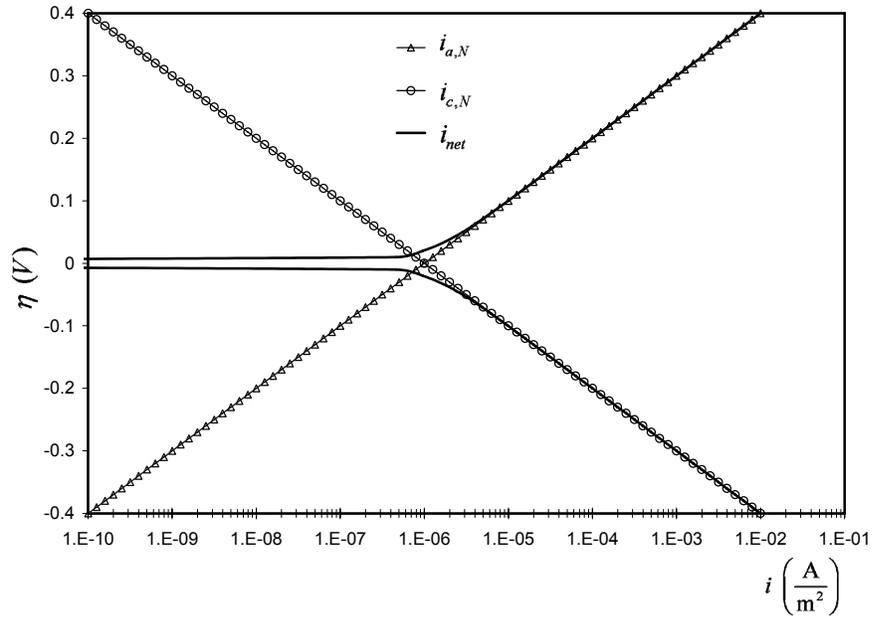


Figura 2.1.5 Representación gráfica de la Ec. 2.1.14 y Ec. 2.1.15.

La Ec. 2.1.22 es una expresión muy importante en estudios de electroquímica y generalmente se le conoce como ecuación de “Butler-Volmer”. La Ec. 2.1.22 describe un proceso electroquímico que es controlado por activación o transferencia de carga. Una observación detallada de la Ec. 2.1.22 y la Figura 2.1.5 muestra que, experimentalmente, la relación lineal entre  $\eta$  y  $\log i_{net}$  predicha por la Ec. 2.1.13, se cumple para valores de  $|\eta| > \frac{0.118}{n}$  V [4], alejados de la intersección de las líneas teóricas en el potencial de equilibrio ( $E_{eq,N}$ ). Esto se debe al hecho de que, cerca del potencial  $E_{eq,N}$  la contribución de  $i_{c,N}$  e  $i_{a,N}$  a  $i_{net}$  es considerable y como  $\eta$  parte del  $E_{eq,N}$  hacia dirección anódica o catódica, una de estas componentes de la densidad de corriente neta disminuirá y se hará insignificante.

La relación lineal entre  $\eta$  y  $\log i$  predicha por la Ec. 2.1.13. también puede afectarse cuando el suministro o remoción de reactantes sobre la superficie del electrodo, es la etapa que determina la velocidad a la cual la reacción electroquímica se lleva a cabo y aparece un sobre potencial conocido como “sobre potencial de difusión,  $\eta_d$ ”. Este  $\eta_d$  altera el sobre potencial total al cual el proceso electroquímico



toma lugar y a la dependencia lineal predicha por la ecuación de Tafel. Entonces para un sistema electroquímico en el cual la difusión de los reactantes es importante y la migración es despreciable, el sobre potencial total estará dado por:

$$\text{Ec. 2.1.23} \quad \eta = \eta_a + \eta_d$$

Donde  $\eta_a$  es el sobre potencial debido a la contribución por activación dada por la ecuación de Tafel (Ec. 2.1.13) El proceso de difusión-reducción de los iones  $N^+$  a  $N$  puede considerarse en varios pasos. Primeramente, los iones  $N^+$  tienen que difundir desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo (proceso de transferencia de masa). Una vez sobre la superficie estos iones  $N^+$  pueden ser reducidos (proceso de transferencia de carga).

Si el proceso de transferencia de masa es mucho más lento que el proceso de transferencia de carga sobre la superficie del electrodo, entonces, la reacción de reducción estará controlada por “transferencia de masa” o “difusión”.

La densidad de corriente de reducción o catódica, asociada con la difusión de los iones  $N^+$  ( $i_{c,d,N^+}$ ), desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo, está dada por la primera ley de Fick de la difusión[4][27]:

$$\text{Ec. 2.1.24} \quad i_{c,d,N^+} = nF \frac{D_{N^+}}{\delta_m} (C_{b,N^+} - C_{s,N^+})$$

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



Conforme la reacción de reducción de los iones  $N^+$  se lleva a cabo sobre la superficie del electrodo, su concentración ( $C_{s,N^+}$ ) en la vecindad tiende a cero y la correspondiente densidad de corriente alcanzará un valor límite o “densidad de corriente límite” ( $i_{\text{lim},N^+}$ ). En estas condiciones puede definirse a partir de la Ec. 2.1.25 la densidad de corriente límite debida a la difusión de los iones  $N^+$  como [27]:

$$\text{Ec. 2.1.25} \quad i_{\text{lim},N^+} = nF \frac{D_{N^+}}{\delta} C_{b,N^+}$$

La Ec. 2.1.25 muestra que, la densidad de corriente límite ( $i_{\text{lim},N^+}$ ) es una función de la temperatura y de las condiciones hidrodinámicas del medio, ya que,  $D_{N^+}$  es función de la temperatura y  $\delta$  será afectada por el movimiento de la solución. Si se define al “coeficiente de transferencia de masa” ( $k_{N^+}$ ) del ión  $N^+$  como [27]:

$$\text{Ec. 2.1.26} \quad k_{N^+} = \frac{D_{N^+}}{\delta}$$

Entonces la Ec. 2.1.25 puede expresarse como [4][27]:

$$\text{Ec. 2.1.27} \quad i_{\text{lim},N^+} = nFk_{N^+}C_{b,N^+}$$

Considerando  $i_{c,N^+}$  como la densidad de corriente a cualquier potencial cuando las concentraciones de los iones  $N^+$  en la superficie del electrodo y en el seno de la solución son iguales, entonces, la densidad de corriente total de reducción o catódica para un proceso controlado por difusión o transferencia de masa ( $i'_{c,N}$ ), estará dada por [27] [40]:

$$\text{Ec. 2.1.28} \quad i'_{c,N} = \frac{1}{\frac{1}{i_{c,N}} + \frac{1}{i_{\text{lim},N^+}}}$$



La Figura 2.1.6 muestra la rama catódica o de reducción (donde  $\eta < 0$ ) del sistema graficado en la Figura 2.1.5, y el efecto de considerar una densidad de corriente límite catódica arbitraria de  $N^+$  igual a  $0.005 \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$  en la Ec. 2.1.28. Esta figura ilustra el efecto que la difusión lenta de los iones  $N^+$  tiene sobre la relación lineal predicha por la Ec. 2.1.13 [27].

Del análisis mostrado en la Figura 2.1.6 es posible ver que la característica principal de un sistema como este, es la presencia de una densidad de corriente límite en la gráfica  $\eta$  vs  $\log i$  o curva de polarización.

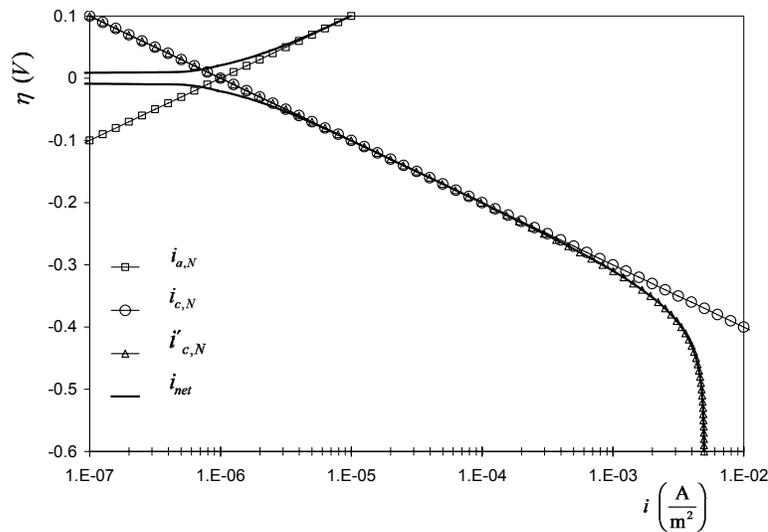


Figura 2.1.6 Rama catódica o de reducción (donde  $\eta < 0$ ).

### 2.1.3.2 Sistema en corrosión.

En un sistema en corrosión, aparecen al menos dos pares de reacciones electroquímicas coexistiendo. En esta sección, el sistema de un metal y sus propios iones discutido anteriormente en la sección 2.1.3.1 es tomado como una de las reacciones coexistiendo con una segunda reacción electroquímica de oxidación-reducción de un metal  $M$  [40].



El equilibrio electroquímico de un metal está representado por:



Donde,  $M$  representa al metal en su estado reducido o “basal”,  $M^+$  representa al metal en su estado oxidado y “ $e^-$ ” representa al electrón que se transfiere en la reacción.

El sistema representado en la Ec. 2.1.29 tendrá un potencial de equilibrio  $E_{eq,M}$ , una densidad de corriente de intercambio  $i_{o,M}$ , una pendiente de Tafel catódica  $b_{c,M}$  y una pendiente de Tafel anódica  $b_{a,M}$ , definidas de una forma análoga a las anteriormente establecidas para el equilibrio representado por la Ec. 2.1.13. En un sistema en corrosión, el potencial en estado estable, conocido como “potencial de corrosión” ( $E_{corr}$ ), se presenta cuando la velocidad total de oxidación es igual a la velocidad total de reducción.

$$\text{Ec. 2.1.30} \quad \sum i_{ox} = \sum i_{red}$$

Para el sistema considerado en esta sección el  $E_{corr}$  se presenta cuando:

$$\text{Ec. 2.1.31} \quad i_{a,N} + i_{a,M} = i_{c,N} + i_{c,M}$$

Por definición la “densidad de corriente de corrosión” ( $i_{corr}$ ) del sistema es [40] [27]:

$$\text{Ec. 2.1.32} \quad i_{corr} = i_{a,M} - i_{c,M}$$

o de la misma forma:

$$\text{Ec. 2.1.33} \quad i_{corr} = i_{c,N} - i_{a,N}$$

Si el potencial de corrosión está lo suficientemente alejado de los potenciales de equilibrio de las dos reacciones independientes ( $E_{eq,N}$  y  $E_{eq,M}$ ), entonces  $i_{a,N}$  e  $i_{c,M}$  se vuelven insignificantes comparadas con  $i_{c,N}$  e  $i_{a,M}$ .



En estas condiciones y en el  $E_{corr}$  :

$$\text{Ec. 2.1.34} \quad i_{corr} = i_{c,N} \Big|_{E_{corr}} = i_{a,M} \Big|_{E_{corr}}$$

Cuando el sistema en corrosión es perturbado y el potencial forzado a moverse del  $E_{corr}$ , entonces, puede definirse un sobre potencial ( $\eta^*$ ) como [27]:

$$\text{Ec. 2.1.35} \quad \eta^* = E - E_{corr}$$

Donde  $E$  representa el potencial que la interfase adquiere cuando es polarizada fuera de su  $E_{corr}$ .

Con el fin de obtener una representación gráfica de las dos reacciones electroquímicas coexistentes (Ec. 2.1.8 y Ec. 2.1.29), se eligieron los siguientes parámetros arbitrarios para el equilibrio metálico:

$E_{eq,M} = -0.4 \text{ V}$ ,  $i_{o,M} = 1 \times 10^{-7} \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$ ,  $b_{a,M} = b_{c,M} = 0.06 \frac{\text{V}}{\text{decada}}$ . Se mantienen los parámetros para el equilibrio de oxidación-reducción de la Ec. 2.1.8 [27].

La Figura 2.1.7 es la representación gráfica de las dos reacciones electroquímicas coexistentes en un proceso en corrosión e indican la posición de los diferentes parámetros discutidos anteriormente.

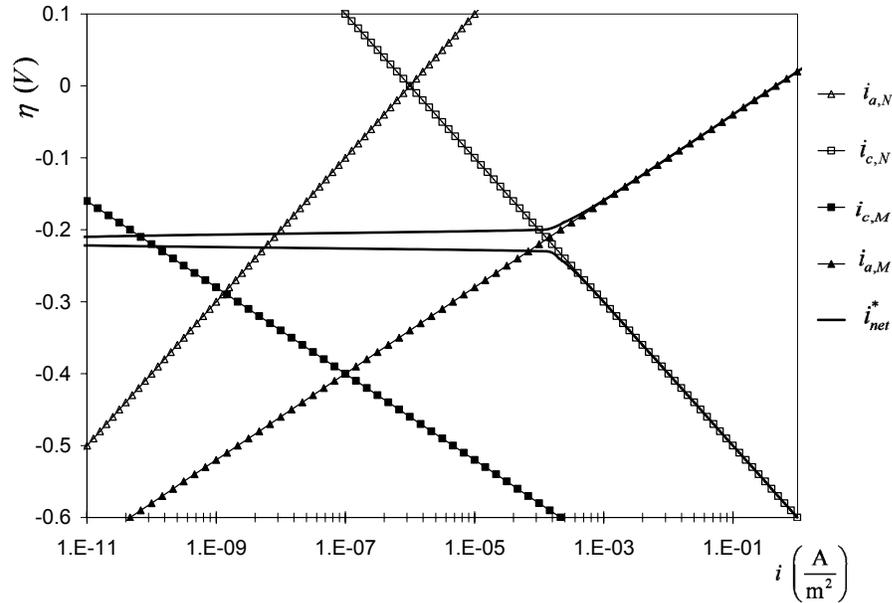
Como en el caso de un solo sistema de un metal y sus iones, solamente la densidad de corriente neta ( $i_{net}$ ) puede determinarse experimentalmente. Para un sistema en corrosión, la densidad de corriente neta ( $i_{net}^*$ ) está dada por la diferencia entre la densidad de corriente total de reducción o catódica y la densidad de corriente total de oxidación o anódica .

$$\text{Ec. 2.1.36} \quad i_{net}^* = \sum i_c - \sum i_a$$



Entonces, para el sistema considerado en esta discusión:

$$\text{Ec. 2.1.37} \quad i_{net}^* = (i_{c,N} + i_{c,M}) - (i_{a,N} + i_{a,M})$$



**Figura 2.1.7** Representación gráfica de las dos reacciones electroquímicas coexistentes en un proceso de corrosión.

Si los términos  $i_{c,M}$  e  $i_{a,N}$  son considerados despreciables comparados con los términos  $i_{a,M}$  e  $i_{c,N}$ , y entonces,  $i_{net}^*$  está dada por la siguientes expresión, en términos de  $i_{corr}$ .

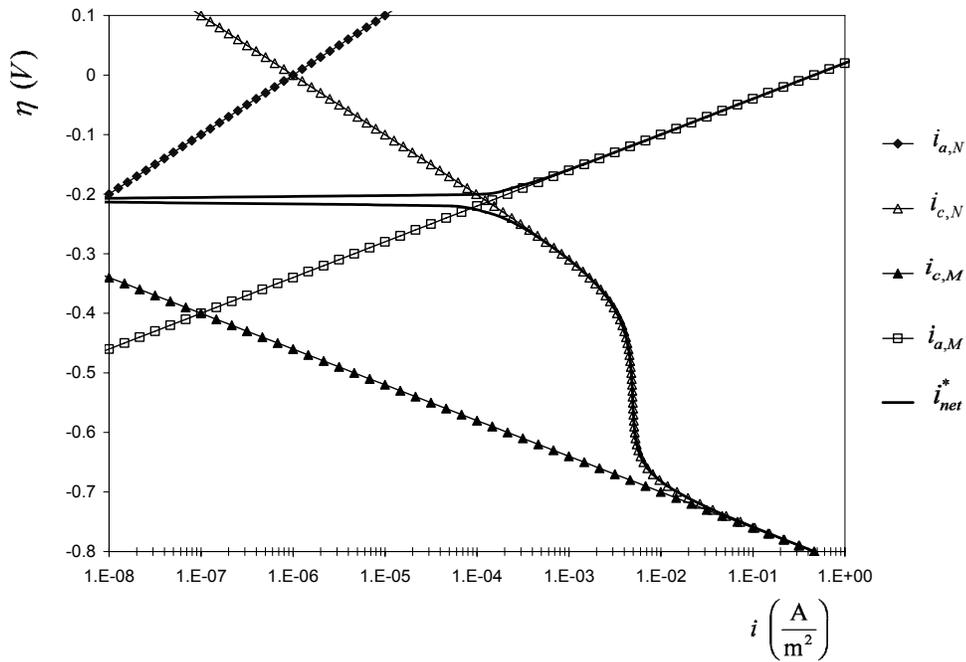
$$\text{Ec. 2.1.38} \quad i_{net}^* = i_{c,N} - i_{a,M} = i_{corr} \left[ \exp\left(-\frac{\alpha_N n_N F}{\mathfrak{R}T} \eta^*\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha_M) n_M F}{\mathfrak{R}T} \eta^*\right) \right]$$

Es importante notar que en esta ecuación, análoga a la Ec. 2.1.22, los coeficientes de transferencia ( $\alpha$ ), y el número de electrones intercambiados ( $n$ ) corresponden a las dos diferentes reacciones electroquímicas y no necesariamente deben tener el mismo valor. La Ec. 2.1.38 puede también expresarse en términos de los parámetros  $\beta_c$  y  $\beta_a$  (Ec. 2.1.16 y Ec. 2.1.17) para cada reacción electroquímica, como sigue:

$$\text{Ec. 2.1.39} \quad i_{net}^* = i_{corr} \left[ \exp\left(-\frac{\eta'}{\beta_{c,N}}\right) - \exp\left(\frac{\eta'}{\beta_{a,M}}\right) \right]$$



La línea continua en la Figura 2.1.7 corresponde a los valores absolutos calculados de  $i_{net}^*$ , Ec. 2.1.38. Esta línea representa la curva (curva de polarización) que se medirá experimentalmente en un sistema con las características descritas anteriormente. Al examinar la Figura 2.1.7, es claro que la relación lineal entre  $\eta$  y  $\log(i_{net}^*)$  se obtendrá experimentalmente, solamente cuando  $|\eta| > \frac{118}{n}$  V [4], alejado de  $E_{corr}$ . Este comportamiento lineal estará descrito por la relación que tiene la forma de la “ecuación de Tafel” (Ec. 2.1.13) [27]. Tal como se discutió anteriormente para un metal y sus propios iones, la difusión lenta de los reactivos desde y hacia la superficie pueden alterar la forma de la curva de polarización. La Figura 2.1.8 muestra el efecto de la difusión lenta de los iones  $N^+$  hacia la superficie del electrodo donde estos se reducen, sobre el sistema de corrosión de reacciones electroquímicas coexistentes. El sistema previamente mostrado en la Figura 2.1.6 se consideró en la construcción de esta figura [27].



**Figura 2.1.8** Representación gráfica de las dos reacciones electroquímicas coexistentes en un proceso de corrosión, muestra el efecto de la difusión lenta de los iones  $N^+$  hacia la superficie del electrodo.



Cuando la corriente catódica debida a la reducción de las especies  $N^+$  es afectada por la difusión del reactante desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, una densidad de corriente límite catódica aparece sobre la curva de polarización del sistema de corrosión. Esta densidad de corriente límite afecta la relación lineal anteriormente observada en la Figura 2.1.7. Para el sistema bajo estudio en esta sección, la región de corriente límite se extiende hacia abajo hasta un valor de sobre potencial en el cual otra reacción es posible, en este caso la  $i_{red,M}$ , de las especies  $M$ , y comienza a afectar la densidad de corriente neta.

### 2.1.4 Resistencia a la polarización

En 1938 Wagner and Traud y Stern y Geary en 1957, desarrollaron las bases de la técnica electroquímica llamada resistencia a la polarización, donde se establece la siguiente relación [26]:

Ec. 2.1.40 
$$i_{corr} = \frac{B}{Rp}$$

donde:

Ec. 2.1.41 
$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$

$b_a$  y  $b_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

La Ec. 2.1.40 también llamada de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión, es decir la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización, de manera análoga a la ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta de un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

Esta técnica electroquímica es el resultado de la aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler-Volmer (ver Ec. 2.1.22), es decir, la aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales, cerca del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal, o en otras palabras, la



resistencia a la polarización es la tangente a la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero [26].

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se dice que se tiene una corriente límite con una pendiente de Tafel catódica que tiende al infinito. La ecuación de Stern y Geary se ve reducida a la siguiente expresión [9]:

$$\text{Ec. 2.1.42} \quad i_{corr} = \frac{b_a}{2.303R_p}$$

## 2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es un método que emplea una señal alterna, esta señal se aplica a un electrodo y se mide la respuesta. Generalmente se aplica una pequeña señal de voltaje y se mide la corriente resultante. Un equipo de medición procesa las mediciones de corriente-tiempo y voltaje-tiempo para proporcionar la impedancia a diferentes frecuencias. La relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias” [9].

### 2.2.1 Impedancia eléctrica.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica, que se utiliza 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.

$$\text{Ec. 2.2.1} \quad E = IR$$

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

$$\text{Ec. 2.2.2} \quad E = IZ$$



En la Ec. 2.2.2,  $Z$ , representa la impedancia del circuito, con unidades de  $\Omega$ . 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. Se puede definir la admitancia  $Y$  de un circuito de corriente alterna como: el recíproco de la impedancia.

$$\text{Ec. 2.2.3 } Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E}$$

La impedancia de un sistema a una frecuencia dada está definida por dos términos que relacionan la corriente de salida con el voltaje de entrada, estos son: la amplitud de la corriente ac dividida por la amplitud del voltaje ac y el ángulo de fase. El conjunto de estos parámetros para diferentes frecuencias es el espectro de impedancia.. La teoría matemática 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 [9]. Un voltaje sinusoidal puede representarse por la siguiente expresión.

$$\text{Ec. 2.2.4 } E = \Delta E \sin(\omega t)$$

Donde  $E$  es el valor instantáneo del potencial,  $\Delta E$  es la amplitud máxima y  $\omega$  es la frecuencia angular, que se relaciona con la frecuencia  $f$  de acuerdo a:

$$\text{Ec. 2.2.5 } \omega = 2\pi f$$

Donde  $f$  es la frecuencia (ver Figura 2.2.1).

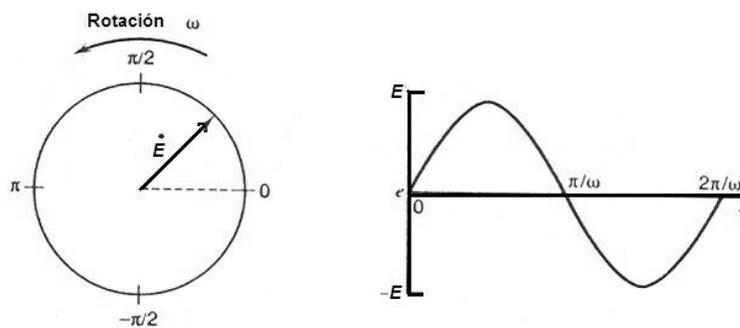


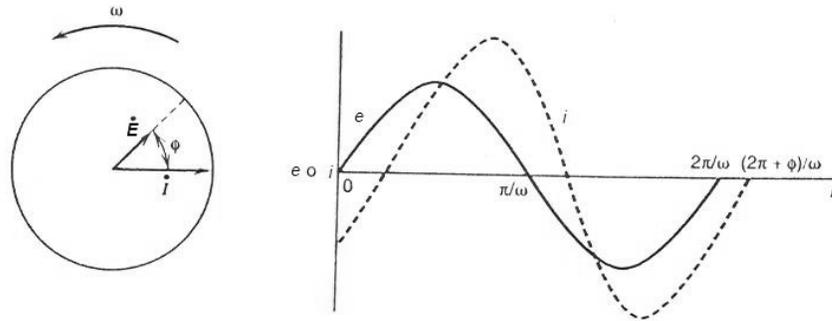
Figura 2.2.1 Voltaje sinusoidal representado en un plano.



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 puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\text{Ec. 2.2.6 } I = \Delta I \text{ sen}(\omega t + \phi)$$

La corriente y el voltaje sinusoidales pueden representarse como vectores giratorios o “fasores” en un plano. Lo anterior significa que, en términos de fasores, los vectores giratorios de potencial y corriente a una misma frecuencia están separados por un ángulo constante  $\phi$ . Esta situación se ilustra en la Figura 2.2.2.



**Figura 2.2.2** Fasores de corriente y potencial separados por un ángulo de fase  $\phi$ .

En un circuito simple con una resistencia pura  $R$ , la respuesta a un potencial  $E$ , esta descrita por la ley de Ohm, esto corresponde a una situación en donde el ángulo de fase  $\phi = 0$  y la relación potencial corriente queda de la siguiente manera (ver Figura 2.2.3):

$$\text{Ec. 2.2.7 } E_R = RI$$

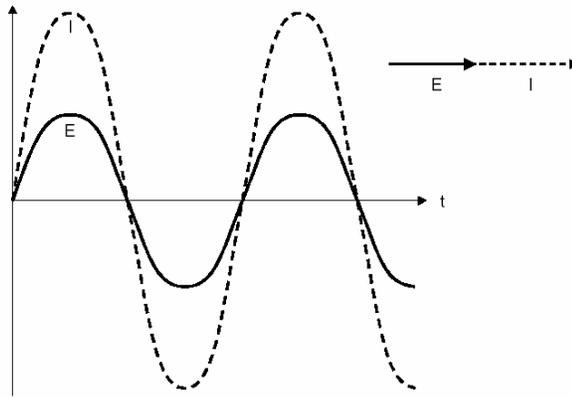
o

$$\text{Ec. 2.2.8 } Z = R$$

Si se sustituye la resistencia pura por un capacitor puro, el concepto de “capacitancia” ( $C$ ), puede definirse a partir de la relación entre el potencial  $E$  y la carga  $q$ , de acuerdo a:

$$\text{Ec. 2.2.9 } q = CE$$





**Figura 2.2.3** Representación en fasores de la corriente  $I$  y el potencial  $E$  con el tiempo  $t$ , para un sistema resistivo puro con ángulo de fase  $\phi = 0$ .

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

$$\text{Ec. 2.2.10} \quad I = \frac{dq}{dt}$$

Donde  $t$  es el tiempo, entonces:

$$\text{Ec. 2.2.11} \quad I = C \frac{dE}{dt}$$

Y considerando la ecuación Ec. 2.2.4, puede obtenerse:

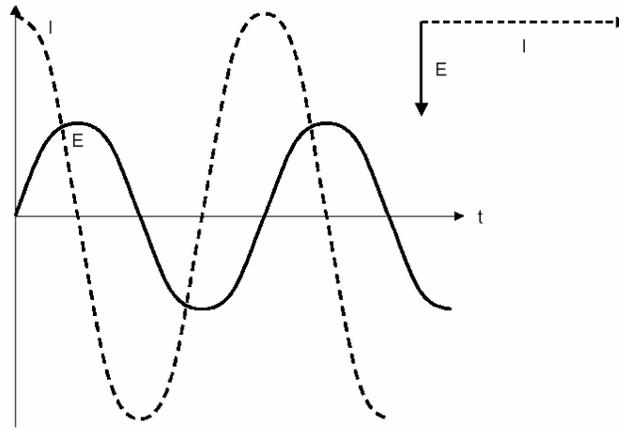
$$\text{Ec. 2.2.12} \quad I = \omega C \Delta E \cos \omega t$$

Si el término  $\frac{1}{\omega C}$  es reemplazado por  $X_C$  (denominado reactancia capacitiva) se tiene la siguiente expresión [4]:

$$\text{Ec. 2.2.13} \quad I = \frac{\Delta E}{X_C} \text{sen} \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right), \text{ ó}$$

$$\text{Ec. 2.2.14} \quad Z = X_C$$

Para un ángulo de fase igual a  $\frac{\pi}{2}$ , se dice que la corriente está adelantada con respecto al potencial como se muestra en la Figura 2.2.4. [4].



**Figura 2.2.4** 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

$$\text{ángulo de fase } \phi = \frac{\pi}{2}.$$

Es conveniente representar los fasores de corriente y potencial en términos de notación de números complejos, donde, en el plano complejo, el eje de las ordenadas corresponde al eje imaginario y las componentes son multiplicadas por  $j = \sqrt{-1}$  y el eje de las abscisas corresponde al eje real.

Para el caso de la resistencia pura, si un potencial sinusoidal es aplicado a través de la resistencia, la impedancia  $Z = R$  y el ángulo de fase  $\phi = 0$  para todas las frecuencias. Esto queda representado en el plano complejo como un punto sobre el eje real.

Para el caso de un capacitor puro, si un potencial sinusoidal es aplicado a través del capacitor, la impedancia ahora es dependiente de la frecuencia, de acuerdo a la relación  $Z = \frac{1}{\omega C}$  y el ángulo de fase es  $90^\circ$ . Conforme la frecuencia aumenta la magnitud de la impedancia disminuye. Esto queda representado en el plano complejo como puntos sobre el eje imaginario. De esta manera ahora podemos representar al potencial  $E$  a través de un capacitor puro, de la siguiente manera:

Ec. 2.2.15  $E_C = -jX_c I$



Ahora considérese una resistencia  $R$  en serie con una capacitancia  $C$ . Un voltaje  $E$ , es aplicado a través de este circuito, este voltaje es igual a la suma de los voltajes a través de la resistencia y de la capacitancia.

En notación de fasores, la caída de potencial total para una resistencia  $R$  y capacitor  $C$  es [4]:

$$\text{Ec. 2.2.16} \quad E = E_R + E_C = I(R - jX_C)$$

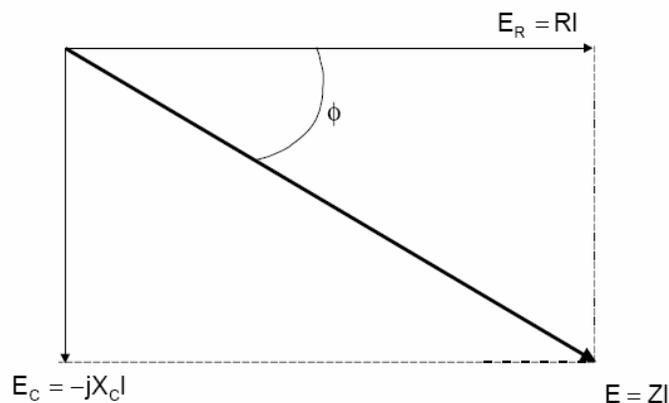
O bien:

$$\text{Ec. 2.2.17} \quad E = IZ$$

En donde el término  $Z = (R - jX_C)$  recibe el nombre de “impedancia”. Así el ángulo de fase  $\phi$  puede definirse como:

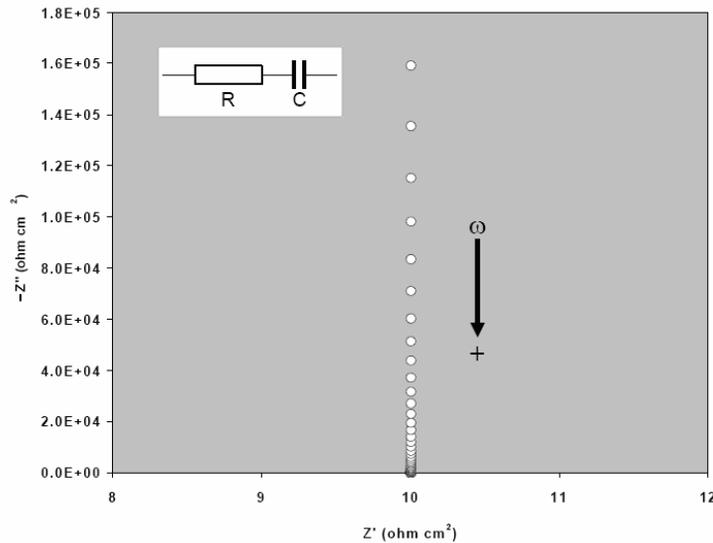
$$\text{Ec. 2.2.18} \quad \tan \phi = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC}$$

La relación descrita por la ecuación Ec. 2.2.14 y Ec. 2.2.15 puede representarse de manera gráfica en la Figura 2.2.5.



**Figura 2.2.5** 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.

En el plano complejo una resistencia en serie con un capacitor, se representan como una serie de puntos con su componente real constante de magnitud igual a  $R$  y componente imaginaria que depende de la frecuencia, como se muestra en la Figura 2.2.6.



**Figura 2.2.6** Representación en el plano complejo de una resistencia en serie con un capacitor.

En general la impedancia puede representarse como:

**Ec. 2.2.19** 
$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}} - jZ_{\text{Im}}$$

donde:  $Z_{\text{Re}} = R$  y  $Z_{\text{Im}} = X_C = \frac{1}{\omega C}$ .

La magnitud de  $Z(\omega)$ , escrita como  $|Z|$  y está dada por:

**Ec. 2.2.20** 
$$|Z|^2 = R^2 + X_C^2 = (Z_{\text{Re}})^2 + (Z_{\text{Im}})^2$$

Circuitos más complejos pueden analizarse al combinar impedancias de acuerdo a reglas análogas que se aplican a las resistencias. Para obtener la impedancia de un circuito RC de una resistencia y un capacitor en paralelo, no se pueden sumar las impedancias. Para elementos en paralelo debemos sumar las admitancias. Solamente si los elementos están en serie se pueden sumar las impedancias. Para un resistor



$R$  su impedancia es  $R$  y su admitancia  $Y$  es  $\frac{1}{R}$ , para un capacitor  $C$  su impedancia es  $-\frac{j}{\omega C}$  y su admitancia  $Y$  es  $j\omega C$  y la admitancia total del circuito  $RC$  queda de la siguiente manera:

$$\text{Ec. 2.2.21} \quad Y = \frac{1}{R} + j\omega C$$

$$\text{Ec. 2.2.22} \quad Y = \frac{1 + j\omega CR}{R}$$

Entonces se tiene que la impedancia está dada por:

$$\text{Ec. 2.2.23} \quad Z = \frac{R}{1 + j\omega CR}$$

Para convertir la Ec. 2.2.21 en una expresión con partes real e imaginaria, multiplicamos arriba y abajo por el complejo conjugado  $(1 - j\omega CR)$ , entonces se obtiene lo siguiente [9]:

$$\text{Ec. 2.2.24} \quad Z = \frac{R(1 - j\omega CR)}{(1 + j\omega CR)(1 - j\omega CR)} = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2},$$

o bien:

$$\text{Ec. 2.2.25} \quad Z = Z_{\text{Re}} - jZ_{\text{Im}}$$

La magnitud y el ángulo de fase quedan como [9]:

$$\text{Ec. 2.2.26} \quad |Z| = \frac{R}{\sqrt{1 + \omega^2 C^2 R^2}}$$

$$\text{Ec. 2.2.27} \quad \tan \phi = -\omega CR$$

En el plano complejo una resistencia en paralelo con un capacitor, se representan como una serie de puntos donde sus componentes real e imaginaria dependen de la frecuencia (ver Figura 2.2.7).



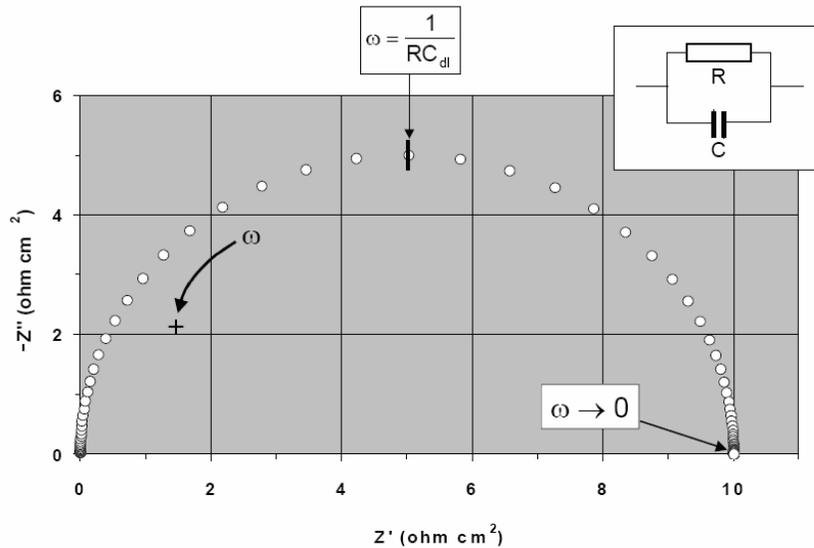


Figura 2.2.7 Representación en el plano complejo de una resistencia en paralelo con un capacitor

Ahora simplemente tomamos una resistencia  $R_1$  y le sumamos la Ec. 2.2.22 y se obtiene lo siguiente:

Ec. 2.2.28 
$$Z = R_1 + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$$

Para calcular la admitancia de este circuito se toma el recíproco de la impedancia, y se obtiene lo siguiente [9]:

Ec. 2.2.29 
$$Y = \frac{R_1(1 + \omega^2 C^2 R^2) + R}{(R_1 + R)^2 + R_1^2 \omega^2 C^2 R^2} + \frac{j\omega C R^2}{(R_1 + R)^2 + R_1^2 \omega^2 C^2 R^2}$$

En el plano complejo una resistencia en serie con una resistencia en paralelo con un capacitor, se representan como una serie de puntos donde sus componentes real e imaginaria dependen de la frecuencia y están desplazados sobre el eje real en una magnitud igual a  $R_1$ , esto se representa en la Figura 2.2.8.



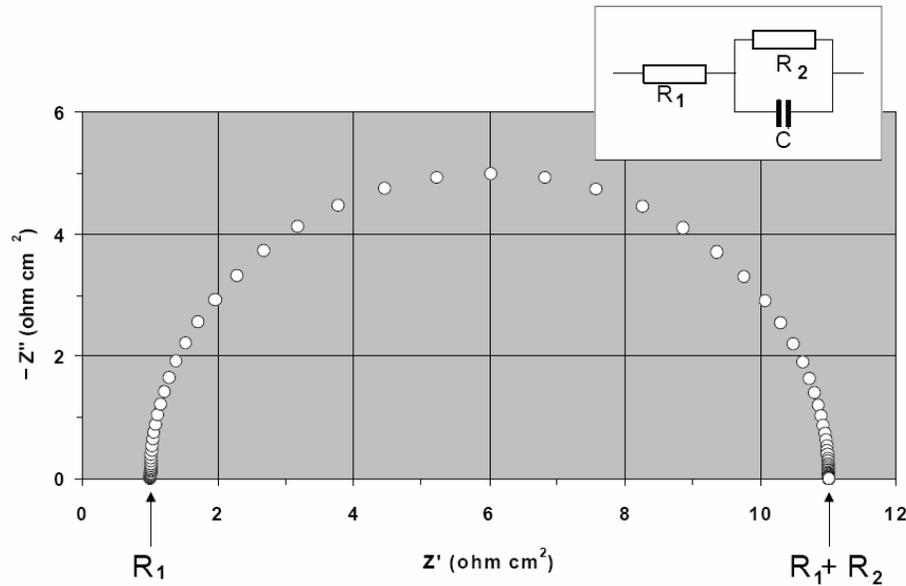


Figura 2.2.8 Representación en el plano complejo de una resistencia en serie con una resistencia en paralelo con un capacitor

La variación de la impedancia con la frecuencia puede representarse de diferentes formas.

- a) En un grafico de Bode, donde,  $\log|Z|$  y  $\phi$  son graficados contra  $\log \omega$ .
- b) En un grafico de Nyquist, donde, se muestran  $Z_{\text{Im}}$  vs  $Z_{\text{Re}}$  para diferentes valores de  $\omega$ .

### 2.2.2 Impedancia electroquímica.

El uso de la técnica de impedancia puede proporcionar diferente información sobre un sistema de corrosión:

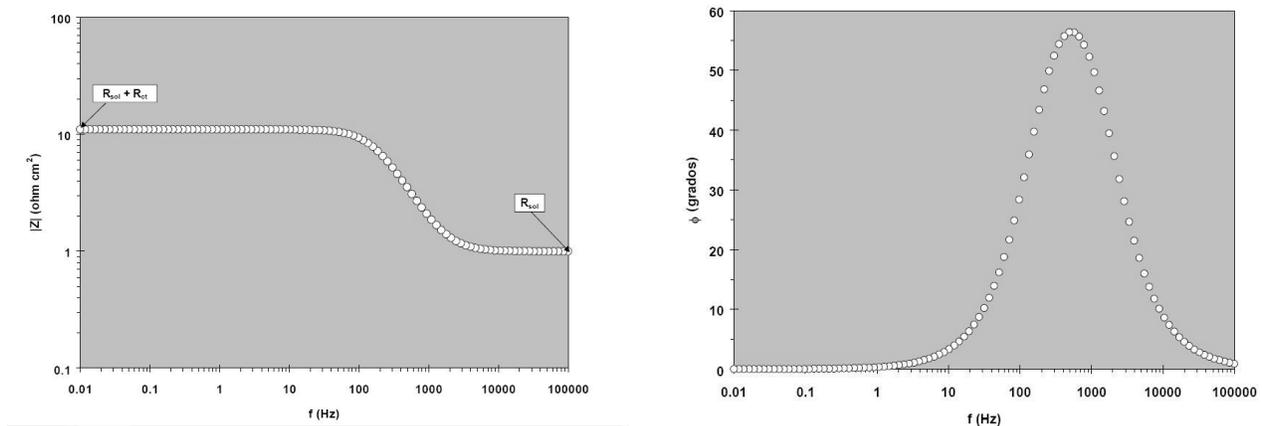
- Resistencia del electrolito,  $R_s$ .
- Resistencia a la polarización,  $R_p$ , frecuentemente llamada resistencia a la transferencia de carga, la cual se utiliza para calcular la velocidad de corrosión.
- Impedancia de Warburg, la cual proporciona información sobre los procesos controlados por difusión.
- Capacitancia,  $C_{dl}$ , la cual proporciona información sobre las propiedades de la capa dieléctrica y películas.



Para modelar un proceso de corrosión electroquímica se pueden usar circuitos eléctricos equivalentes. La reacción de corrosión puede simularse por una o más resistencias, y la doble capa electroquímica puede simularse por una combinación de resistencia, capacitancia e inductancia. Para un proceso simple de corrosión el modelo de circuito se muestra en la Figura 2.2.8.

El diagrama de Nyquist es una gráfica en donde la componente real de la impedancia  $Z'$  y el negativo de la componente imaginaria  $Z''$  son graficadas una contra la otra. A partir de este diagrama puede obtenerse los valores de  $R_s$ ,  $R_p$  y  $C_{dl}$  como se indica en el la Figura 2.2.8.

Un método alternativo de graficar el circuito de la Figura 2.2.8, es por el uso del diagramas de Bode, donde, el logaritmo del módulo de la impedancia es graficado contra el logaritmo de la frecuencia y el ángulo de fase es graficado contra el logaritmo de la frecuencia. Estos diagramas se muestran en la Figura 2.2.9. En estos diagramas la frecuencia esta explícita y la resistencia del electrolito  $R_s$  puede calcularse a partir del valor límite de  $Z$  a altas frecuencias. La resistencia a la polarización  $R_p$ , es la diferencia entre el valor límite de  $Z$  a bajas frecuencias y el valor límite de  $Z$  a altas frecuencias. La capacitancia de la doble capa puede evaluarse a partir del pico en la gráfica del ángulo de fase .



**Figura 2.2.9** Representación en el formato de Bode de una resistencia en serie con una resistencia en paralelo con un capacitor.



### 2.2.2.1 Análisis mediante circuitos equivalentes.

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores, entre otros.) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión[28].

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión. De este ajuste puede determinarse la resistencia a la polarización  $R_p$  de los espectros de impedancia complejos en ausencia de un modelo cinético [39]. Existe una condición esencial para la selección de un modelo de circuitos equivalentes: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física y ser asociados a las diferentes partes de un sistema electroquímico [28]. La espectroscopia de impedancia electroquímica es una herramienta importante para el análisis de la corrosión y esencial para todos los fenómenos electroquímicos [41].

En la evaluación de los datos de impedancia, la interfase electroquímica frecuentemente es descrita por un circuito equivalente pertinente para las condiciones del experimento, usando elementos que representan los varios procesos físicos presentes. Por ejemplo, las características de voltaje-corriente de la solución y procesos de transferencia de carga a un potencial fijo pueden representarse con resistores ( $R_s$  y  $R_{ct}$  respectivamente), mientras las características de separación de cargas de la doble capa electroquímica ( $C_{dl}$ ) y las capas superficiales dieléctricas (recubrimientos orgánicos, óxidos, entre otros) pueden modelarse con capacitores. Pero esta aproximación está limitada al uso de elementos pasivos como el capacitor o una distribución física de capacitores, para describir otros fenómenos tales como adsorción o transporte de masa. Matemáticamente pueden simular las características de voltaje-corriente del proceso que se está modelando pero no proporcionan entendimiento del fenómeno que toma lugar. Procesos diferentes son responsables del comportamiento capacitivo observado en el fenómeno de adsorción y



transporte de masa que conducen al término “pseudocapacitancia” para racionalizar los datos de impedancia sobre el cuarto cuadrante, resultado de este fenómeno [41].

$C_{dl}$  puede considerarse como una capacitancia verdadera en el sentido físico: es el resultado de una separación de carga en un espacio. La condición de electro neutralidad que aplica en cualquier parte en el seno de la solución, es violada en la interfase. Existe un exceso de carga ( $q_M$ ) sobre el lado metálico de la interfase y una carga igual pero de signo contrario ( $q_S$ ) sobre el lado de la solución de la interfase. La electroneutralidad es mantenida a través de la interfase, es decir,  $q_M + q_S = 0$ . Adicionando una pequeña carga ( $\delta q_M$ ) sobre el lado metálico se inducirá una carga igual de  $-\delta q_M = \delta q_S$  sobre el lado de la solución. Esto se logra por el reordenamiento de los iones en solución y no se requiere que la carga sea transferida a través de la interfase. La interfase puede ser débil, permitiendo el paso de un flujo de corriente, esto es representado como una resistencia Faradaica ( $R_F$ ) en paralelo con  $C_{dl}$ , pero el último sigue siendo tratado como un capacitor puro.

Los dos tipos de pseudocapacitancia, la pseudocapacitancia de adsorción ( $C_\phi$ ) y la pseudocapacitancia de Warburg ( $C_W$ ), no pueden considerarse como capacitares puros. Debido a que ambas dependen de la transferencia de carga a través de la interfase, ninguna es el resultado de la separación de cargas. Por lo tanto, es necesario mostrar por que la adsorción de las especies sobre una superficie metálica y el caso de difusión o limitación del transporte de masa, dan surgimiento al fenómeno que en algunos aspectos es parecido al comportamiento de un capacitor.  $Z_W$  es observada cuando una reacción está parcial o completamente bajo control del transporte de masa por difusión. Desde los estudios originales de la dependencia de la frecuencia de esta impedancia por Warburg en 1899 [41], numerosas derivaciones para los casos convectivo y no-convectivo de la impedancia por transporte de masa se han publicado. Mientras

estos formalismos matemáticos describen el comportamiento de la interfase electrificada, un significado físico de la naturaleza peculiar de  $Z_w$  no se ha discutido.

### 2.2.2.2 Ajuste de datos con semicírculos deprimidos.

Los elementos de fase constante (EFC) son ampliamente usados en el ajuste de datos de semicírculos deprimidos. El capacitor es remplazado con un elemento de fase constante para un mejor ajuste. El EFC es una expresión general para muchos elementos de circuito. Formalmente, la impedancia de un EFC está dada por [9]:

$$\text{Ec. 2.2.30} \quad Z = Z_0 (j\omega)^{-p}$$

o

$$\text{Ec. 2.2.31} \quad Z = Z_0 \omega^{-p} \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - jZ_0 \omega^{-p} \text{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

Si  $p=0$ , entonces EFC es un resistor con  $R = Z_0$ . Si  $p=1$ , el EFC es un capacitor con  $C = \frac{1}{Z_0}$ . La

impedancia de Warburg (a altas frecuencias) es también un caso especial, con  $p = \frac{1}{2}$ .

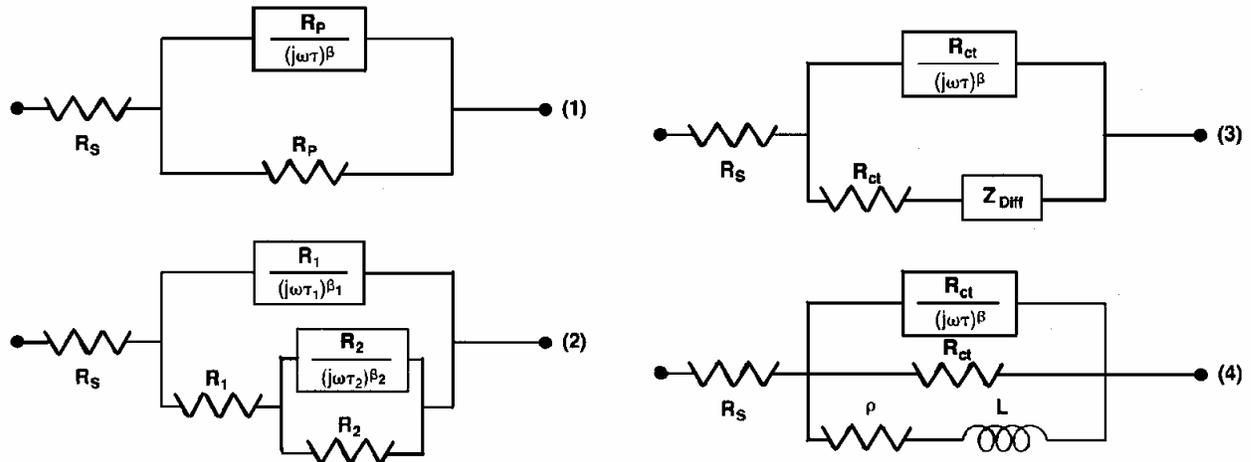
El origen físico de los semicírculos deprimidos todavía no es claro, y por lo tanto el significado de  $n$  también incierto, usualmente si el valor de  $n$  es 0.8 o mayor el elemento puede considerarse como un capacitor y la capacitancia calcularse de  $Z_0$  [9].

### 2.2.2.3 Modelos de circuitos equivalentes.

En la Figura 2.2.10 se presentan cuatro modelos de circuitos equivalentes, utilizados para modelar los espectros de impedancia de distintos sistemas electroquímicos. El circuito número (1) puede utilizarse para modelar sistemas bajo control por activación, el número (2) para sistemas en donde está presente una



capa dieléctrica en la interfase, el (3) en sistemas con control por difusión y el (4) para sistemas donde se presenta la adsorción de especies sobre la interfase.



**Figura 2.2.10** Modelos de circuitos equivalentes para el análisis de los resultado de impedancia, (1) control por transferencia de carga (2), películas dieléctricas (3), pseudocapacitancia de difusión (4), pseudocapacitancia de adsorción [37].

#### 2.2.2.4 Estimación de la velocidad de corrosión a partir de los datos de impedancia.

Si la disolución del metal en corrosión es la única reacción anódica en el proceso de corrosión, entonces la relación entre la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) y la resistencia a la polarización ( $R_p$ ), Ec. 2.1.40, se cumple [8]. En este sentido, los principios que se aplican para la estimación de la velocidad de corrosión a partir del espectro de impedancia son los mismos en los que se base la técnica de resistencia a la polarización, con la ventaja que la impedancia permite la corrección para la resistencia a la solución. La determinación del valor apropiado de  $B$  en la ecuación de Stern y Geary, Ec. 2.1.40, depende del entendimiento mecanístico del proceso de corrosión y determinar cual es la resistencia a la polarización de entre las varias que pueden estar representadas en el espectro de impedancia, pero generalmente se encuentran en el rango de 13-50 mV [9]. Con lo anterior se pueden considerar las siguientes expresiones.

Para control por activación de tanto el proceso anódico como el catódico[9]:



$$\text{Ec. 2.2.32} \quad i_{corr} = \frac{\beta_c \beta_a}{\beta_c + \beta_a} \frac{1}{Rp} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{Rp}$$

Para un proceso de corrosión en donde la reacción catódica es controlada por transferencia de masa (control por difusión) [9]:

$$\text{Ec. 2.2.33} \quad i_{corr} = \frac{\beta_a}{Rp} = \frac{b_a}{2.303} \frac{1}{Rp}$$

Si la reacción anódica no varía con el potencial, por ejemplo, un metal pasivado [9]:

$$\text{Ec. 2.2.34} \quad i_{corr} = \frac{\beta_c}{Rp} = \frac{b_c}{2.303} \frac{1}{Rp}$$

## 2.3 Conceptos de flujo.

### 2.3.1 Números Adimensionales

A lo largo de muchos años, se han podido identificar varios cientos de parámetros adimensionales importantes. Cada parámetro dimensional recibe el nombre de algún científico o ingeniero destacado, generalmente aquel que utilizó por primera vez el parámetro bajo consideración. Los números adimensionales surgen del análisis dimensional, este es un procedimiento que permite formular una relación funcional entre un conjunto de variables físicas, para formar números o grupos adimensionales, que disminuyen en número las variables. Como una consecuencia, se requieren considerablemente menos mediciones experimentales para establecer una relación matemática entre las variables físicas del flujo [13] [18].

. Como ejemplo, considérese que la cantidad  $A$  es una función de las cantidades  $B$  y  $C$ , y deseamos encontrar una relación entre estas tres cantidades. Un método es mantener  $B$  constante, variar  $C$  y medir  $A$ , y repetir esto para varios valores de  $B$ . Estas mediciones se grafican como se muestra en la Figura 2.3.1.



Esta figura puede usarse para encontrar  $A$  para valores intermedios de  $B$  por interpolación de  $B$  entre las curvas experimentales a valores dados de  $C$ .

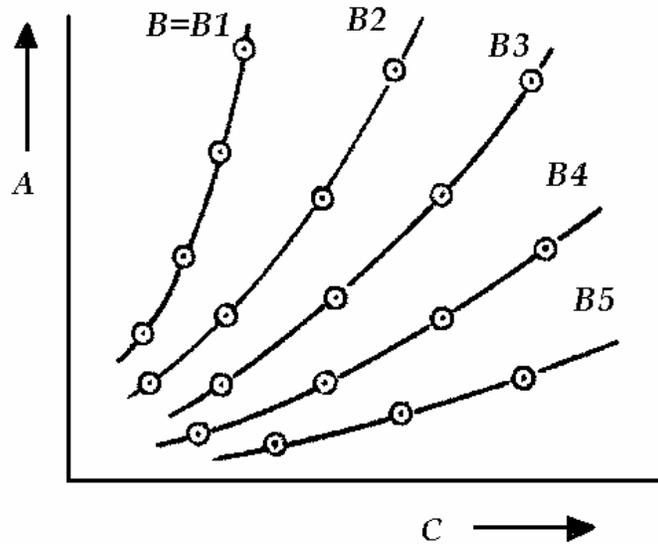


Figura 2.3.1 Cantidad  $A$  determinada experimentalmente en función de  $B$  y  $C$ .

El análisis puede mostrar que  $A$  es una función de un producto de  $B$  y  $C$  elevados a potencias  $b$  y  $c$ , esto es [18]:

$$\text{Ec. 2.3.1 } A = f(B^b C^c)$$

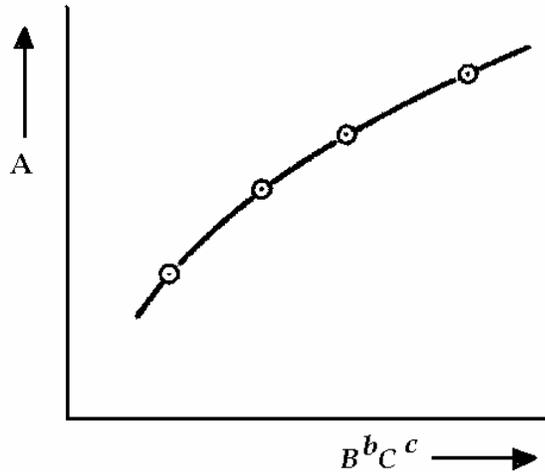
En este caso valores de  $B^b C^c$  pueden calcularse para cada medición, y el resultado graficado como una sola curva como se muestra en la Figura 2.3.2. Por lo tanto la relación entre  $A$ ,  $B$  y  $C$  puede determinarse por medio de una fracción pequeña de las mediciones requeridas por métodos convencionales [23].

Para investigaciones con modelos, ciertas condiciones de similitud deben cumplirse entre el flujo real y el modelo de flujo. El análisis dimensional es útil y a veces necesario en el desarrollo de estudios experimentales [18].

En la década de 1880, Osborne Reynolds, ingeniero británico[13], estudió la transición entre el flujo laminar y turbulento a través de un tubo. Reynolds pudo descubrir que el parámetro “Re” (que ahora lleva su nombre)



$$\text{Ec. 2.3.2 } \text{Re} = \frac{\rho \bar{V} D}{\mu} = \frac{\bar{V} D}{\nu}$$



**Figura 2.3.2** Representación Cantidad *A* determinada experimentalmente en función de  $B^b C^c$ .

Constituye un criterio mediante el cual se puede determinar el estado de un flujo. Experimentos posteriores han demostrado que el número de Reynolds es un parámetro clave también para otros casos.

Se tiene entonces, en general ,

$$\text{Ec. 2.3.3 } \text{Re} = \frac{\rho V L}{\mu} = \frac{V L}{\nu}$$

Donde *L* es una longitud característica descriptiva del campo de flujo.

El significado físico del número de Reynolds se puede establecer más claramente si se escribe en la siguiente forma [13]:

$$\text{Ec. 2.3.4 } \text{Re} = \frac{\rho V L}{\mu} = \frac{V L}{\nu} = \frac{V L}{\frac{\mu}{\rho}} = \frac{\rho V L}{\mu} = \frac{V L}{\frac{\mu}{\rho}} = \frac{\rho V^2 L^2}{(\mu V / L) L^2}$$

En esta forma final, la expresión se puede interpretar como sigue:

$$\text{Ec. 2.3.5 } \rho V^2 L^2 \sim (\text{presión dinámica}) \times (\text{área}) \sim \text{fuerza de inercia}$$

$$\text{Ec. 2.3.6 } \left( \frac{\mu V}{L} \right) L^2 \sim (\text{esfuerzo viscoso}) \times (\text{área}) \sim \text{fuerza viscosa}$$

y



$$\text{Ec. 2.3.7 } Re = \frac{\text{fuerzas inerciales}}{\text{fuerzas viscosas}}$$

De este modo, el número de Reynolds se puede considerar como el cociente de las fuerzas inerciales entre las fuerzas viscosas [13].

### 2.3.2 Conceptos básicos flujo de fluidos.

Cuando un fluido está en movimiento, las moléculas que lo forman interactúan unas con otras y diferentes fenómenos de transporte toman lugar (momento, masa, calor, etc.). En algunas circunstancias, el movimiento del fluido puede describirse como una serie de capas de moléculas, deslizándose una sobre de otra. En estas condiciones, se asume que las moléculas pertenecientes a una de las capas de fluido no se moverán a otra capa, esto es, estas no se mezclan. Este movimiento es conocido como flujo “laminar” [6][10].

Cuando un fluido moviéndose está contenido en un recipiente sólido, como es en la mayoría de los casos, el sistema de fuerzas que actúan sobre el volumen de fluido incluye fuerzas de superficie, actuando sobre cada elemento del área que encierra al volumen. En general, una fuerza superficial tendrá componentes perpendiculares y paralelas a la superficie. En cualquier punto, la componente perpendicular por unidad de área es llamada esfuerzo normal. Si éste es un esfuerzo de compresión, es llamado intensidad de la presión o simplemente presión  $\left(\frac{\text{fuerza}}{\text{área}}\right)$ . La presión es una cantidad escalar, y la fuerza asociada a una presión dada actuando sobre una unidad de área es  $P dA$ , y tiene la dirección de la normal al área  $dA$ . Así, en un punto en el interior de una masa de fluido, la dirección de la fuerza de presión depende de la orientación del plano o «corte» a través del punto. En general, esta fuerza estará en ángulo con respecto al corte y tendrá componentes tangencial y normal. Estas fuerzas por unidad de área serán de presión (o tensión) y de esfuerzo cortante [10]. Entonces las moléculas en movimiento interactúan con las paredes del recipiente, esta interacción causa que el fluido se adhiera a las paredes sólidas y se desarrolle un esfuerzo



de corte, tangencial al movimiento del fluido, por lo tanto, la velocidad del fluido disminuirá cerca de la pared del recipiente.

El movimiento de un fluido en condiciones de flujo laminar puede describirse al imaginar un fluido contenido entre dos placas paralelas, esta situación se ilustra en la Figura 2.3.3. [6][10][14]. Las dos placas paralelas están separadas por una distancia  $h$ , una de éstas permanece estática mientras la segunda placa se mueve con una velocidad constante  $U$  relativa a la placa estática. La presión se asume constante a través de todo el fluido.

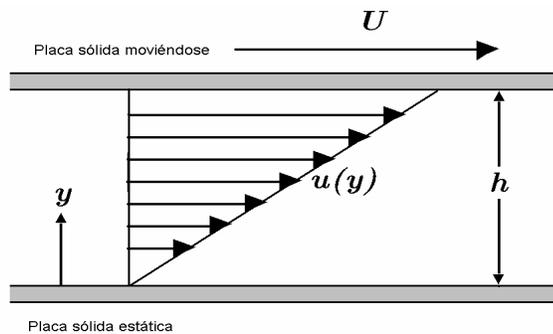


Figura 2.3.3 Movimiento de fluido entre dos placas.

En estas condiciones el fluido adherido a la placa estática no se moverá y las moléculas de fluido adheridas a la superficie de la placa en movimiento se moverán a la velocidad  $U$ . Entonces, la velocidad en el fluido es una función de la posición a lo largo de la distancia  $h$  y se desarrollará una distribución de velocidad en el fluido. Si la velocidad del fluido a cierta posición entre las placas es indicada como  $u(y)$ , en condiciones de flujo laminar, el perfil de la distribución de velocidad es lineal de acuerdo a[6][10][14].:

$$\text{Ec. 2.3.8 } u(y) = \frac{y}{h}U$$

Con el fin de mantener la placa en movimiento constante, es necesario aplicar una fuerza en la dirección del movimiento. Esta fuerza tiene que estar en equilibrio con la fuerzas de fricción o esfuerzo de corte ( $\tau$ ), que está dado por la ley de Newton de la fricción. Esta ley se expresa como[6][10][14].:

$$\text{Ec. 2.3.9 } \tau = \mu \frac{du}{dy}$$

De la Ec. 2.3.9, es posible ver que  $\tau$  es directamente proporcional a la viscosidad ( $\mu$ ) del fluido. Entonces, todos los parámetros que afectan a  $\mu$ , temperatura por ejemplo, afectarán directamente el valor de  $\tau$ . El esfuerzo de corte sobre la pared de la placa estática, cuando  $y=0$ , es conocido como “esfuerzo de corte de pared” y se denota como  $\tau_w$ .

Cuando el movimiento ordenado en el flujo laminar es perturbado por fluctuaciones irregulares, tal como el mezclado (“movimiento de remolino”), debido a un aumento en la velocidad del fluido, entonces, se dice que el fluido se mueve en condiciones de flujo turbulento. En condiciones de flujo turbulento la velocidad y la presión en un punto fijo en el espacio no permanecen constantes en el tiempo. Esta variación con el tiempo es irregular y de alta frecuencia. Las ecuaciones de continuidad y movimiento comúnmente utilizadas en el análisis de las condiciones de flujo laminar también aplican para flujo turbulento. Sin embargo, debido a la naturaleza aleatoria del flujo turbulento, la solución de estas ecuaciones en condiciones de flujo turbulento es un proceso complejo, además, una vez encontrada la solución de las ecuaciones, esta será un resultado instantáneo y, en condiciones de flujo turbulento, los valores cambian en forma aleatoria con el tiempo, por lo tanto actualmente no dispone de métodos directos para calcular los perfiles de velocidad. Como una útil aproximación al análisis de las condiciones de flujo turbulento, algunos autores dan una idea de cómo considerar la distribución de velocidad promedio en el tiempo en estas condiciones. La Figura 2.3.4 es una representación esquemática de un

fluido moviéndose a lo largo de una superficie plana . En esta figura se muestra la distribución (perfil) de velocidad y se delimitan tres regiones hipotéticas [6].

- A) Sub-capa viscosa, en esta región cercana a la pared, el flujo puede considerarse laminar y la ley de Newton de la viscosidad (Ec. 2.3.9) aplica. En está región, el perfil de velocidad puede considerarse lineal.
- B) Zona intermedia, en esta región tanto los efectos del flujo laminar como los del flujo turbulento son igualmente importantes.
- C) Turbulencia totalmente desarrollada, en esta región las fluctuaciones de velocidad son completamente aleatorias y el flujo turbulento es dominante.

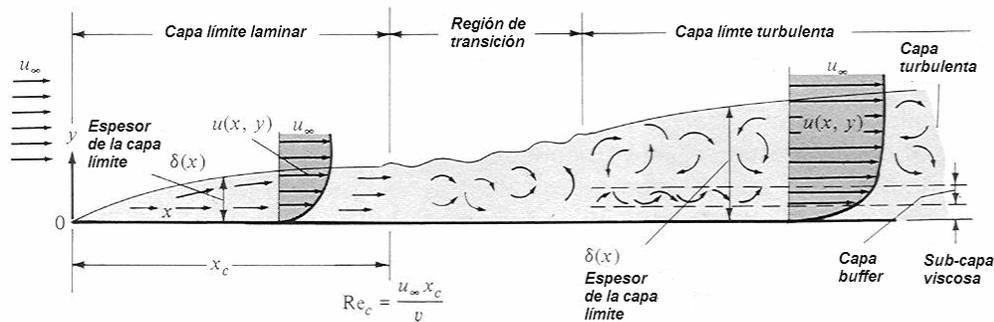


Figura 2.3.4 Concepto de flujo sobre una placa plana.

### 2.3.3 Esfuerzo de corte por flujo a través de un tubo.

El estudio del flujo a través de tubos puede considerarse como la situación más común. Esto es debido al hecho de que este tipo de flujo se encuentra frecuentemente en sistemas de la vida real. Existen varias relaciones empíricas entre varios grupos adimensionales para el estudio del flujo turbulento a través de un tubo.



Expresión para el esfuerzo de corte en la pared en un tubo [21].

$$\text{Ec. 2.3.10 } \frac{\tau_w}{\rho u^2} = 0.0395 \text{ Re}^{-0.25}$$

Donde:

$\tau_w$  = esfuerzo cortante en la pared ,  $\rho$  = densidad de la solución,  $u$  = velocidad en el tubo,  $\text{Re}$  = número de Reynolds ,  $d$  = diámetro del tubo,  $\nu$  = viscosidad cinemática.

### 2.3.4 Transferencia de masa en un electrodo corto.

Cuando un fluido se mueve sobre una placa en presencia de un proceso de difusión y reacción de especies disueltas, hipotéticamente se presentan dos capas límite [27][29]:

- Capa límite hidrodinámica, representa la distancia, cercana a la pared, donde la velocidad cambia desde su valor en la superficie hasta el valor en el seno del fluido en movimiento. En condiciones de flujo totalmente desarrollado la capa hidrodinámica puede considerarse constante.
- Capa límite de transferencia de masa, representa la distancia sobre la cual la concentración de las especies disueltas cambia desde su valor en la pared hasta el valor en el seno del fluido en movimiento. Para líquidos en movimiento y valores altos del número de Schmidt ( $\text{Sc}$ ), la capa límite de transferencia de masa está siempre confinada dentro de la capa límite hidrodinámica.

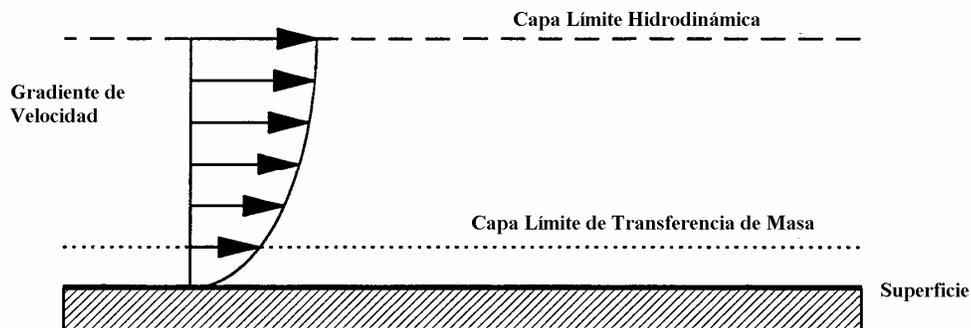
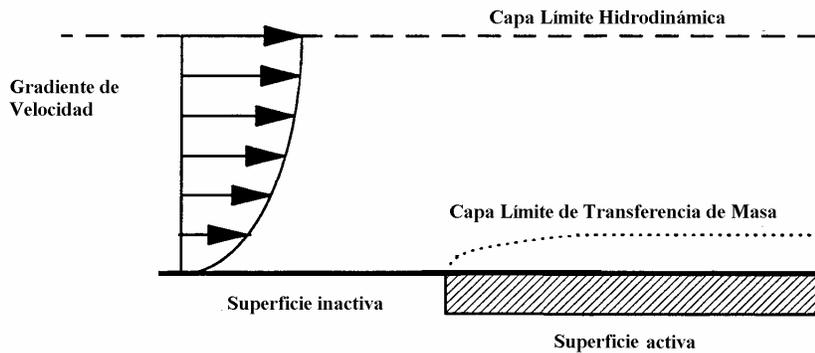


Figura 2.3.5 Capas límite de hidrodinámica y de transferencia totalmente desarrolladas [21].

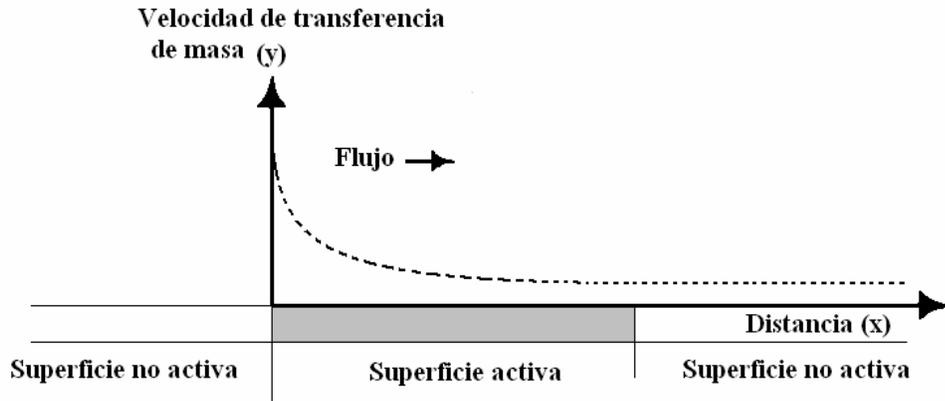
En la Figura 2.3.5 se presenta un esquema de estas capas límite. Estas capas pueden ser afectadas por factores geométricos, como es, una superficie activa posicionada entre dos superficies no-activas, la capa límite de transferencia de masa iniciará su desarrollo en el extremo frontal al flujo de la superficie activa, donde se inicia la reacción. En estas condiciones la capa límite hidrodinámica ya está desarrollada sobre el extremo frontal al flujo, esta situación se presenta en la Figura 2.3.6 y se presentará un incremento de la velocidad de transferencia de masa en el extremo frontal de las especies desde el seno del fluido hacia el extremo frontal de la superficie activa, donde el espesor de la capa límite de transferencia de masa es menor.



**Figura 2.3.6** Capas límite de hidrodinámica totalmente desarrollada y capa límite de transferencia de masa en desarrollo [21].

Conforme la capa límite de transferencia de masa se desarrolla (en espesor) a lo largo de la superficie activa, la velocidad de transferencia de masa disminuirá hasta un valor constante. Esta variación se representa en la Figura 2.3.7.

Si un proceso de corrosión que es afectado por difusión presentándose sobre un electrodo corto (ver Figura 2.3.7), la velocidad de reacción estará afectada por el efecto de difusión aumentada en extremo frontal al flujo del electrodo corto.



**Figura 2.3.7** Perfil de velocidad de transferencia de masa sobre una superficie activa posicionada entre dos superficies no-activas [27].

El coeficiente de transferencia de masa de las especies disueltas  $i$ , a una distancia  $x$  a lo largo de la superficie del electrodo corto está dado por [27][29]:

$$\text{Ec. 2.3.11 } k_{i,x} = 0.54 \left( \frac{\tau_w}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\nu}{x} \right)^{\frac{1}{3}} Sc_i^{\frac{2}{3}}$$

Donde  $\tau_w$  es el esfuerzo de corte en la pared,  $\rho$  y  $\nu$  son la densidad y viscosidad cinemática del fluido respectivamente y  $Sc_i$ , el número de Schmidt de la especie  $i$  en solución. De la integración de la Ec. 2.3.11 se obtiene el valor promedio del coeficiente de transferencia de masa a lo largo de la superficie del electrodo ( $l$ ), de acuerdo a [27][29]:

$$\text{Ec. 2.3.12 } k_{i,prom} = 0.81 \left( \frac{\tau_w}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\nu}{l} \right)^{\frac{1}{3}} Sc_i^{\frac{2}{3}}$$



### 2.3.5 Herramientas para el estudio de la corrosión influenciada por flujo.

En el laboratorio los regímenes de flujo pueden simularse con mas exactitud y definirse mejor que en el campo. Las herramientas de laboratorio disponibles son las siguientes:

- Sondas rotatorias
- Tuberías y canales
- Chorros incidentes

Las sondas rotatorias con simetría axial incluyen el disco rotatorio, el cilindro rotatorio y el cilindro coaxial, otra sonda rotatoria es la jaula rotatoria.

El tipo de flujo industrial mas frecuente es el que se encuentra en tuberías [35], por lo tanto, los estudios de flujo en tuberías y canales se desarrolla en aquellos casos donde es necesaria una correlación directa con situaciones reales de flujo.

Otra herramienta es el chorro incidente es cual es específicamente adecuado para investigar susceptibilidad de materiales a la corrosión localizada inducida por flujo y para estudiar la eficiencia de la inhibición de la corrosión.

Experimentos de flujo en tubos o canales están considerados como los mas relacionados con el servicio, debido a que los modelos de flujo en tuberías y canales se encuentran en plantas industriales y están bien definidos por ecuaciones de transferencia de masa, calor y momentum. Los sistemas con fluido en movimiento son utilizados para el estudio de los efectos de la velocidad de flujo sobre corrosión y erosión corrosión. Idealmente el fluido debe pasar a través del sistema una sola vez sin ser recirculado, pero tales sistemas pueden ser muy costosos en su operación y mantenimiento. La mayoría de los sistemas con fluido en movimiento utilizan un circuito de recirculación [30].

En el pasado la mayoría de las investigaciones de flujo se han desarrollado en estos sistemas de flujo. Por lo cual, los circuitos de flujo no son generalmente utilizados para propósitos de control de calidad, sino



para investigaciones finales de un servicio en particular de sistemas que ya han sido estudiados antes con otras herramienta experimentales [35].

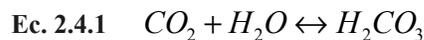
La efectividad de un inhibidor de corrosión depende del flujo del fluido para el transporte del inhibidor hasta el área bajo corrosión [17], por lo tanto, deben de ser solubles (o al menos dispersables) en la fase que está en movimiento y aun cuando los inhibidores de corrosión son muy efectivos al extender la vida útil de estructuras en el campo, las fallas pueden ocurrir. La persistencia de fallas en la industria del petróleo es en gran parte debido a falsas ideas de cómo los inhibidores trabajan, o más específicamente cual es el parámetro de campo dentro del cual son efectivos [17].

## 2.4 Corrosión por CO<sub>2</sub>.

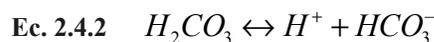
S. Netic, J. Postlethwaite and S. Olsen en 1996 proponen un modelo mecanístico para la corrosión por CO<sub>2</sub>, basándose en el modelado de reacciones electroquímicas individuales en un sistema Fe-H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub>. El modelo toma en cuenta las reacciones electroquímicas de reducción del ión hidrógeno, de reducción del ácido carbónico, reducción directa del agua, reducción de oxígeno y la disolución anódica del hierro [31].

Reacciones Catódicas.

Cuando el CO<sub>2</sub> es adicionado a una solución acuosa, es hidratado para formar un ácido débil:



Entonces, el H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se disocia en dos pasos:

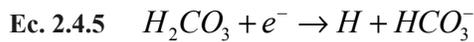


La reacción catódica más importante en una solución ácida es la reducción del H<sup>+</sup>:

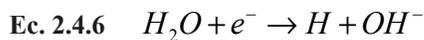


Conforme la densidad de corriente se aumenta, aumenta la resistencia a la transferencia de masa del  $H^+$ , que causa una caída de la concentración sobre la superficie del metal, resultando en una desviación del comportamiento de Tafel. Eventualmente se obtiene una  $i_{lim}$ . A valores altos de pH, la disponibilidad del  $H^+$  disminuye y otras reacciones se hacen importantes [31].

En sistemas de  $CO_2$  a  $pH < 4$ , 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 dissociado 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  $H_2O - CO_2$ , 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 Bokris, y colaboradores:



Y se asume que la reacción de disolución del hierro en soluciones que contienen CO<sub>2</sub> procede con pequeña influencia del pH [31]. En algunos estudios de corrosión por CO<sub>2</sub> bajo condiciones de flujo turbulento han mostrado que la densidad de corriente límite total puede expresarse como la suma de dos componentes [29]:

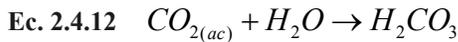
$$\text{Ec. 2.4.10} \quad i_{\text{lim}} = i_{\text{lim},d} + i_{\text{lim},R}$$

Donde  $i_{\text{lim},d}$  es la densidad de corriente límite dependiente del flujo y una función de la difusión de las especies disueltas, desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo.  $i_{\text{lim},R}$  es la densidad de corriente límite independiente del flujo y función de la reacción química.

En el caso de soluciones acuosas conteniendo CO<sub>2</sub>.

$$\text{Ec. 2.4.11} \quad i_{\text{lim},d} = i_{\text{lim},H^+} + i_{\text{lim},H_2CO_3}$$

Donde  $i_{\text{lim},H^+}$  es la densidad de corriente límite asociada a la difusión de los iones  $H^+$  e  $i_{\text{lim},H_2CO_3}$  es la densidad de corriente límite de difusión de las moléculas  $H_2CO_3$ . Para el caso de  $i_{\text{lim},R}$ , es una corriente límite que puede relacionarse a la reacción de hidratación del CO<sub>2</sub> para convertirse en ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ):



Entonces la corriente límite  $i_{\text{lim},R}$ , puede estimarse de acuerdo a [29]:

$$\text{Ec. 2.4.13} \quad i_{\text{lim},R} = FC_{b,H_2CO_3} \sqrt{D_{H_2CO_3} k_{-1}}$$

Y de acuerdo a la ecuación Ec. 2.1.27, que correlaciona la densidad de corriente límite asociada a la difusión de cualquier especie  $i$  en solución y el coeficiente de transferencia de masa, la ecuación Ec. 2.4.10 puede expresarse como:

$$\text{Ec. 2.4.14} \quad i_{\text{lim}} \approx Fk_{H^+} C_{b,H^+} + FC_{b,H_2CO_3} \sqrt{D_{H_2CO_3} k_{-1}}$$



La Ec. 2.4.14 predice una relación lineal entre  $i_{\text{lim}}$  y el coeficiente de transferencia de masa de los iones  $H^+$ . El coeficiente de difusión del hidrógeno puede calcularse a partir de la expresión determinada por Stokes-Einstein [15][32]:

$$\text{Ec. 2.4.15 } D = D_{(H^+)} \left( \frac{T}{T_{ref}} \right) \left( \frac{\mu_{ref}}{\mu} \right), \text{ con, } D_{(H^+)} = 9.31 \times 10^9 \left( \frac{m^2}{s} \right), T (K)$$

Donde  $\mu$ , es la viscosidad de la solución, si se considera igual a la del agua, puede calcularse a partir de [15] [16]:

$$\text{Ec. 2.4.16 } \mu = \mu_{ref} \times 10^{\left( \frac{1.3272[20-t] - 0.001053[t-20][t-20]}{(t+105)} \right)}, \text{ con, } \mu_{ref} = 1.00 \times 10^{-3} \left( \frac{kg}{ms} \right), t = ^\circ C$$

## 2.5 Inhibidores de Corrosión.

Los inhibidores de corrosión son mezclas complejas que contienen uno más componentes químicos. Los componentes químicos activos en una formulación están diseñados para interactuar con una superficie metálica y detener o reducir el proceso electroquímico que toma lugar sobre la superficie metálica.

La inhibición es una medida preventiva contra el ataque corrosivo sobre materiales metálicos. Esta consiste del uso de compuestos químicos los cuales, cuando son adicionados en pequeñas concentraciones al ambiente agresivo, son capaces de disminuir la corrosión del metal expuesto [25].

Considerando la naturaleza electroquímica del proceso de corrosión, constituido por al menos dos reacciones electroquímicas (reacción anódica y catódica), la inhibición también puede definirse sobre una base electroquímica. Los inhibidores reducirán la velocidad de alguna o ambas reacciones electroquímicas del proceso de corrosión. Y como consecuencia se tienen inhibidores anódicos, catódicos o mixtos. Otra clasificación tentativa de inhibidores se hace al tomar en consideración su naturaleza química (sustancia orgánica o inorgánica), sus características (oxidantes o no-oxidantes) [25].



### 2.5.1 Mecanismos de inhibición en soluciones ácidas.

Se han definido dos tipos de inhibición de la corrosión: intercara e interfase. La primera acción se dice que pertenece a inhibidores que actúan sobre superficies desnudas, la última a una superficie de hierro cubierta por un óxido o hidróxido encontrado normalmente en soluciones acuosas casi neutras o neutras [36]. En este sentido los modos del efecto de inhibición de los inhibidores de intercara se clasifican en tres modos: (a) el que es causado por efecto de bloqueo geométrico de las especies inhibidoras adsorbidas sobre la superficie metálica; (b) el que es debido al efecto de bloqueo de sitios activos sobre la superficie metálica por especies inhibidoras adsorbidas; y (c) 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. Si el efecto de inhibición es causado por bloqueo geométrico de la superficie del electrodo por especies inhibidoras adsorbidas, entonces el potencial de corrosión en la solución con inhibidor será casi igual que en la solución sin inhibidor [8].

Normalmente, la corrosión de metales y aleaciones en soluciones ácidas es severa, sin embargo, este tipo de ataque puede inhibirse por un número de sustancias orgánicas. Estas incluyen hidrocarburos de triple enlace, alcoholes acetilénicos, sulf-óxidos, sulfuros y mercaptanos, alifáticos, aromáticos, o compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, y muchas otras familias de compuestos orgánicos simples o productos de condensación formados por la reacción entre dos diferentes especies como son aminas y aldehídos.

Generalmente, se asume que la primera etapa en el mecanismo de acción de los inhibidores en un medio ácido agresivo es la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica. El proceso de adsorción de los inhibidores está influenciado por la naturaleza y carga de la superficie del metal, por la estructura química



del inhibidor orgánico, y por el tipo de electrolito agresivo. La adsorción física (o electrostática) y la químico-adsorción son los principales tipos de interacción entre un inhibidor orgánico y una superficie metálica, que a continuación se describen [25]:

- Adsorción física, es el resultado de fuerzas atractivas entre los iones de inhibidor orgánico o dipolos y la superficie eléctricamente cargada del metal. Este comportamiento está relacionado a compuestos con carga formal positiva o negativa y dipolos orientados.
- Químico-adsorción, este proceso implica la formación de un tipo de enlace coordinado al transferir o compartir carga de las moléculas de inhibidor hacia la superficie metálica. La químico-adsorción es un proceso más lento que la adsorción electrostática.

El Benzotriazol y sus derivados son inhibidores efectivos para muchos metales, entre los que se encuentra el Fe. A bajas concentraciones, es ligeramente adsorbido sobre la superficie. En altas concentraciones, se presenta la precipitación del complejo sobre la superficie, inhibiendo la corrosión. La formación de este complejo es un proceso lento y como resultado, la eficiencia del inhibidor aumenta con el tiempo [42].

### **2.5.2 Selección de los inhibidores de corrosión.**

El uso de inhibidores de corrosión es uno de los métodos más comúnmente usados para controlar la corrosión del equipo de acero al carbono utilizado en la producción, transporte y procesamiento de gas y petróleo. Un gran número de inhibidores de la corrosión están disponibles, y nuevos productos son continuamente introducidos para manejar condiciones cada vez más corrosivas y cumplir con estrictas regulaciones ambientales. Los usuarios de inhibidores con frecuencia se encuentran con la situación de seleccionar el mejor producto de una larga lista. La selección de un producto para su aplicación en campo es generalmente, pero no exclusivamente, basada en resultados de laboratorio o pruebas en campo, las pruebas de selección en laboratorio deben reproducir los parámetros más relevantes de la aplicación en campo considerada, tal como la presión, temperatura, composición, condiciones de flujo, etc.



En la realidad, el tiempo, esfuerzo y costo requerido para diseñar y llevar a cabo una prueba que reproduzca perfectamente todas las condiciones de campo hacen esta aproximación impráctica. Una aproximación más útil es determinar los factores críticos que determinan el desempeño del inhibidor, y entonces diseñar los experimentos apropiados para estos factores de prueba [22].

El flujo es uno de los parámetros más importantes que aceleran la corrosión en muchos sistemas técnicos [35].

### 2.5.3 Efecto del esfuerzo de corte en la pared.

Los esfuerzos de corte superficiales son utilizados para proporcionar una correlación entre geometrías de flujo. Si los esfuerzos de corte son mantenidos iguales entre el ambiente real y la simulación de laboratorio, entonces se tendrán condiciones hidrodinámicas similares [30].

El esfuerzo de corte puede influenciar la persistencia de los inhibidores formadores de película, los cuales se espera que estén más estrechamente adheridos a las superficies metálicas que a las películas de óxido. Para flujos en los cuales los efectos de corte remueven o evitan la formación de películas protectoras, las velocidades de corrosión en sistemas a gran escala pueden aproximarse en el laboratorio al seleccionar sistemas de flujo con esfuerzos de corte superficiales comparables [30].

### 2.5.4 Eficiencia de inhibición.

La eficiencia de un inhibidor puede calcularse de acuerdo a la siguiente ecuación [8]:

$$\text{Ec. 2.5.1} \quad \text{Eficiencia} = 1 - \frac{R_p}{R_p'}$$

Donde:

$R_p$  = Resistencia a la polarización sin Inhibidor y

$R_p'$  = Resistencia a la polarización con Inhibidor.



### 2.5.5 Cobertura de superficie.

La cobertura de superficie ( $\Theta$ ) debido a especies adsorbidas sobre la superficie de un electrodo puede describirse en términos de la siguiente ecuación [8][19]:

$$\text{Ec. 2.5.2} \quad \Theta = \frac{C_d^o - C_d}{C_d^o - C_d^s}$$

También,

$$\text{Ec. 2.5.3} \quad \lambda = \frac{C_d^o - C_d^s}{C_d^o}$$

Se tiene que,

$$\text{Ec. 2.5.4} \quad \varphi = \lambda\Theta = \frac{C_d^o - C_d}{C_d^o}$$

Donde  $\Theta$  es la cobertura de superficie,  $C_d^o$  y  $C_d$  son las capacitancias interfaciales del electrodo metálico en solución con y sin inhibidor y  $C_d^s$  es la capacitancia interfacial cuando la superficie metálica está completamente cubierta por las moléculas de inhibidor y  $\varphi$  es la cobertura relativa .

Para un sistema dado,  $C_d^o$  y  $C_d^s$  son constantes de modo que también  $\lambda$  es constante, de esta manera,  $\varphi$  puede considerarse como una medida de la cobertura de superficie. Si la eficiencia de inhibición es igual a  $\Theta$ , la gráfica de eficiencia de inhibición vs  $\varphi$  debe ser una línea recta que pasa por el origen [8][19]. Solamente en el caso de efecto de bloqueo geométrico la eficiencia de inhibición es igual a la cobertura de las especies inhibidoras adsorbidas sobre la superficie metálica [8].



## 3 Procedimiento Experimental.

### 3.1 Construcción del circuito de recirculación.

Para cumplir con el primer objetivo planteado en el presente estudio se construyó un circuito de recirculación con los siguientes elementos:

- Una bomba de  $\frac{1}{12}$  HP, de eje magnético, con entrada y salida de 1.27 cm (0.5”) de diámetro, de PVC para el manejo de fluidos corrosivos.
- Un reóstato (resistencia variable) utilizado para controlar la velocidad de la bomba y como consecuencia la velocidad del fluido en el circuito de recirculación.
- Segmentos de tubería de PVC de 1.27 cm (0.5”) de diámetro.
- Un tanque de plástico de 5 litros de capacidad para el acondicionamiento de la solución de prueba.
- Segmento de prueba.
- Entrada y salida de gas.

En la Figura 3.1.1 se presenta el diagrama del circuito de recirculación, para establecer el sistema de flujo en tubería.



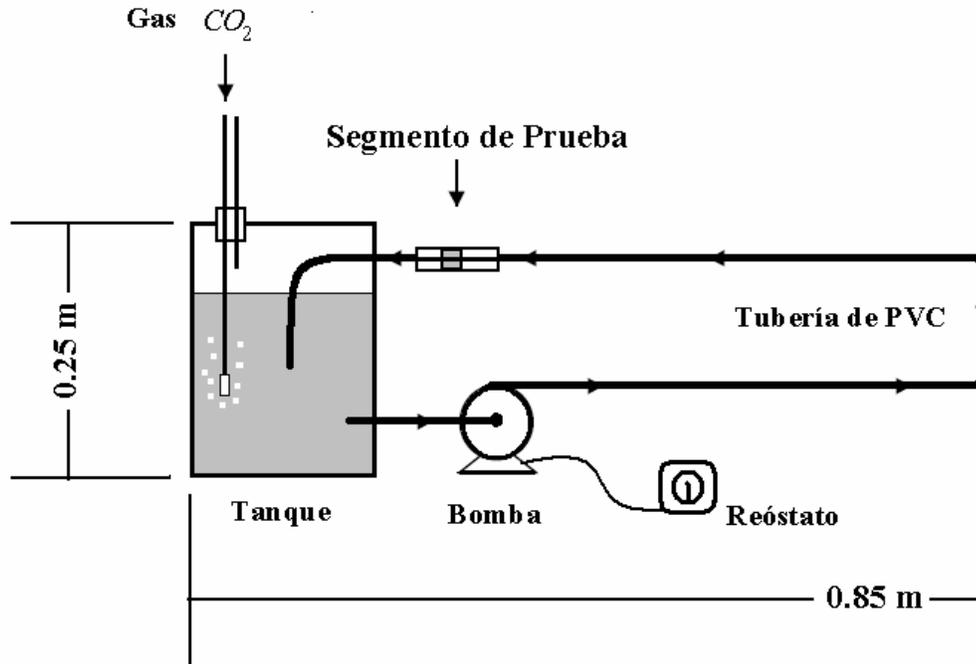


Figura 3.1.1 Diagrama general del circuito de recirculación experimental.

Para la realización de las mediciones electroquímicas se instaló un segmento de prueba en el circuito de recirculación, para funcionar como celda electroquímica de tres electrodos. Los componentes de la celda fueron los siguientes:

- Un anillo de acero AISI-1018 de diámetro exterior de 2.8 cm, diámetro interno de 1.27cm y un espesor de 3 mm, con área expuesta al flujo de  $1.19 \text{ cm}^2$ , como electrodo de trabajo.
- Un alambre de platino, como contra-electrodo.
- Un electrodo saturado de calomel, como electrodo de referencia.

En la Figura 3.1.2 se presenta el diagrama del segmento de prueba.

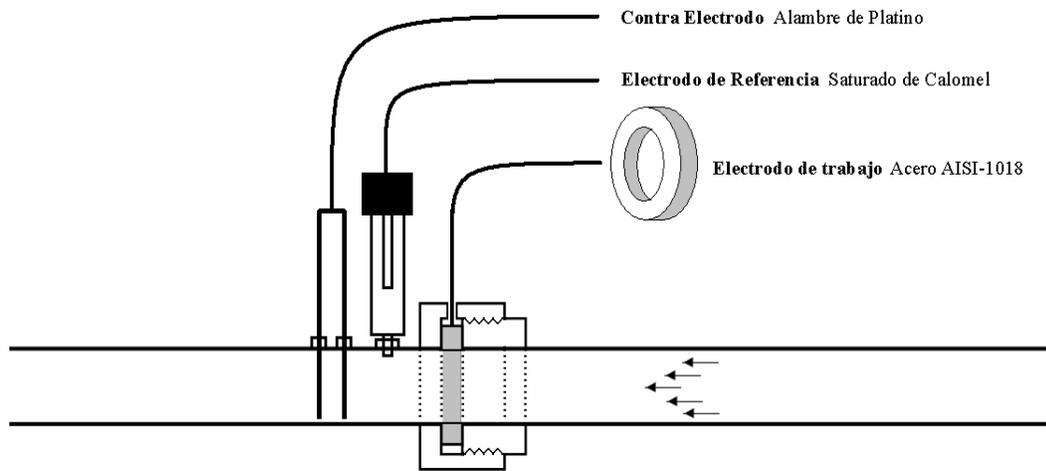


Figura 3.1.2 Diagrama general del segmento de prueba.

### 3.2 Calibración del circuito de recirculación

Para la calibración del circuito de recirculación se realizaron mediciones de volumen y tiempo requerido para desplazar un volumen determinado de un recipiente a otro a distintas aperturas del reóstato que controla la velocidad de la bomba, y determinar el rango de velocidad de flujo que puede manejar el circuito de recirculación, estas mediciones se presentan en la Tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1 Mediciones de volumen y tiempo para determinar la velocidad de flujo que puede manejar el circuito de recirculación.

% de escala del reóstato	Volumen desplazado (L)	Tiempo requerido en segundos				Flujo $\left(\frac{L}{S}\right)$	
		Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio por volumen desplazado	Por volumen desplazado	Promedio final
100	3.5	10.9	11.2	11.1	11.1	0.316	0.321
	2	6.1	6.1	6.2	6.1	0.327	
	1	3.1	3.1	3.2	3.1	0.321	
75	3.5	12.2	12.2	12.4	12.2	0.286	0.289
	2	6.8	6.9	6.9	6.9	0.291	
50	1	11.4	11.6	11.4	11.5	0.087	0.090
	0.5	5.7	5.2	5.4	5.4	0.092	
25	1	14.9	15.1	15.0	15.0	0.067	0.065
	0.5	7.8	7.8	8.0	7.9	0.064	



Con las velocidades de flujo determinadas para cada apertura del reóstato y los parámetros de la Tabla 3.1.2 se calcularon los valores de velocidad de flujo y número de Reynolds que se presentan en la Tabla 3.1.3.

**Tabla 3.1.2** Parámetros considerados para el cálculo del número de Reynolds.

<b>Densidad agua =</b>	1000	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$1P=0.1 \frac{\text{N s}}{\text{m}^2}$
<b>Viscosidad =</b>	1.002	cP a 20 grados centígrados	$1P=1 \frac{\text{g}}{\text{cm s}}$
<b>Diámetro del tubo =</b>	0.0127	m	$Re = \frac{\rho VL}{\mu} = \frac{VL}{\nu}$

**Tabla 3.1.3** Velocidad de flujo experimental en función de la apertura del reóstato controlador de la velocidad de la bomba.

<b>% de escala del reóstato</b>	<b>Flujo volumétrico</b>	<b>Velocidad</b>	<b>Re</b>
%	$\frac{\text{L}}{\text{s}}$	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	
100	0.321	2.534	32118.684
75	0.289	2.279	28889.856
50	0.090	0.708	8967.807
25	0.065	0.514	6518.958

### 3.3 Condiciones generales de la experimentación.

Todas las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando un potencióstato Solartron 1280B controlado a través de una computadora de escritorio y el software Zplot ver. 2.7 de Scribner Associates, Inc. El ambiente de prueba fue una solución de NaCl al 3 % en peso, saturada con gas CO<sub>2</sub> (99.999 % de pureza) mediante burbujeo. Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico. La solución de prueba fue acondicionada (saturación de CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor) en el tanque del circuito de recirculación y se mantuvo el burbujeo de CO<sub>2</sub> durante cada prueba. La sustancia usada como inhibidor de corrosión fue 3-amino-1,2,4-triazol. La presentación de esta sustancia fue en polvo, que fue disuelta en agua, para su fácil manejo. Las concentraciones de inhibidor de corrosión empleadas fueron 0, 25, 100 y 200 ppm.



El volumen de solución utilizado para cada prueba fue de 4 litros. El rango de flujo manejado fue de 0.051 hasta  $2.53 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ , que corresponde a números de Reynolds de 6 518 a 32 118. En todas las mediciones electroquímicas se utilizó un electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia e iniciaron una vez que el estado estable fue alcanzado. Como condición de estado estable se consideró una variación de los valores medidos del potencial a circuito abierto ( $E_{\text{corr}}$ ), menor a  $\pm 5 \text{ mV}$  durante un periodo mínimo de 5 minutos.

### 3.4 Caracterización electroquímica del circuito de recirculación.

Se realizaron mediciones de polarización con el fin de determinar el efecto del flujo sobre la cinética anódica y catódica del proceso de corrosión. De este modo, caracterizar el circuito de recirculación.

Las mediciones de polarización anódica se llevaron a cabo con las siguientes condiciones:

- Solución de NaCl al 3% en peso.
- Concentración de  $\text{CO}_2$  la de saturación de la solución de NaCl.
- Presión atmosférica y temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Velocidad de flujo de 0.51 y  $2.53 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ .
- Sin inhibidor.

Las mediciones de polarización catódica se llevaron a cabo con las siguientes condiciones:

- Solución de NaCl al 3% en peso.
- Concentración de  $\text{CO}_2$  la de saturación de la solución de NaCl.
- Temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y presión atmosférica.
- Velocidad de flujo de 0.51, 0.70, 2.27 y  $2.53 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ .
- Sin inhibidor.



### 3.4.1 Procedimiento para la caracterización electroquímica del circuito.

Antes de cada prueba, el disco de acero se pulió con lija de número 600, se enjuagó con agua desionizada, se desengrasó con acetona y se mantuvo en un desecador hasta su uso. Se prepararon cuatro litros de solución de NaCl al 3% en peso. Se vació la solución de NaCl en el tanque del circuito de recirculación, para su acondicionamiento, que consistió de burbujeo de CO<sub>2</sub> por 30 minutos.

El procedimiento general de prueba para las curvas de polarización fue el siguiente.

1. Se instalaron los electrodos en la sección de tubo acondicionada como celda de prueba y se realizaron las conexiones necesarias.
2. Se inició el bombeo de la solución a la velocidad más baja.
3. Se inició la lectura del potencial de corrosión y una vez estabilizado.
4. A partir del potencial de corrosión se polarizó el electrodo de trabajo en intervalos de 20 milivolts en el sentido anódico o catódico, hasta completar 0.6 V de polarización.
5. En cada intervalo de potencial se varió la velocidad de flujo 0.51, 0.70, 2.27 y 0. 2.53  $\frac{m}{s}$  y se registró la corriente para cada velocidad.

### 3.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Para cumplir con el segundo objetivo planteado en el presente estudio, se realizaron mediciones de impedancia con el fin de determinar el efecto del flujo sobre el proceso de inhibición de la corrosión. Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica se llevaron a cabo con las siguientes condiciones:

- Concentración de saturación de CO<sub>2</sub> de la solución de NaCl.
- Presión atmosférica y temperatura de 20 °C.
- Velocidad de flujo de 0.51, 0.70, 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$ .
- Concentración de inhibidor de 0, 25, 100 y 200 ppm de inhibidor de corrosión.
- Voltaje de corriente alterna 10 mV, frecuencia inicial 10000 Hz y final 0.1 Hz.



### 3.5.1 Procedimiento para las mediciones de impedancia.

Antes de cada prueba, el disco de acero se pulió con una lija de número 600, se enjuagó con agua desionizada, se desengrasó con acetona y se mantuvo en un desecador hasta su uso. Se prepararon cuatro litros de solución de NaCl al 3% en peso. Se vació la solución de NaCl en el tanque del circuito de recirculación, para su acondicionamiento, que consistió de burbujeo de CO<sub>2</sub> por 30 minutos. Se adicionó la cantidad de inhibidor necesaria para obtener la concentración requerida.

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

1. Se instalaron los electrodos en la sección de tubo acondicionada como celda de prueba y se realizaron las conexiones necesarias.
2. Se agregó inhibidor a la solución de prueba.
3. Se inició el bombeo de la solución a la velocidad más baja.
4. Se inició la lectura del potencial de corrosión y una vez estabilizado.
5. Se realizó una serie de mediciones de impedancia para cada velocidad de flujo seleccionada.



## 4 Resultados.

### 4.1 Caracterización del circuito de recirculación.

#### 4.1.1 Potenciales de corrosión.

La Figura 4.1.1 muestra los potenciales a circuito abierto ( $E_{\text{corr}}$ ) en el segmento de prueba con una solución de NaCl al 3%, saturada con  $\text{CO}_2$ , 20 °C sin inhibidor, que corresponden a las velocidades de flujo de 0.51, 0.70, 2.27 y 2.53  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ , observándose que conforme la velocidad de flujo aumenta el potencial de corrosión cambia en el sentido anódico desde -0.642 V para una velocidad de flujo de 0.51  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ , hasta -0.632 V para 2.53  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ , indicando una diferencia de 10 mV de potencial entre la velocidad mínima y máxima. Lo anterior sugiere que para el presente estudio la velocidad de flujo no tiene efecto sobre el potencial de corrosión

#### 4.1.2 Caracterización anódica.

Las Figura 4.1.2 y 4.1.5 muestran dos curvas de polarización anódicas medidas a partir de un potencial a circuito abierto de -0.630 V en la solución de prueba saturada con  $\text{CO}_2$  a velocidades de flujo de 0.51 y 2.53  $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Estas son las velocidades de flujo de prueba más baja y más alta utilizadas en el presente trabajo.



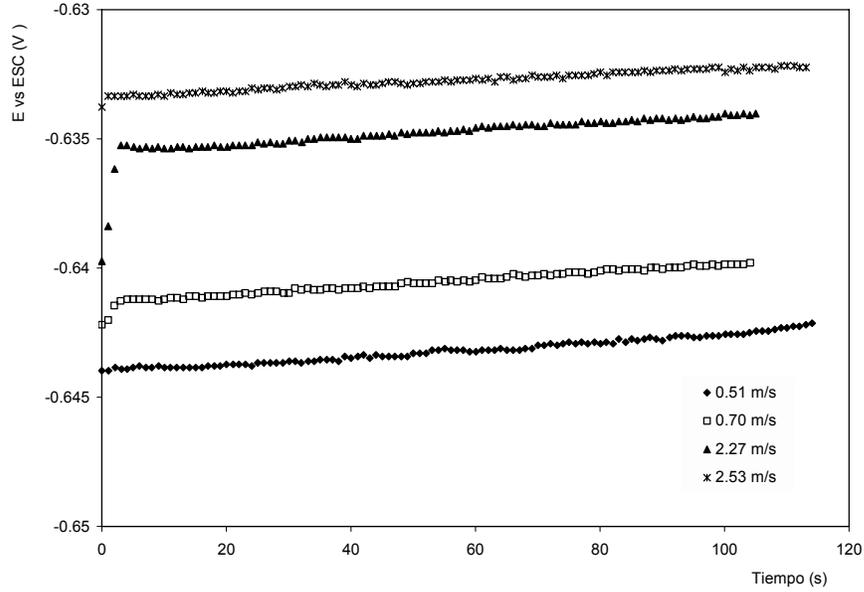


Figura 4.1.1 Potenciales a circuito abierto ( $E_{corr}$ ) medidos a cuatro velocidades de flujo, muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con  $CO_2$ , 20 °C.

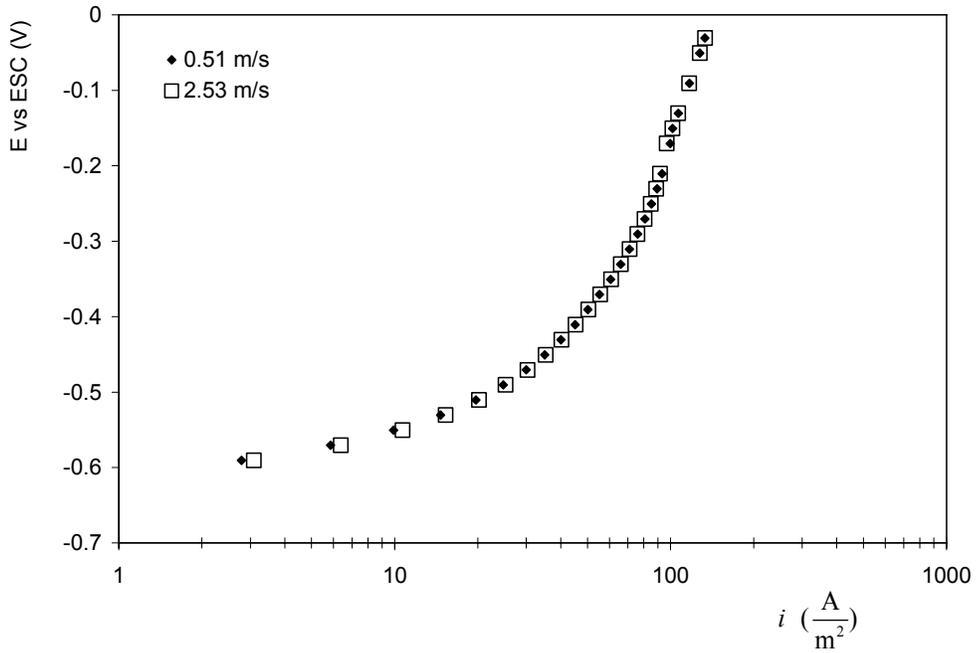
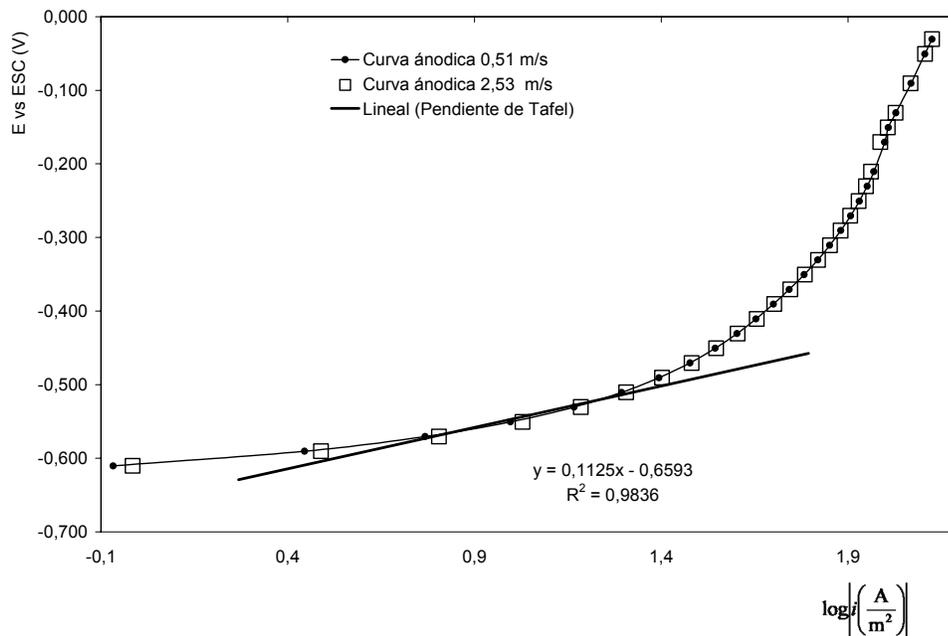


Figura 4.1.2 Curvas de polarización anódicas a dos velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con  $CO_2$ , 20 °C.



La Figura 4.1.3 presenta las gráficas de  $E$  vs  $\log|i|$ , para las curvas anódicas de la Figura 4.1.2, experimentalmente, la relación lineal entre  $\eta$  y  $\log i_{net}$  predicha por la Ec. 2.1.13, se cumple para valores de  $|\eta| > \frac{0.118}{n} V$  [4], alejados de la intersección de las líneas teóricas en el potencial de equilibrio ( $E_{eq,N}$ ), sin embargo en sistemas controlados por difusión no se cumplirá tal relación. Se observa que en el intervalo de potencial de -0.570 a -0.510 V, estas curvas anódicas se ajustan a una línea recta de pendiente 0.1125 V, considerando esta pendiente como la pendiente de Tafel de las curvas anódicas, se puede decir que las curvas a diferentes velocidades de flujo ( $0.51$  y  $2.53 \frac{m}{s}$ ) tienen la misma pendiente, mostrando que la velocidad de flujo no tiene efecto sobre la reacción anódica.

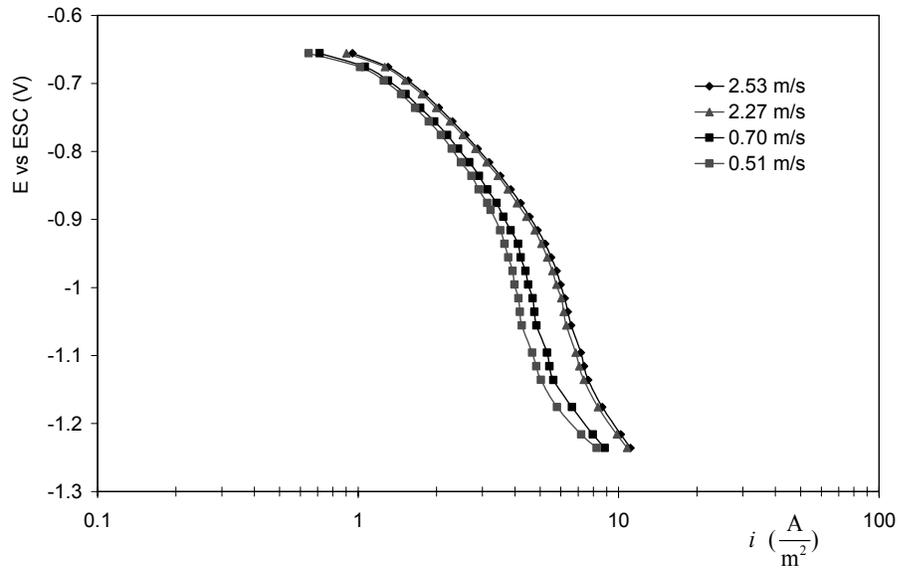


**Figura 4.1.3** Pendiente de Tafel determinada por ajuste de las curvas de polarización anódicas a dos velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, 20 °C.



### 4.1.3 Caracterización catódica.

Las Figura 4.1.4 y 4.1.5 muestran cuatro curvas de polarización catódicas medidas en la solución de prueba saturada con CO<sub>2</sub>, estas curvas corresponden a las velocidades de flujo de 0.51, 0.70, 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$ . Es posible observar en la Figura 4.1.4 que a potenciales por debajo de 0.095 V (vs ESC), las curvas catódicas muestran una densidad de corriente límite ( $i_{lim}$ ). Esta  $i_{lim}$  aumenta, conforme la velocidad de flujo también aumenta, de  $4.25 \frac{A}{m^2}$  a  $7.16 \frac{A}{m^2}$ , para potenciales de polarización entre -1.0 y -1.1 V.

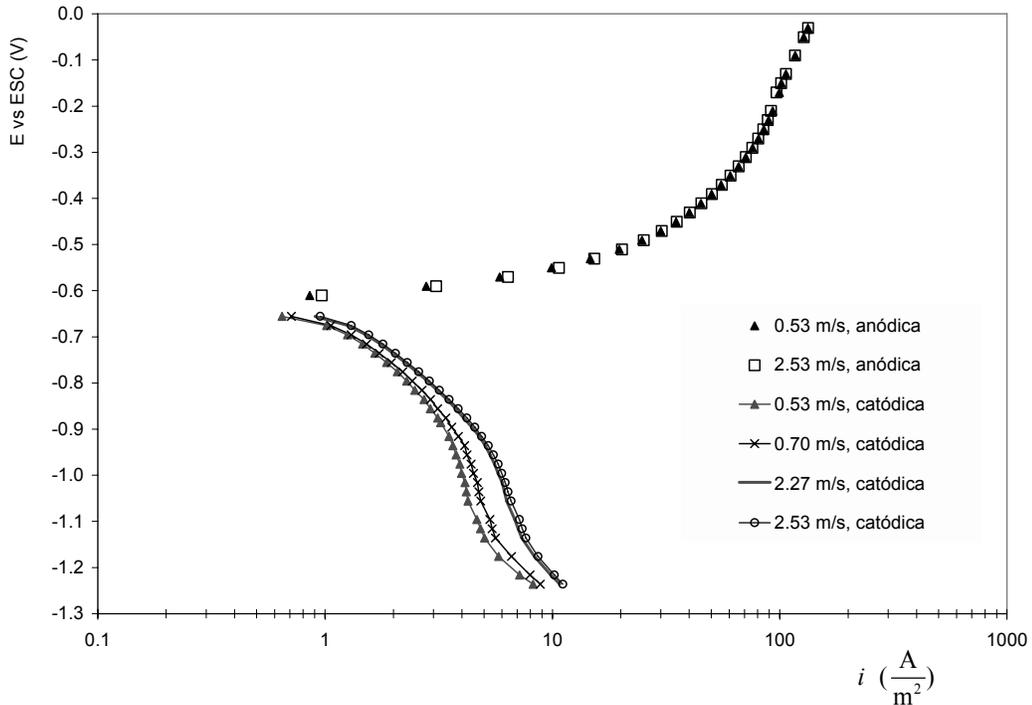


**Figura 4.1.4** Curvas de polarización catódicas a cuatro velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, 20 °C.

Es importante notar que el incremento de la  $i_{lim}$  medida, entre las velocidades de flujo de 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$ , es menor que el incremento de la  $i_{lim}$  registrado entre las velocidades de 0.51 a 2.27  $\frac{m}{s}$ . Lo anterior es



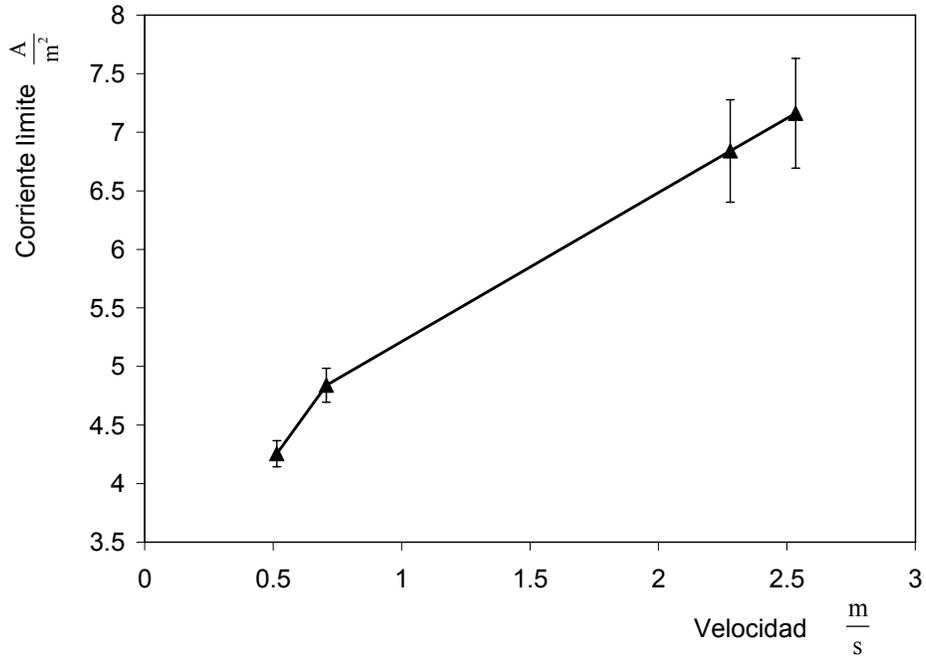
debido a que la diferencia entre las velocidades de  $0.51$  y  $2.27 \frac{m}{s}$  es de  $1.76 \frac{m}{s}$  y la diferencia entre  $2.27$  y  $2.53 \frac{m}{s}$  es de  $0.26 \frac{m}{s}$ , mostrando que la respuesta de la bomba al control del reóstato no es lineal.



**Figura 4.1.5** Curvas de polarización anódicas y catódicas a cuatro velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, 20 °C.

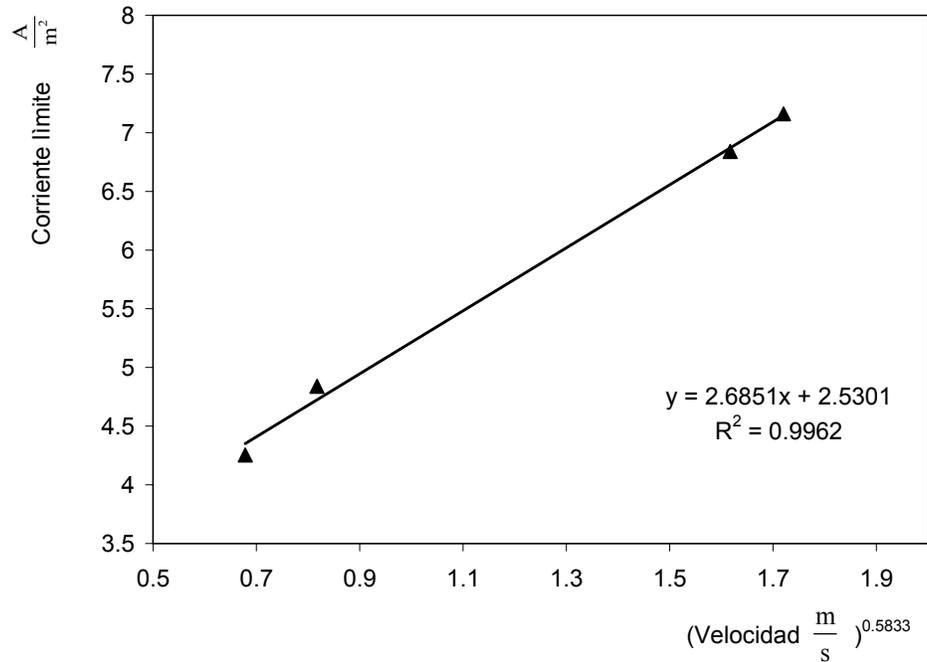
En la Figura 4.1.6 se muestran los valores de corriente promedio medidos a un potencial de polarización de  $-1.06$  V, considerándose como corrientes límite ( $i_{lim}$ ) medidas en función de la velocidad de flujo, donde se puede apreciar claramente cómo se incrementa la corriente límite en función de la velocidad de flujo. Una forma de establecer el grado de relación que hay entre la corriente límite y la velocidad de flujo es la aproximación del electrodo corto (ver 2.3.4), la cual predice una relación lineal entre la corriente límite y la velocidad de flujo elevada a una potencia de  $0.5833$  [27].





**Figura 4.1.6** Corriente límite en función de la velocidad de flujo.

La Figura 4.1.7 muestra los valores experimentales de corriente límite en función de la velocidad de flujo elevada a una potencia de 0.5833 en esta figura la línea recta representa la regresión lineal efectuada para los datos experimentales. El coeficiente de correlación calculado es de 0.9962 sugiere que la relación entre los valores de corriente límite y velocidad de flujo puede describirse con una aproximación del tipo de electrodo corto. , ver numeral 2.3.4. Lo anterior también sugiere que la capa límite de transferencia de masa puede no estar totalmente desarrollada, afectando la velocidad de transferencia de masa de las especies electro-activas desde la seno de la solución hacia la superficie del electrodo.



**Figura 4.1.7** Corriente límite en función de la velocidad de flujo elevada a una potencia de 0.5833.

En la Figura 4.1.8 se tiene la gráfica de los valores de corriente límite calculados para cada velocidad de flujo considerada en el presente estudio, considerando que se tiene el sistema de corrosión (Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>) y como anteriormente se mencionó en 2.4, la reacción de reducción del ión hidrógeno como la reacción catódica predominante y las expresiones siguientes:

- Ec. 2.3.10, para calcular el esfuerzo de corte.
- Ec. 2.3.12, para obtener el coeficiente de transferencia de masa promedio considerando las dimensiones del electrodo.
- Ec. 2.4.15 y pH=3.8, para el coeficiente de difusión del hidrógeno.
- Ec. 2.1.27 para determinar la corriente límite calculada en función de la velocidad de flujo.

Comparando los valores calculados con los experimentales presentados en Figura 4.1.8, se aprecia que para las velocidades de 0.51 y 0.70 los valores experimentales concuerdan con los calculados, sin embargo



para las velocidades de 2.27 y 2.53 los valores calculados son mayores a los experimentales, esta misma tendencia puede observarse en la Figura 4.1.9 donde los valores de corriente límite están en función de velocidad elevada a una potencia de 0.5833, este comportamiento puede atribuirse a la configuración del segmento de prueba, es decir, a la forma y posición que se tiene de los electrodos (trabajo, referencia, contra-electrodo) ya que la corriente límite medida puede aumentar o disminuir de en función de la posición de los electrodos y en particular si el ánodo se coloca frente al cátodo la corriente límite medida puede ser mayor [5].

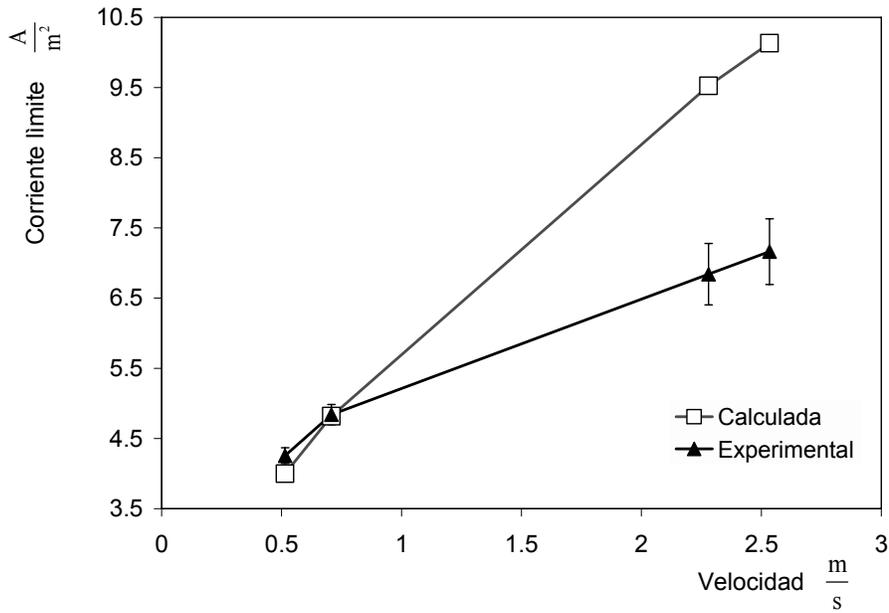


Figura 4.1.8 Valores de corriente límite experimentales y calculados en función de la velocidad de flujo.

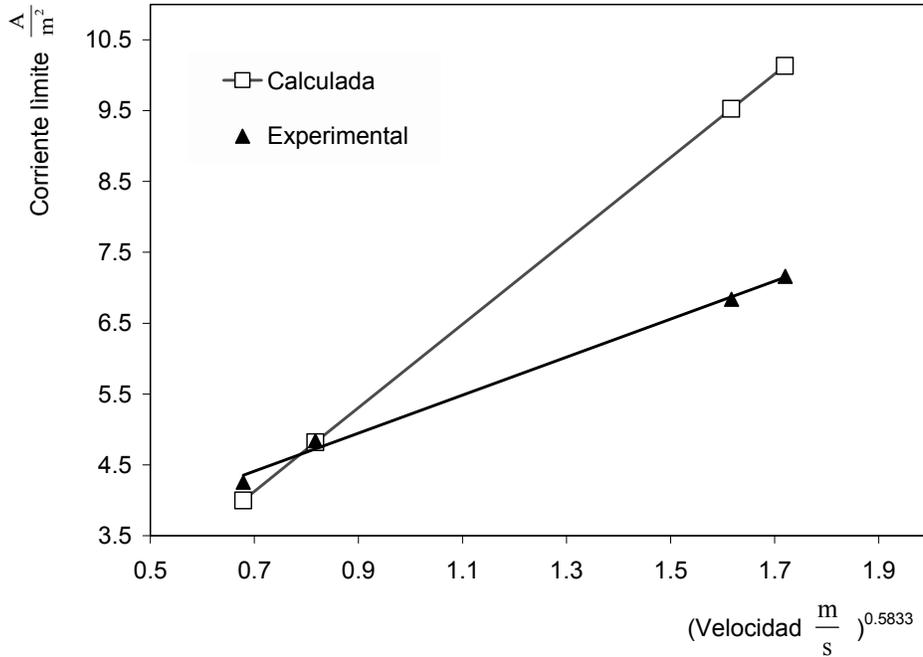


Figura 4.1.9 Valores de corriente límite experimentales y calculados en función de la velocidad de flujo elevada a una potencia de 0.5833.

## 4.2 Espectros de Impedancia.

### 4.2.1 Potenciales de corrosión con inhibidor.

En la Tabla 4.2.1 y Figura 4.2.1 se muestran los valores promedio de potencial a circuito abierto o de corrosión medidos antes de cada medición de impedancia, en función de la velocidad de flujo y concentración de inhibidor. Los potenciales para solución en blanco van desde un valor de -0.6417 V a  $0.51 \frac{m}{s}$  hasta un valor de -0.6347 V para la velocidad de  $2.53 \frac{m}{s}$ , una variación de 7 mV. Para la concentración de 25 ppm de inhibidor varían desde un valor de -0.6241 V hasta un valor de -0.6311 V, una variación de 7 mV, para las velocidades de  $0.51 \frac{m}{s}$  y  $2.53 \frac{m}{s}$  respectivamente. Con una concentración de inhibidor de 100 ppm los potenciales van desde -0.6352 a -0.6627 V, una variación de 27 mV, para las



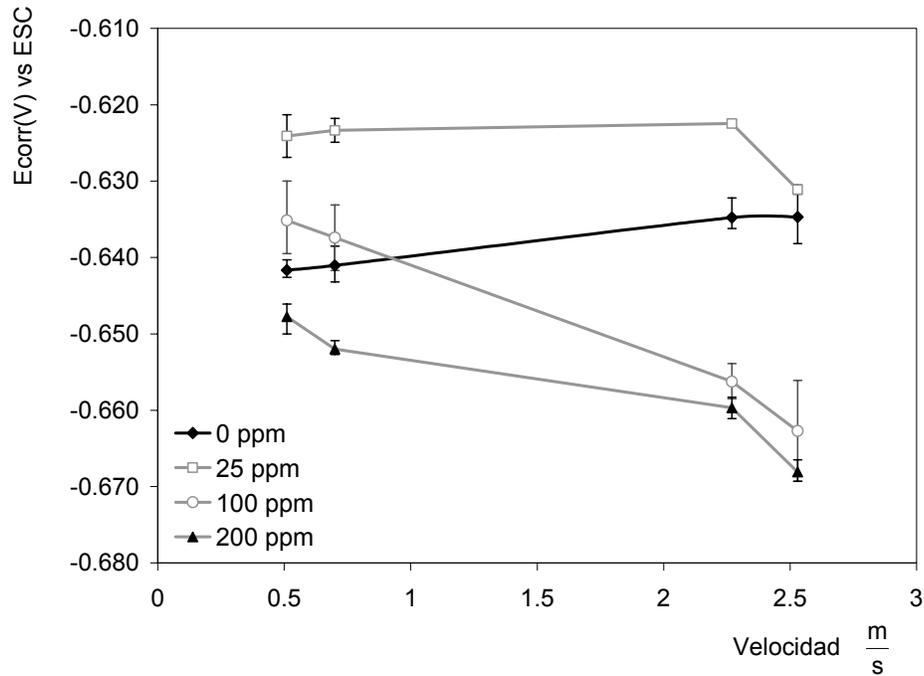
velocidades de 0.51 y 2.53  $\frac{m}{s}$  y para la concentración de 200 ppm se tienen potenciales de -0.6478 y -0.6681 V, una variación de 20 mV, para las velocidades de 0.51 y 2.53  $\frac{m}{s}$ .

Para la velocidad de 0.51  $\frac{m}{s}$  el potencial cambia desde -0.6417 hasta -0.6478, una variación de 6 mV, para la concentración de 0 y 200 ppm de inhibidor respectivamente. Para la velocidad de 0.71  $\frac{m}{s}$  el potencial cambia desde -0.6410 hasta -0.6520, una variación de 11 mV, para la concentración de 0 y 200 ppm de inhibidor respectivamente. Para la velocidad de 2.27  $\frac{m}{s}$  el potencial cambia desde -0.6348 hasta -0.6597, una variación de 24 mV, para la concentración de 0 y 200 ppm de inhibidor respectivamente. Para la velocidad de 2.53  $\frac{m}{s}$  el potencial cambia desde -0.6347 hasta -0.6681, una variación de 33 mV, para la concentración de 0 y 200 ppm de inhibidor respectivamente. Lo anterior muestra que para la velocidad de flujo de 0.51  $\frac{m}{s}$  la concentración de inhibidor no tiene efecto sobre el potencial. Una variación significativa en potencial se presenta a las velocidades de flujo de 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$ , para las concentraciones de inhibidor de 100 y 200 ppm.

**Tabla 4.2.1** Potenciales de corrosión medidos en el segmento de prueba antes de iniciar la medición impedancia para cada velocidad de flujo y concentración de inhibidor. Muestras de acero AISI-1018, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, 20 °C

Velocidad de flujo ( $\frac{m}{s}$ )	Concentración de inhibidor (ppm)			
	0	25	100	200
0.51	-0.6417	-0.6241	-0.6352	-0.6478
0.70	-0.6410	-0.6234	-0.6374	-0.6520
2.27	-0.6348	-0.6225	-0.6562	-0.6597
2.53	-0.6347	-0.6311	-0.6627	-0.6681





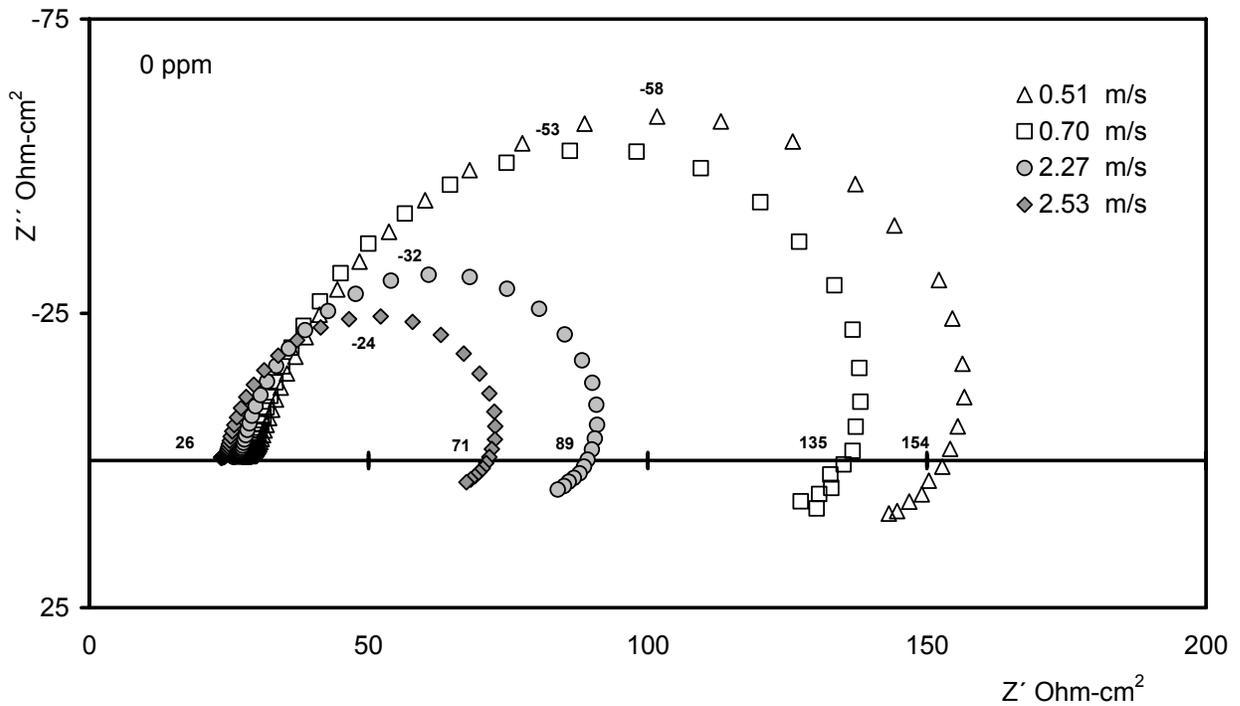
**Figura 4.2.1** Lecturas del potencial de corrosión efectuadas antes de iniciar la medición de impedancia en función de la velocidad de flujo y concentración de inhibidor de la Tabla 4.2.1. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, 20 °C..

### 4.2.2 Espectros de impedancia para 0 ppm de inhibidor.

La Figura 4.2.2 y Figura 4.2.3 muestran los diagramas de Nyquist y de Bode de los resultados de impedancia medidos en la solución de prueba sin inhibidor (en blanco) a velocidades de flujo de 0.51, 0.70, 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$  con una concentración de inhibidor de 0 ppm (en blanco). En la gráfica de Nyquist se obtuvo claramente a altas frecuencias un espectro de impedancia semicircular y a bajas frecuencias una porción del espectro sobre el cuadrante de las componentes positivas real e imaginaria de la impedancia, Para todas las velocidades de flujo el gráfico de Bode del ángulo de fase vs frecuencia muestra sólo un máximo indicando la existencia de solamente una impedancia capacitiva en el sistema de corrosión(Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>), para las cuatro velocidades de flujo de prueba consideradas. La impedancia asociada a la resistencia de la solución (R<sub>s</sub>) es del orden de los 26 Ω-cm<sup>2</sup>. En general, conforme la velocidad de flujo

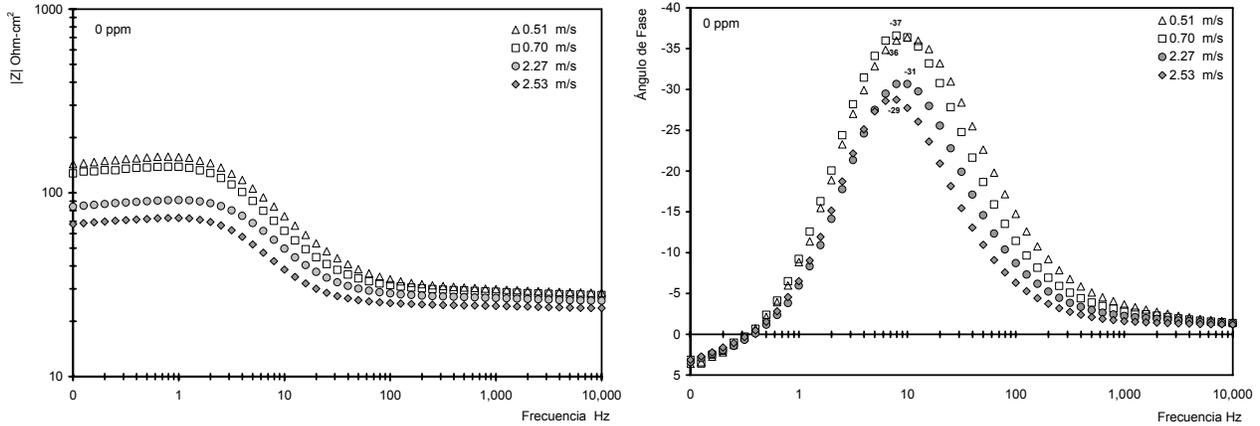


aumenta son menores las impedancia medidas, es decir, el diámetro del semicírculo disminuye. Los valores de impedancia, a valores de frecuencia bajos del espectro, que son asociados en un sistema de corrosión con la resistencia a la polarización  $R_p$  cambia desde  $154 \Omega\text{-cm}^2$  para una velocidad de flujo de  $0.51 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  disminuyendo hasta  $71 \Omega\text{-cm}^2$  para la velocidad de flujo de  $2.53 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ . Se obtuvo claramente el mismo patrón de respuesta del espectro de impedancia para las cuatro velocidades de flujo de prueba (Figura 4.2.2). Esto indica que el sistema de corrosión ( $\text{Fe-H}_2\text{O-CO}_2$ ) es el mismo proceso electroquímico que toma lugar en todas las velocidades de flujo, con una clara dependencia de la impedancia medida con el flujo, que se expresa con la disminución del diámetro del semicírculo al aumentar la velocidad de flujo.



**Figura 4.2.2** Diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con  $\text{CO}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ , sin inhibidor de corrosión (0 ppm).





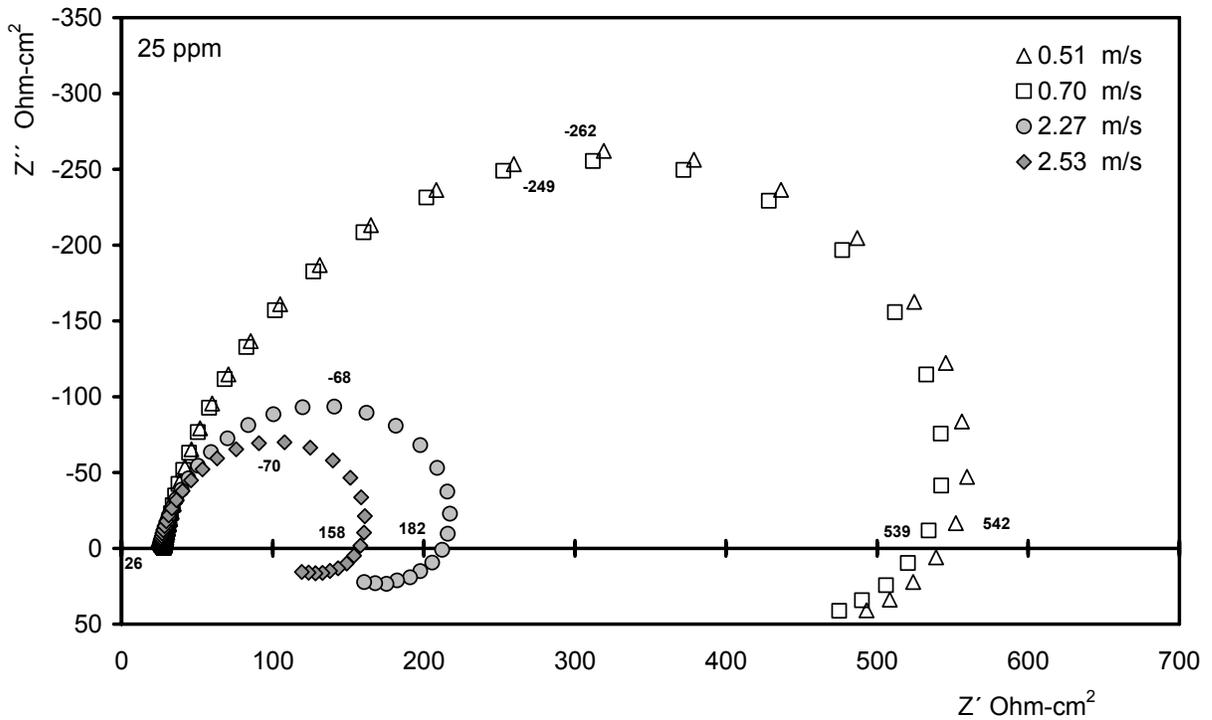
**Figura 4.2.3** Diagramas de Bode de la impedancia a cuatro velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, 20 °C , sin inhibidor de corrosión (0 ppm).

### 4.2.3 Espectros de impedancia para 25 ppm de inhibidor.

La Figura 4.2.4 y Figura 4.2.5 muestran los datos de EIS medidos en la solución de prueba en el formato de Nyquist y Bode a las velocidades de flujo de 0.51, 0.70, 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$  con una concentración de inhibidor de 25 ppm. La forma del espectro de impedancia es muy similar a la que presentan los resultados de impedancia en la solución en blanco, Figura 4.2.2, en el gráfico de Nyquist a altas frecuencias, Figura 4.2.4, se observa un espectro de impedancia semicircular y a bajas frecuencias una porción del espectro sobre el cuadrante de la componentes positivas real e imaginaria de la impedancia, Figura 4.2.5, Para todas las velocidades de flujo el gráfico de Bode del ángulo de fase vs frecuencia muestra sólo un máximo indicando la existencia de solamente una impedancia capacitiva en el sistema de corrosión (Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Inhibidor). La impedancia asociada a la resistencia de la solución ( $R_s$ ) es del orden de  $26 \Omega\text{-cm}^2$ . El efecto del flujo sobre la impedancia, identificado para la solución en blanco, también puede observarse en presencia de 25 ppm de inhibidor de corrosión, se presenta un aumento del diámetro de los semicírculos que son asociados en un sistema de corrosión con la resistencia a la polarización  $R_p$  respecto a la solución en blanco y cambia desde  $542 \Omega\text{-cm}^2$  para una velocidad de flujo de  $0.51 \frac{m}{s}$  hasta  $158 \Omega\text{-cm}^2$  para la

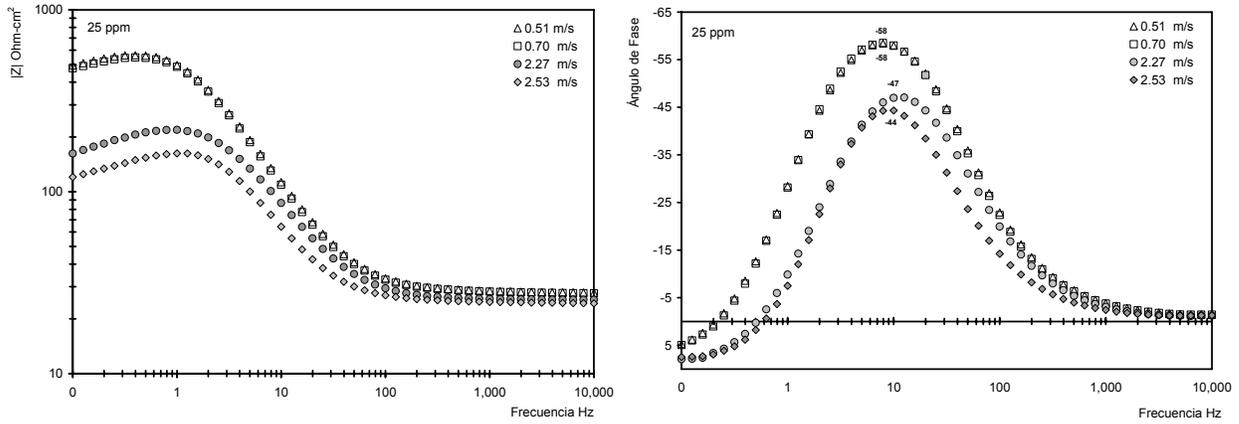


velocidad de flujo de  $2.53 \frac{m}{s}$ . Se obtuvo claramente un semicírculo para las cuatro velocidades de flujo de prueba (ver Figura 4.2.4). Esta observación indica que el sistema de corrosión (Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Inhibidor) es el mismo proceso electroquímico llevándose a cabo para todas las velocidades de flujo empleadas en la prueba. El cambio en el diámetro de los semicírculos entre los espectros de impedancia medidos a 0 y 25 ppm, indica el efecto que provoca la presencia del inhibidor sobre el proceso electroquímico.



**Figura 4.2.4** Diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 25 ppm, 20 °C.



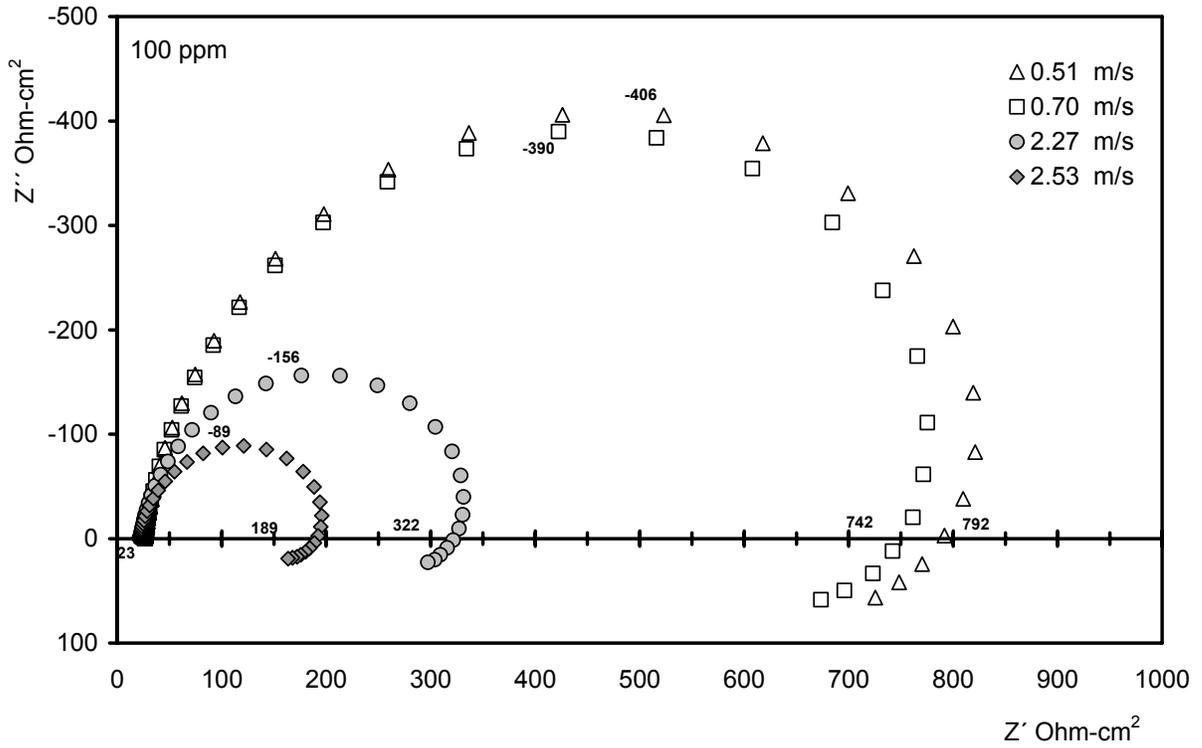


**Figura 4.2.5** Diagramas de Bode de la impedancia a cuatro velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 25 ppm, 20 °C.

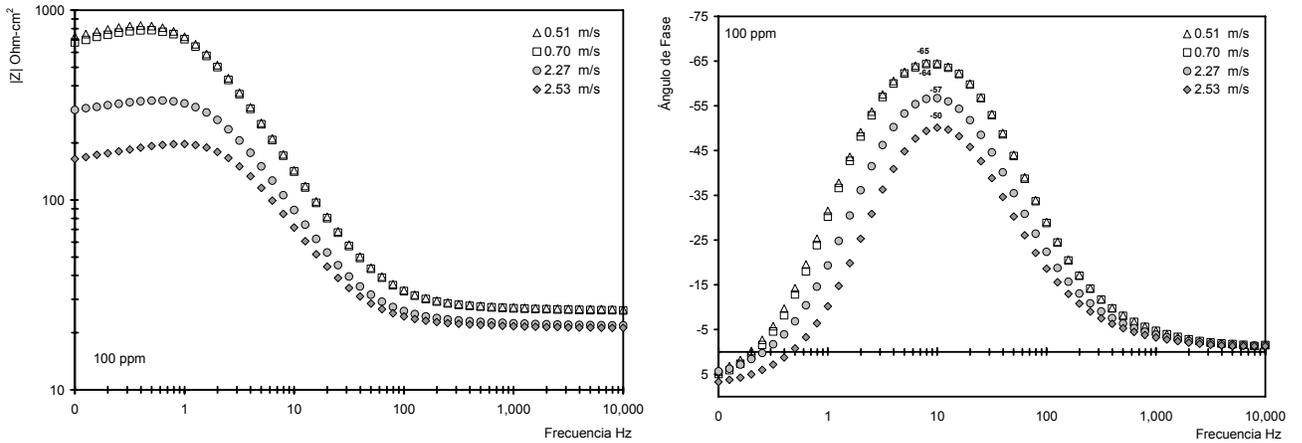
### 4.2.4 Espectros de impedancia para 100 ppm de inhibidor.

La Figura 4.2.6 y Figura 4.2.7 muestran los resultados de EIS, medidos en la solución de prueba a velocidades de flujo de 0.51, 0.70, 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$  con una concentración de inhibidor de 100 ppm. La forma del espectro de impedancia es en esencia la misma que se observa en las concentraciones de 0 y 25 ppm de inhibidor en la solución de prueba. Existe un claro efecto del flujo sobre la impedancia, conforme la velocidad de flujo aumenta el diámetro de los semicírculos registrados disminuye. Se obtuvo claramente un semicírculo para cada una de las cuatro velocidades consideradas y un aumento del diámetro respecto a la concentración de 25 ppm de inhibidor. Los valores asociados a la R<sub>p</sub> varían desde 792  $\Omega\text{-cm}^2$  para una velocidad de flujo de 0.51  $m\ s^{-1}$  hasta 189  $\Omega\text{-cm}^2$  a una velocidad de flujo de 2.53  $\frac{m}{s}$ . También puede verse que en presencia de 100 ppm de inhibidor de corrosión, los valores de impedancia son en general, más grandes que los que se muestran en la Figura 4.2.2 y Figura 4.2.4.





**Figura 4.2.6** Diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 100 ppm, 20 °C.

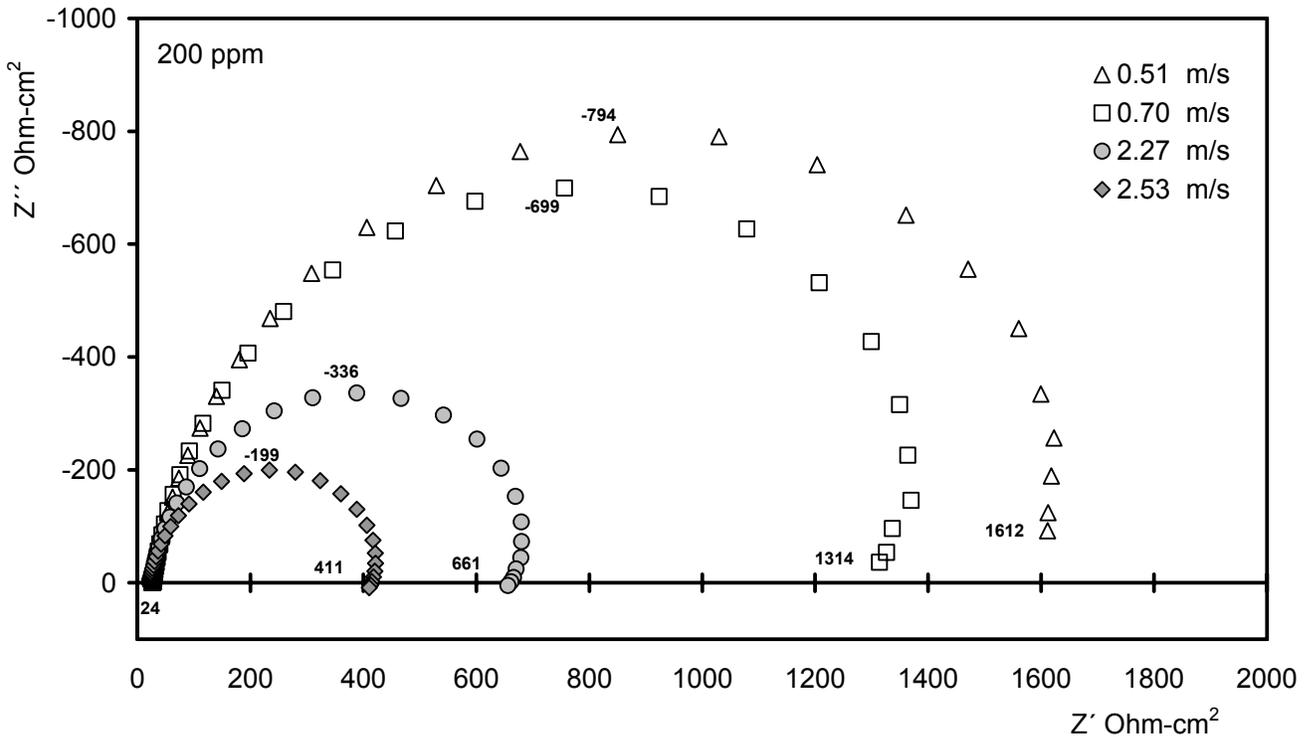


**Figura 4.2.7** Diagramas de Bode de la impedancia a cuatro velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 100 ppm, 20 °C.



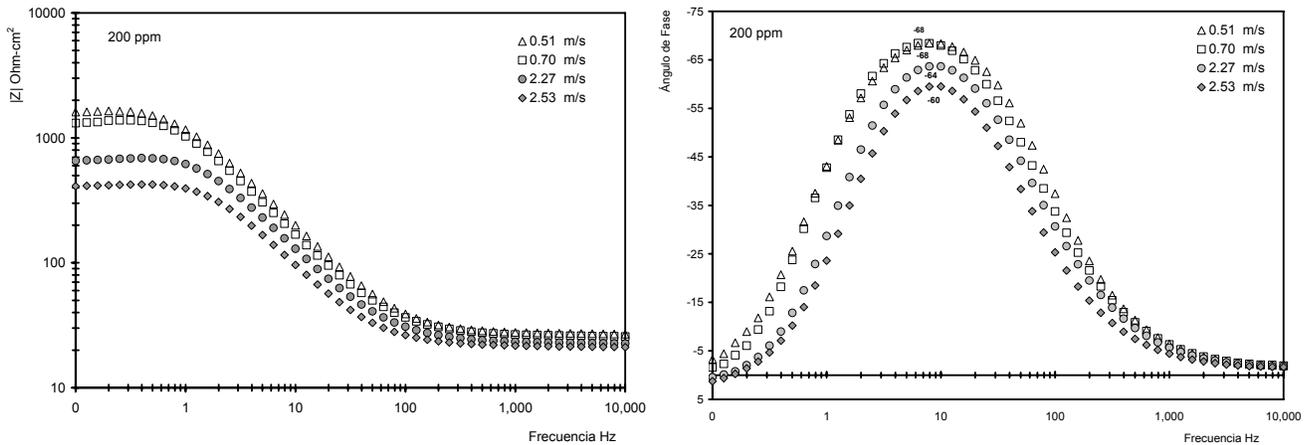
### 4.2.5 Espectros de impedancia para 200 ppm de inhibidor.

Las Figura 4.2.8 y Figura 4.2.9 muestran los resultados de EIS, medidos en la solución de prueba, a velocidades de flujo de 0.51, 0.70, 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$  con una concentración de inhibidor de 200 ppm. En cuanto a la forma de los espectros para las velocidades de 0.51 y 0.70  $\frac{m}{s}$  es la misma presentada en las soluciones de 0, 25 y 100 ppm de inhibidor.



**Figura 4.2.8** Diagramas de Nyquist de la impedancia a cuatro velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 200 ppm, 20 °C.





**Figura 4.2.9** Diagramas de Bode de la impedancia a cuatro velocidades de flujo. Muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 200 ppm, 20 °C.

Para las velocidades de 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$  la forma del espectro presenta un solo semicírculo capacitivo, pero a bajas frecuencias no hacen intersección con el eje real de la impedancia. Para todas las velocidades de flujo el gráfico de Bode del ángulo de fase vs frecuencia muestra sólo un máximo indicando la existencia de solamente una impedancia capacitiva en el sistema de corrosión (Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Inhibidor). En general, a esta concentración de inhibidor, las impedancias medidas son las mas altas de todos los experimentos realizados. Los valores asociados a R<sub>p</sub> medidos varían desde 1612 Ω-cm<sup>2</sup>, a una velocidad de flujo de 0.51 m s<sup>-1</sup>, hasta 411 Ω-cm<sup>2</sup>, para una velocidad de 2.53  $\frac{m}{s}$ .

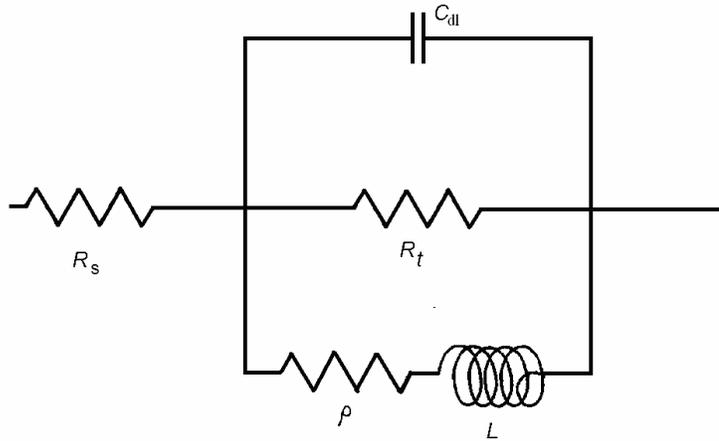
### 4.3 Ajuste de resultados a modelo de circuitos equivalentes.

Para poder realizar el análisis de los resultados de impedancia obtenidos se ajustaron a un modelo de circuitos equivalentes tomando en cuenta la forma presentada por los espectros de impedancia en los diagramas de Nyquist, que en forma general para todas las velocidades de flujo y concentraciones es el mismo, sugiriendo que un solo modelo de circuitos equivalentes servirá para ajustar los resultados de impedancia. En los diagramas de Nyquist de los resultados de EIS para los rangos de velocidad y



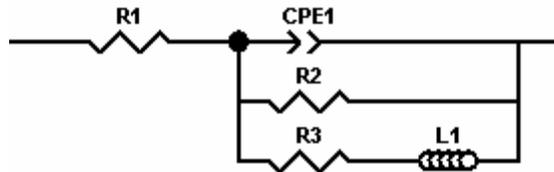
concentración considerados se obtiene un espectro capacitivo a altas frecuencias y un inductivo a bajas frecuencias, por lo que se propone que el sistema puede describirse por el circuito equivalente que se muestra en la Figura 4.3.1 y 2.2.2.3 [38][24].

Este circuito considera una resistencia de la solución ( $R_s$ ), una resistencia a la transferencia de carga ( $R_t$ ), un capacitor ( $C_{dl}$ ), una resistencia faradaica ( $\rho$ ) y una inductancia ( $L$ ).



**Figura 4.3.1** Circuito equivalente para una interfase que presenta un comportamiento pseudoinductivo.

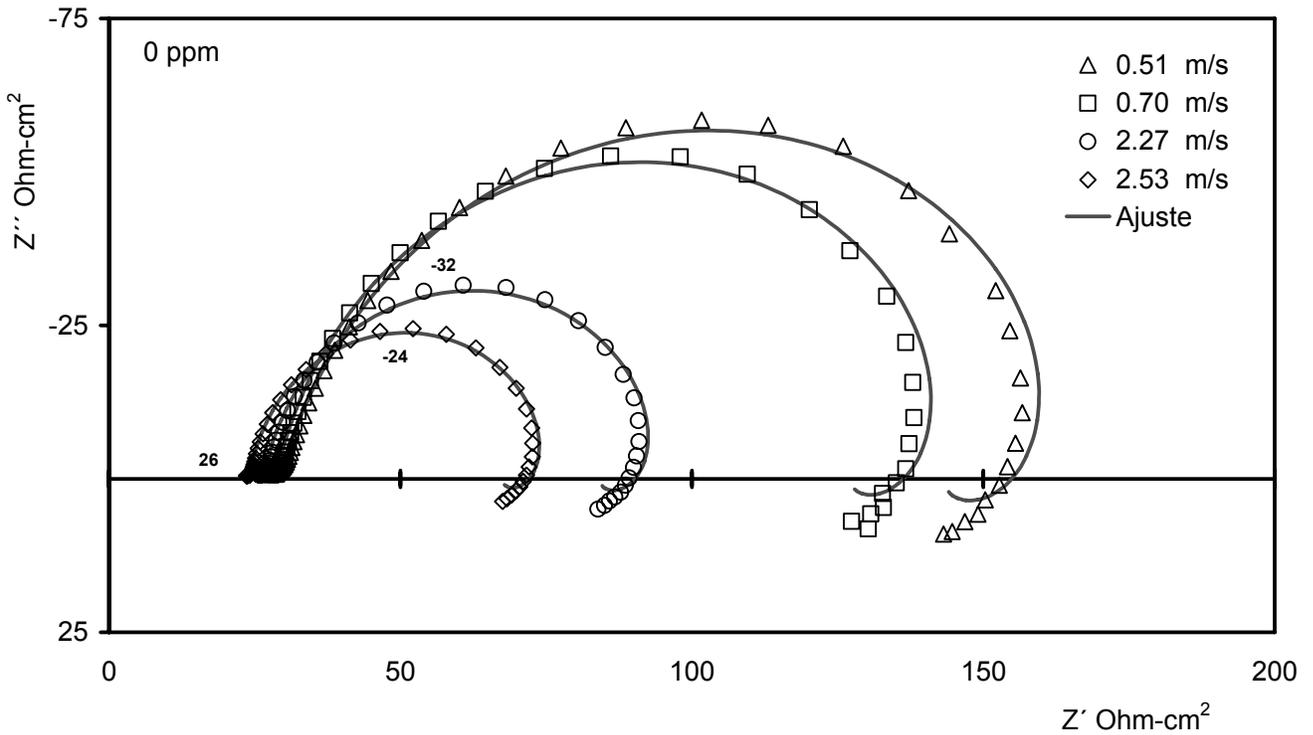
Todos los datos experimentales se ajustaron a este circuito, usando el software Zplot versión 2.7 de la marca Scribner. El circuito equivalente configurado en el software es el que se muestra en la Figura 4.3.2, donde se considera  $R_s = R1$ ,  $R_t = R2$ ,  $\rho = R3$ ,  $L = L1$ ,  $C_{dl} = CPE1$ .



**Figura 4.3.2** Modelo de circuito equivalente para el ajuste de los datos experimentales usando el software Zplot versión 2.7.

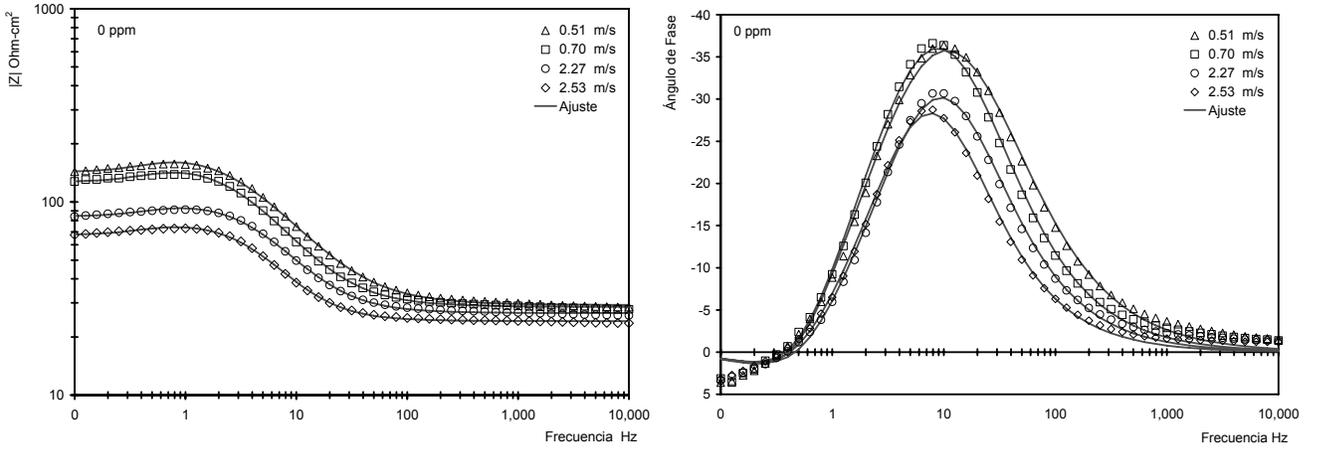


De la Figura 4.3.3 a la Figura 4.3.10 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode de la respuesta de impedancia experimental para cada concentración y los valores de impedancia obtenidos a partir del ajuste de la respuesta de impedancia experimental al modelo de circuito equivalente propuesto. En estos diagramas pueden observarse los valores experimentales y los valores obtenidos por el modelo de circuito equivalente, permitiendo establecer que el circuito equivalente propuesto es la representación más probable del sistema bajo estudio.

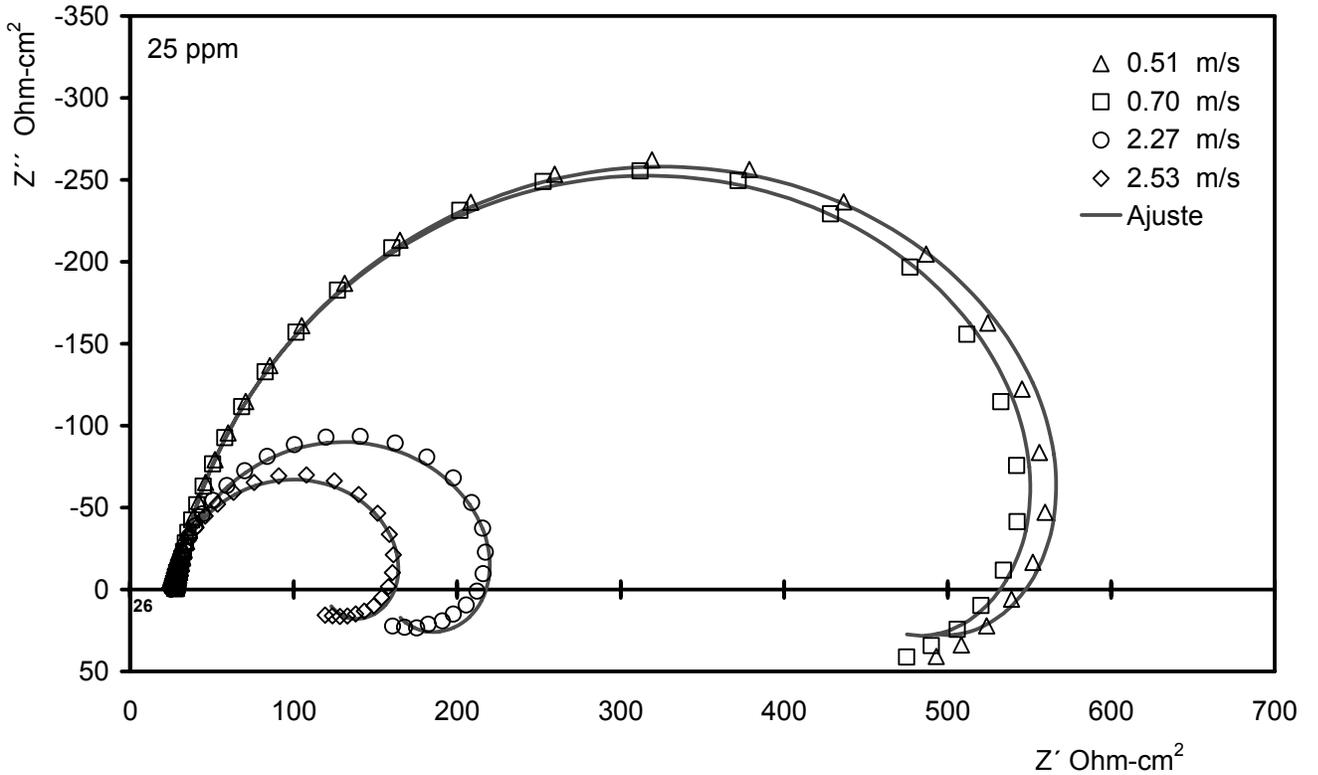


**Figura 4.3.3** Diagramas de Nyquist del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto para muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 0 ppm.



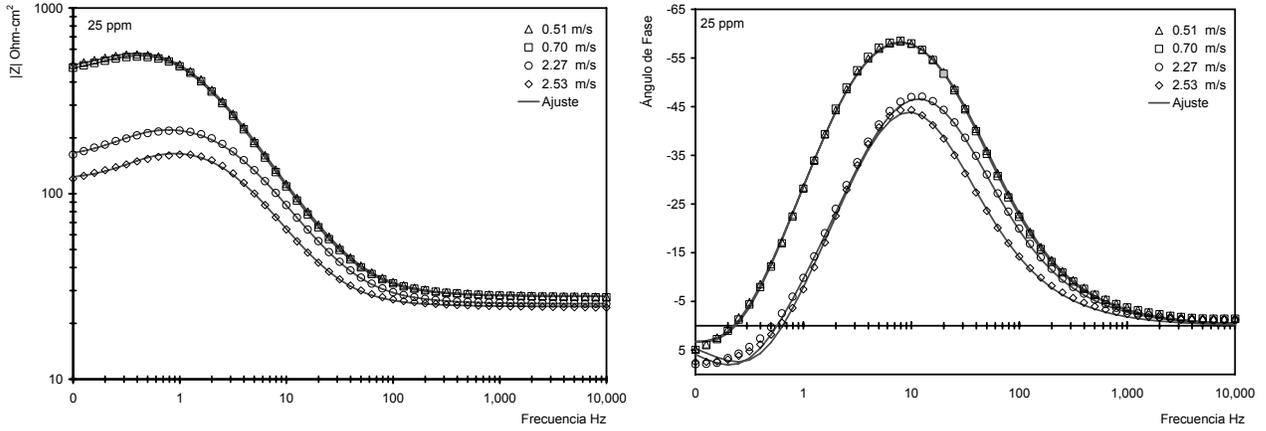


**Figura 4.3.4** Diagramas de Bode del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto para muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 0 ppm.

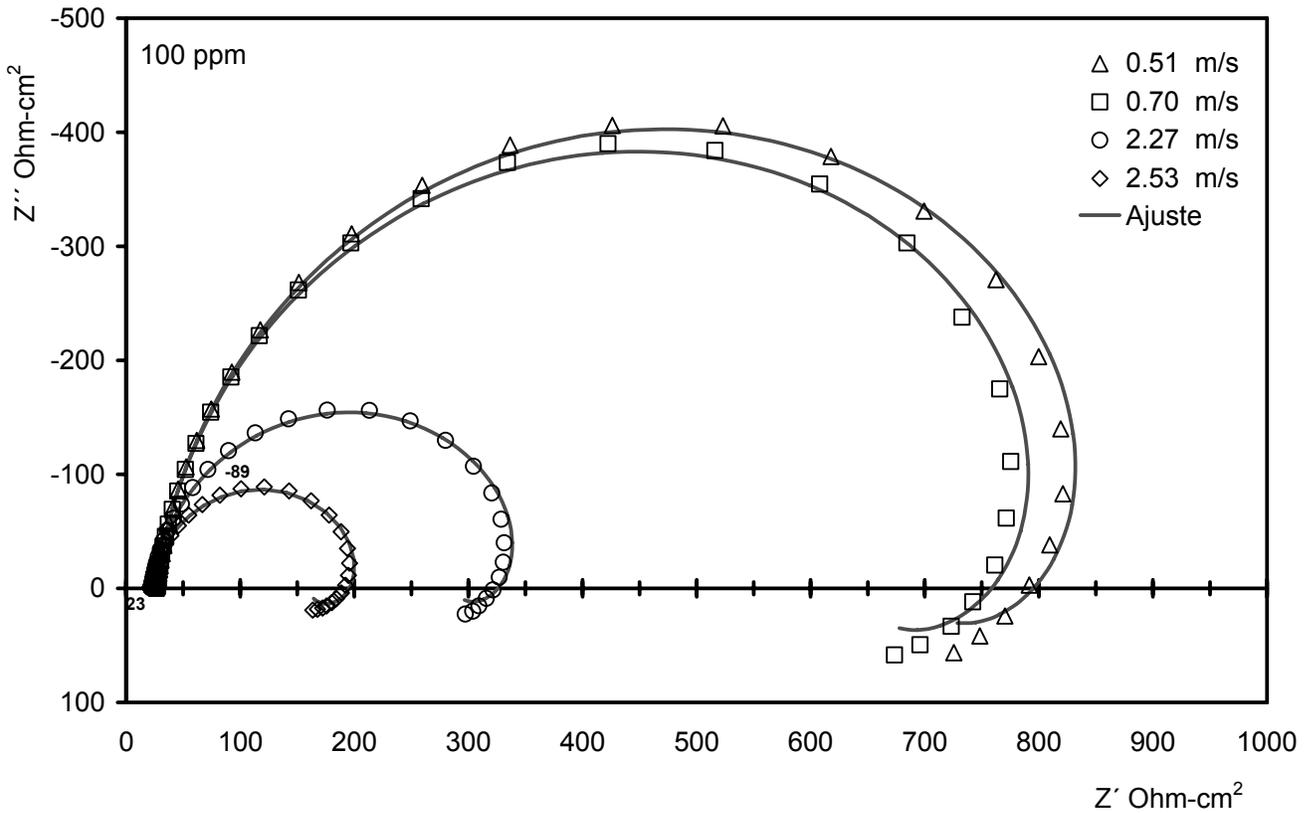


**Figura 4.3.5** Diagramas de Nyquist del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto para muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 25 ppm.



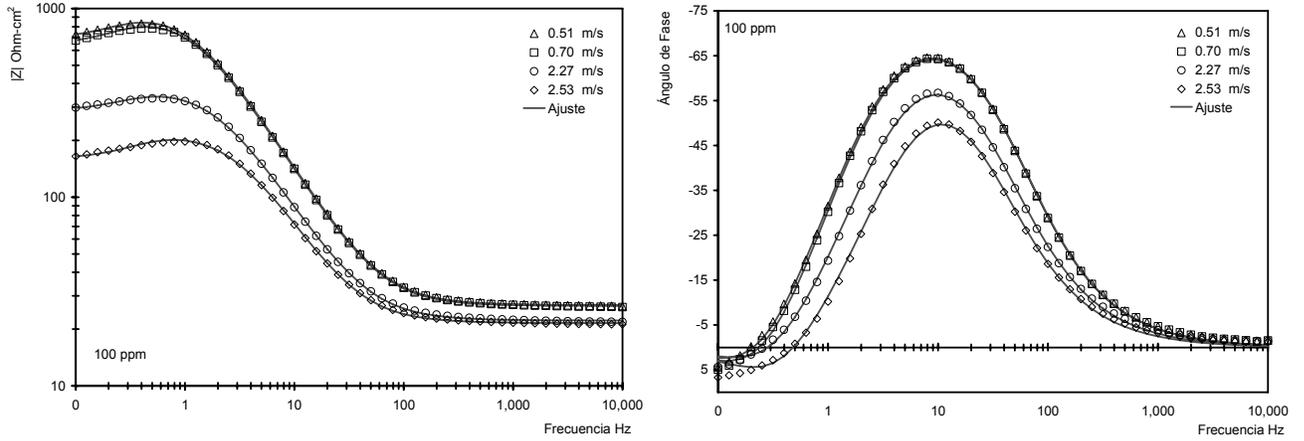


**Figura 4.3.6** Diagramas de Bode del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto para muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 25 ppm.

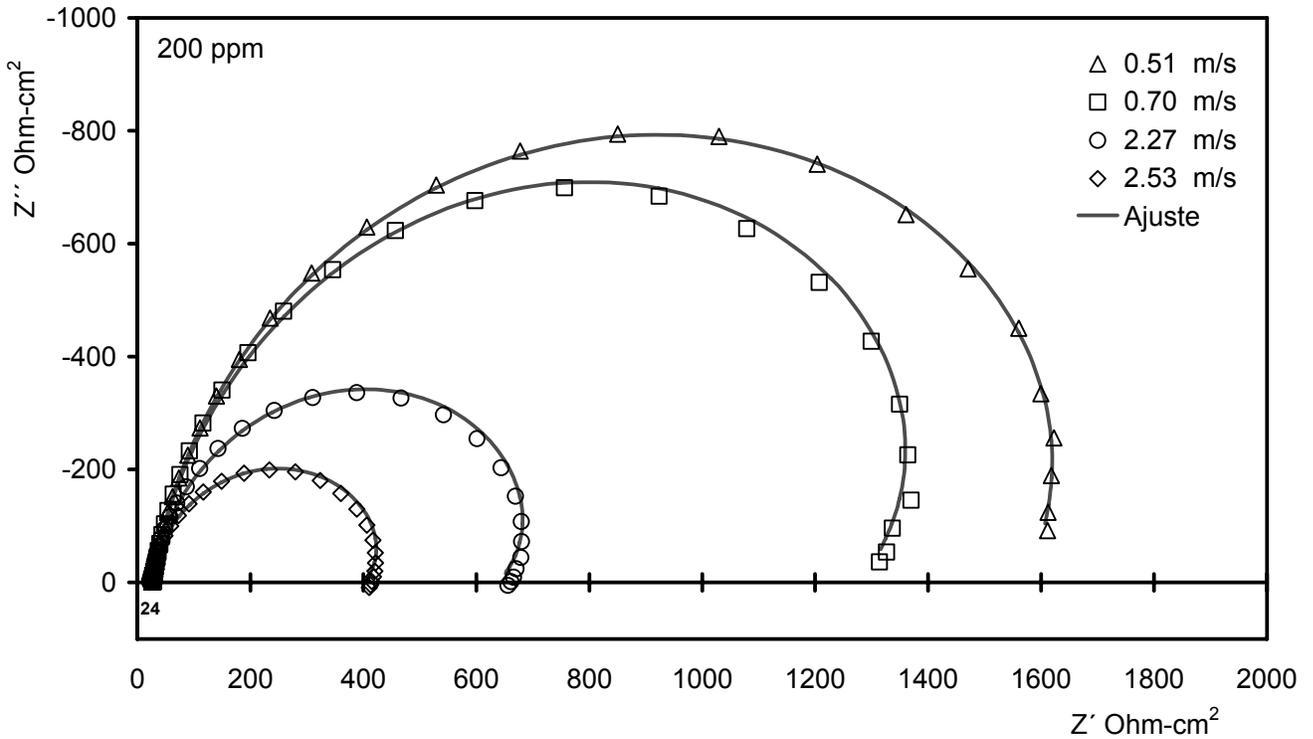


**Figura 4.3.7** Diagramas de Nyquist del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto para muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 100 ppm.



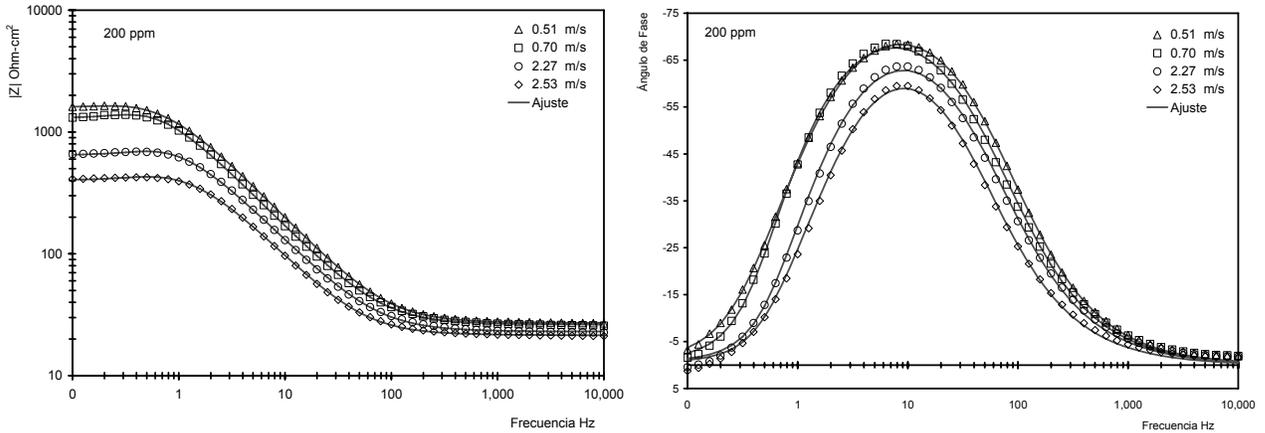


**Figura 4.3.8** Diagramas de Bode del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto para muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 100 ppm.



**Figura 4.3.9** Diagramas de Nyquist del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto para muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 200 ppm.





**Figura 4.3.10** Diagramas de Bode del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto para muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de corrosión 200 ppm.

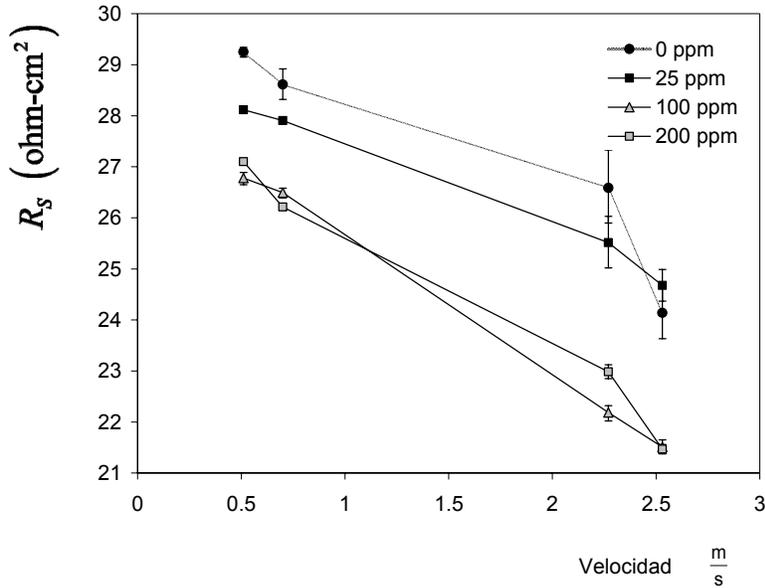
En la Tabla 4.3.1 se muestran los datos obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales y de la Figura 4.3.11 a la Figura 4.3.16 se presenta las gráficas de cómo varían en función del flujo y la concentración de inhibidor los diferentes parámetros obtenidos por el ajuste de los datos experimentales.

**Tabla 4.3.1** Parámetros obtenidos a partir del ajuste de los resultados experimentales para muestras de acero AISI-1018 en el segmento de prueba de flujo en tubería, solución de NaCl al 3%, saturada con CO<sub>2</sub>, concentración de inhibidor de 0, 25, 100 y 200 ppm.

Concentración de inhibidor (ppm)	Esfuerzo de Corte ( $\frac{N}{m^2}$ )	Velocidad ( $\frac{m}{s}$ )	$R_s$ Ohm-cm <sup>2</sup>	$C_{dl}$ farad	$p$	$R_p$ Ohm-cm <sup>2</sup>	$\rho$ Ohm-cm <sup>2</sup>	$L$ henry
0	1.11	0.51	27.8	0.00031728	0.90529	302.9	1637	1340
	1.93	0.7	24.6	0.00024963	0.89782	219.4	1431	809.6
	15.14	2.27	20.4	0.00050523	0.81162	175.8	762.8	274.8
	18.31	2.53	25.1	0.00053775	0.88889	90.24	419.1	348.7
25	1.11	0.51	27.8	0.00023433	0.89572	625.7	1564	1361
	1.93	0.7	22.5	0.00023616	0.92222	454.4	1198	610.5
	15.14	2.27	23	0.00041561	0.89815	348.5	934.4	716.5
	18.31	2.53	24.1	0.00042753	0.91304	151	240.3	133
100	1.11	0.51	26.3	0.00016009	0.92076	938.7	2421	1914
	1.93	0.7	26.1	0.00016396	0.9209	871.5	2056	1594
	15.14	2.27	21.9	0.00025877	0.9144	375.3	1075	687.5
	18.31	2.53	21.1	0.00035021	0.92015	184.8	417.4	238.6
200	1.11	0.51	26.9	0.00012141	0.90502	1903	9283	5989
	1.93	0.7	25.9	0.0001474	0.89803	1791	4723	2226
	15.14	2.27	22.5	0.00020333	0.89132	801	2186	735.9
	18.31	2.53	20	0.00026705	0.90364	448	1636	719.3



La Figura 4.3.11 muestra los valores calculados de  $R_s$  como una función de la velocidad de flujo y la concentración de inhibidor. Se observó que, en general, los valores más altos de  $R_s$  son obtenidos en la solución en blanco y disminuyen conforme la concentración de inhibidor aumenta, con el incremento en la velocidad de flujo  $R_s$  disminuye.



**Figura 4.3.11**  $R_s$  en función de la velocidad de flujo y concentración de inhibidor obtenida del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto.

La Figura 4.3.12 muestra los valores calculados de la capacitancia  $C_{dl}$  como una función de la velocidad de flujo y la concentración de inhibidor. Se observó que, en general, los valores más altos de  $Z_0$  son obtenidos en la solución en blanco y disminuyen conforme la concentración de inhibidor aumenta, pero con el incremento en la velocidad de flujo  $C_{dl}$  aumenta.



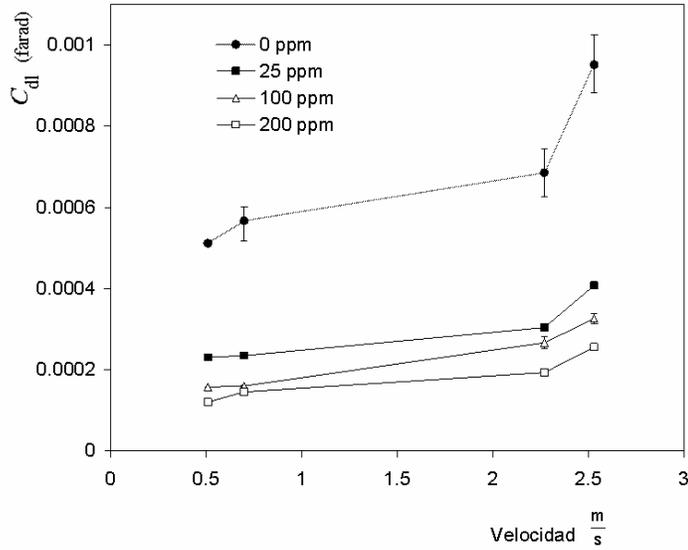


Figura 4.3.12  $C_{dl}$  en función de la velocidad de flujo y concentración de inhibidor obtenida del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto.

La Figura 4.3.13 muestra los valores calculados del coeficiente  $p$  como una función de la velocidad de flujo y la concentración de inhibidor. Se observó que, en general, los valores más bajos de  $p$  son obtenidos en la solución en blanco y aumentan conforme la concentración de inhibidor aumenta, pero con el incremento en la velocidad de flujo  $p$  aumenta.

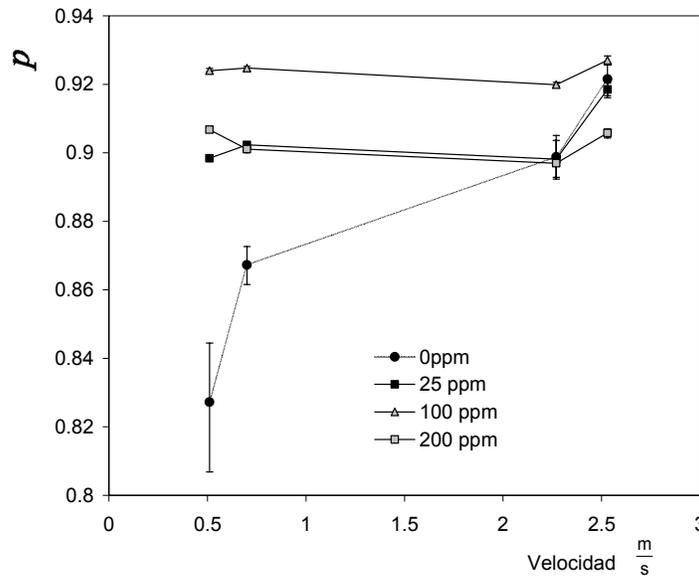


Figura 4.3.13  $p$  en función de la velocidad de flujo y concentración de inhibidor obtenida del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto.



La Figura 4.3.14 muestra los valores calculados de la resistencia a la polarización,  $R_p$ , como una función de la velocidad de flujo y la concentración de inhibidor. Se observó que, en general, los valores más bajos de  $R_p$  son obtenidos en la solución en blanco y aumentan conforme la concentración de inhibidor aumenta y con el incremento en la velocidad de flujo  $R_p$  disminuye.

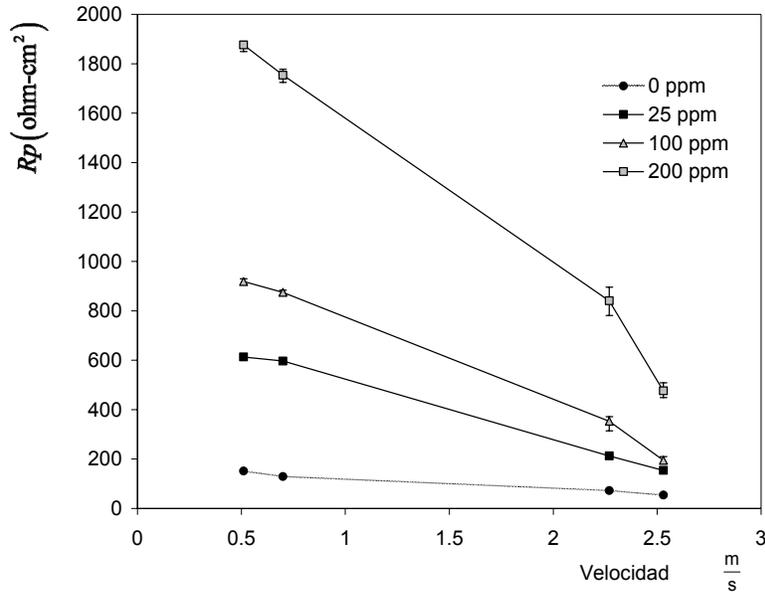
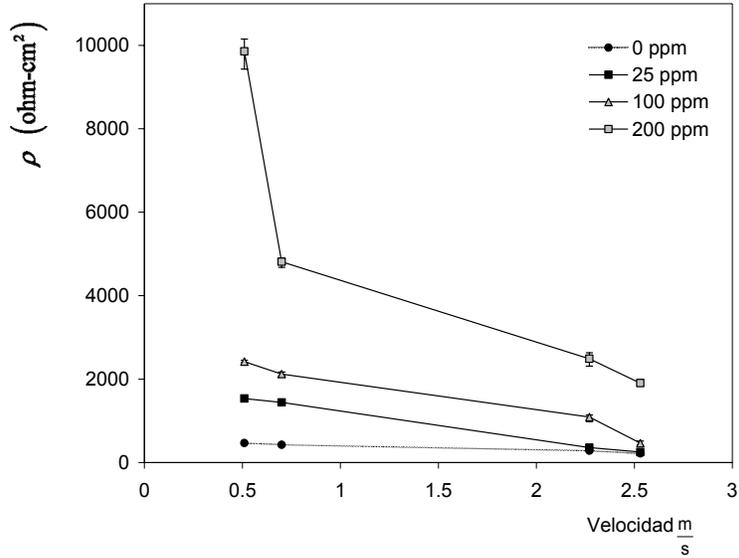


Figura 4.3.14  $R_p$  en función de la velocidad de flujo y concentración de inhibidor obtenida del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto.

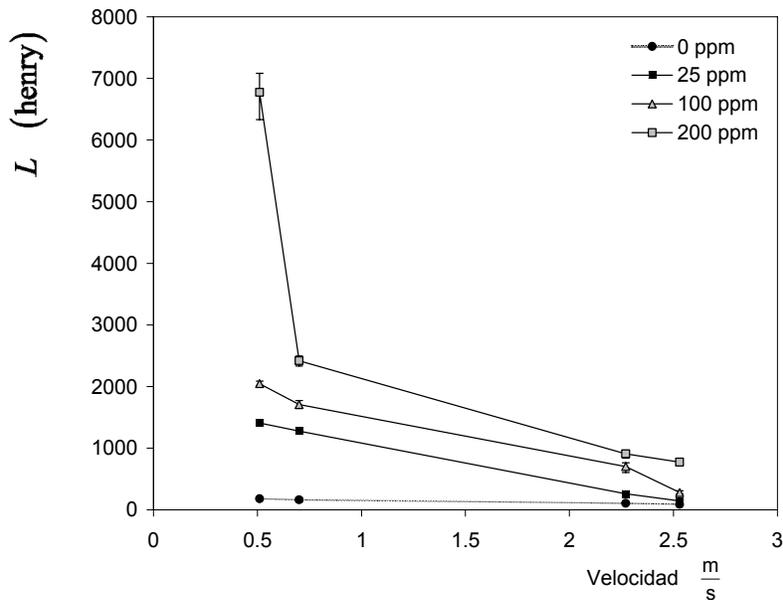
La Figura 4.3.15 muestra los valores calculados de la resistencia  $\rho$  como una función de la velocidad de flujo y la concentración de inhibidor. Se observó que, en general, los valores más bajos de  $\rho$  son obtenidos en la solución en blanco y aumentan conforme la concentración de inhibidor aumenta, pero con el incremento en la velocidad de flujo  $\rho$  disminuye.





**Figura 4.3.15**  $\rho$  en función de la velocidad de flujo y concentración de inhibidor obtenida del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto.

La Figura 4.3.16 muestra los valores calculados de la resistencia  $L$  como una función de la velocidad de flujo y la concentración de inhibidor. Se observó que, en general, los valores más bajos de  $L$  son obtenidos en la solución en blanco y aumentan conforme la concentración de inhibidor aumenta, pero con el incremento en la velocidad de flujo  $L$  disminuye.



**Figura 4.3.16**  $L$  en función de la velocidad de flujo y concentración de inhibidor obtenida del ajuste de los datos experimentales al modelo de circuito equivalente propuesto.



## 4.4 Eficiencia del inhibidor.

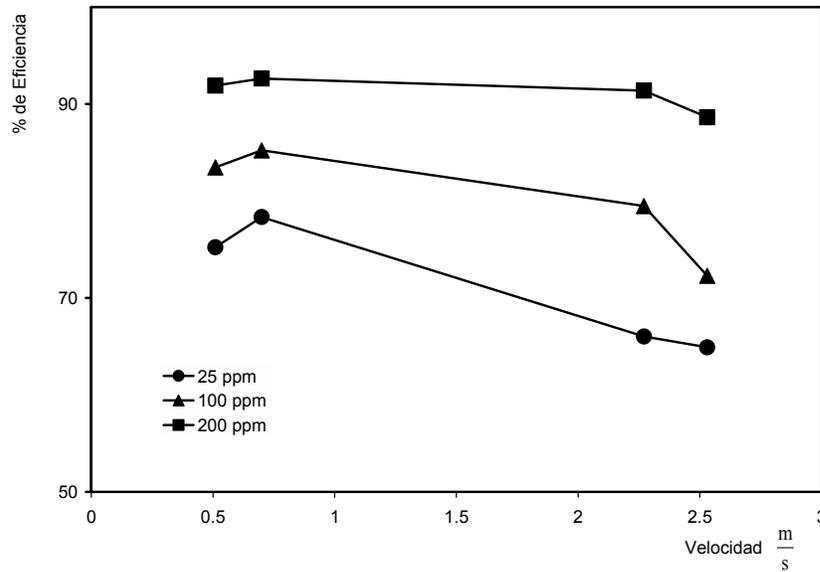
En la Tabla 4.4.1 se presentan los valores de eficiencia de inhibición de la corrosión calculados con la Ec. 2.5.1 y las Rp (ver Tabla 4.3.1), obtenidas a partir del ajuste de los datos experimentales a través del circuito equivalente propuesto.

**Tabla 4.4.1** Eficiencia de inhibición de la corrosión obtenida de las velocidades de corrosión a partir del ajuste de los resultados experimentales.

Eficiencia de inhibición de la corrosión (%)			
Velocidad de flujo ( $\frac{m}{s}$ )	Concentración de inhibidor		
	25 ppm	100 ppm	200 ppm
0.51	51.59	67.73	84.08
0.7	51.72	74.83	87.75
2.27	49.56	53.16	78.05
2.53	40.24	51.17	79.86

A partir de la observación de la Figura 4.4.1, se tiene que el aumento en concentración de inhibidor en la solución de prueba incrementa la eficiencia de inhibición, es decir, para una velocidad de  $0.51 \frac{m}{s}$  con una concentración de inhibidor de 25 ppm el valor del porcentaje de eficiencia es de 51.59 y al aumentar la concentración a 200 ppm con la misma velocidad, la eficiencia aumenta a un valor de 84.08 %, . En la Figura 4.4.1 también puede observarse el efecto de la velocidad de flujo sobre la eficiencia de inhibición de la corrosión, para la concentración de 200 ppm de inhibidor y una velocidad de flujo de  $0.51 \frac{m}{s}$  la eficiencia es de 84.08 %, disminuyendo hasta un valor de 79.86% con la misma concentración pero ahora con una velocidad de  $2.53 \frac{m}{s}$ , está misma tendencia se presenta para las concentraciones de 25 y 100 ppm.





**Figura 4.4.1** Valores de eficiencia de inhibición de la corrosión calculados a partir de los valores de Rp como función del esfuerzo de corte en la pared en el segmento de prueba del circuito de recirculación y concentración del inhibidor de corrosión.

### 4.5 Cobertura de superficie del inhibidor.

La Tabla 4.5.1 y Figura 4.5.1 contienen los valores de cobertura relativa ( $\varphi$ ) calculados con la Ec. 2.5.4, ver numeral 2.5.5, considerando los valores de capacitancia  $C_{dl}$  obtenidas por ajuste de los resultados experimentales de impedancia al modelo de circuito equivalente propuesto (ver Tabla 4.3.1), para cada velocidad de flujo y concentración de inhibidor. Se tiene que el aumento en concentración de inhibidor en la solución de prueba incrementa la cobertura relativa, para una concentración de inhibidor de 25 ppm la cobertura relativa es de 0.261 para una velocidad de  $0.51 \frac{m}{s}$  y aumenta a 0.617 para una concentración de 200 ppm a la misma velocidad, un incremento de 0.356. Con el aumento de la velocidad de flujo a  $2.53 \frac{m}{s}$  para una concentración de 25 ppm, la cobertura relativa tiene un valor de 0.20 y aumenta hasta 0.503 para una concentración de 200 ppm con la misma velocidad de  $2.53 \frac{m}{s}$ .



En cambio el efecto de la velocidad de flujo sobre  $\varphi$  es como sigue; para una concentración de 25 ppm de inhibidor y velocidad de flujo de  $0.53 \frac{m}{s}$  la cobertura  $\varphi$  es de 0.261 y con el aumento de la velocidad de flujo a  $2.53 \frac{m}{s}$  con la misma concentración, el valor de  $\varphi$  es de 0.205, una variación de 0.056. Para una concentración de 200 ppm, velocidad de flujo de  $0.53 \frac{m}{s}$  la cobertura  $\varphi$  es de 0.617, con la misma concentración pero velocidad de  $2.53 \frac{m}{s}$  el valor de cobertura relativa es de 0.503, una variación de 0.114. Lo anterior muestra que el efecto sobre la cobertura relativa  $\varphi$  de la concentración de inhibidor es mayor al efecto de la velocidad de flujo.

**Tabla 4.5.1** Cobertura relativa a partir de las impedancias obtenidas del ajuste de los resultados experimentales.

Cobertura relativa $\varphi$			
Velocidad de flujo ( $\frac{m}{s}$ )	Concentración de inhibidor		
	25 ppm	100 ppm	200 ppm
0.51	0.261	0.495	0.617
0.7	0.054	0.343	0.410
2.27	0.177	0.488	0.598
2.53	0.205	0.349	0.503



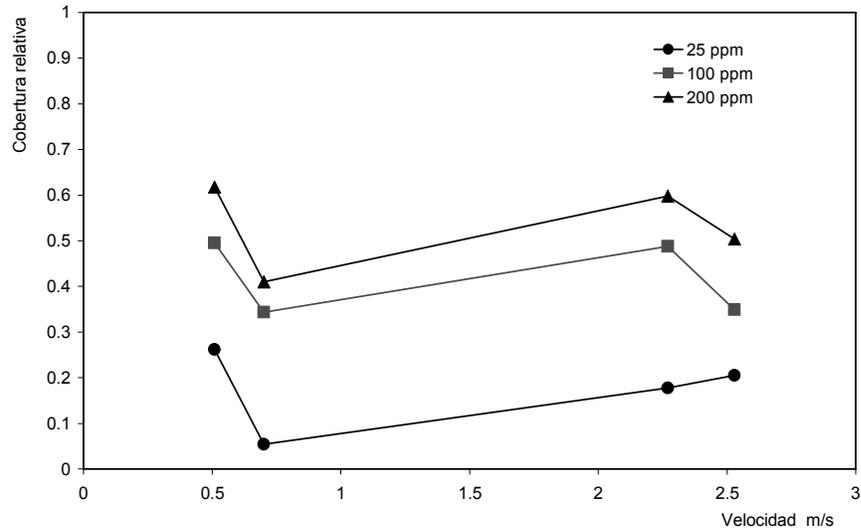
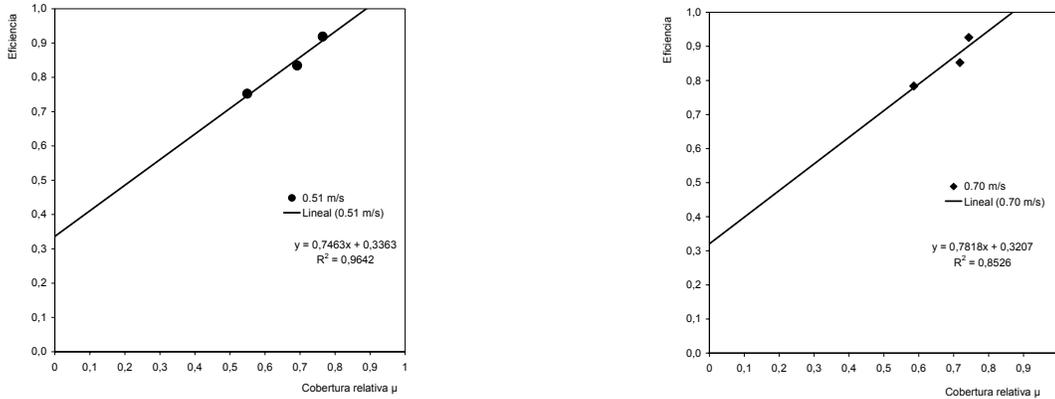


Figura 4.5.1 Valores de cobertura relativa como función de la concentración de inhibidor y velocidad de flujo en el segmento de prueba del circuito de recirculación.

### 4.6 Eficiencia vs. Cobertura del inhibidor.

Como se mencionó en el numeral 2.5.5, si la eficiencia de inhibición es igual a la cobertura de superficie  $\Theta$  debida a especies adsorbidas sobre la superficie metálica, la gráfica de eficiencia de inhibición vs la cobertura relativa  $\varphi$ , debe ser una línea recta que pasa por el origen. Solamente en el caso de efecto de bloqueo geométrico la eficiencia de inhibición es igual a la cobertura de las especies inhibidoras adsorbidas sobre la superficie metálica. Graficando la eficiencia de inhibición vs la cobertura relativa obtenida para cada velocidad y concentración de inhibidor se obtienen las graficas de la Figura 4.6.1 a la Figura 4.6.3 , en la Figura 4.6.1, puede observarse que los valores de eficiencia en función de la cobertura relativa de superficie  $\varphi$  para una velocidad de flujo de  $0.51 \frac{m}{s}$  , forman una línea recta, con una pendiente de 0.7463 y una ordenada al origen de 0.3363.

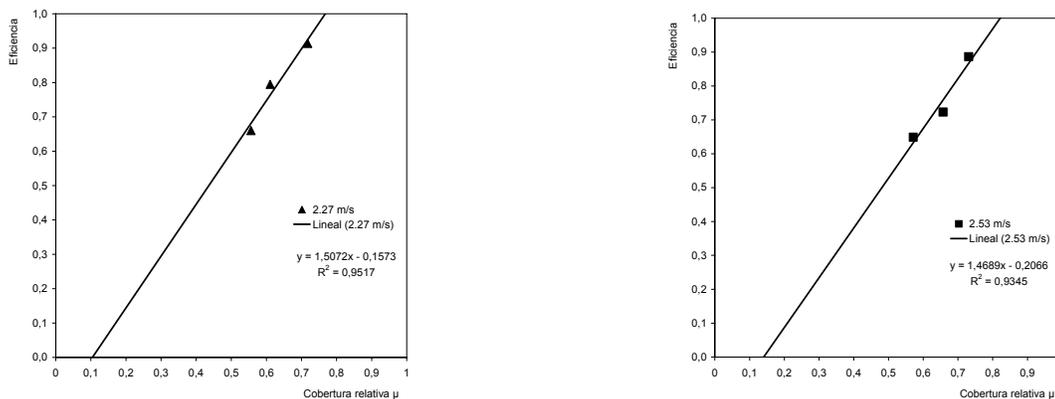




**Figura 4.6.1** Gráficas de valores de eficiencia vs cobertura relativa para las velocidades de flujo de 0.51 y 0.70  $\frac{m}{s}$  en el segmento de prueba del circuito de recirculación.

En la Figura 4.6.1, puede observarse que los valores de eficiencia en función de la cobertura relativa de superficie  $\phi$  para una velocidad de flujo de 0.70  $\frac{m}{s}$ , forman una línea recta, con una pendiente de 0.7818 y una ordenada al origen de 0.3207.

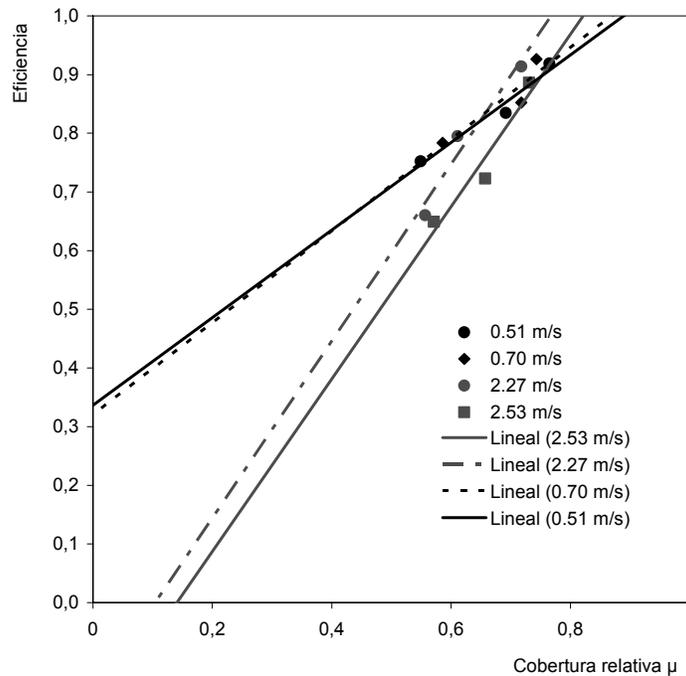
En la Figura 4.6.2, puede observarse que los valores de eficiencia en función de la cobertura relativa de superficie  $\phi$  para una velocidad de flujo de 2.27  $\frac{m}{s}$ , forman una línea recta, con una pendiente de 1.5072 y una ordenada al origen de -0.1573.



**Figura 4.6.2** Gráficas de valores de eficiencia vs cobertura relativa para las velocidades de flujo de 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$  en el segmento de prueba del circuito de recirculación.



En la Figura 4.6.2, puede observarse que los valores de eficiencia en función de la cobertura relativa de superficie  $\varphi$  para una velocidad de flujo de  $2.53 \frac{m}{s}$ , forman una línea recta, con una pendiente de 1.4689 y una ordenada al origen de -0.2066. En la Figura 4.6.3, puede observarse en conjunto las rectas que forman los valores de eficiencia en función de la cobertura relativa de superficie  $\varphi$  para cada velocidad de flujo, esta gráfica muestra el efecto del flujo sobre la pendiente de las rectas de la manera siguiente: para las velocidades de  $0.51$  y  $0.70 \frac{m}{s}$ , las pendientes de las rectas son similares y menores a 1, 0.7463 y 0.7818 respectivamente y para las velocidades de  $2.27$  y  $2.53 \frac{m}{s}$  la pendientes de las rectas que forman son similares y mayores a 1, 1.5072 y 1.4689 respectivamente. Lo anterior muestra una dependencia lineal entre la eficiencia de inhibición y la cobertura por el inhibidor de la superficie metálica.



**Figura 4.6.3** Gráfica de valores de eficiencia vs cobertura relativa en función de la velocidad de flujo en el segmento de prueba del circuito de recirculación.



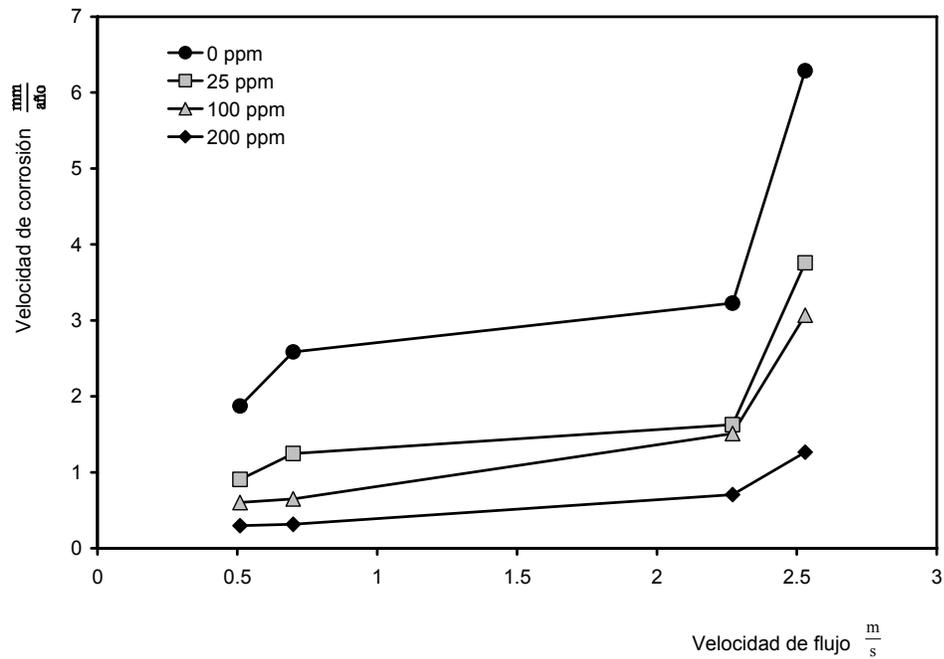
## 4.7 Velocidad de corrosión vs flujo.

En la Tabla 4.7.1 y Figura 4.7.1 se presentan los valores de velocidad de corrosión calculados a partir de la resistencia a la polarización  $R_p$  obtenida por ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente propuesto con la pendiente de Tafel determinada gráficamente en la Figura 4.1.3, para cada concentración de inhibidor y velocidad de flujo. Los valores de velocidad de corrosión muestran una disminución en su magnitud al aumentar la concentración de inhibidor, para la solución en blanco las velocidades de corrosión están entre  $1.87$  y  $6.29 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$ , para la concentración de inhibidor de  $25$  ppm están entre  $0.91$  y  $3.76 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$ , para la concentración de inhibidor de  $100$  ppm entre  $0.60$  y  $3.07 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$ , las velocidades de corrosión más bajas se presentaron para la concentración de  $200$  ppm con valores de  $0.30$  y  $1.27 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$ . Los anteriores valores también muestran que el aumento de la velocidad de flujo tiene un efecto contrario al del inhibidor. Para todos los casos se presentó que a mayor velocidad de flujo la velocidad de corrosión aumenta, este efecto del flujo sobre la velocidad de corrosión puede apreciarse claramente en la gráfica de la Figura 4.7.1. donde para una velocidad de  $0.51 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  se tienen velocidades de corrosión de  $1.87$ ,  $0.91$ ,  $0.60$  y  $0.30 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$ , para las soluciones en blanco,  $25$ ,  $100$  y  $200$  ppm respectivamente y para la velocidad de  $2.53 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  los valores de velocidad de corrosión aumentan y son de  $6.29$ ,  $3.76$ ,  $3.07$  y  $1.27 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$ , para las soluciones en blanco,  $25$ ,  $100$  y  $200$  ppm.



**Tabla 4.7.1** Velocidad de corrosión a partir de la Rp obtenida del ajuste de los resultados experimentales.

Concentración de inhibidor (ppm)	Velocidad de flujo (m/s)	Rp (Ω-cm <sup>2</sup> )	B=ba (V/dec)	icorr=B/2.203Rp (A/cm <sup>2</sup> )	Icorr (A/m <sup>2</sup> )	Vcorr (mm/año)
0	0.51	302.9	0.1125	0.000161	1.61	1.87
	0.7	219.4	0.1125	0.000223	2.23	2.59
	2.27	175.8	0.1125	0.000278	2.78	3.23
	2.53	90.24	0.1125	0.000541	5.41	6.29
25	0.51	625.7	0.1125	0.000078	0.78	0.91
	0.7	454.4	0.1125	0.000108	1.08	1.25
	2.27	348.5	0.1125	0.000140	1.40	1.63
	2.53	151	0.1125	0.000324	3.24	3.76
100	0.51	938.7	0.1125	0.000052	0.52	0.60
	0.7	871.5	0.1125	0.000056	0.56	0.65
	2.27	375.3	0.1125	0.000130	1.30	1.51
	2.53	184.8	0.1125	0.000264	2.64	3.07
200	0.51	1903	0.1125	0.000026	0.26	0.30
	0.7	1791	0.1125	0.000027	0.27	0.32
	2.27	801	0.1125	0.000061	0.61	0.71
	2.53	448	0.1125	0.000109	1.09	1.27



**Figura 4.7.1** Valores de velocidad de corrosión calculados a partir de la resistencia a la polarización como función de la velocidad de flujo en el segmento de prueba del circuito de recirculación y concentración del inhibidor de corrosión.



## 5 Análisis de Resultados.

### 5.1 Características del circuito de recirculación.

La variación de los potenciales medidos en la solución de prueba sin inhibidor, ver Figura 4.1.1, no es mayor a los 10 mV, lo cual sugiere que la velocidad de flujo no tiene efecto sobre el potencial de corrosión. Las curvas de polarización anódicas medidas en el sistema de recirculación, ver Figura 4.1.2 y Figura 4.1.3, muestran que las dos curvas anódicas tienen la misma pendiente de Tafel independientemente de la velocidad de flujo, considerando que el potencial de corrosión no es afectado por el flujo y la Figura 4.1.4 y Figura 4.1.5, sugieren que la velocidad de flujo en el sistema no tiene efecto sobre el valor de corriente medido, es decir, la cinética de la reacción anódica no es afectada por la difusión de los reactantes desde la superficie del electrodo al seno de la solución, . Por lo tanto, la reacción anódica está controlada por activación.

Para el caso de la reacción catódica, el sistema presenta el fenómeno de corriente límite, que tal como se discutió anteriormente en el numeral 2.1.3, la difusión lenta de los reactivos desde y hacia la superficie puede alterar la forma de la curva de polarización. Cuando la reacción catódica es afectada por la difusión del reactante desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, una densidad de corriente límite catódica aparece en la curva de polarización del sistema de corrosión. Para este sistema se tiene que el pH medido de la solución está entre 3.8 y 4 de acuerdo a lo expuesto en el numeral 2.4, en sistemas de  $\text{CO}_2$  a  $\text{pH} < 4$ , la reducción del  $\text{H}^+$  es la reacción catódica predominante. El incremento de la velocidad de flujo en el sistema tiene efecto sobre el valor de corriente límite medido aumentando conforme la velocidad de flujo se incrementa, esta dependencia de la corriente límite con el flujo queda expresada por



la linealidad mostrada en la Figura 4.1.8. Por lo tanto la reacción catódica está controlada por difusión del  $H^+$  hacia la superficie metálica bajo estudio.

Con lo anterior queda establecido el sistema de flujo y el sistema de corrosión utilizado para el presente estudio.

## 5.2 Impedancia electroquímica.

Para el caso de los potenciales de corrosión medidos antes de cada prueba de impedancia, la variación de potencial para las dos menores velocidades 0.51 y 0.71  $\frac{m}{s}$  de flujo a cualquiera de las concentraciones de inhibidor consideradas, es menor a los 11 mV, indicando que puede considerarse que la concentración de inhibidor no tiene efecto sobre el potencial, en cambio, para las dos velocidades mayores 2.27 y 2.53  $\frac{m}{s}$ , la variación es de hasta 33 mV en sentido catódico, esta variación en potencial se puede atribuir al inhibidor de corrosión ya que en las mediciones de potencial realizadas en la solución en blanco el flujo no tiene efecto significativo sobre el potencial, indicando que para las velocidades más bajas el efecto de inhibición es por bloqueo geométrico y a las velocidades más altas el efecto de inhibición es por bloqueo de de sitios activos. Considerando las velocidades de flujo y un pH ácido entre 3.8 y 4 de la solución de prueba, puede considerarse que la superficie metálica se encuentra sin la presencia de alguna capa protectora de óxido o carbonato durante la experimentación. Esto sugiere que el inhibidor actúa directamente sobre la superficie metálica del electrodo.

A partir de la forma de los espectros de impedancia obtenidos en las soluciones con inhibidor donde en general, se observa en los gráficos de Nyquist a altas frecuencias solamente un semicírculo capacitivo que aumenta con la concentración de inhibidor que se asocia a disminución de la velocidad de corrosión y a bajas frecuencias un espectro pseudoinductivo asociado a la adsorción de especies sobre la superficie del



electrodo que puede ser un reactivo o producto y en los gráficos de Bode para todas las velocidades y concentraciones se presenta un solo máximo del Angulo de fase, se puede establecer que debido a que los espectros de impedancia no cambian en su forma solo en sus dimensiones, el inhibidor afecta a la doble capa por medio del bloqueo de sitios activos sobre la superficie metálica por especies inhibidoras adsorbidas de la sustancia 3-amino-1,2,4-triazol, sugiriendo una disminución del área de reacción del electrodo bajo estudio.

A partir de los resultados obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia, al modelo de circuito equivalente propuesto, el efecto de la velocidad de flujo sobre la inhibición queda establecido de dos formas, la primera es el aumento de la velocidad de corrosión conforme se aumenta la velocidad de flujo para todas las concentraciones de inhibidor bajo prueba, que se refleja en los valores de eficiencia calculados, ver Figura 4.4.1, sugiriendo que los esfuerzos cortantes debido al movimiento del fluido sobre la superficie metálica afectan la capacidad de bloqueo de sitios activos. La segunda que confirma como afecta el movimiento del fluido a la inhibición de la corrosión es la disminución del grado de cobertura del inhibidor calculado a partir de las capacitancias, ver Figura 4.5.1, que muestran una disminución de su magnitud con el aumento de la velocidad de flujo indicando nuevamente que la capacidad del inhibidor de bloquear sitios activos es disminuida por el efecto de los esfuerzos de corte ejercidos por el fluido en movimiento.

Solamente en el caso de efecto de bloqueo geométrico la eficiencia de inhibición es igual a la cobertura de las especies inhibidoras adsorbidas sobre la superficie metálica [8]. En la Figura 4.6.3 se presenta la gráfica de eficiencia vs cobertura relativa, donde se muestra claramente que no existe una relación lineal con pendiente 1 entre la eficiencia y la cobertura.

Para la concentración de 200 ppm de inhibidor los resultados experimentales de impedancia muestran claramente el efecto del flujo sobre la capa de inhibidor adsorbida sobre la superficie metálica, ya que para

la velocidades de  $0.51$  y  $0.70 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  en la forma del espectro de impedancia no aparece el efecto inductivo mostrado en los espectros a concentraciones y que cuando se incrementa la velocidad a  $2.27$  y  $2.53 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  la capa de inhibidor es afectada disminuyendo la eficiencia del inhibidor impactando de manera negativa la cobertura.



## 6 Conclusiones.

Los resultados experimentales y su análisis sugieren las siguientes conclusiones:

- El diseño compacto del circuito de recirculación construido para el presente estudio es de fácil operación y puede considerarse como una opción económica para la evaluación del desempeño y comportamiento electroquímico de inhibidores de corrosión bajo condiciones de flujo turbulento, con el correspondiente análisis dimensional para establecer las condiciones de similitud que deben cumplirse entre el flujo real y el modelo de flujo .
- La velocidad de flujo turbulento y la concentración de inhibidor influyen sobre la forma de los espectros de impedancia, observándose cómo la impedancia capacitiva y el efecto inductivo disminuyen al incrementar la concentración y con el aumento de flujo el efecto inductivo es más claro indicando que la zona de la doble capa es afectada.
- El tipo del efecto de inhibición que presenta la sustancia 3-amino-1,2,4-triazol en el sistema acero al carbono en solución de NaCl al 3% saturada con CO<sub>2</sub> es por bloqueo de sitios activos sobre la superficie metálica.
- La eficiencia de inhibición de la sustancia inhibidora 3-amino-1,2,4-triazol es dependiente de la velocidad de flujo turbulento, mostrándose en el hecho de que por medio de la técnica de impedancia es posible separar el efecto de la velocidad del flujo sobre el aumento de la velocidad de corrosión debido al transporte de especies reaccionantes hacia la superficie metálica del efecto que tiene sobre la capa de inhibidor sobre la doble capa expresándose en la cobertura relativa que disminuye con el aumento de la velocidad.



- 
- Los resultados obtenidos en este trabajo indican que no solamente la concentración de inhibidor debe considerarse en la calificación del desempeño de un inhibidor de corrosión, la intensidad del flujo es un parámetro importante que debe tomarse en cuenta por el efecto que este tiene sobre la capacidad de las moléculas de inhibidor de bloquear sitios activos por adsorción.



# 7 Bibliografía.

1. American Society for Metals (ASM); "Metals Handbook"; Metallography and Microstructures; v.9; 9th. ed.; ASM; USA; 1985.
2. Atkins P.W.; "Physical Chemistry"; 5th ed.; Oxford University Press; UK; 1994.
3. Avner S.H.; "Introducción A La Metalurgia Física"; 2nd ed.; McGraw-Hill Books; Mexico; 1987.
4. Bard A.J., Faulkner L.R.; "Electrochemical Methods, Fundamental And Applications"; John Wiley & Sons; USA; 2001.
5. Berger F.P., Hau K.-F. F.-L.; "Mass Transfer in Turbulent Pipe Flow Measured by the Electrochemical Method"; Int. J. Heat and Mass Transfer, Vol.20, pp.1185-1194; Pergamon Press; 1977.
6. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N.; "Fenómenos de Transporte"; Editorial Reverté, S.A ; Barcelona, España;1992.
7. Bockris J.O'M., Reedy A., "Modern Electrochemistry, An Introducción To An Interdisciplinary Area"; v.2; MacDonald & Co. Ltd.: UK;1970.
8. Cao C., "On Electrochemical Techniques for Interface Inhibitor Research", Corrosión Science, Vol 38, No. 12, pp. 2073-2082, 1996.
9. Cottis Robert, Turgoose Stephen; "Electrochemical Impedance and Noise"; Barry C. Syrett Series Editor; NACE International; 1999.
10. Daily James W.; Harleman Donald R. F.; "Dinámica de los Fluidos con Aplicaciones en la Ingeniería"; Edit. Trillas; México; 1975.
11. Dharma Abayarathna, Ali Naraghi, Nick Grahmann; "Inhibitor Evaluations Using Various Corrosión Measurement Techniques in Laboratory Flow Loops"; Corrosion2000; Paper No. 00021; NACE International; 2000.
12. Fontana M.G.; "Corrosión Engineering"; 3rd ed.; McGraw-Hill Book Co.; Singapore; 1987.
13. Fox Robert W., McDonald Alan T.; "Introducción a la mecánica de fluidos"; Traducción de: introduction to fluid mechanics, 4th. ed.; McGraw-Hill; 1995.
14. Geankoplis Christie J.; University of Minnesota; "Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias"; Tercera Edición; Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V; México; 1998.
15. Hara T., Asahi H., Suehiro Y., Kaneta H.; "Effect of Flow Velocity on Carbon Dioxide Corrosion Behavior in Oil and Gas Environments"; CORROSION-Vol. 56, No. 8; pp. 860-866; AUGUST 2000.
16. Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed. (Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1985), p. F-37.
17. Hausler Rudolf H., Schmitt Guenter; "Hydrodynamic and Flow Effects on Corrosion Inhibition"; Corrosion2004; Paper No. 04402; NACE International; 2004.
18. James E. A. John., William L. Haberman; " Fluid Mechanics"; Second Edition; Englewood cliffs : Prentice Hall; 1980.
19. 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.
20. Jones D.A.; "Principles And Prevention Of Corrosion"; 2nd ed.; Prentice Hall; USA;1996.



21. Jordan K.G., Rhodes P.R.; "Corrosión of Carbon Steel by CO<sub>2</sub> Solutions: The Role of Fluid Flow"; Corrosion95; Paper No. 125; NACE International; 1995.
22. Kapusta S. D.; "Corrosion Inhibitor Testing and Selection for E&P: A User's Perspective"; Corrosion99; Paper No. 16; NACE International; 1999.
23. Lydersen Aksel L.; "Fluid Flow and Heat Transfer"; Wiley-Interscience Publication; 1979.
24. Macdonald Digby D. "A method for estimating impedance parameters for electrochemical Systems that exhibit pseudoinductance", J. Electrochemical Society. Vol. 125 no.12 December 1978. pag 2062-2064.
25. Mansfeld F.; "Corrosion Mechanisms"; Marcel Dekker, Inc.; New York, 1987.
26. Mansfel F.: "Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements"; Corrosion-NACE; Vol.29, No.10, October, 1973.
27. Mendoza F. J.; "Kinetics Studies on CO<sub>2</sub> Corrosión 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.
28. Mendoza F. J., Duran R. R., Genesca L. J.; "Técnicas Electroquímicas para el Estudio y Control de la Corrosión"; Capítulo 3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión; Editor Juan Genesca Llongueras; Mayo 2001.
29. Mendoza F. J., Turgoose S.; "Influence of Electrode Length on the Measurement of Cathodic Kinetics of Steel Corrosión in CO<sub>2</sub> Containing Solutions, Under Turbulent Flow Conditions; Corrosion2002; Paper No. 02490; NACE International; 2002.
30. NACE Publication 5A195; "State-of-the-Art Report on Controlled-Flow Laboratory Corrosion Tests" ; NACE International, December 2002.
31. Nescic S., Postlethwaite J., Olsen S.; "An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solutions"; Corrosion Science; NACE International; April 1996; pp. 283-294.
32. P.W. Atkins; "Physical Chemistry"; 2nd ed. Oxford, England, Oxford University Press; p. 905; 1982
33. Posadas D.; "Introducción A La Electroquímica"; Monografía; Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico; Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos; USA; 1980.
34. Pourbaix M.; "Atlas D'équilibres Electrochimiques"; Publication du Centre Belge d'étude de la Corrosion (CEBELCOR); France; 1963.
35. Schimitt G., Bakali M.; "A Critical Review of Measuring Techniques for Corrosion Rates Under Flow Conditions"; Corrosion NACEExpo2006; Paper No. 06593; NACE International; 2006.
36. Silverman D. C., Carrico J. E. Electrochemical Impedance Technique – A Practical Tool for Corrosion Prediction. CORROSION-NACE Vol 44 No. 5, May 1988 pag. 280-287.
37. Silverman D. C.; "Corrosion Prediction in Complex Environments Using Electrochemical Impedance Spectroscopy"; Electrochimica Acta, Vol.38, No.14, pp. 2075-2078: Printed in Great Brintain; 1993.
38. Silverman D. C., "Corrosion Rate Estimation from Pseudos- Inductive Electrochemical Impedance Response". Corrosion Science Vol 45, No. 10 October 1989. NACE, pp 824-830.
39. 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.



40. Stern M., Geary A. L.; "I. Theoretical Analysis Of The Shape Of The Polarisation Curves"; Jnal. Electrochem. Soc.; v.104; no. 1; January; 1957; pp 56-63.
41. Taylor S. R., Gileadi E.; "Physical Interpretation of the Warburg Impadance"; Corrosion Science; Corrosion, Vol.51, No.9;NACE-Internationa;1995.
42. Uhlig H.H.; "Corrosion And Corrosion Control, An Introduction To Corrosion Science And Engineering"; John Wiley & Sons; 2nd ed.; 1971; USA.



# 8 Nomenclatura.

Símbolo	Significado	Unidades
<b>A:</b>		
$a_{oxid}$	Actividad de las especies oxidadas	Mol dm <sup>-3</sup>
$a_{red}$	Actividad de las especies reducidas	Mol dm <sup>-3</sup>
$a$	Constante de Tafel	V
<b>B:</b>		
$b$	Pendiente de Tafel	V decada <sup>-1</sup>
$b_{c,N}$	Pendiente de Tafel catódica de la especie $N$	V decada <sup>-1</sup>
$b_{a,N}$	Pendiente de Tafel anódica de la especie $N$	V decada <sup>-1</sup>
$b_{c,M}$	Pendiente de Tafel catódica de la especie $M$	V decada <sup>-1</sup>
$b_{a,M}$	Pendiente de Tafel anódica de la especie $M$	V decada <sup>-1</sup>
$B$	Constante de Stern-Geary	V
$b_c$	Pendiente de Tafel catódica	V decada <sup>-1</sup>
$b_a$	Pendiente de Tafel anódica	V decada <sup>-1</sup>
<b>C:</b>		
$C_{dl}$	Capacitancia de la capa dieléctrica	F
$C_{b,N^+}$	Concentración de los iones $N^+$ en el seno de la solución	mol m <sup>-3</sup>
$C_{s,N^+}$	Concentración de los iones $N^+$ en la superficie del electrodo	mol m <sup>-3</sup>
$C$	Capacitor puro o ideal	F
$C_\phi$	Pseudocapacitancia de adsorción	F
$C_W$	Pseudocapacitancia de Warburg	F
<b>D:</b>		
$D_{N^+}$	Coefficiente de difusión del ión $N^+$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
<b>E:</b>		
$E$	Potencial eléctrico	V
$E^o$	Potencial de equilibrio estándar	V
$E_{eq}$	Potencial de equilibrio	V
$E_{eq,N}$	Potencial de equilibrio de la especie $N$	V
$E_{corr}$	Potencial de corrosión	V
$E_{eq,M}$	Potencial de equilibrio de la especie $M$	V
$E_C$	Potencial a través de un circuito formado por una capacitor puro	V



Símbolo	Significado	Unidades
$E_R$	Potencial a través de un circuito formado por una resistencia pura	V
$\Delta E$	Intervalo de potencial o amplitud máxima	V
<b>F:</b>		
$F$	Constante de Faraday	C mol <sup>-1</sup>
$f$	Frecuencia	s <sup>-1</sup>
<b>G:</b>		
$\Delta G$	Cambio de energía libre	J mol <sup>-1</sup>
<b>H:</b>		
$h$	Distancia de separación	m
<b>I:</b>		
$I$	Corriente	A
$i$	Densidad de corriente	A m <sup>-2</sup>
$i_{c,N}$	Densidad de corriente catódica de la especie $N$	A m <sup>-2</sup>
$i_{a,N}$	Densidad de corriente anódica de la especie $N$	A m <sup>-2</sup>
$i_{net}$	Densidad de corriente neta	A m <sup>-2</sup>
$i_{o,N}$	Densidad de corriente de intercambio de la especie $N$	A m <sup>-2</sup>
$i_{red,N}$	Densidad de corriente de reducción de la especie $N$	A m <sup>-2</sup>
$i_{ox,N}$	Densidad de corriente de oxidación de la especie $N$	A m <sup>-2</sup>
$i_{ox}$	Densidad de corriente de oxidación	A m <sup>-2</sup>
$i_{red}$	Densidad de corriente de reducción	A m <sup>-2</sup>
$i_{c,M}$	Densidad de corriente catódica de la especie $M$	A m <sup>-2</sup>
$i_{a,M}$	Densidad de corriente anódica de la especie $M$	A m <sup>-2</sup>
$i_{o,M}$	Densidad de corriente de intercambio de la especie $M$	A m <sup>-2</sup>
$i_{corr}$	Densidad de corriente de corrosión	A m <sup>-2</sup>
$i'_{c,N}$	Densidad de corriente total de reducción para un proceso controlado por difusión	A m <sup>-2</sup>
$i_{net}^*$	Densidad de corriente neta de corrosión	A m <sup>-2</sup>
$i_c$	Densidad de corriente catódica total	A m <sup>-2</sup>
$i_a$	Densidad de corriente anódica total	A m <sup>-2</sup>
$i_{red,M}$	Densidad de corriente de reducción de la especie $M$	A m <sup>-2</sup>
$i_{lim}$	Densidad de corriente límite	A m <sup>-2</sup>
$i_{lim,d}$	Densidad de corriente límite dependiente del flujo y una función de la difusión de las especies disueltas	
$i_{lim,R}$	Densidad de corriente límite independiente del flujo y función de la reacción química	
$i_{lim,N^+}$	Densidad de corriente límite debida a la difusión de los iones $N^+$	A m <sup>-2</sup>
$i_{c,d,N^+}$	Densidad de corriente asociada con la difusión de los iones $N^+$	A m <sup>-2</sup>
$\Delta I$	Intervalo de corriente o amplitud máxima	A



Símbolo	Significado	Unidades
$i_{\text{lim},H^+}$	es la densidad de corriente límite asociada a la difusión de los iones $H^+$	$A\ m^{-2}$
$i_{\text{lim},H_2CO_3}$	es la densidad de corriente límite de difusión de las moléculas $H_2CO_3$	$A\ m^{-2}$
<b>J:</b>		
$J$	$\sqrt{-1}$	Sin unidades
<b>K:</b>		
$k_{N^+}$	Coefficiente de transferencia de masa de los iones $N^+$	$m\ s^{-1}$
$k_{i,x}$	Coefficiente de transferencia de masa de las especies disueltas $i$ , a una distancia $x$	$m\ s^{-1}$
$k_{i,prom}$	Coefficiente de transferencia de masa de las especies disueltas $i$ , promedio.	$m\ s^{-1}$
<b>L:</b>		
$L$	Longitud característica	$m$
<b>M:</b>		
$M$	Metal sólido en su estado reducido	Sin unidades
$M^{+n}$	Metal en su forma iónica	Sin unidades
<b>N:</b>		
$n$	Número de electrones	Sin unidades
$n_N$	Número de electrones intercambiados durante la reacción de la especie $N$	
$n_M$	Número de electrones intercambiados durante la reacción de la especie $M$	
$N$	Especie electro activa en su estado reducido	Sin unidades
$N^+$	Especie electro activa en su estado oxidado	Sin unidades
<b>P:</b>		
$p$	Constante fenomenológica	Sin unidades
<b>Q:</b>		
$q$	Carga eléctrica	$C$
$q_M$	Carga eléctrica sobre la superficie metálica de una interfase metal-electrolito	$C$
$q_S$	Carga eléctrica sobre el lado del electrolito de una interfase metal-electrolito	$C$
<b>R:</b>		
$\mathfrak{R}$	Constante universal de los gases	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$R_S$	Resistencia de la solución	$\Omega$
$R_{ct}$	Resistencia a la transferencia de carga	$\Omega$
$R_p$	Resistencia a la polarización	$\Omega$ ó $\Omega\text{-cm}^2$
$Re$	Número de Reynolds	Sin dimensiones
$R$	Resistencia pura o ideal	$\Omega$
$R_F$	Resistencia Faradaica	$\Omega$
<b>S:</b>		
$Sh$	Número de Sherwood	Sin unidades
$Sc$	Número de Schmidt	Sin unidades
<b>T:</b>		



<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidades</b>
$T$	Temperatura	K
$t$	Tiempo	s
<b>U:</b>		
$U$	Velocidad constante	$\text{m s}^{-1}$
<b>V:</b>		
$\bar{V}$	Velocidad promedio	$\text{m s}^{-1}$
$V$	Velocidad	$\text{m s}^{-1}$
<b>X:</b>		
$X_C$	Reactancia capacitiva	$\Omega$
<b>Y:</b>		
$Y$	Admitancia, el recíproco de la impedancia $Z$	S
<b>Z:</b>		
$Z''$	Componente imaginario de la impedancia	$\Omega$ ó $\Omega\text{-cm}^2$
$Z'$	Componente real de la impedancia	$\Omega$ ó $\Omega\text{-cm}^2$
$Z_0$	Impedancia constante en el EFC	$\Omega$ ó $\Omega\text{-cm}^2$
$Z$	Impedancia	$\Omega$ ó $\Omega\text{-cm}^2$
$Z_{\text{Re}}$	Impedancia real	$\Omega$ ó $\Omega\text{-cm}^2$
$Z_{\text{Im}}$	Impedancia imaginaria	$\Omega$ ó $\Omega\text{-cm}^2$
$Z_W$	Impedancia de Warburg	$\Omega$ ó $\Omega\text{-cm}^2$
<b>Griegos</b>		
$\delta q_M$	Fracción de carga eléctrica sobre la superficie metálica de una interfase metal-electrolito	C
$\delta q_S$	Fracción de carga eléctrica sobre el lado del electrolito de una interfase metal-electrolito	C
$\eta$	Sobre potencial	V
$\beta_{c,N}$	Parámetro catódico de la especie $N$	V
$\beta_{a,N}$	Parámetro anódico de la especie $N$	V
$\alpha$	Coefficiente de transferencia	Sin dimensiones
$\alpha_N$	Coefficiente de transferencia de la especie $N$	Sin dimensiones
$\alpha_M$	Coefficiente de transferencia de la especie $M$	Sin dimensiones
$\eta_d$	Sobre potencial de difusión	V
$\eta_a$	Sobre potencial de activación	V
$\omega$	Frecuencia angular	$\text{s}^{-1}$
$\phi$	Angulo de fase	rad
$\eta^*$	Sobre potencial de corrosión	V
$\beta_c$	Parámetro catódico	V
$\beta_a$	Parámetro anódico	V
$\beta_{c,N}$		V
$\beta_{a,N}$		V



<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>	<b>Unidades</b>
$\delta_m$	Espesor de la capa de difusión	m
$\delta$	Espesor de la capa	m
$\mu$	Viscosidad dinámica	P
$\nu$	Viscosidad Cinemática	St
$\rho$	Densidad	$\text{g cm}^{-3}$
$\tau$	Esfuerzo de corte	$\text{N m}^{-2}$
$\tau_w$	Esfuerzo de corte en al pared	$\text{N m}^{-2}$
$\varphi$	La cobertura de superficie relativa	Sin unidades
$\Theta$	La cobertura de superficie debido a especies adsorbidas sobre la superficie de un electrodo	Sin unidades

