



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

**EFFECTO DEL FLUJO TURBULENTO, LA CONDICIÓN
SUPERFICIAL, LA PRESENCIA DE ÁCIDO ACÉTICO Y UN
COMPUESTO ORGÁNICO USADO COMO INHIBIDOR DE
CORROSIÓN, SOBRE LA CINÉTICA ELECTROQUÍMICA DEL
ACERO API 5L X52 EN SOLUCIONES CON CO₂ DISUELTO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

QUÍMICA – CORROSIÓN

P R E S E N T A:

MARÍA ELENA OLVERA MARTÍNEZ

TUTOR:

Dr. JUAN MENDOZA FLORES

2012





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Palomar Pardavé Manuel

Secretario: Dr. Garfias Vásquez Francisco Javier

Vocal: Dr. Uruchurtu Chavarin Jorge

1^{er}. Suplente: Dr. Malo Tamayo José María

2^{do}. Suplente: Dr. Mendoza Flores Juan

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo.

TUTOR DE TESIS:

Dr. JUAN MENDOZA FLORES:

FIRMA

Agradecimientos

Ningún agradecimiento es suficiente para expresar mi gratitud a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de pertenecer a su comunidad universitaria.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por brindarme el apoyo para continuar con mis estudios.

Al Fondo Sectorial CONACYT-Secretaría de Energía Hidrocarburos”, por el apoyo económico para realizar esta tesis de Doctorado.

Al laboratorio de Corrosión por las facilidades otorgadas para la realización del trabajo de Investigación.

A mi asesor, Dr. Juan Mendoza, por sus enseñanzas y su disposición en todo momento para llevar a buen término este trabajo, pero especialmente por su paciencia conmigo.

A los miembros del comité tutorial que fueron parte esencial en el desarrollo y realización de este trabajo:

Dr. Juan Genescá, no tengo palabras para expresar mi agradecimiento por su invaluable apoyo y paciencia. Pocas personas he conocido como usted, y le reitero mi admiración, respeto y gratitud.

Dr. Fco. Javier muchas gracias por tu apoyo a lo largo de tantos años de estudio.

Un agradecimiento especial al M. en I. Fidel Guadarrama, al Dr. Juan M. Romero y a la Q. Alicia Muñoz.

Y a todas aquellas personas que con su apoyo técnico y moral me ayudaron a la realización de esta tesis.

Dedicatoria:

A mis hijas Jessi y Liz:

Han sido el soporte que me ha impulsado para continuar en la vida....Gracias por su ayuda, cariño, amor, paciencia y comprensión.

Y a mi familia por su apoyo incondicional....

Contenido

ABSTRACT	I
RESUMEN	V
INTRODUCCIÓN	IX
OBJETIVOS.....	XI
HIPÓTESIS	XII
CAPÍTULO 1. BASES TEÓRICAS.....	1
1.1. GENERALIDADES	1
1.1.1 El petróleo en México	1
1.1.2 Origen del CO ₂ presente en las formaciones geológicas de petróleo.....	4
1.1.3 Química del Agua de Producción	4
1.1.4 La química del sistema CO ₂ – Agua	9
1.2. CORROSIÓN POR CO₂.....	15
1.2.1 Mecanismos de corrosión del acero en soluciones acuosas con CO ₂ disuelto.....	15
1.2.2 Cinética catódica de las especies susceptibles de reducirse	17
1.2.3 Cinética anódica del acero en soluciones que contienen CO ₂ disuelto	24
1.2.4 Factores que afectan la corrosión por CO ₂	28
1.2.4.1 Efecto del ácido acético (HAc)	28
1.2.4.2 Efecto del pH	39
1.2.4.3 Efecto de la temperatura	41
1.2.4.4 Efecto de la presión parcial de CO ₂	41
1.2.4.5 Efecto de los productos de corrosión (FeCO ₃).....	43
1.2.4.6 Efecto del flujo	48
1.2.4.7 Efecto de los inhibidores de corrosión	59
1.3 INHIBIDORES DE CORROSIÓN.....	63
1.3.1 Clasificación de inhibidores de corrosión	64
1.3.2 Mecanismo de inhibición de la corrosión.....	65
1.3.2.1 Modificadores del medioambiente	65
1.3.2.2 Modificadores de la interfase (metal/solución).....	66
1.3.3 Aspectos Generales del proceso de Adsorción	68
1.3.4 Isotermas de adsorción	69

1.4 PRINCIPIOS DE ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN	73
1.4.1 Termodinámica de los procesos de corrosión.....	75
1.4.1.1 <i>Energía libre de Gibbs (ΔG) y potencial de electrodo (E)</i>	75
1.4.1.2 <i>Ecuación de Nernst</i>	78
1.4.1.3 <i>Diagramas de Pourbaix.....</i>	78
1.4.2 Cinética electroquímica	82
1.4.2.1 <i>Sistemas en equilibrio</i>	82
1.4.2.2 <i>Teoría del potencial mixto.....</i>	89
1.4.2.3 <i>Extrapolación de Tafel.....</i>	94
1.4.2.4 <i>Resistencia a la polarización (R_p).....</i>	95
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	101
2.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES	101
2.1.1 Materiales	101
2.1.2 Acondicionamiento del medio de prueba.....	102
2.1.3 Matriz Experimental	103
2.1.4 Pruebas Electroquímicas	104
2.1.6 Procedimiento experimental.....	105
2.1.6.1 <i>Pruebas con CO_2.....</i>	105
2.1.6.2 <i>Pruebas con CO_2 y la adición de HAC</i>	105
2.1.6.3 <i>Pruebas con CO_2 y una película de productos de corrosión ($FeCO_3$).....</i>	106
2.1.6.4 <i>Pruebas con CO_2 y la adición de Inhibidor de corrosión (2-MBI).....</i>	106
2.1.6.5 <i>Pruebas con CO_2, la adición de HAC e Inhibidor (2-MBI)</i>	107
2.1.6.6 <i>Pruebas con CO_2, una película de $FeCO_3$ y la adición del inhibidor 2-MBI..</i>	107
CAPÍTULO 3. RESULTADOS.....	111
3.1 ETAPA I. Efecto del Flujo, HAC, $FeCO_3$ e inhibidor.....	111
3.1.1 Pruebas con CO_2	111
3.1.1.1 <i>Potencial de corrosión (E_{corr})—Efecto del flujo</i>	112
3.1.1.2 <i>Cinética catódica del proceso de corrosión por CO_2—Efecto del flujo</i>	113
3.1.1.3 <i>Cinética anódica del proceso de corrosión por CO_2—Efecto del flujo</i>	116
3.1.1.4 <i>Conclusiones—Efecto del flujo</i>	121
3.1.2 Pruebas con CO_2 y la adición de HAC.....	122
3.1.2.1 <i>Potencial de corrosión (E_{corr})—Efecto del HAC</i>	122
3.1.2.2 <i>Cinética catódica del proceso de corrosión por CO_2—Efecto del HAC.....</i>	124

3.1.2.3	<i>Cinética anódica del proceso de corrosión por CO₂—Efecto del HAc</i>	127
3.1.2.4	<i>Conclusiones —Efecto del HAc</i>	132
3.1.3	Pruebas con CO ₂ y la presencia de una película de productos de corrosión (FeCO ₃).....	134
3.1.3.1	<i>Potencial de corrosión (E_{corr})—Efecto del FeCO₃</i>	134
3.1.3.2	<i>Cinética catódica del proceso de corrosión por CO₂—Efecto del FeCO₃</i>	135
3.1.3.3	<i>Cinética anódica del proceso de corrosión por CO₂—Efecto del FeCO₃</i>	138
3.1.3.4	<i>Conclusiones—Efecto del FeCO₃</i>	143
3.1.4	Pruebas con CO ₂ y la adición del inhibidor de corrosión (2-MBI).....	145
3.1.4.1	<i>Efecto del flujo sobre el potencial de corrosión E_{corr}, resistencia a la polarización (R_p) y eficiencia de inhibición (EI)</i>	145
3.1.4.2	<i>Cinética catódica del proceso de corrosión por CO₂—Efecto del inhibidor 2-MBI</i>	150
3.1.4.3	<i>Cinética anódica del proceso de corrosión por CO₂—Efecto del inhibidor 2-MBI</i>	153
3.1.4.4	<i>Conclusiones—Efecto del inhibidor 2-MBI</i>	157
3.2	ETAPA II—Factores que afectan la eficiencia de inhibición del 2-MBI ..	159
3.2.1	Pruebas con CO ₂ , HAc e inhibidor (2-MBI)	159
3.2.1.1	<i>Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI</i>	159
3.2.1.2	<i>Potencial de corrosión (E_{corr})—Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI</i>	161
3.2.1.3	<i>Cinética catódica del proceso de corrosión por CO₂— Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI</i>	162
3.2.1.4	<i>Cinética anódica del proceso de corrosión por CO₂— Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI</i>	166
3.2.1.5	<i>Conclusiones— Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI</i>	170
3.2.2	Pruebas con CO ₂ , una película de FeCO ₃ e inhibidor (2-MBI).....	172
3.2.2.1	<i>Efecto del FeCO₃ sobre la de inhibición del 2-MBI</i>	172
3.2.2.2	<i>Potencial de corrosión (E_{corr})— Efecto del FeCO₃ sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI</i>	174
3.2.2.3	<i>Cinética catódica del proceso de corrosión por CO₂— Efecto del FeCO₃ sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI</i>	175
3.2.2.4	<i>Cinética anódica del proceso de corrosión por CO₂— Efecto del FeCO₃ sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI</i>	178
3.2.2.5	<i>Conclusiones— Efecto del FeCO₃ sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI</i>	181

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	185
4.1 ETAPA I. Efecto del Flujo, HAc, FeCO₃ e inhibidor	185
4.1.1 Cinética catódica del proceso del proceso de corrosión por CO ₂	185
4.1.1.1 Efecto del flujo	185
4.1.1.2 Efecto del HAc	192
4.1.1.3 Efecto de los productos de corrosión (FeCO ₃).....	196
4.1.1.4 Efecto del inhibidor 2-MBI	198
4.1.1.5 Comportamiento de i_{lim} en HAc, FeCO ₃ , e Inhibidor.....	200
4.1.1.6 Modelos de predicción para la corrosión por CO ₂	201
4.1.2 Cinética anódica del proceso del proceso de corrosión por CO ₂	203
4.1.2.1 Efecto del flujo	203
4.1.2.2 Efecto del HAc	205
4.1.2.3 Efecto de los productos de corrosión	206
4.1.2.4 Efecto del inhibidor 2-MBI	206
4.1.2.5 Comportamiento de i_{corr} en presencia de HAc, FeCO ₃ e inhibidor	207
4.1.3 Diagramas de Evans.....	210
4.2 ETAPA II. Factores que afectan la eficiencia de inhibición del 2-MBI.....	215
4.2.1 Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI	215
4.2.2 Efecto de los productos de corrosión (FeCO ₃) sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI	218
5. CONCLUSIONES	223
6. BIBLIOGRAFÍA.....	227
ANEXO A. Parámetros fisicoquímicos utilizados en el cálculo de la densidad de corriente límite (i_{lim}) teórica.....	239
ANEXO B. Condiciones de formación de la película de FeCO₃.....	240
B.1 Procedimiento experimental.....	241
B.2 Cálculos de K_{ps} y supersaturación (SS)	242
B.3 Morfología de la película de Carbonato de hierro (FeCO ₃).....	243
ANEXO C. Datos y Gráficas de R_p.....	248
ANEXO D. Isotermas de adsorción.....	250
ANEXO E. Modelos de predicción para la corrosión por CO₂.....	253

E.1 Modelos de predicción para la corrosión por CO ₂ utilizados en la industria petrolera.....	253
LISTA DE SÍMBOLOS.....	273
Recomendaciones para trabajos futuros.....	279

ABSTRACT

This work presents the results and analyses of electrochemical studies of the corrosion process of API 5L X52 carbon steel samples, immersed in an aqueous test environment containing 3% NaCl (by weight) at 60 °C. These studies were divided in two stages:

- a) Stage one. This stage was focused on the study of the electrochemical kinetics of the corrosion process of API 5L X52 steel samples, immersed in the aqueous test solution containing dissolved CO₂. In this stage it was determined the individual effect of the following parameters:
 - Turbulent flow conditions.
 - Dissolved acetic acid (HAc).
 - A film of iron carbonate (FeCO₃) deposited on the surface of the steel test coupons.
 - The presence in the test solution of the organic compound, 2-Mercaptobenzimidazole (2-MBI), used as a corrosion inhibitor.

- b) Stage two. In this stage, it was determined the influence of acetic acid in the test solution and the presence of an iron carbonate (FeCO₃) film on the surface of the steel, on the performance of the chemical compound 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI), used as corrosion inhibitor.

In order to determine the electrochemical parameters, relevant in the study of the corrosion process, the techniques, Linear Polarization resistance and Polarization Curves were used.

On the other hand, in order to obtain the necessary information to describe the influence of turbulent flow conditions on the corrosion process, the test coupon used

was a rotating cylinder electrode (RCE). The RCE allows the control of hydrodynamic conditions during the electrochemical tests.

The morphology of the FeCO_3 film deposited on the surface of the steel test coupons was analyzed using a scanning electron microscope (SEM) and the elemental chemical composition of this film was determined using X-Ray dispersion spectrometry (XDS).

According to the results obtained in the first stage of this work, it was found that for corrosion process of the API 5L X52 steel coupons immersed in the test environment, the following was found:

1. - The cathodic kinetics of the corrosion process is flow dependent. As turbulent flow conditions increases, the cathodic rate of the hydrogen reduction reaction also increases ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). This behaviour can be explained considering that, as the turbulent flow increases, the transport of cathodic species, from the bulk of the solution towards the metallic surface, is also increased.

The experimental results indicate that, the anodic reaction of the corrosion process is not dependent on flow. This observation indicates that the anodic kinetics of iron dissolution ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) is controlled by a charge transfer or activation process.

2. - A concentration of 100 ppm of acetic acid in the test environment containing dissolved CO_2 , increases the cathodic reaction rate (hydrogen ions reduction). The results obtained in this work suggest, that this increment on the cathodic reaction rate is due to an increment on the concentration of hydrogen ions, obtained from the partial dissociation of the acetic acid. The analysis of the experimental data suggests that the partial dissociation of the acetic acid in the test environment, represents a source of protons that is additional to the partial dissociation of the carbonic acid (H_2CO_3), generated during the hydration reaction of dissolved CO_2 . It is suggested that the not-dissociated acetic acid is not directly reduced on the surface of the steel.

It was determined that the acetic acid dissolved in the test solution increases the anodic reaction rate without modifying the electrochemical mechanism that controls the kinetics of the iron dissolution reaction.

3. - The SEM morphology analysis of the FeCO_3 film, formed on the surface of the test coupons, showed that the film is porous and is not uniformly deposited. This observation suggests that, the FeCO_3 film blocks the active sites on the surface of the test coupons and therefore the rates at which the cathodic and anodic reactions take place, is decreased. However, the process that controls the kinetics of both reactions is not modified.

4. - It was demonstrated that the chemical compound 2-MBI, is a good corrosion inhibitor for the API steel coupons, immersed in the test environment. At a concentration of 10 ppm of 2-MBI, the inhibition efficiency measured was higher than 98%, at a rotation rate of 5000 rpm on the RCE. This efficiency value is similar to the efficiency values measured at concentration of 25 and 40 ppm, at the same rotation rate.

These results demonstrate that turbulent flow conditions increase the corrosion inhibition efficiency of the chemical compound 2-Mercaptobenzimidazole. This is due to the increment of the transport of the inhibitor molecules, from the bulk of the solution towards the surface of the rotating electrode, favouring the adsorption process. The adsorption mechanism of the chemical compound 2-MBI, follows the behaviour described by the adsorption isotherm of Langmuir. The calculated values for the adsorption equilibrium constant (K_{ads}) and adsorption free energy (ΔG°_{ads}) indicate that the nature of the interaction between the compound 2-MBI and the metallic is chemical. The thermodynamic analysis of the adsorption process of 2-MBI molecules onto the surface of the steel indicates that, the adsorption is spontaneous, as the calculated adsorption free energy value is negative ($\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$).

The thermodynamic analysis also suggest that the wall shear stresses, developed on the surface of the rotating test electrode, in the range of rotation rates tested, cannot remove 2-MBI molecules from the metallic surface. Therefore, the inhibiting effect of the organic compound remains at all rotation rates tested.

According to the result obtained in the electrochemical tests of the second stage of this work, it was found that the inhibiting efficiency of the chemical compound 2-MBI, decreases in the range of rotation rate tested, when acetic acid is present in the test environment or when there is an iron carbonate film present on the surface of the steel test coupon.

It was determined that the inhibition efficiency a 100 ppm of HAc reaches 96% at a rotation rate of 5000 rpm. When a FeCO_3 film is present on the surface of the test coupon, the inhibition efficiency reaches an average value of 93.6% at the same rotation rate (5000 rpm). The inhibition efficiency of the chemical compound 2-MBI is affected, in a greater way, by the presence of a film of corrosion products (FeCO_3)

The analyses of results suggests that the presence of both, FeCO_3 film and undissociated adsorbed molecules of acetic acid, on the surface of the test coupon, decrease the number of sites available for the adsorption of inhibitor molecules, thus affecting its efficiency.

RESUMEN

El presente trabajo presenta los resultados y análisis de estudios electroquímicos del proceso de corrosión de muestras de acero al carbono API 5L X52, inmersas en un electrolito acuoso conteniendo NaCl al 3% (en peso) a una temperatura de 60 °C. Estos estudios se dividieron en dos etapas:

- a) Primera etapa. Esta etapa se enfocó al estudio de la cinética electroquímica del proceso de corrosión de muestras de acero API 5L X52 inmersas en la solución de prueba conteniendo CO₂ disuelto. En esta etapa se determinó el efecto individual, de los siguientes parámetros:
 - Condiciones de flujo turbulento.
 - Ácido acético (HAc) disuelto en el medio de prueba.
 - Una película de carbonato de hierro (FeCO₃) depositada sobre la superficie de los cupones de acero de prueba.
 - La presencia en el medio de prueba del compuesto orgánico 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI), usado como un inhibidor de corrosión.

- b) Segunda etapa. En esta etapa se determinó la influencia que tiene, el ácido acético en solución y la presencia de una película de carbonato de hierro (FeCO₃) en la superficie del acero el acero, sobre el desempeño del compuesto 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI) utilizado como inhibidor de corrosión.

Con el fin de determinar los parámetros electroquímicos relevantes para el análisis del proceso de corrosión, se usaron las técnicas de Resistencia a la Polarización Lineal y Curvas de Polarización.

Por otra parte, con el objetivo de obtener la información necesaria para describir la influencia de las condiciones de flujo turbulento sobre el proceso de corrosión, el cupón de prueba usado en las pruebas fue un electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). El

ECR permite el control de las condiciones hidrodinámicas, durante las pruebas electroquímicas.

La morfología de la película de FeCO_3 previamente depositada sobre la superficie de las muestras de acero, fue analizada mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB) y la composición química elemental de la película determinada mediante la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDX).

De acuerdo a los resultados obtenidos en la primera etapa, se encontró que para el proceso de corrosión del acero API 5L X52 inmerso en la solución de prueba:

1.- La cinética catódica del proceso de corrosión es dependiente del flujo. A medida que las condiciones de flujo turbulento aumentan, la velocidad de la reacción catódica se incrementa ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Este comportamiento se puede explicar considerando que a medida que el flujo turbulento aumenta, el transporte de las especies catódicas desde el seno de la solución hacia la superficie metálica se incrementa.

Los resultados experimentales indican que, la reacción anódica del proceso de corrosión no depende del flujo. Esta observación indica que la cinética de la reacción de disolución del hierro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) es controlada por un proceso de transferencia de carga o activación.

2.- Una concentración de 100 ppm de ácido acético en el medio acuoso de prueba que contiene CO_2 disuelto, acelera la velocidad de la reacción catódica (reducción de iones hidrógeno). Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que este incremento en la velocidad de la reacción, se debe al aumento en la concentración de los iones hidrógeno, generados en la disociación parcial del ácido acético. El análisis de los datos experimentales sugiere que la disociación parcial del ácido acético, presente en el medio de prueba, es una fuente de protones adicional a la disociación parcial del ácido carbónico (H_2CO_3), generado durante la reacción de hidratación del CO_2

disuelto. Se sugiere que el ácido acético sin disociar no se reduce directamente en la superficie metálica.

Se determinó que el ácido acético en la solución aumenta la velocidad de la reacción anódica sin modificar el mecanismo electroquímico que controla la cinética de la reacción de disolución de hierro.

3.- El análisis de la morfología de la película de FeCO_3 formada sobre la superficie de los cupones de prueba, realizado en el microscopio electrónico de barrido, indica que la película formada es porosa y no se deposita de manera uniforme. Esta observación sugiere que la película de FeCO_3 bloquea los sitios activos en la superficie metálica y por lo tanto disminuye la velocidad a la cual suceden las reacciones anódica y catódica. Sin embargo el proceso que controla la cinética de ambas reacciones no se modifica.

4.- Se demostró que el compuesto químico 2-MBI es un buen inhibidor de corrosión para los cupones de acero API, inmersos en el medio de prueba. A una concentración de 10 ppm de 2-MBI, la eficiencia de inhibición determinada fue mayor al 98%, a una velocidad de rotación del ECR de 5000 rpm. Este valor de eficiencia, es similar a los valores de eficiencia determinados a concentraciones de 25 y 40 ppm a la misma velocidad de rotación.

Estos resultados demuestran que las condiciones de flujo turbulento, incrementan la eficiencia de inhibición de la corrosión del compuesto 2-Mercaptobenzimidazol. Lo anterior debido al aumento del transporte de las moléculas de inhibidor, desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo rotatorio, favoreciendo el fenómeno de adsorción. El mecanismo de adsorción del compuesto 2-MBI sigue el comportamiento descrito por la isoterma de adsorción de Langmuir. Los valores calculados de la constante de equilibrio de adsorción (K_{ads}) y energía libre de adsorción (ΔG°_{ads}) indican que el tipo de interacción entre el inhibidor 2-MBI con la superficie metálica es de tipo químico. El análisis termodinámico del proceso de adsorción de las

moléculas de 2-MBI sobre la superficie del acero indica que, la adsorción sucede de manera espontánea debido a que el valor calculado de la energía libre de adsorción es negativo ($\Delta G^{\circ}_{ads} < 0$).

El análisis termodinámico sugiere también que los esfuerzos de corte en la pared, que son generados sobre la superficie del electrodo rotatorio, en el intervalo de velocidades evaluado, no son capaces de remover las moléculas de 2-MBI de la superficie metálica. Por lo tanto, el efecto inhibitor del compuesto orgánico permanece en todas las velocidades de rotación evaluadas.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la segunda etapa, se encontró que la eficiencia de inhibición del compuesto 2-MBI, disminuye en todo el intervalo de velocidades de rotación estudiado, cuando el medio de evaluación contiene ácido acético o existe la presencia de una película carbonato de hierro (FeCO_3) sobre la superficie del cupón metálico de prueba.

Se determinó que la eficiencia de inhibición, con una concentración de 100 ppm de HAc alcanza el 96% a una velocidad de rotación de 5000 rpm. Cuando existe una película de FeCO_3 en la superficie del cupón de prueba, la eficiencia del inhibidor alcanza un valor promedio de 93.6 % a la misma velocidad de rotación (5000 rpm). La eficiencia del compuesto 2-MBI es afectada, en mayor medida, por la presencia de una película de productos de corrosión (FeCO_3) que por la adición de ácido acético en el medio acuoso con CO_2 .

El análisis de los resultados sugiere que la presencia de la película de FeCO_3 y de moléculas de ácido acético sin disociar adsorbidas en la superficie del cupón de prueba, disminuyen el número de sitios disponibles para la adsorción de las moléculas de inhibidor, afectando la eficiencia del mismo

INTRODUCCIÓN

Desde el punto de vista geológico, la presencia de CO₂ (dióxido de carbono) en depósitos rocosos de petróleo y/o gas, es resultado de diversos procesos fisicoquímicos que se llevan a cabo en las formaciones rocosas [10, 11, 12].

La corrosión en los ductos de transporte de hidrocarburos donde el dióxido de carbono está presente (comúnmente denominada “corrosión dulce”), constituye un serio problema en la industria del gas y petróleo debido a que cuando se disuelve en agua, el ácido carbónico (H₂CO₃) que se forma por la hidratación del CO₂ llega a ser muy corrosivo [5, 7].

No obstante que se utilizan materiales que por sus propiedades son resistentes a la corrosión, y que además los hidrocarburos líquidos o gaseosos que se transportan son sometidos a diversos tratamientos para eliminar impurezas, estos aún conservan algunos contaminantes (CO₂, H₂S y microorganismos) que pueden afectar la integridad física de los ductos [6]. Este problema ha causado la implementación de muchos métodos para el control del fenómeno. Estos métodos incluyen, el sobrediseño, el uso de materiales resistentes a la corrosión [25, 26], modificación del medio agresivo [7] y uso de inhibidores de corrosión [84, 85, 86, 88].

Debido a diferentes ventajas técnico económicas, el método más comúnmente usado es la inyección de inhibidores de corrosión. La eficacia de estos compuestos depende de diferentes parámetros como son la composición del medio, temperatura, esfuerzos de corte generados por el movimiento del fluido etc.

Comprender el proceso de corrosión que sucede en la interfase de una superficie metálica en presencia de CO₂ y bajo múltiples factores mecánicos y ambientales, tales como el flujo, temperatura, presión, relación agua-petróleo, pH, la química del medio, la capa de productos de la corrosión (FeCO₃) y uso de inhibidores de corrosión es de vital importancia en el control de la corrosión de los ductos de gas y petróleo.

Dada la complejidad en la descripción del mecanismo de corrosión cuando se involucran diversas variables, el presente trabajo contempla el estudio de diferentes parámetros (flujo turbulento, ácido acético, productos de corrosión y un compuesto orgánico utilizado como inhibidor de corrosión) y su efecto individual sobre la cinética electroquímica del proceso de corrosión del acero API 5L X52 en un medio acuoso con CO₂ disuelto a 60 °C.

Por otra parte, nuevos inhibidores son continuamente desarrollados a fin de controlar condiciones más agresivas y cumplir con regulaciones ambientales más estrictas [7]. Los compuestos orgánicos que contienen azufre han demostrado ser buenos inhibidores de corrosión en ambientes que contienen CO₂ [88]. Se ha demostrado que el compuesto heterocíclico 2-Mercaptobenzimidazol es un buen inhibidor para aceros al carbón en medios ácidos [94, 96, 132, 144, 145]. Sin embargo, la mayoría de las investigaciones publicadas se han efectuado bajo condiciones estáticas donde no existen esfuerzos de corte y sobre superficies recién preparadas libres de productos de corrosión los cuales pueden afectar la integridad y desempeño del inhibidor.

Por lo anterior, un segundo objetivo fue determinar el efecto de flujo turbulento, HAc y productos de corrosión sobre la eficiencia de inhibición del compuesto orgánico 2-Mercaptobenzimidazol.

OBJETIVOS

Los siguientes objetivos se plantearon a fin de comprender el efecto de diferentes parámetros al fenómeno de corrosión del acero debida a la presencia de CO₂.

OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto de la película de productos de corrosión (FeCO₃), el ácido acético (HAc) y un compuesto orgánico usado como inhibidor de corrosión; sobre el proceso electroquímico de corrosión del acero API 5L X52 en un medio acuoso con CO₂ disuelto en condiciones de flujo turbulento.

Objetivos Particulares:

1. Determinar la influencia de los siguientes parámetros, sobre la cinética anódicas y catódica del proceso de corrosión de un acero API 5L X52 inmerso en un medio acuoso que contenga CO₂:
 - a. Flujo turbulento, transferencia de masa y esfuerzo de corte controlados.
 - b. Presencia de un ácido orgánico (ácido acético)
 - c. Presencia de una película productos de corrosión (FeCO₃) depositados sobre la superficie metálica del acero.

2. Determinar el efecto de los parámetros anteriores sobre el desempeño de un compuesto orgánico usado como inhibidor de corrosión.

HIPÓTESIS

Considerando que el sistema de estudio propuesto es un acero al carbón API 5L X52, inmerso en un medio acuoso conteniendo CO₂ disuelto; el presente trabajo de investigación considera las siguientes hipótesis de trabajo:

1. La presencia de una película de productos de corrosión sobre la superficie del acero, altera la adherencia de un inhibidor de corrosión formador de película y por lo tanto su desempeño. Este efecto debe de alterar la cinética catódica y la anódica del proceso de corrosión y por lo tanto la velocidad de disolución (corrosión) del metal.
2. El efecto del flujo sobre la superficie del metal cubierto con productos de corrosión, debe alterar la adherencia de un inhibidor formador de película y por lo tanto la velocidad de corrosión resultante. De manera general, es posible que exista un “esfuerzo de corte límite”, después del cual, el efecto protector del inhibidor disminuya.
3. La presencia de un ácido orgánico en el medio corrosivo, puede ser una fuente adicional de protones (H⁺), que puede favorecer la velocidad a la cual sucede la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno que sucede sobre el metal y por lo tanto, incrementar la velocidad de corrosión.

CAPÍTULO 1.

BASES TEÓRICAS

CAPÍTULO 1. BASES TEÓRICAS

1.1. GENERALIDADES

1.1.1 El petróleo en México

El nacimiento de la industria petrolera surgió en mayo de 1859 cuando se perforó el primer pozo de la historia, en Titusville, Pennsylvania EU. A pesar de que a finales del siglo XIX existieron algunos intentos por explotar en México chapopoterías y yacimientos ubicados en Veracruz y Tabasco, la producción comercial del petróleo inició a principios del siglo XX cuando inversionistas extranjeros obtuvieron concesiones del gobierno mexicano. El 18 de marzo de 1938, con la expropiación petrolera, profesionales y técnicos tomaron el control de la naciente industria petrolera [1].

En los campos petrolíferos mexicanos existen yacimientos localizados en tierra y mar, con amplias variaciones en lo referente a su profundidad, espesor y composición. Mientras algunos están ubicados a unos cuantos metros bajo la superficie, otros se encuentran a siete mil metros de profundidad, como es el caso de los yacimientos localizados en Chiapas y Tabasco.

En lo referente a su espesor, los depósitos de petróleo ocupan desde áreas de poco volumen hasta yacimientos denominados supergigantes, como es el caso del yacimiento marino del Complejo Cantarell. Localizado a 75 kilómetros al noreste de Ciudad del Carmen Cantarell está formado por cuatro campos: Akal, Chac, Kutz y Nohoch y es considerado uno de los más grandes del mundo (Cantarell aporta 50% de la producción nacional de crudo [2]).

De acuerdo a los grados de densidad API estandarizados por el American Petroleum Institute (API), donde se considera una variedad de petróleo crudo, México estableció la mezcla mexicana que prepara PEMEX en tres variedades de hidrocarburos [2]:

- 1.- Maya, crudo pesado con densidad de 22 grados API y 3.3 % de azufre.
- 2.- Istmo, crudo ligero con una densidad de 33.6 grados API y 1.3 % de azufre.
- 3.- Olmeca, crudo muy ligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8 % de azufre.

Cuando un yacimiento no tiene suficiente presión para que el petróleo fluya de manera natural, se utiliza algún sistema de bombeo, ya sea neumático, mecánico o hidráulico para succionar o impulsar los fluidos. Una vez obtenido el petróleo, se transporta hacia tanques de almacenamiento a través de una extensa red de ductos que distribuyen el crudo hacia refinerías, complejos procesadores de gas y petroquímicos. El gas natural que acompaña al petróleo se envía por gasoductos a las plantas de tratamiento.

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos compuesta por metano en el 95 por ciento de los casos, lo que le permite alcanzar hasta un 100 por ciento de eficiencia en combustión. A pesar de que el gas natural es uno de los combustibles más limpios, puede llegar a contener pequeñas cantidades de etano, propano, trazas de nitrógeno, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y agua, motivo por el cual debe ser sometido a procesos de eliminación de impurezas en centros procesadores de gas, antes de ser enviado a los centros de consumo [3].

El petróleo en su estado natural no puede utilizarse en motores, ni como materia prima para la industria, por ello es necesario someterlo a procesos de purificación y transformación. Las propiedades de densidad, viscosidad y tensión superficial son el resultado de la variedad de composición de las moléculas de hidrógeno y carbono. La diversidad de elementos que contiene el petróleo es amplia: además de carbono e hidrógeno, contiene azufre, nitrógeno, oxígeno y metales como hierro, cobre, níquel y

vanadio. La calidad del petróleo, su color, viscosidad, cantidad de azufre, punto de fluidez y contenido de metales, dependen en gran medida de su origen.

El procesamiento de hidrocarburos inicia cuando las estaciones de bombeo reciben los diferentes tipos de crudo extraído de los pozos. Se distribuye y se transporta a través de oleoductos con destino a las refinerías donde se procesa. Cada sustancia que compone al hidrocarburo tiene diferentes puntos de ebullición, tal es el caso de los combustibles más livianos o volátiles que se separan a menor temperatura. De esta manera se obtienen: gas licuado, gasolinas, parafina, querosén, diesel, aceites lubricantes, alquitrán y asfalto.

La red de producción y distribución de productos refinados está constituida por seis refinerías de PEMEX: “Ing. Héctor Lara Sosa” en Cadereyta, Nuevo León; “Francisco I. Madero”, en Ciudad Madero, Tamaulipas; “Ing. Antonio M. Amor” en Salamanca, Guanajuato; “Miguel Hidalgo” en Tula de Allende, Hidalgo; “Lázaro Cárdenas del Río” en Minatitlán, Veracruz; e “Ing. Antonio Dovali Jaime” en Salina Cruz, Oaxaca; con capacidad de procesamiento de 1.5 millones de barriles por día, una extensa red de ductos para transporte de productos y 77 terminales de almacenamiento y reparto.

Las operaciones de distribución se realizan a través de una red nacional de ductos, flota marítima, autos tanque y carros tanque. La red nacional de ductos se compone de 8 mil 835 kilómetros de poliductos; 5 mil 251 kilómetros de oleoductos; 194 kilómetros de combustoleoductos (combustóleo pesado); 11 kilómetros de acueductos y 285 kilómetros de quimioductos [4]. Un total de 14 576 Km integran la red de ductos de PEMEX.

1.1.2 Origen del CO₂ presente en las formaciones geológicas de petróleo

En muchos campos de gas y petróleo, existe una cantidad variable de gases ácidos (CO₂ y H₂S) y agua que se recuperan junto con el petróleo y/o gas que emerge de la formación geológica [8, 9].

Desde el punto de vista geológico, la presencia de CO₂ en depósitos rocosos de petróleo y/o gas, se debe a la carboxilación térmica y bacteriana de materia orgánica contenida en los depósitos [10, 11, 12], a la descarbonatación térmica de minerales de carbonato, a la exsolución (liberación de gases) de magmas y a la reducción termoquímica de sulfatos de hidrocarburos.

Varias características geoquímicas pueden utilizarse para distinguir la generación de CO₂ de cada una de estas fuentes [12].

1.1.3 Química del Agua de Producción

En plataformas típicas de producción, el hidrocarburo extraído de fuentes submarinas viene asociado con una porción considerable de agua, denominada “agua de producción”.

El agua de producción es agua que se recupera junto con los hidrocarburos e incluye agua de inyección (agua que se inyecta al pozo para ayudar a la recuperación del hidrocarburo) y agua de formación (agua naturalmente presente en los depósitos de petróleo). El agua de producción comúnmente contiene hidrocarburos inmiscibles, también puede contener de 20 a 40 mg L⁻¹ de hidrocarburos disueltos tales como benceno, tolueno, y xileno. Otros componentes indeseables, que se encuentran presentes en las aguas de producción son los compuestos orgánicos disueltos.

Las aguas de producción, como las encontradas en el Mar del Norte o en el Golfo de México pueden contener aproximadamente de 30 a 500 ppm de compuestos

orgánicos. Un análisis de estos compuestos encontró que había ácidos tales como acético, propiónico, butírico, y benzoico, al igual que otros compuestos tipificados como fenoles [13].

Las aguas de formación son aguas con alto contenido de sólidos disueltos y debido a la diferencia de densidad que presenta con el gas y el aceite, ejercen una fuerza de empuje ascendente sobre ellos que al momento de perforar un pozo petrolero, provoca que salgan primero a la superficie.

El agua de formación puede tener su origen en:

1. Aguas que quedaron atrapadas durante la sedimentación.
2. Aguas meteóricas infiltradas (agua proveniente de fenómenos meteorológicos).
3. Una combinación de ambas.

El interés de la geoquímica en las aguas de formación se ha incrementado por varias razones, una de las más importantes se enfoca a la caracterización de las mismas por medio de análisis químicos e isotópicos para determinar los procesos experimentados por las aguas, con el fin de identificar su origen y el de los solutos. Todo esto permite ampliar la comprensión de procesos futuros que puedan experimentar los yacimientos al ser inyectados con agua a fin de optimizar la producción del petróleo que ya no fluye por presión natural [14].

El reconocimiento y análisis de las aguas de formación, es estudiado por una rama de la geoquímica que se encarga del estudio de las aguas subterráneas y está ligado a la química analítica, la geoquímica y la geología [15].

El gas y el petróleo por si mismos no se consideran corrosivos, de hecho el petróleo protege contra la corrosión, sin embargo el agua de formación presente en el gas y/o petróleo da origen a problemas de corrosión. Desde el punto de vista de corrosión, la química del agua recuperada junto con el hidrocarburo es probablemente el

parámetro más importante a considerar en el estudio de la corrosión en ductos de transporte y distribución de hidrocarburos.

La composición del agua de formación puede variar, desde ser una muy simple con solo unas pocas especies carbónicas presentes (como es el caso del agua condensada en líneas de gas) hasta ser muy compleja con numerosas especies disueltas, por ejemplo, en el agua de formación que emerge junto con el crudo. Además, la composición de las aguas asociadas al petróleo varía con la posición dentro de la estructura geológica de la tierra. En algunos casos la concentración de sales disueltas puede ser muy alta (>10% en peso). La tabla 1, muestra un ejemplo de las especies que pueden encontrarse en las aguas de formación.

Tabla 1. Especies disueltas que pueden encontrarse en las aguas de formación [16].

ESPECIE	DESCRIPCIÓN	ESPECIE	DESCRIPCIÓN	ESPECIE	DESCRIPCIÓN
CO ₂	Dióxido de carbono disuelto	Cl ⁻	Ion cloruro	CH ₃ COOH (HAc)	Ácido acético
H ₂ CO ₃	Ácido carbónico	Na ⁺	Ion sodio	CH ₃ COO ⁻ (Ac ⁻)	Ion acetato
HCO ₃ ⁻	Ion bicarbonato	K ⁺	Ion potasio	H ₂ S	Ácido sulfhídrico
CO ₃ ²⁻	Ion carbonato	Ca ²⁺	Ion calcio	HS ⁻	Ion bisulfuro
H ⁺	Ion hidrógeno	Mg ²⁺	Ion magnesio	S ⁻	Ion sulfuro
OH ⁻	Ion hidróxido	Ba ²⁺	Ion bario	HSO ₄ ⁻	Ion bisulfato
Fe ²⁺	Ion ferroso	Sr ²⁺	Ion estroncio	SO ₄ ²⁻	Ion sulfato

El agua recuperada junto con los hidrocarburos puede estar presente en forma separada del petróleo o del gas, dependiendo de factores tales como el régimen de flujo o los parámetros del proceso (temperatura y presión).

A altas velocidades de flujo, el agua puede estar atrapada por el gas o el crudo. A bajas velocidades de flujo o en condiciones estancadas el agua se separa como una fase

homogénea. El agua se separa normalmente en la parte inferior de tuberías y equipos, porque la densidad del agua es mayor que la densidad del crudo.

El contenido mínimo de agua necesario para causar problemas por corrosión no es fácil de definir ya que depende de diferentes factores. Si la superficie del metal está en condiciones de humedecerse con crudo, la capa de hidrocarburo aislará la superficie del agua y el metal estará protegido contra la corrosión. En los pozos de crudo de baja presión, se ha encontrado que este permanece en contacto con la pared del ducto y previene la corrosión si la cantidad de agua está en el intervalo de 25 a 35% (sin variaciones de flujo). Cuando el agua entra en contacto con la superficie metálica, la velocidad de corrosión dependerá de la corrosividad del agua.

En sistemas de alta presión, sin embargo, parece ser que solo trazas de agua pueden ser suficientes para causar corrosión.

Además, el agua puede estar presente en los fluidos en forma de vapor o líquido. Si la superficie metálica tiene una temperatura más baja que el fluido, el vapor puede condensar aún en condiciones donde el gas no se encuentre saturado de agua [16].

En 1997, se realizó un estudio de modelación química de las aguas de formación del Activo Luna en Tabasco [17]. El estudio se realizó con la finalidad de: (a) muestrear y caracterizar fisicoquímicamente las aguas de pozos petroleros pertenecientes al Activo de Producción Luna, y (b) modelar el equilibrio químico a condiciones de cabezal y de yacimiento. Lo anterior se efectuó para obtener índices de saturación de minerales característicos de sistemas hidrotermales, con el propósito de predecir las fases minerales que pueden encontrarse en incrustaciones superficiales y profundas.

A partir de los datos de composición química del agua, puede modelarse el equilibrio químico a una temperatura dada para posteriormente, obtener los índices de saturación de los minerales característicos con el objeto de conocer o predecir cuáles fases pueden formar los depósitos.

La formación de incrustaciones inorgánicas en tuberías profundas de pozos petroleros, es un fenómeno que repercute en una disminución en la producción de los pozos y su ocurrencia depende de la composición química del agua de formación, así como de la temperatura del yacimiento. La tabla 2 muestra un ejemplo de la composición química de las aguas de formación, obtenida de siete pozos de producción del activo Luna [17].

Tabla 2. Composición química de las muestras de agua de diferentes pozos en ppm [17].

POZO	CAPARROSO 85 (CA-85)	CAPARROSO 195 (CA-195)	CAPARROSO 35 (CA-35)	CAPARROSO 81 (CA-81)	LUNA 3B (LU-3B)	LUNA 5 (LU-5)	LUNA 5 (LU-5)*	ESCUINTLE 2 (ES-2)
pH (22°C)	5.41	5.83	5.37	5.85	5.63	5.76	5.47	7.2
HCO ₃	87.7	106.1	36.6	98.6	102.4	89.6	86.2	220.2
Na	91500	80000	51500	76500	95000	92500	92000	14700
K	13100	5300	3600	4700	5500	5800	5900	1260
Ca	24840	20540	11950	18840	26890	27140	28720	1820
Mg	2140	1460	900	1340	1220	1280	1380	105
Cu	0.55	0.34	0.34	0.55	0.62	0.68	1.03	<0.15
Cd	1.16	0.93	0.67	0.91	1.04	1.07	0.90	0.17
Si	6.2	4.7	5.5	4.7	4.7	6.2	10.5	38.6
Mn	6.62	5.97	4.93	5.13	30.4	27.3	29.8	1.79
Al	0.95	0.95	0.95	<0.5	0.50	0.95	0.90	<0.70
Fe	5.3	3.9	37.4	3.9	4.8	5.0	4.7	<0.30
Zn	0.9	0.6	0.9	0.7	0.6	0.5	0.55	0.2
Li	17.5	22.3	17.1	20.8	25.4	27.9	61.0	16.8
Pb	5.0	5.0	3.4	4.7	5.6	5.6	4.6	1.25
Ba	39.4	17.5	20.7	21.0	133.7	167.8	182.2	2.0
Sr	1357	1606	872	1381	1801	1801	1850	
Cl	213000	172000	113000	160000	203000	208000	195000	26050
SO ₄	21.17	54.66	36.34	2.93	1.03	1.03	1.27	479.5
Br	11.46	10.38	13.0	1.81	N.D.	9.2	41.26	N.D.
B	370	330	270	330	230	230	250	80
F	1.45	1.90	2.05	1.90	1.59	1.55	8.28	8.71

1.1.4 La química del sistema CO₂ - Agua

El sistema CO₂-agua es importante en algunas ramas de la ciencia. La solubilidad del dióxido de carbono en agua es uno de los fenómenos más estudiados en las áreas de la química, física y biología. Las mediciones de solubilidad para dióxido de carbono en agua datan al menos desde 1803 con el trabajo de William Henry, en el cual postuló su famosa ley de solubilidad. Sin embargo, los primeros datos de solubilidad comienzan a aparecer aproximadamente a mitad del siglo XIX, con el trabajo de Bunsen (1855). La tabla 3, lista cronológicamente las investigaciones efectuadas hasta 1990 acerca de la solubilidad del CO₂ en agua. Se incluye en esta tabla los intervalos de presión y temperatura para cada estudio [18].

Tabla 3. Investigaciones experimentales de la solubilidad de dióxido de carbono en agua [18].

Fuente	T (°C)	Presión (KPa)	NP	C	Fuente	T (°C)	Presión (KPa)	NP	C
Bunsen (1855a,b,c)	0-20	101	6	2	Enders <i>et al.</i> (1956a,b)	15-20	101	2	2
Khanikof and Louguinine (1867)	15	93-414	10	4	Loprest (1957)	20-60	101	?	G
Buchanan (1874)	10-13	55-105	15	1	Shchennikova <i>et al.</i> (1957)	20-75	103-140	5	1,5
Wroblewski (1882,1883)	0-12	101-1013	6	3	Ellis (1959)	114-163	500-800	4	5
Müller (1889)	19	104	4	2	Bartels and Wrbitzky (1960)	15-38	101	6	1
Bohr and Bock (1891)	37-100	100-187	2	5,5	Novák <i>et al.</i> (1961)	11-40	13-97	54	2,3
Setchenow (1892)	15	101	1	1	Cox and Head (1962)	20-30	103-108	6	2
Prytz and Holst (1895)	0	101	1	2	Siejsö (1962)	38	101	1	4
Bohr (1899)	0-61	101-122	15	1,2	Austin <i>et al.</i> (1963)	20-38	101	5	1
Hantzsch and Vagt (1901)	0-90	10-78	8	5,5	Yeh and Peterson (1964)	25-45	101	4	2
Just (1901)	25	101	1	1	Davies <i>et al.</i> (1967)	20-25	101	2	1
Geffcken (1904)	15-25	101	2	1	Robb and Zimmer (1968)	20-27	101	2	4
Christoff (1905)	15,5	96	1	1	Böxkes and Emig (1969)	25	101	?	G
Findlay and Creighton (1910)	25	99-180	12	1	Matous <i>et al.</i> (1969)	30-80	930-1005	3	1,1
Usher (1910)	20	101	1	2	Salomaa <i>et al.</i> (1969)	25	101	1	1
Findlay and Shen (1911)	25	101	1	1	Tokunaga <i>et al.</i> (1969)	10-40	101	4	2
Findlay and Shen (1912)	25	100-180	12	1	Onda <i>et al.</i> (1970)	25	104	1	1
Findlay and Williams (1913)	25	36-102	10	2	Stewart and Munjal (1970)	0-10	1013	3	3
Findlay and Howell (1915)	25	36-132	18	2	Barton and Hsu (1971)	0-40	101-109	3	2
Hammel (1915)	15	103	5	2	Gerecke and Bittrich (1971)	25	101	1	1
Piazza (1918)	50	108	1	5	Hayduk and Malik (1971)	25	104	1	1
Hähnel (1920)	0-15	101-1013	5	4	Li and Tsui (1971)	0-30	101	5	2
Kunerth (1922)	18-36	101	8	1	Murray and Riley (1971)	1-35	101-107	8	2
Metschl (1924)	25	101	1	5	Perez and Sandall (1974)	24-35	104-107	3	1
Buch (1925)	18	2	10	5	Sada <i>et al.</i> (1974)	25	101	1	2
Gatterer (1926)	5-25	101	5	1	Weiss (1974)	21	101	1	1
Wolf and Krause (1927)	20	101	1	5	Tokunaga (1975)	0-40	101	4	2
Van Slyke <i>et al.</i> (1928)	38	101	1	3	Truchot (1976)	15	101	1	1
Morgan and Pyne (1930)	25	101	1	1	Yasunishi	15-35	101	3	2
Morgan and Maass (1931)	0-25	8-113	19	3	and Yoshida (1979)				
Kobe and Williams (1935)	25	101	1	1	Wasmund and	0-60	100-900	65	4,3
Showalter and Ferguson (1936)	15	101	1	2	Bultmann (1980a,b)				
Kiss <i>et al.</i> (1937)	0-25	101-104	3	2	Cargill and Macphee (1981a,b)	4-63	101	16	3,5
Orcutt and SeEVERS (1937)	25	101	1	1	Won <i>et al.</i> (1981)	25	104	1	1
Zel'venskii (1937)	0	105-1013	3	3	Zawisza (1981) and	50-150	150-890	8	1
Curry and Hazelton (1938)	22	100	1	4	Zawisza and Malesinska (1981)				
Van Slyke (1939)	23-26	101	6	1	Gillespie and Wilson (1982)	31-121	689	5	4,5
Markham and Kobe (1941b)	0-40	101	4	2	Takahashi <i>et al.</i> (1982)	25	101	1	2
Harned and Davis (1943)	0-50	101	17	1	Hikita <i>et al.</i> (1985)	25	104	1	1
Kobe and Mason (1946)	25	104	1	2	Kruus and Hayes (1985)	25	101-104	3	1
Essery and Gano (1952)	0	101	1	2	Postigo and Katz (1987)	15-35	101	5	2
Morrison and Billett (1952)	13-75	102-140	19	2,2	Müller <i>et al.</i> (1988)	100-160	325-940	8	1
Gjaldbæk (1953)	25	101	1	1	Versteeg and	18-87	103-164	18	2,1
Bartholomé and Friz (1956)	10-30	103-106	3	1	Van Swaaij (1988)				

Se han realizado un gran número de estudios experimentales para determinar la solubilidad del CO₂ en agua de mar, agua pura, y soluciones salinas. De igual forma se ha tratado de generar ecuaciones y modelos para calcular la solubilidad del CO₂, tomando en cuenta principalmente la presión y temperatura [19, 20].

Cuando el dióxido de carbono se disuelve en agua, se alcanza un equilibrio entre varias moléculas de CO₂ y los iones producidos de ellas [21, 22]. El CO₂ disuelto está en equilibrio con el CO₂ en fase gas de acuerdo a la siguiente ecuación [9]:



Para gases y soluciones ideales en el equilibrio, se puede utilizar la ley de Henry para calcular la concentración acuosa del CO₂ disuelto (a menudo expresada en términos de presión parcial, p_{CO_2}):

$$C_{CO_2} = K_{sol,CO_2} p_{CO_2} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde C_{CO_2} es la concentración de CO₂ disuelto en mol m⁻³, p_{CO_2} es la presión parcial de CO₂ en bar, y K_{sol,CO_2} es la constante de solubilidad de CO₂, en Kmol m⁻³ bar⁻¹. La constante de solubilidad es función de la temperatura en grados Fahrenheit (T_f) y la fuerza iónica (I), y puede calcularse de acuerdo a la ecuación 3:

$$K_{sol,CO_2} = \frac{14.5}{1.00258} 10^{-(2.27+5.65 \times 10^{-3} T_f - 8.06 \times 10^{-6} T_f^2 + 0.075 I)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Solo una fracción de moléculas de CO₂ disueltas, se hidrata para formar ácido carbónico. A pH < 8 el mecanismo predominante es vía la siguiente ecuación [9]:



La ecuación 4, es importante en corrosión debido a que la mayoría del pH medido en aguas de formación es menor a 8. Se ha demostrado que la velocidad de hidratación de esta reacción es relativamente lenta [23]. Asumiendo que la concentración de agua se mantiene sin cambio, la concentración de equilibrio del ácido carbónico ($C_{H_2CO_3}$) se puede determinar mediante la siguiente ecuación [9]:

$$K_{hyd} = \frac{C_{H_2CO_3}}{C_{CO_2}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde K_{hyd} , es la constante de equilibrio de hidratación del CO_2 y se puede determinar del cociente:

$$K_{hyd} = \frac{k_f}{k_b} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde, k_f es la constante de velocidad de hidratación y k_b es la constante de velocidad de deshidratación, ambos en sec^{-1} . En la literatura se puede encontrar como k_1 y k_{-1} respectivamente. Se ha encontrado que la constante de hidratación varía ligeramente sobre un amplio intervalo de temperatura. De tal manera que a 25 °C el valor de K_{hyd} es 2.58E-3 y a 300 °C es 2.31E-3 [24].

En soluciones alcalinas ($pH > 10$), la reacción de hidratación predominante es:



Para esta reacción también se puede definir una constante de velocidad de hidratación y deshidratación [23].

La reacción de hidratación del CO₂ produce ácido carbónico (H₂CO₃) considerado un ácido débil, el cual se disocia parcialmente en iones hidrógeno (H⁺) e iones bicarbonato (HCO₃⁻) de acuerdo a la ecuación 8:



Debido a que el ácido carbónico es un ácido diprótico, posee dos constantes de disociación. Para la reacción anterior (ecuación 8), se puede definir una constante de equilibrio (K_{ca}), correspondiente a la primera disociación que sufre el ácido carbónico:

$$K_{ca} = \frac{C_{H^+} C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} \quad \text{Ecuación 9}$$

K_{ca} , depende de la temperatura (T_f) y la fuerza iónica de la solución (I), y se puede calcular mediante la ecuación 10:

$$K_{ca} = 387.6 \times 10^{-\left(6.41 - 1.594 \times 10^{-3} T_f + 8.52 \times 10^{-6} T_f^2 - 3.07 \times 10^{-5} p_{CO_2} + 14.5 - 0.4772 I^{0.5} + 0.118 I\right)} \quad \text{Ecuación 10}$$

Posteriormente los iones bicarbonato se disocian para dar iones carbonato (CO₃²⁻) de acuerdo a:



Nuevamente, se puede determinar una constante de equilibrio para la reacción de disociación anterior:

$$K_{bi} = \frac{C_{H^+} C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}}$$

Ecuación 12

Donde K_{bi} , es la constante de equilibrio para la disociación del ion bicarbonato que también depende de la temperatura y la fuerza iónica y se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$K_{bi} = 10^{-\left(10.61 - 4.97 \times 10^{-3} T_f + 1.33 \times 10^{-5} T_f^2 - 2.624 \times 10^{-5} p_{CO_2} + 14.5 - 1.166 I^{0.5} + 0.346 I\right)}$$

Ecuación 13

La figura 1, muestra la gráfica de la concentración de las especies carbónicas disueltas como una función del pH a 25 °C y una p_{CO_2} de 1 bar.

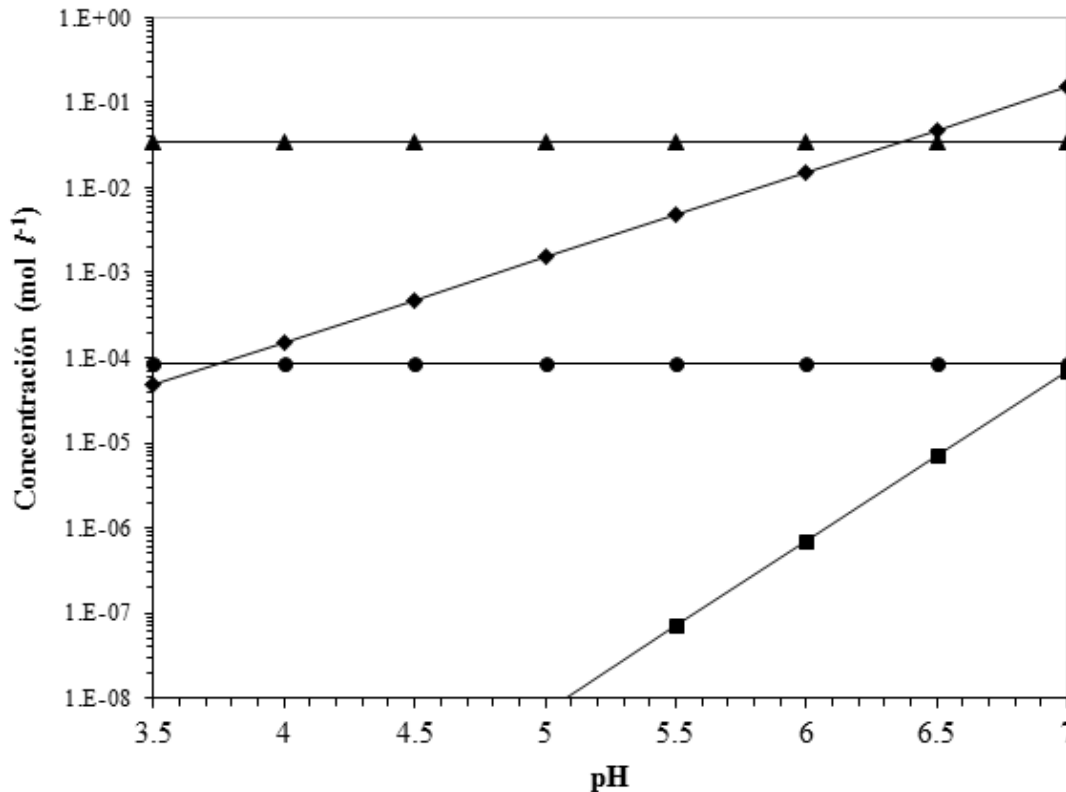


Figura 1. Concentración de especies carbónicas disueltas en agua en función del pH. T = 25 °C y 1 bar. ▲) Concentración de CO₂ disuelto, ●) Concentración de H₂CO₃, ◆) Concentración de HCO₃⁻; ■) Concentración de CO₃²⁻.

La figura 1, muestra que la concentración de CO_2 disuelto y la concentración de ácido carbónico (H_2CO_3) son independientes del pH de la solución.

A valores de pH ácidos, menores a 5, la principal especie carbónica en solución es el ion bicarbonato (HCO_3^-) conforme el pH incrementa la presencia del ion carbonato (CO_3^{2-}) comienza a ser significativa.

La figura 2, muestra la fracción mol (X) de cada una de las especies carbónicas disueltas en función del pH de la solución. De la figura 2, se observa las regiones en las cuales predomina cada una de las especies carbónicas disueltas en solución.

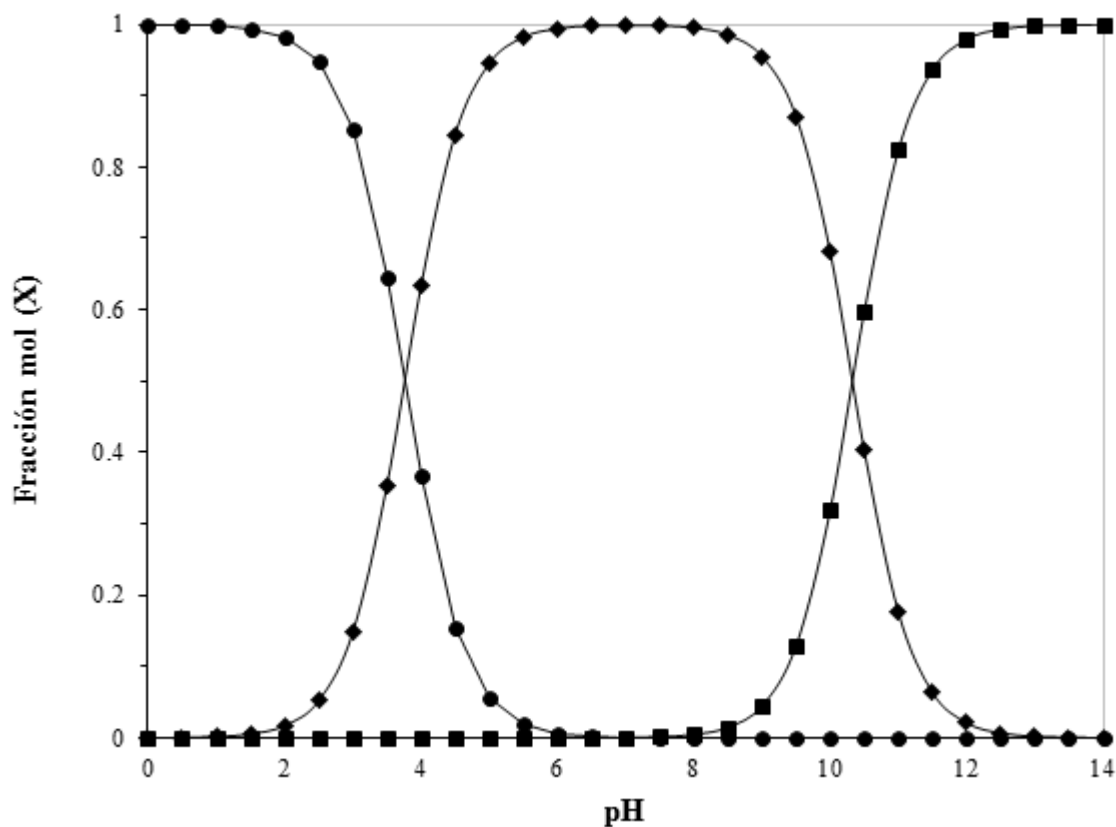


Figura 2. Fracción mol (X) de cada una de las especies carbónicas disueltas en función del pH de la solución. T = 25 °C, 1 bar. ●) Concentración de H_2CO_3 , ◆) Concentración de HCO_3^- , ■) Concentración de CO_3^{2-} .

1.2. CORROSIÓN POR CO₂

La corrosión por CO₂ en pozos de gas y petróleo, fue reportada desde los años cuarenta en Louisiana y Texas E.U. El mismo problema también fue hallado en los Países Bajos, Alemania, en el Mar del Norte, en el Golfo de Guinea y en California. Desde la década de los años cincuenta se llevaron a cabo investigaciones acerca del fenómeno de corrosión por CO₂ y su prevención [25, 26].

Durante la producción de petróleo y gas, los ductos de acero se encuentran expuestos a una mezcla de hidrocarburo y salmuera que puede contener altos niveles de dióxido de carbono. Por más de 60 años, se ha reconocido que el acero está sujeto a corrosión bajo estas condiciones [27]. El tipo de corrosión causada por el CO₂ disuelto varía considerablemente de acuerdo a las condiciones de operación y bajo estas condiciones, la corrosión ocurre generalmente en ausencia de oxígeno [8, 28].

1.2.1 Mecanismos de corrosión del acero en soluciones acuosas con CO₂ disuelto

Desde el descubrimiento de la corrosión debida a CO₂ en los campos de gas y petróleo, se han efectuado diversos estudios con la finalidad de comprender el mecanismo de corrosión del acero en medios acuosos que contienen CO₂ disuelto. La corrosión por CO₂ del acero al carbono, es un proceso electroquímico que envuelve la disolución anódica del hierro y la evolución de hidrógeno [9].



Se ha encontrado [29, 36, 39] que la densidad de corriente catódica, debida a la reducción del ión hidrógeno, es más grande en soluciones que contienen CO_2 que en soluciones de ácidos fuertes al mismo valor de pH. Se ha propuesto que lo anterior puede explicarse si se considera que la disociación homogénea del H_2CO_3 (dada por la ecuación 8) actúa como una fuente adicional de iones H^+ , los cuales son subsecuentemente adsorbidos en la superficie del acero y reducidos de acuerdo a la ecuación 15. Otra posible explicación considera la adsorción del H_2CO_3 sobre la superficie del acero, seguida por una disociación heterogénea y reducción de los iones H^+ producidos de la disociación del H_2CO_3 [9].

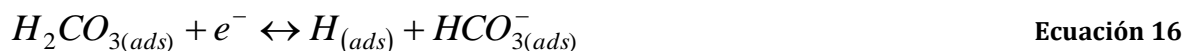
Numerosos mecanismos se han propuestos, con el fin de explicar la contribución del CO_2 disuelto a la cinética catódica. Estos mecanismos son de naturaleza variada, aunque la mayoría de ellos considera la reducción directa de una especie carbonatada. La posibilidad de un simple "efecto buffer" inducido por la presencia de CO_2 también ha sido sugerida por algunos autores [28, 32].

El siguiente inciso presenta una revisión de los diferentes mecanismos de corrosión del acero, en medios acuosos que contienen CO_2 disuelto, que se han propuesto hasta la fecha.

1.2.2 Cinética catódica de las especies susceptibles de reducirse

En una solución acuosa que contiene CO₂ disuelto y en la cual un acero al carbono se encuentra inmerso, la propuesta más comúnmente encontrada en la literatura consiste en considerar que la reducción electroquímica directa de las especies carbónicas (H₂CO₃ o HCO₃⁻) ocurre en la superficie del acero durante la evolución de hidrógeno.

Tal hipótesis fue propuesta primeramente por De Waard y Milliams [29] en 1975, quienes asumieron que la reducción del ácido carbónico (H₂CO₃), producido por la hidratación del dióxido de carbono (Ecuación 4), se adsorbe sobre la superficie del acero vía la siguiente secuencia:



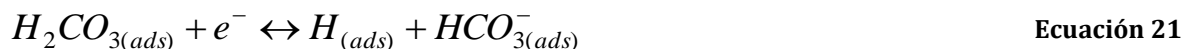
De acuerdo a De Waard y Milliams la ecuación 16, es el paso determinante en el proceso catódico total. Además, el ion bicarbonato (HCO₃⁻) también se considera que se reduce directamente en la superficie metálica. Los autores sugieren que la recombinación de dos átomos de hidrógeno adsorbido (H_{ads}) para producir hidrógeno molecular (ecuación 18), es probablemente mucho más rápida que la reacción de reducción de ácido carbónico.

De los resultados experimentales obtuvieron una ecuación que relaciona la velocidad de corrosión (V_{corr}) y la presión parcial de CO₂

$$\log V_{corr} = 0.67 \log p_{CO_2} + C_T \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde C_T , es una constante la cual introduce una corrección por temperatura. Sin embargo la relación anterior solo aplica a bajas presiones parciales de CO_2 (< 2 bar) y temperaturas hasta de 60 °C [30]. Hay que resaltar que el trabajo anterior fue desarrollado en condiciones hidrodinámicas no controladas.

En 1977 Schmitt y Rothmann, propusieron un mecanismo electroquímico para la reacción de reducción del ion hidrógeno (H^+), precedido por una reacción química en soluciones que contienen CO_2 disuelto [31]. De hecho, mientras otros estudios se desarrollaron sin controlar las condiciones hidrodinámicas, la contribución de una reacción química en la corriente catódica, fue demostrada claramente por Schmitt y Rothmann utilizando un electrodo de disco rotatorio (EDR) [32]. De acuerdo a estos autores el paso químico que limita la velocidad de la reacción es la hidratación lenta del CO_2 (ecuación 20). El mecanismo propuesto por ellos es:



Basados en mediciones electroquímicas de la densidad de corriente límite (i_{lim}) sugirieron que la i_{lim} medida en soluciones que contienen CO_2 (i_{lim,CO_2}), es resultado de la adición de dos contribuciones de acuerdo a:

$$i_{lim,CO_2} = i_{lim,dif} + i_{lim,R} \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde $i_{lim,dif}$, es una primera contribución correspondiente a la densidad de corriente límite asociada a la difusión, desde el seno de la solución hasta la superficie metálica, de las especies capaces de ser reducidas. El segundo término $i_{lim,R}$, es la densidad de corriente límite asociada a la reacción química de hidratación de CO_2 (ecuación 20).

La $i_{lim,dif}$, se define como la suma de las densidades de corriente límite para cada una de las especies susceptibles de ser reducidas (H^+ , H_2CO_3 , O_2):

$$i_{lim,dif} = i_{lim,H^+} + i_{lim,H_2CO_3} + i_{lim,O_2} \quad \text{Ecuación 24}$$

En condiciones libres de oxígeno i_{lim,O_2} , tenderá a cero. Por otra parte, estos autores encontraron que la $i_{lim,dif}$, depende de la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio, de acuerdo a:

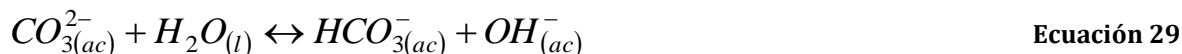
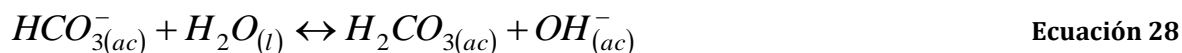
$$i_{lim,dif} = a\omega^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde a , es una constante y ω es la velocidad angular del electrodo. Esta expresión está basada en la relación propuesta por Levich para un proceso de difusión que sucede en la superficie de un electrodo de disco rotatorio.

La interpretación de Schmitt y Rothmann aparece como la más adecuada, ya que su trabajo se efectúa controlando las condiciones hidrodinámicas, sin embargo, estos estudios se limitan a condiciones de flujo laminar.

Posteriormente en 1983 Wieckowski et al [33], estudiaron el comportamiento de muestras de hierro, utilizando el electrodo de disco rotatorio (EDR), en una solución de NaCl 0.25 M saturada con CO_2 . Basados en sus resultados, concluyeron que el ácido carbónico y el ion bicarbonato se reducen directamente en la superficie del metal. Wieckowski et al., concluyeron que la respuesta electroquímica fue consistente con el

mecanismo electroquímico-químico, donde la reducción del ácido carbónico produce bicarbonato y la reducción del ion bicarbonato produce carbonato, los cuales subsecuentemente reaccionan con agua para regenerar ácido carbónico más iones hidróxido, de acuerdo con las ecuaciones 26 a la 30.



En 1984 Eriksud y Sontvedt [34], propusieron que la corriente límite que no depende de la difusión, para un proceso químico-electroquímico (una etapa electroquímica precedida por una reacción química), es la reacción de hidratación homogénea del CO₂:

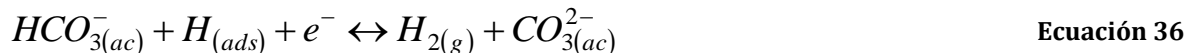


En 1986 Ogundele et al., [35] basaron sus conclusiones en el análisis termodinámico y cinético de sus resultados experimentales. Determinaron que las características observadas en las curvas de polarización, efectuadas en un medio acuoso sintético similar a la composición química de los fluidos obtenidos en pozos de gas natural con

CO₂ y a diferentes temperaturas (25, 50, 75 y 95 °C), son resultado de la reducción del agua e iones bicarbonato para producir gas hidrógeno, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Concluyeron también que, la reacción catódica total limitada por la difusión de los iones bicarbonato hacia la superficie metálica, procede en dos etapas:



En 1989, Gray et al., [36] consideraron que la reacción de evolución de hidrógeno ocurre vía un mecanismo químico–electroquímico en presencia de CO₂ disuelto, asumieron que la hidratación de CO₂ ocurre en condiciones homogéneas más que en estado adsorbido, como propuso Schmitt y Rothmann [31]. Tal suposición es importante desde el punto de vista de transporte de masa. Los autores determinaron un mecanismo de corrosión, el cual consiste de varios tipos de control cinético. Por una parte, encontraron que la reacción de evolución de hidrógeno está controlada por difusión. La reducción del ácido carbónico presenta un control químico y la reacción de reducción del agua es controlada por transferencia de carga. Por último propone que la etapa controlante en la reacción de reducción del H₂CO₃, es la hidratación homogénea del CO₂.

En 1992, Turgoose, Cottis y Lawson [37], encontraron un modelo que describe la densidad de corriente catódica y la química de la solución en la superficie, para el

electrodo de disco rotatorio. El modelo permite la etapa lenta y homogénea de la hidratación del CO_2 , el proceso de difusión, convección, el proceso de transferencia de carga y el rápido equilibrio ácido-base. Los autores demostraron que los datos experimentales, son modelados adecuadamente sin la necesidad de considerar la hidratación heterogénea del CO_2 en la superficie metálica como propuso Schmitt y Rothmann.

La mayoría de las investigaciones realizadas hasta entonces se habían efectuado en condiciones estáticas o utilizando el electrodo de disco rotatorio. El empleo del EDR supone regímenes de flujo laminar, sin embargo en condiciones reales el régimen de flujo comúnmente encontrado es de tipo turbulento. En 1995, Mendoza y Turgoose [38] estudiaron la cinética catódica del proceso de corrosión en soluciones que contienen CO_2 a pH 3.8 y 6, en condiciones de flujo turbulento, utilizando el electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

Similar a los estudios previos realizados sobre EDR, Mendoza y Turgoose encontraron que la corriente límite determinada a pH 3.8, presenta dos componentes, un componente independiente del flujo y otro dependiente del flujo. La componente independiente puede ser asociada a la hidratación lenta del CO_2 . Mientras que la componente dependiente de la velocidad de rotación se debe a la difusión del ácido carbónico e iones hidrógeno. Los autores concluyeron que, a pH 3.8 el mecanismo catódico sobre el ECR parece similar al reportado para EDR. Por otra parte, a pH 6 no observaron una corriente límite definida y claramente se presenta un mecanismo catódico diferente.

En 1996 Nestic et al., [39] propusieron un mecanismo muy similar al de Schmitt y Rothmann. Sin embargo, de acuerdo a estos autores, el CO_2 disuelto no se adsorbe sobre el electrodo y se hidrata en fase homogénea. La mayor parte de las investigaciones de Nestic et al., [39-44] basadas en la utilización de condiciones hidrodinámicas controladas mediante la utilización del electrodo de cilindro rotatorio, están enfocadas al desarrollo de modelos para predecir el comportamiento del acero

en medios con CO_2 , así como a estudiar el efecto de algunos parámetros (HAc, T, FeCO_3 , etc.) sobre la corrosión de aceros por CO_2 .

Bajo algunas diferencias, los mecanismos propuestos para la evolución del hidrógeno en soluciones que contienen CO_2 disuelto, discutidos previamente, mantienen en común la reducción electroquímica de al menos una de las especies carbonatadas presentes en la solución. Sin embargo, la ocurrencia de la reducción directa de alguna de las especies carbonatadas (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) durante la evolución del hidrógeno, ha sido recientemente controvertida por algunos autores [28, 32] quienes han reportado el efecto buffer característico de soluciones con CO_2 como responsable del incremento en la densidad de corriente límite medida. De acuerdo a sus investigaciones, ninguna especie carbonatada se reduce en la superficie metálica y mostraron que, en soluciones amortiguadas, la i_{lim} total debida a la reducción del protón depende del pH y la concentración de las especies en el buffer.

1.2.3 Cinética anódica del acero en soluciones que contienen CO₂ disuelto

El mecanismo más utilizado en la elaboración de modelos matemáticos para describir la disolución anódica del hierro en presencia de CO₂ disuelto, es sin duda el propuesto por Bockris et al. [46]. Este mecanismo propuesto en 1961, se realizó sobre la base de una serie de curvas de polarización para describir la disolución del hierro en medio ácido:



Este mecanismo predice una pendiente de Tafel de $\frac{2RT}{3F}$ (40 mV) a 25 °C y un orden de reacción con respecto a los iones OH⁻ de 1, siendo la etapa limitante la reacción descrita por la ecuación 38.

Posteriormente en 1981 Keddum et al., [47] cuestionaron el mecanismo de Bockris y mediante el uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), los autores mostraron que en la zona de disolución activa de hierro, la primera etapa de la reacción (ecuación 37) propuesta por Bockris et al., es irreversible. Otros mecanismos de disolución del hierro en medio ácido también se han propuesto en el pasado especialmente por Heusler. Sin embargo, estos mecanismos no han sido utilizados en investigaciones recientes que estudian la disolución anódica del hierro en medio ácido [48].

Algunos autores [29, 36] consideran que la cinética de disolución del hierro en presencia de CO₂, es idéntica a la observada en un medio ácido sin la presencia de CO₂.

Sin embargo, otros autores sugieren que la presencia de CO₂ disuelto acelera la velocidad de disolución anódica del hierro [35].

Gray et al., [36] estudiaron el efecto del pH y la temperatura sobre el mecanismo de corrosión del acero en soluciones acuosas de CO₂. Las pendientes de Tafel encontradas para la disolución anódica fueron del orden de 50 mV a 120 mV en un intervalo de pH de 2 a 10.

Diversos mecanismos para la disolución de hierro y la formación de una película sobre la superficie metálica se han propuesto a lo largo del tiempo. Nesic et al., [49] encontraron que la presencia de CO₂ disuelto influencia la cinética de disolución anódica del hierro en la zona activa. Los autores propusieron una expresión general para determinar la densidad de corriente anódica (i_a).

$$i_a = k [OH^-]^{a_1} [p_{CO_2}]^{a_2} e^{\left(\frac{\alpha_a F}{RT} E\right)} \quad \text{Ecuación 40}$$

Donde [OH⁻], es la concentración de iones hidróxido, p_{CO_2} es la presión parcial del CO₂, a_1 y a_2 son los órdenes de reacción para el hidróxido y el CO₂ respectivamente, α_a es el coeficiente de transferencia, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y E es el potencial del electrodo. Con el fin de interpretar sus resultados, Nesic et al., propusieron diferentes mecanismos de disolución anódica. Según estos autores, el mecanismo de disolución de hierro en presencia de CO₂ varía dependiendo de las condiciones experimentales (pH y p_{CO_2}). La tabla 4, resume los mecanismos propuestos así como la expresión derivada para la densidad de corriente anódica obtenida en cada caso.

Donde Fe_L, representa un ligando o una especie carbónica que cataliza la disolución de hierro en el siguiente mecanismo:

Tabla 4. Mecanismos de reacción anódica propuestos por Nestic et al. [49]

pH	REACCIÓN ANÓDICA	ECUACIÓN
pH < 4	(1) $Fe_{(s)} + CO_{2(sol)} \leftrightarrow Fe_{L(ac)}$ (2) $Fe_{L(ac)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe_L OH_{(ads)} + H_{(ac)}^+ + e^-$ (3) $Fe_L OH_{(ads)} \leftrightarrow Fe_L OH_{(ads)}^+ + e^-$ (4) $Fe_L OH_{(ads)}^+ + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe_L(OH)_{2(ads)}$ (5) $Fe_L(OH)_{2(ads)} \xrightarrow{rds} Fe_L(OH)_{2(ac)}$ (6) $Fe_L(OH)_{2(ac)} + 2H_{(ac)}^+ \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{2+} + H_2CO_{3(ac)}$	$i_a = k[OH^-]^2 p_{CO_2} e^{\left(\frac{2FE}{3RT}\right)}$
4 < pH < 5	Mismo mecanismo que a pH < 4	$i_a = k[OH^-] p_{CO_2} e^{\left(\frac{2FE}{3RT}\right)}$
pH > 5	(1) $Fe_{(s)} + CO_{2(sol)} \leftrightarrow Fe_{L(ac)}$ (2) $Fe_{L(ac)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe_L OH_{(ads)} + H_{(ac)}^+ + e^-$ (3) $Fe_L OH_{(ads)} \xrightarrow{rds} Fe_L OH_{(ads)}^+ + e^-$ (4) $Fe_L OH_{(ads)}^+ + H_2O_{(l)} \leftrightarrow Fe_L(OH)_{2(ads)} + H_{(ac)}^+$ (5) $Fe_L(OH)_{2(ads)} \leftrightarrow Fe_L(OH)_{2(ac)}$ (6) $Fe_L(OH)_{2(ac)} + 2H_{(ac)}^+ \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{2+} + H_2CO_{3(ac)}$	$i_a = k p_{CO_2} e^{\left(\frac{1FE}{3RT}\right)}$

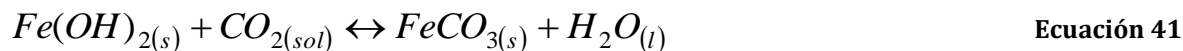
Donde; $Fe_{L(ac)} = FeCO_{2(ads)}$

$Fe_L OH_{(ads)} = FeHCO_{3(ads)}$

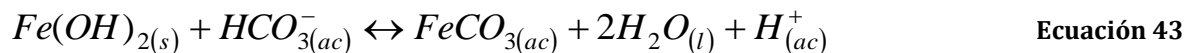
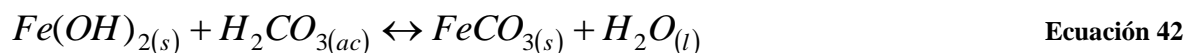
$Fe_L OH_{(ads)}^+ = FeHCO_{3(ads)}^+$

$Fe_L(OH)_{2(ads)} = FeOH_2CO_{3(ads)}$

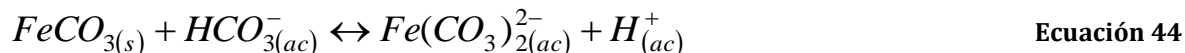
En 1999 Linter et al., [28] determinaron que el CO₂ acelera la disolución de aceros de baja aleación. De acuerdo a estos autores, el mecanismo de formación de una película en presencia de CO₂ ocurre vía la ecuación 41:



De acuerdo con la figura 1, a pH 4, la concentración del ion carbonato (CO₃²⁻) es muy baja, de tal manera que solo el ácido carbónico (H₂CO₃) o el ion bicarbonato (HCO₃⁻) pueden participar en la formación del carbonato de hierro (FeCO₃) de acuerdo a:



Sin embargo y de acuerdo a estos autores, la película de carbonato puede desestabilizarse, produciendo un complejo de hierro, de acuerdo a:



A simple vista tal parece que el mecanismo de disolución de hierro ha sido menos estudiado que su contraparte catódica. Sin embargo, parece ampliamente aceptado que el mecanismo de Bockris pueda describir la disolución del hierro en medios acuosos que contienen CO₂ disuelto, independientemente de la cinética de disolución.

1.2.4 Factores que afectan la corrosión por CO₂

Es bien conocido que los aceros al carbón utilizados en los ductos de transporte y distribución de hidrocarburos, sufren de problemas por corrosión debida a la presencia de CO₂. Este fenómeno constituye un grave problema en la industria del gas y petróleo. Los problemas de la corrosión por CO₂, son las altas velocidades de corrosión encontradas o, bajo ciertas condiciones, severa corrosión localizada. La severidad de la corrosión dependerá de diversos factores o parámetros tales como temperatura, presión parcial de CO₂, pH, productos de corrosión, presencia de ácidos orgánicos, química de la solución, etc. [50].

1.2.4.1 Efecto del ácido acético (HAc)

Diversos estudios de la corrosión del acero en medios que contienen CO₂, han demostrado que la naturaleza de las aguas de producción juega un papel importante en el mecanismo y la cinética de este fenómeno. En las aguas de producción (inciso 1.1.3) de los pozos de gas y petróleo, se ha reportado la presencia de aniones de ácidos orgánicos débiles. La corrosividad de las aguas de producción debida a la presencia de los ácidos orgánicos fue demostrada por Menaul en 1944. Sin embargo, el concepto de pH in situ no había sido totalmente comprendido. Por tanto, no fue posible hacer una clara distinción entre el ácido y su forma disociada.

En 1973, Obukhova reportó que la presencia de ácido fórmico, acético, propiónico y butírico contribuían a la obtención de altas velocidades de corrosión (1.3 – 1.5 mm año⁻¹) en pozos de gas. El contenido de ácidos orgánicos detectados podía ser tan alto, como 500 mg L⁻¹, constituyendo el ácido acético (HAc) de 50 a 90% de la concentración total [51]. Garber et al., [52] encontraron en promedio 119 mg L⁻¹ de acetato y 15 mg L⁻¹ de formato, en separadores de agua de 18 pozos de gas en el Golfo de México.

Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular son solubles en agua, siendo el acético el ácido orgánico de bajo peso molecular más prevalente en las salmueras de campo. Otros ácidos que han sido encontrados son propiónico, fórmico, butírico y benzoico, sin embargo su comportamiento y corrosividad son muy similares al acético y por lo tanto el HAc puede considerarse como representación de los otros ácidos encontrados en la salmuera.

Por otra parte, el HAc es un ácido débil, sin embargo es más fuerte que el H_2CO_3 y se considera la principal fuente de iones H^+ cuando las dos concentraciones son similares. La disociación de HAc en fase acuosa es relativamente rápida, pero procede solo parcialmente ya que es un ácido débil semejante al H_2CO_3 . El pH y la constante del equilibrio de disociación (K_{HAc}), son los que determinan la distribución de especies de acético en la solución [9].

La constante de equilibrio asociada con la disociación del HAc es función de la temperatura y puede calcularse mediante la siguiente ecuación [9]:

$$K_{HAc} = 10^{-(6.66104 - 0.013491T_K + 2.37856 \times 10^{-5}T_K^2)} \quad \text{Ecuación 45}$$

En un análisis fisicoquímico de agua no es común que se determine la presencia de ácidos orgánicos (principalmente HAc y/o ion Ac^-) y más aún, la técnica utilizada que se emplea para determinar la concentración de bicarbonato no es capaz de diferenciar entre el ion bicarbonato y acetato. Tradicionalmente el contenido de HCO_3^- se determina por titulación con HCl. Cuando todo el HCO_3^- ha reaccionado, el pH disminuye rápidamente y esta forma de transición se utiliza para determinar el punto final de la titulación, sin embargo, el Ac^- también puede ser titulado por el HCl. Cuando ambos iones (HCO_3^- y Ac^-) están presentes, se obtiene una combinación de una curva de titulación como la que se muestra en la figura 3 [53].

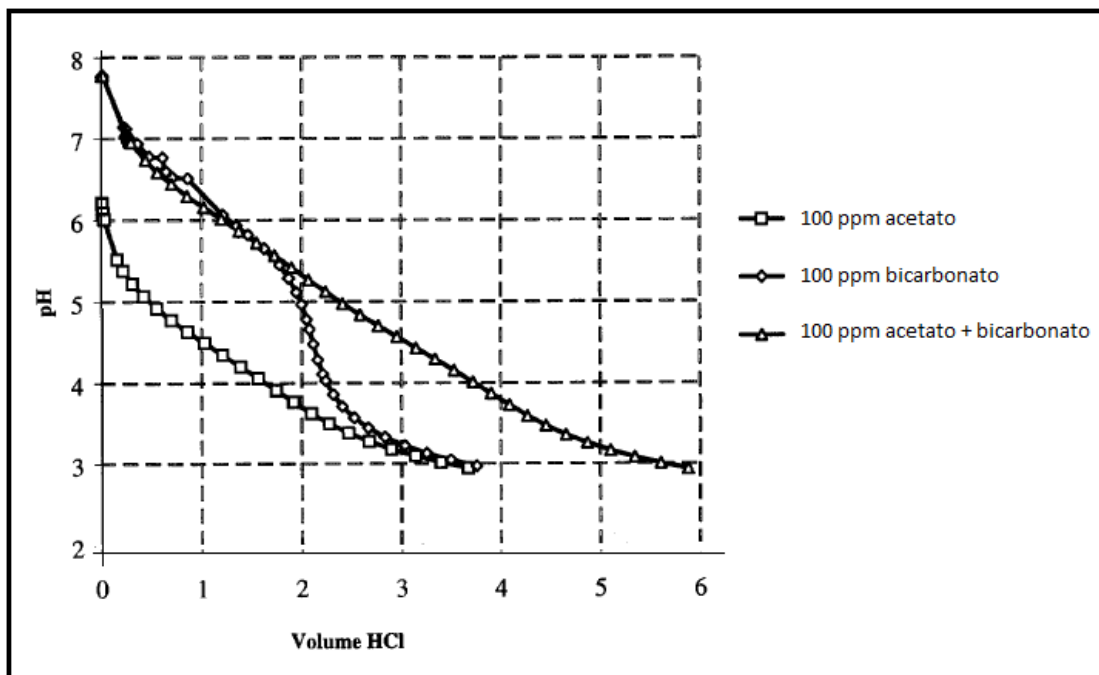


Figura 3. Curvas de titulación para el ion acetato (Ac^-), bicarbonato (HCO_3^-) y una mezcla de ambos en NaCl [53].

Si la presencia de Ac^- no se espera o no se considera, puede asumirse erróneamente que la respuesta se debe únicamente al ion HCO_3^- . De hecho, tanto el ion acetato como bicarbonato contribuyen a la alcalinidad de las aguas analizadas. Lo anterior induce a una sobrestimación del contenido de HCO_3^- y a una subestimación de la velocidad de corrosión para un medio con CO_2 únicamente. Desde una perspectiva de control de precipitados o incrustantes, lo anterior podría resultar en una predicción de exceso de precipitados y por consiguiente el uso innecesario de dosificaciones más altas de inhibidores de incrustación. Por otra parte, la subestimación de velocidades de corrosión llevaría a una disminución de la dosificación de inhibidores de corrosión utilizados. Sin embargo si la presencia o ausencia de acetatos puede confirmarse, entonces estos problemas podrían evitarse. La determinación cuantitativa de especies de ácidos orgánicos puede efectuarse vía la utilización de cromatografía de intercambio iónico. Solo cuando la ausencia de ácidos orgánicos se ha sido confirmado, la técnica de titulación debe utilizarse [53, 54].

Hedges et al., [27, 53] encontraron que la presencia de acetato en aguas de producción puede incrementar la velocidad de corrosión aún si el pH incrementa. Los autores [53] determinaron que el acetato afecta la velocidad de corrosión pero no modifica el mecanismo de corrosión.

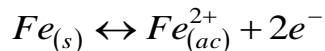
Crolet et al., [54] encontraron que el ácido acético sin disociar (HAc) así como los protones (H⁺) deben contribuir a la densidad de corriente de difusión. Los autores postularon la siguiente secuencia para la difusión de ácido acético y su disociación sobre la superficie del acero:



Crolet et al., [55] basados en sus experiencias en campo, mostraron que la corrosión por CO₂ se reduce considerablemente a bajas presiones parciales de CO₂ a menos que una concentración de 0.1 a 1 mM de HAc se encuentre presente en la fase acuosa.

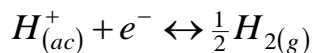
Garsany et al., [27] basados en cálculos de densidades de corriente de todas las reacciones catódicas posibles en el potencial de corrosión, llegaron a la conclusión de que la presencia de acetato aumenta la velocidad de corrosión cuando la concentración en el equilibrio de HAc en la salmuera es >1 mM (60 ppm). Los autores, mostraron que el papel del ácido acético es como un reactante en el proceso catódico el cual contribuye a la corrosión y asumieron que el ácido acético (un donador de protones) así como el protón libre (H⁺) se reducen para producir hidrógeno gas.

Para un acero, en una salmuera libre de oxígeno, el potencial de corrosión (E_{corr}) ocurrirá a un valor donde la densidad de corriente anódica total (i_a) producida por la reacción de disolución de hierro (ecuación 48), es igual a la densidad de corriente catódica total (i_c).

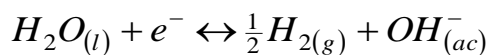


Ecuación 48

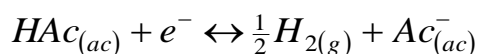
Los autores analizan una serie de posibles reacciones que pueden considerarse a partir de las cuales puede evolucionar el hidrógeno.



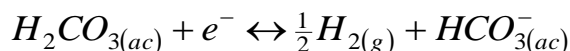
Ecuación 49



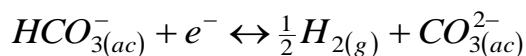
Ecuación 50



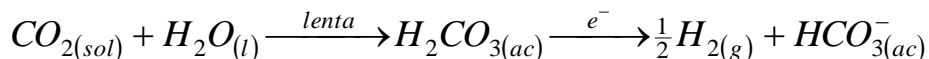
Ecuación 51



Ecuación 52

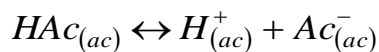


Ecuación 53



Ecuación 54

La reducción del ácido acético usualmente se considera que ocurre vía el siguiente equilibrio:



Ecuación 55

Seguida por la reducción del protón (ecuación 49).

Ya que las reacciones de transferencia de protones en general son rápidas en el equilibrio, las ecuaciones 50, 51, 52 y 53 pueden considerarse que ocurren por mecanismos similares, donde la disociación es seguida por la reducción del protón.

En tal mecanismo, la tendencia a reducirse depende de su pK_a (constante de disociación de un ácido), el ácido más fuerte se reduce más fácilmente. Como consecuencia, el pK_a de los ácidos (tabla 5) en las salmueras, es un factor crítico para determinar la posibilidad de que puedan ser los reactivos para la reducción de hidrógeno.

Tabla 5. Valores de pK_a para algunos ácidos a 333 K [27].

ESPECIE	pK_a
H ₂ CO ₃	3.75
HAc	4.74
CO ₂	6.35
H ₂ O	7.00
HCO ₃ ⁻	10.32

Claramente el H₂CO₃ y el HAc son parte de algunos de los ácidos más fuertes en las salmueras de campo, por lo tanto, estos serán los ácidos más probables que junto con los protones libres constituyan los reactantes envueltos en el proceso catódico que se lleva a cabo en la corrosión del acero.

Ciertamente, el bicarbonato es un ácido débil siendo poco probable que se reduzca en presencia de agua en exceso. Por otra parte, el agua y el CO₂, son ácidos muy débiles, de tal manera que es muy poco probable que participen directamente en la reacción catódica solo hasta potenciales más negativos con respecto al potencial de corrosión.

Por otra parte el CO₂ puede llevar a la evolución de hidrógeno, vía el mecanismo dado en las ecuaciones 4 y 8 seguida por la ecuación 49. La reacción dada por la ecuación 54, debe ser separada de la ecuación 52 porque ambos CO₂ y H₂CO₃, son independientemente transportados a la superficie del acero y ambos flujos contribuirán separadamente a la corriente catódica para la reducción del H₂. Además, la hidratación de CO₂ es muy lenta y la cinética de la ecuación 4 (constante de

velocidad de $6.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a 298 K y 0.82 s^{-1} a 333 K) limitará la contribución a la corriente catódica (ecuación 54) para la corrosión del acero.

Por lo tanto, para desarrollar una comprensión adecuada de la velocidad de la corrosión del acero en salmueras de campo, es necesario estimar las velocidades relativas de las ecuaciones 49 a la 54 en el potencial de corrosión. La densidad de corriente catódica (i_c) para la evolución de hidrógeno puede escribirse como:

$$i_c = i_{49} + i_{50} + i_{51} + i_{52} + i_{53} + i_{54} \quad \text{Ecuación 56}$$

La corrosión incrementa por la presencia de acético cuando i_{51} es un porcentaje significativa de i_c . Las reacciones dadas por las ecuaciones 50 y 53 no son significantes en el potencial de corrosión. La ecuación 50, se lleva a cabo a potenciales mucho más negativos que el E_{corr} . Por lo tanto se puede suponer que:

$$i_{50} = i_{53} = 0 \quad \text{Ecuación 57}$$

No es posible estimar los valores absolutos de las otras densidades de corriente parciales en el E_{corr} . Sin embargo, es posible estimar las densidades de corriente límite para cada una de las reacciones de reducción. En el potencial de corrosión, la única especie que sufre reducción directa es el protón, aunque a más baja velocidad que en la región de corriente límite.

Por otra parte, la superficie del acero no puede distinguir el origen de las especies reducidas, es decir, si se trata de un protón o uno de los donantes de protones transportados a la superficie. Por consiguiente, la importancia de las diferentes reacciones catódicas en el proceso de corrosión puede determinarse mediante el cálculo y comparación de las densidades de corriente límite.

La determinación de la densidad de corriente límite para cada reacción, requiere conocer de diversos parámetros y puede calcularse mediante la ecuación de Levich (ecuación 58) para el electrodo de disco Rotatorio (EDR) o mediante la ecuación encontrada por Eisenberg (ecuación 59) en el caso del electrodo de cilindro rotatorio (ECR).

$$i_{\text{lim}} = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}C \quad \text{Ecuación 58}$$

Donde, n es el número de electrones en la reacción, F es la constante de Faraday (96485 C mol⁻¹), D es el coeficiente de difusión de las especies transportadas (m² s⁻¹), ν es la viscosidad cinemática del fluido (m² s⁻¹), ω es la velocidad angular del disco rotatorio (rad s⁻¹) y C es la concentración en el equilibrio de las especies (mol m⁻³).

$$i_{\text{lim}} = 0.0791nFCd_{\text{ECR}}^{-0.3}\nu^{-0.344}D^{0.644}u_{\text{ECR}}^{0.7} \quad \text{Ecuación 59}$$

Donde, u_{ECR} es la velocidad periférica para el cilindro rotatorio (m s⁻¹) y d_{ECR} es el diámetro del cilindro (m), los demás parámetros son los mismos que en el caso del disco rotatorio.

Garsany et al., [56] demostraron que la velocidad de corrosión solo puede comprenderse si se reconoce que el proceso catódico no distingue entre la reducción de los protones libres (H⁺) y la reducción del ácido acético sin disociar. Además, señalaron la necesidad de considerar la concentración de ácido acético así como el pH de la salmuera para explicar la velocidad de corrosión del acero. Los autores encontraron que la densidad de corriente límite se determina por el transporte de masa de ambos, el H⁺ y el HAc sin disociar; hacia la superficie del electrodo. Bajo las condiciones estudiadas, Garsany et al., señalaron que la reducción del ácido acético a hidrógeno es termodinámicamente favorable.

Generalmente, se acepta que la evolución de hidrógeno en buffer de acetato ocurre vía la reducción paralela del ion hidrógeno y ácido acético sin disociar. La última reacción ocurre vía la disociación del HAc, seguida por la reacción de reducción de los iones H⁺. La reacción de disociación de HAc es rápida (velocidad de la disociación de 10⁻⁶ s⁻¹), de tal manera que la reacción siguiente puede considerarse que ocurre en la mayoría de las condiciones [57].



En consecuencia, no es posible distinguir entre la reducción del protón y el ácido acético sin disociar. Además, el papel del acético sin disociar y la química de la solución del buffer de ácido acético, han sido subestimados en la interpretación de la aceleración de la corrosión en medios que contienen acetato. En salmueras reales de campo la situación es más compleja [58]. Otras especies en la salmuera particularmente el HCO₃⁻, pueden influenciar el pH y por lo tanto la concentración de ácido acético. Por tal motivo, la predicción de la velocidad de corrosión necesita más información acerca de la composición del fluido.

Sun et al., [59] determinaron que la presencia de ácido acético no afecta la velocidad de corrosión del acero a bajas temperaturas, ya que la principal reacción catódica (reducción de H⁺), se encuentra bajo control por transferencia de carga. Los autores encontraron que la i_{lim} , es afectada fuertemente por la adición de HAc, sin embargo el mecanismo del proceso de corrosión controlado por transferencia de carga no se modifica. Además, encontraron que la reacción de disolución anódica se retarda cuando incrementa la concentración de HAc sin alteración del mecanismo de transferencia de carga. Su trabajo, sugiere que el HAc actúa solamente como una fuente adicional de iones hidrógeno.

D. Pletcher et al., [60] encontraron que en salmueras que contienen acetato y CO₂ cuatro reacciones contribuyen a la corriente catódica en el potencial de corrosión. Las

reacciones dadas por las ecuaciones 49, 51, 52 y 54. En la región de corriente límite las reacciones 49, 51 y 52 están controladas por el transporte de masa de las especies involucradas y la magnitud de las corrientes depende de los coeficientes de transferencia de masa y la concentración de las especies a través de la solución. La reacción 54, es un ejemplo de una reacción cuya velocidad se determina por una reacción química: la hidratación del CO₂. La densidad de corriente límite de esta reacción puede determinarse mediante la siguiente ecuación:

$$i_{lim} = nF \left(D_{CO_2} K_{hyd} k_f \right)^{\frac{1}{2}} C_{CO_2} \quad \text{Ecuación 61}$$

Donde, K_{hyd} es la constante de equilibrio y k_f la constante de velocidad para la hidratación del CO₂.

En un estudio anterior [27], los autores encontraron mediante la aplicación de un modelo matemático, que en una salmuera a 333 K en presencia de CO₂ (1 atm) sin acetato, las principales reacciones catódicas que contribuyen a la corrosión son las reacciones 49 y 54. La reacción 52, contribuye aproximadamente con un 5% de la corriente total por la baja concentración en el equilibrio del H₂CO₃.

El aumento de la corrosión debida a la presencia de acético, será evidente cuando la corriente para la reacción 51 contribuya significativamente a la corriente total. Los resultados experimentales indican que este será el caso cuando la concentración de HAc en el equilibrio sea > 1mM.

Los autores analizaron las corrientes límites en una salmuera a 333 K con CO₂ a una concentración de HAc de 1.4 mM mediante la ecuación de Levich. La gráfica que obtuvieron de i_{lim} vs $\omega^{1/2}$ fue lineal, presentando una intercepción diferente de cero. Esta intercepción resulta de la reacción de evolución de hidrógeno que no es controlada por transporte de masa (reacción 54).

Para una solución saturada únicamente con CO_2 , se presenta una relación lineal entre i_{lim} y $\omega^{1/2}$, con una ordenada al origen menor a la encontrada en la solución con HAc y en general en soluciones que contienen acetato. Los autores concluyeron que la presencia de acetato cataliza la reacción de hidratación de CO_2 .

George et al., [61] encontraron que el efecto del HAc es más pronunciado a elevadas temperaturas, y la especie sin disociar es responsable del incremento en la i_{lim} catódica total y en la velocidad de corrosión. En presencia de HAc, la i_{corr} fue de al menos un orden de magnitud más pequeña que la i_{lim} , sugiriendo un control por transferencia de carga puro. Con el incremento en la temperatura (80°C), el proceso controlado por transferencia de carga cambia a un proceso controlado por transferencia de masa. La presencia de HAc no afecta la velocidad de corrosión del acero a bajas temperaturas, ya que la principal reacción catódica (reducción de H^+) está bajo un control por transferencia de carga.

La mayoría de los estudios apuntan a la especie sin disociar como la principal responsable del aumento en la densidad de corriente límite así como la densidad de corriente de corrosión. Algunos estudios han encontrado que la presencia de HAc ocasiona la aparición de picaduras con tiempos de exposición prolongados en presencia de una película de FeCO_3 depositada sobre la superficie metálica. Lo anterior puede explicarse dada su habilidad a disminuir el pH e incrementar la solubilidad del Fe^{2+} . Además, se sabe que agrava los problemas ocasionados por la corrosión en la parte superior de un ducto de transporte en flujos multifásicos [62, 63].

Otros estudios [64, 65,] se han realizado con la finalidad de investigar el fenómeno de corrosión por picaduras en presencia de HAc. Derivado de estas investigaciones se ha desarrollado un modelo numérico [66] para simular el comportamiento de una picadura y de esta manera predecir su crecimiento bajo ciertas condiciones.

1.2.4.2 Efecto del pH

Nesic et al., [44] mostraron de manera experimental y mediante modelos computacionales que el pH tiene influencia sobre la velocidad de corrosión (Figura 4). El pH típico en aguas condensadas saturadas con CO_2 es aproximadamente 4. En salmueras amortiguadas el pH se encuentra entre $5 < \text{pH} < 7$. A pH 4 o más bajo, la reducción directa de los iones H^+ es importante particularmente a bajas presiones de CO_2 .

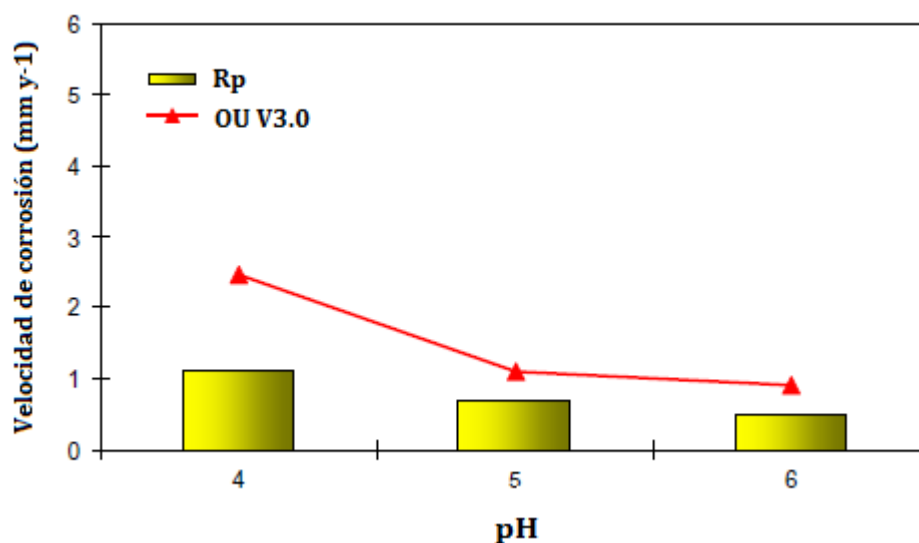


Figura 4. Velocidades de corrosión en función del pH. Δ) Experimental y \blacksquare) Calculadas, mediante el modelo de Nesic et al. (OU V3.0), mostrando el efecto del pH en ausencia de una película de carbonato. Condiciones de prueba: 20 °C, 1 bar, 1 m s⁻¹ (velocidad periférica del electrodo) [44].

El aumento en el pH, disminuye la i_{lim} medida debido a la disminución en la concentración de iones hidrógeno [67]. De igual manera se encontró que, al aumentar el valor de pH de 4 a 5, la i_{lim} solo disminuyó por un factor de 3 a pesar de que la concentración de H^+ disminuyó en un orden de magnitud (Figura 5). El argumento fue que en soluciones con CO_2 , la i_{lim} está compuesta de dos partes, una debida a la corriente límite asociada a una reacción química y otra a la difusión de los iones H^+ .

La figura 5, también muestra que el cambio en el pH tiene un efecto pequeño en la reacción de disolución del acero utilizado (St52). Sin embargo, el efecto más importante del pH es indirecto y se relaciona a como el pH cambia las condiciones de formación para el FeCO_3 .

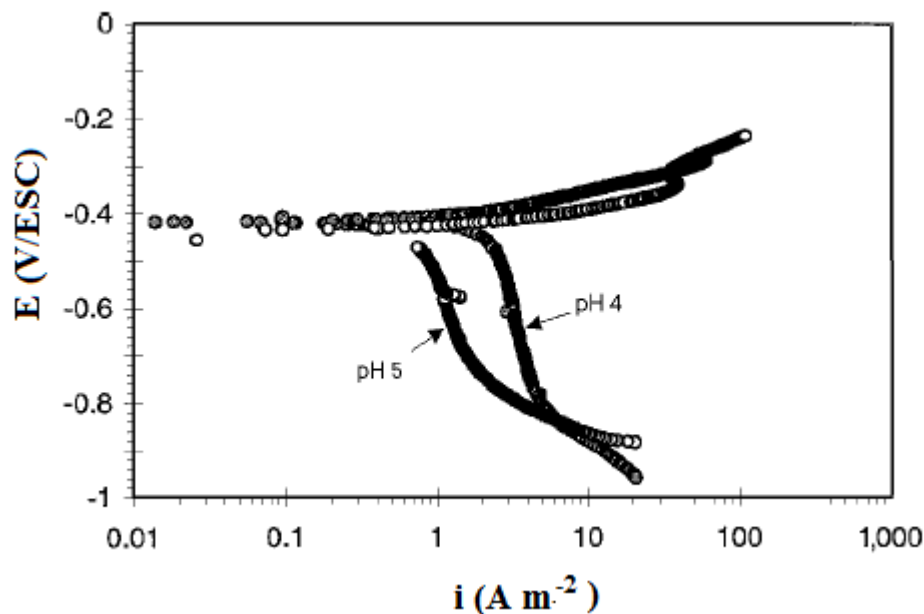


Figura 5. Efecto del pH en una solución de NaCl al 3% con CO_2 , $p_{\text{CO}_2} = 1$ bar, $T = 20$ °C, 1000 rpm [67].

Altos valores de pH resultan en una disminución de la solubilidad del FeCO_3 y lleva a incrementar la velocidad de precipitación y a una tendencia de incrustación más grande. Existen otros efectos del pH, por ejemplo: la proporción Ac^-/HAc incrementa con el pH, haciendo menor los problemas de corrosión por la presencia del ácido acético. Altos valores de pH llevan a la reducción de la velocidad de corrosión, el mayor inconveniente es la excesiva tendencia a la incrustación.

1.2.4.3 Efecto de la temperatura

La temperatura acelera todos los procesos que envuelven la corrosión: electroquímicos, químicos, transporte etc. El efecto de la temperatura se observa particularmente a bajos pH cuando la velocidad de precipitación del FeCO_3 u otros precipitados no ocurre. La situación cambia radicalmente cuando se excede el límite de solubilidad para la precipitación del FeCO_3 , esto ocurre típicamente a pH altos (> 6). En ese caso, un incremento en la temperatura acelera la cinética de precipitación provocando la formación de una película de FeCO_3 que de resultar protectora disminuirá la velocidad de corrosión.

1.2.4.4 Efecto de la presión parcial de CO_2

En el caso de corrosión por CO_2 en superficies libres de productos de corrosión, un incremento en la presión parcial de CO_2 (p_{CO_2}) típicamente lleva a un incremento en la velocidad de corrosión. La explicación comúnmente aceptada, es que con la p_{CO_2} la concentración de H_2CO_3 incrementa y acelera la reacción dada por la ecuación 52 y finalmente incrementa la velocidad de corrosión. La figura 6, muestra el efecto de la presión parcial de CO_2 sobre la velocidad de corrosión.

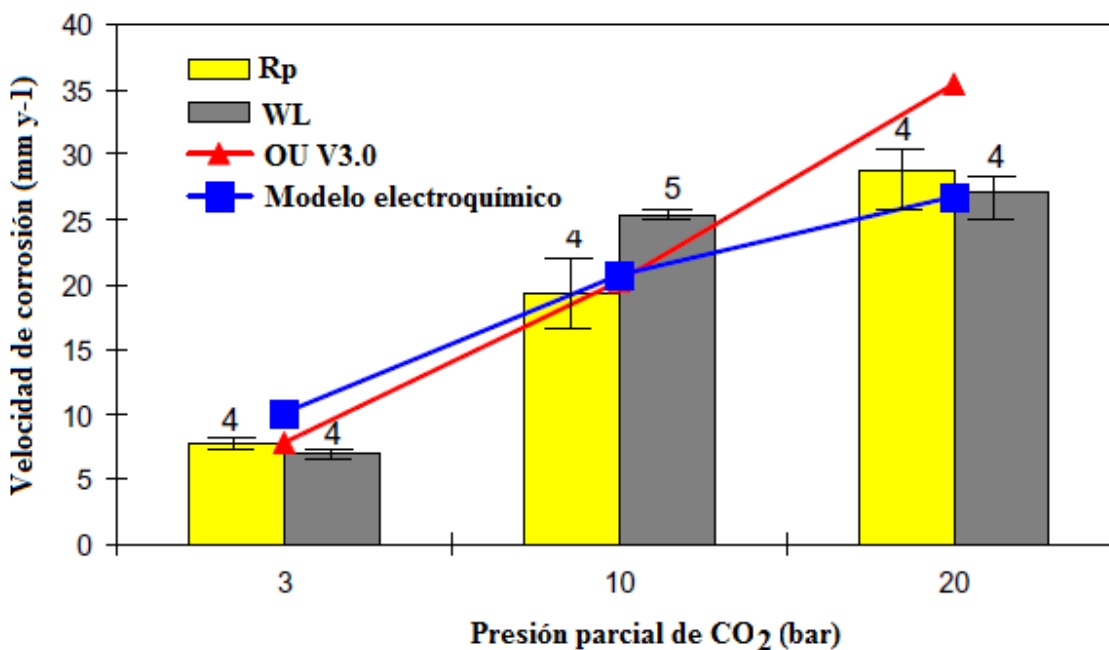


Figura 6. Velocidad de corrosión medida experimentalmente y predicha mostrando el efecto de la presión parcial sobre la velocidad de corrosión. Condiciones de prueba: 60 °C, pH = 5, 1 m s⁻¹. Las velocidades de corrosión fueron obtenidas mediante la aplicación de la técnica de resistencia a la polarización (Rp), pérdida de peso (WL), modelo de Netic (OU V3.0) y un modelo electroquímico [44].

Sin embargo, los autores encontraron que cuando otras condiciones son favorables para la formación de una película de FeCO₃, el incremento en la p_{CO_2} puede tener un efecto benéfico. Por ejemplo, a altos pH, un incremento en la presión parcial de CO₂ lleva a un incremento en la concentración de iones carbonato y bicarbonato y por consiguiente a un nivel de supersaturación mayor, el cual acelera la formación del precipitado disminuyendo la velocidad de corrosión.

1.2.4.5 Efecto de los productos de corrosión (FeCO_3)

La formación de la película de FeCO_3 es compleja y está influenciada por muchos factores. La termodinámica del FeCO_3 , también llamado Siderita, ha sido estudiado en muchos campos de investigación, tales como la geología, oceanografía sedimentología, tratamiento de aguas y es de particular interés en la industria petrolera en la denominada “corrosión por CO_2 ” de los aceros al carbón [68].

En la industria del petróleo en ductos que transportan gas o crudo, existe en la mayor parte de los casos la presencia de una fase acuosa. Durante el transporte de dichos fluidos, se acumula una gran cantidad de iones Fe^{2+} . Dependiendo de las condiciones ambientales o imperantes en el ducto, la presencia de estos iones en medios con la presencia de CO_2 , puede llevar a la formación de una película de FeCO_3 . Las características de este precipitado, es decir las propiedades protectoras frente a un medio corrosivo, dependerá de las condiciones ambientales bajo las cuales se forma. Cualquier daño a este precipitado, ya sea mecánico o químico, puede originar problemas por corrosión localizada.

De Waard y Milliams [29] mostraron que la solubilidad del FeCO_3 es baja y disminuye con el incremento en la temperatura. Tomson et al., encontraron que la cinética de precipitación es extremadamente dependiente de la temperatura. A temperaturas <60 °C, el carbonato de hierro no se adhiere a la superficie y se transporta lejos de la superficie metálica debido al movimiento del fluido. A temperaturas entre 60 °C y 150 °C, si la película no es compacta es posible la presencia de picaduras [69].

El principal factor que determina si la película de carbonato puede o no formarse, es la concentración de Fe^{2+} [70]. Ya que la corrosión por CO_2 ocurre en condiciones anaeróbicas, la oxidación a ion férrico (Fe^{3+}) no se considera [71].

La cinética de formación de la película en ambientes con CO₂ se ha investigado ampliamente. Johnson y Tomson desarrollaron un modelo para la cinética de precipitación del FeCO₃ en la cual la velocidad de precipitación está dada por la siguiente ecuación:

$$\left[Fe^{2+}\right]_{prec} = k_r \frac{A}{V_{sol}} \left\{ (a_{Fe^{2+}} a_{CO_3^{2-}})^{0.5} - K_{ps,FeCO_3}^{0.5} \right\}^2 \quad \text{Ecuación 62}$$

Donde k_r , es una constante de velocidad dependiente de la temperatura, $\frac{A}{V_{sol}}$ es la relación área-volumen y $K_{ps,FeCO_3}$ es el producto de solubilidad del FeCO₃ y $a_{Fe^{2+}}$ y $a_{CO_3^{2-}}$ son las actividades del ion ferroso (Fe²⁺) y el ion carbonato (CO₃²⁻) respectivamente[72].

Cuando el producto de la concentración de iones Fe²⁺ y CO₃²⁻ excede el límite de solubilidad, el FeCO₃ sólido precipita.



La reacción dada por la ecuación 63, es una de las reacciones propuestas mediante la cual se lleva a cabo la formación de FeCO₃. La formación de esta película es uno de los factores más importantes que gobiernan la velocidad de corrosión del acero en ambientes con CO₂.

Cuando la película de FeCO₃ precipita sobre la superficie metálica puede disminuir la velocidad de corrosión por:

- 1.- Presentar una barrera para la difusión de las especies envueltas en el proceso de corrosión.

2.- Bloquear una porción de la superficie metálica previniendo que las reacciones electroquímicas del acero sucedan debajo de la película de FeCO_3 .

El crecimiento del FeCO_3 depende principalmente de la cinética de la reacción (ecuación 63). La precipitación del FeCO_3 sucede como una forma de cristalización heterogénea. La cristalización es solo otro proceso de cambio de fase, generalmente se divide en dos fases distintas: La nucleación y el crecimiento de los cristales, con dos cinéticas distintas. Se ha demostrado que el proceso de nucleación es el más importante en un proceso de cristalización homogénea, mientras en el caso de cristalización heterogénea (tal como la precipitación), la cinética del proceso total es dominada por el crecimiento de los cristales [73].

La expresión semi-empírica de la velocidad de crecimiento de los cristales frecuentemente se utiliza para calcular la velocidad de precipitación (PR), particularmente para aplicaciones de ingeniería.

$$PR = k_r \frac{A}{V_{sol}} \sigma^r \quad \text{Ecuación 64}$$

Donde PR es la velocidad de precipitación, k_r es una constante cinética, $\frac{A}{V_{sol}}$ es la relación área-volumen, σ es la fuerza “motriz”, y r es el orden de la reacción. Se asume que la fuerza que dirige la nucleación y el crecimiento de los cristales se describe en términos de la supersaturación (SS), la cual se define como la proporción del producto de la concentración de las especies y el producto de solubilidad del FeCO_3 .

$$SS = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{ps, \text{FeCO}_3}} \quad \text{Ecuación 65}$$

Johnson y Tomson utilizaron ecuaciones semi-empíricas para desarrollar una ecuación para la velocidad de precipitación y propusieron la siguiente ecuación para la PR [73]:

$$PR = k_r \frac{A}{V} K_{ps,FeCO_3} [(SS)^{0.5} - 1]^2 \quad \text{Ecuación 66}$$

La ecuación 66 se calibró con resultados experimentales a muy bajos niveles de supersaturación. De acuerdo con van Hunnik et al., [72] esta ecuación sobreestima la velocidad de precipitación, particularmente a altos niveles de supersaturación. Basados en sus propios experimentos el grupo de van Hunnik propuso aparentemente una expresión más precisa.

$$PR = k_r \frac{A}{V} K_{ps,FeCO_3} (SS - 1)(1 - SS^{-1}) \quad \text{Ecuación 67}$$

En ambos casos, la velocidad de precipitación es función de SS , K_{ps} , la temperatura (vía la constante cinética k_r , la cual obedece la constante de Arrhenius) y la relación área-volumen.

En muchas situaciones en corrosión, se cree que la velocidad de precipitación está controlada por la velocidad de crecimiento de los cristales más que por la velocidad de nucleación. Sin embargo, la película de productos de corrosión será porosa y poco adherente si la velocidad de nucleación es lenta, a pesar del crecimiento de los cristales. Por lo que, el período en el cual ocurre una alta velocidad de nucleación es importante cuando se investiga el mecanismo de crecimiento de cristales de $FeCO_3$. La nucleación, que ocurre en solución o sobre la superficie del acero, es el primer paso para la formación del $FeCO_3$.

En realidad, en una superficie rugosa, la nucleación debe proceder rápidamente porque existen muchos puntos y áreas (cementita) que pueden dar lugar a la nucleación de FeCO_3 . Sin embargo, la nucleación raramente continúa especialmente si el nivel de supersaturación es bajo [74]. Aunque se ha encontrado que el FeCO_3 precipita cuando el nivel de supersaturación (SS) excede la unidad [106].

Es claro que una descripción total de la influencia de la precipitación sobre la velocidad de corrosión es complicada. Sin embargo, la predicción de la velocidad de corrosión es posible bajo condiciones específicas. Además, se observa que la corrosión solo puede disminuir si la velocidad de precipitación es del orden de la velocidad de corrosión. Si la precipitación de Fe es mucho más lenta que la disolución, la superficie será corroída antes de que se forme una capa densa y protectora [72].

Diferentes tipos de películas pueden formarse, dependiendo de las condiciones del medio ambiente [70].

En el intervalo de temperatura de 5 a 90 °C, al menos tres tipos de películas existen cuando se corroe el acero en medios que contienen CO_2 :

- 1.- Películas transparentes formadas a bajas temperaturas.
- 2.- Películas que contienen FeCO_3 , de aspecto gris, negro o dorado.
- 3.- Películas predominantemente de Fe_3C .

De acuerdo las investigaciones de los autores, las películas transparentes se presentan a bajas temperaturas (temperatura ambiente) y no contienen carbonato de hierro, sino hierro, oxígeno y quizá hidrógeno.

La figura 7 muestra un ejemplo del tipo de película de FeCO_3 formada dependiendo de las condiciones bajo las cuales se deposita.

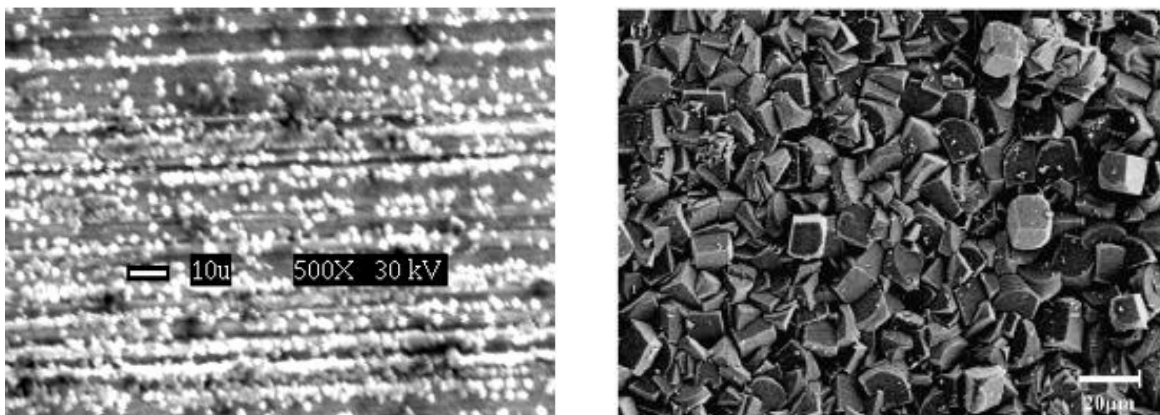


Figura 7. Morfología de la película de FeCO_3 después de a) 2.5 h, pH 6.6, $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, p_{CO_2} 0.1 bar, $[\text{Fe}^{2+}] = 50\text{ ppm}$ [73] y b) 240 h, pH 6.5, $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}_2} = 10\text{ bar}$, sin la adición de Fe^{2+} [74].

Por otra parte, si la película de FeCO_3 se forma bajo condiciones anaeróbicas, existe una fuerte posibilidad de que sufran un cambio químico cuando se exponen al oxígeno del medio ambiente. Si la película de FeCO_3 se oxida una vez que se remueve de las condiciones de exposición, no es posible una adecuada identificación de los productos de corrosión originales [71].

1.2.4.6 Efecto del flujo

A.- Régimen de flujo en una sola fase

Un experimento simple, puede mostrar que hay dos tipos diferentes de flujo de fluidos en tuberías. Un experimento para poder observar lo anterior, consiste en inyectar pequeñas cantidades de fluido coloreado en un líquido que circula por una tubería de cristal y observar el comportamiento de los filamentos coloreados después del punto de inyección. Si la descarga o la velocidad media son pequeñas, las láminas de fluido coloreado se desplazan en líneas rectas, como se muestra en la figura 8.a. A medida que la velocidad se incrementa, estas láminas continúan moviéndose en líneas rectas hasta que se alcanza una velocidad en donde las láminas comienzan a ondularse y se rompen en forma brusca y difusa como se aprecia en la figura 8.b. Esto ocurre en la

llamada velocidad crítica. A velocidades mayores que la crítica los filamentos se dispersan de manera indeterminada, como se observa en la figura 8.c. El tipo de flujo que existe a velocidades más bajas que la crítica se conoce como régimen de flujo laminar. Este régimen se caracteriza por el deslizamiento de capas cilíndricas concéntricas una sobre otra de manera ordenada en el interior del ducto. La velocidad del fluido es máxima en el eje de la tubería y disminuye rápidamente hasta anularse en la pared de la tubería [75].

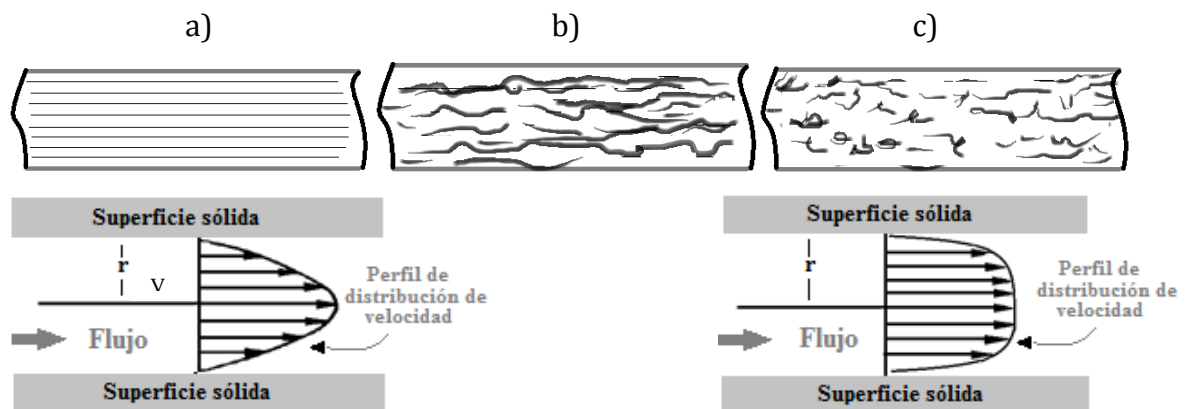


Figura 8. Figuras que muestran los filamentos coloreados que se transportan a través de a) Flujo laminar y su respectivo perfil de distribución de velocidad dentro del tubo, b) Flujo en la zona crítica y c) Flujo turbulento y perfil de distribución de velocidad.

A velocidades mayores que la crítica, el régimen es turbulento. En el régimen turbulento hay movimiento irregular (mezclado) e indeterminado de las partículas del fluido en direcciones transversales a la dirección principal del flujo: la distribución de velocidades en el régimen turbulento es más uniforme a lo largo del diámetro de la tubería, siempre hay una pequeña capa de fluido en la pared de la tubería, conocida como la “capa periférica” o “subcapa laminar”, que se mueve en régimen laminar.

Las investigaciones de Osborne Reynolds demostraron que el régimen de flujo en tuberías, es decir, si es laminar o turbulento, depende del diámetro de la tubería, densidad, viscosidad del fluido y la velocidad del flujo. El valor numérico de una

combinación adimensional de estas cuatro variables, conocido como el número de Reynolds (ecuación 68), puede considerarse como la relación de las fuerzas dinámicas de la masa del fluido respecto a los esfuerzos de deformación ocasionados por la viscosidad.

$$\text{Re} = \frac{du\rho}{\mu} \quad \text{ó} \quad \text{Re} = \frac{du}{\nu} \qquad \text{Ecuación 68}$$

Donde, Re es el número de Reynolds, d es el diámetro interior de la tubería, u es la velocidad promedio, ρ es la densidad del fluido, μ es la viscosidad dinámica y ν es la viscosidad cinemática del fluido. Para estudios técnicos, el régimen de flujo en tuberías se considera como laminar si el $\text{Re} < 2000$, una transición en el régimen se encuentra entre $2000 < \text{Re} < 3000$ y turbulento si el $\text{Re} > 4000$ [75].

Un principio fundamental de la mecánica de fluidos, establecido inicialmente por Prandtl en 1904, es que, excepto para fluidos que circulan a bajas velocidades o poseen viscosidades pequeñas, el efecto de una superficie sólida sobre el flujo se limita a una capa de fluido inmediatamente adyacente a la pared. Esta capa recibe el nombre de capa límite y tanto el esfuerzo cortante como los esfuerzos de corte existen solamente en esta parte del fluido.

La mayor parte de los procesos se estudian mejor considerando la corriente de fluido formada por dos partes; la capa límite y el resto del fluido.

La velocidad del fluido en la interface sólido-fluido es cero, y las velocidades cerca de la superficie son pequeñas. Para el caso de flujo paralelo a lo largo de una placa, el flujo turbulento comienza para un número de Reynolds crítico comprendido entre los 5 y 3×10^6 [76].

B. Régimen de flujo multifásico

Uno de los problemas más complejos en la corrosión debida a CO_2 es el efecto del flujo multifásico, ya que muchos de los ductos y líneas de flujo que transportan gas y petróleo operan bajo condiciones con dos o tres fases. Diferentes patrones de flujo pueden ser encontrados, siendo los más comunes: el flujo estratificado, el tapón y el anular. En la fase líquida, el agua y el crudo pueden fluir por separado o mezclarse con cualquier fase que es continua o con otra que fluye como fase dispersa. Diferentes patrones de flujo llevan a una variedad de mecanismos de humectación de la pared del ducto, los cuales afectan extremadamente la corrosión [44].

Dependiendo de la posición de una tubería se pueden tener diferentes patrones de flujo. En el caso de una mezcla (líquido-líquido) que fluye a través de un tubo vertical, ambas fases se distribuyen en diferentes patrones de flujo, los cuales se muestran en la Figura 9 [77].

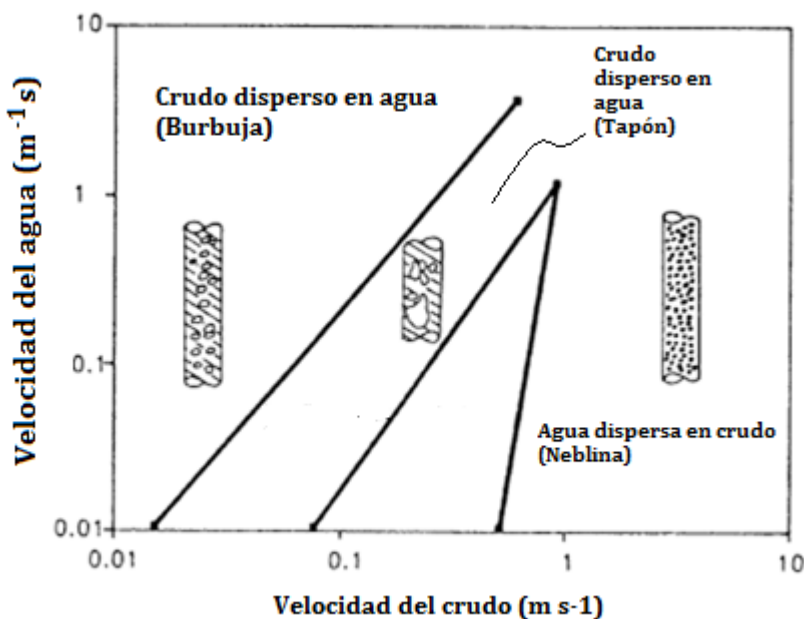


Figura 9. Velocidad del crudo en función de la velocidad de agua. Patrón de flujo típico para un flujo vertical líquido/líquido [77].

La figura 10, muestra los diferentes patrones de flujo para el caso de una mezcla gas-líquido para la misma posición vertical.

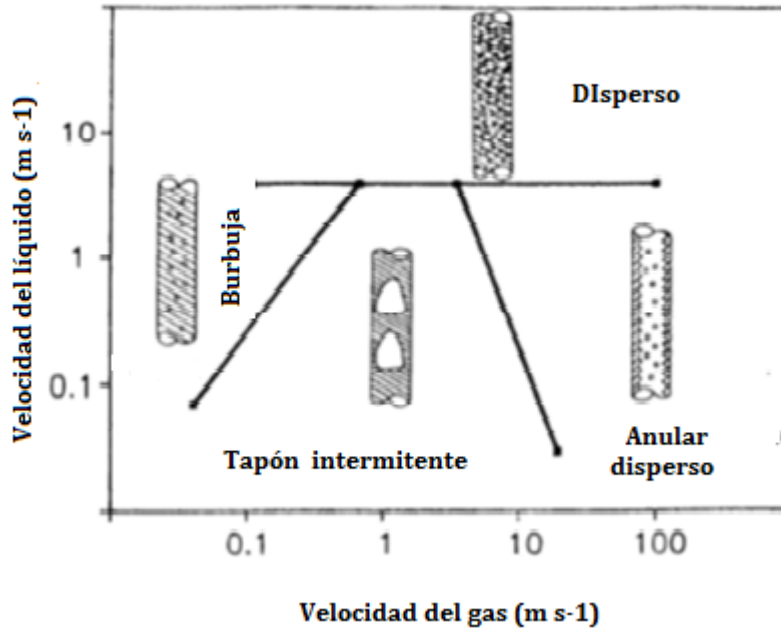


Figura 10. Patrón de flujo típico para una mezcla gas-líquido [77].

La figura 11, muestra el patrón de flujo para el caso de tubos horizontales con una mezcla gas-líquido.

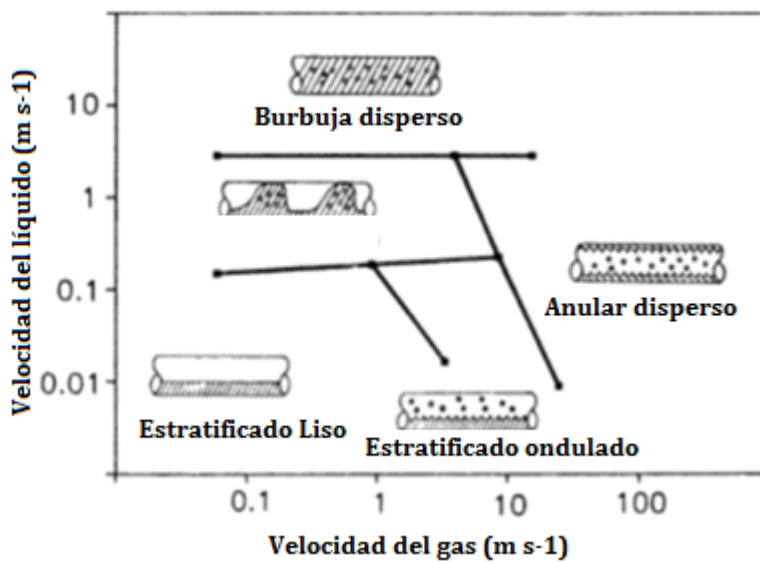


Figura 11. Patrón de flujo típico para una mezcla de gas-líquido en una tubería vertical [77].

Diversos estudios han demostrado que el movimiento de un fluido puede incrementar la velocidad a la cual un metal se corroe en un ambiente dado. Este incremento en la corrosión ocurre debido a diferentes mecanismos. En líquidos, la velocidad de corrosión puede ser controlada por la velocidad de transferencia de masa de un reactivo desde el seno de la solución hacia la superficie o de un producto desde la superficie hacia el seno de la solución. La velocidad de corrosión también puede ser acelerada por el impacto del fluido mismo contra la superficie (corrosión inducida por flujo) o por el choque de partículas presentes en el fluido (erosión).

En la práctica, se encuentran varios regímenes de flujo y geometrías, las cuales afectan el proceso de corrosión; las simulaciones en el laboratorio intentan simplificar esto mediante el uso de “circuitos de recirculación”, electrodos de disco y cilindro rotatorio, celdas de o electrodos de chorro líquido y jaulas rotatorias para evaluar la contribución del flujo a la corrosión.

El estudio hidrodinámico del flujo turbulento, considera el uso de grupos de números adimensionales tales como el número de Reynolds (definido por la ecuación 68). para el flujo de un fluido, utilizado para identificar el tipo de flujo que ocurre en un sistema (laminar o turbulento)

El número de Sherwood (Sh), representa el cociente entre la transferencia de masa por convección y difusión. Se define como:

$$Sh = \frac{kl}{D} \qquad \text{Ecuación 69}$$

En donde, k es el coeficiente de transferencia de masa, l es una longitud característica y D es el coeficiente de difusión de la especie. El número de Sherwood es el análogo en transferencia de masa al número de Nusselt usado en transferencia de calor.

En términos generales, el coeficiente de transferencia de masa (k), para un sistema electroquímico, puede definirse como la velocidad a la cual difunden las especies en el fluido.

El número de Schmidt (Sc), es un número asociado a las propiedades de transporte de masa de un fluido y se define como el cociente entre la difusión de cantidad de movimiento y la difusión de masa (ecuación 70):

$$Sc = \frac{\nu}{D} \qquad \text{Ecuación 70}$$

En donde, ν es la viscosidad cinemática y D es el coeficiente de difusión de la especie transportada. El análogo al número de Schmidt en transferencia de calor es el número de Prandtl.

Estos números son correlaciones empíricas que pueden mostrar la analogía entre la transferencia de masa y momento. La similitud dinámica entre la transferencia de masa y momento debe, en principio, habilitar las comparaciones efectuadas entre varios aparatos de prueba y además entre datos de laboratorio y campo.

C. Electrodo de cilindro rotatorio (ECR)

La corrosión puede incrementar por el movimiento del fluido adyacente a una superficie metálica, en algunos casos, debido a una reacción electroquímica limitada por difusión o por un daño mecánico a la capa de productos de corrosión [78]. Los efectos del movimiento del fluido sobre la corrosión de un metal en un medio con CO_2 disuelto, cuando no hay películas superficiales presentes, se da a través de un incremento en la transferencia de masa de las especies corrosivas desde el seno de la solución hacia la superficie metálica. Cuando la velocidad del transporte de masa de las especies (ion hidrógeno) no es lo suficientemente alta para soportar el proceso

electroquímico de reducción en la superficie metálica, se alcanza una corriente límite catódica debida a la difusión de las especies.

Los primeros trabajos propusieron que el electrodo de disco rotatorio (que opera bajo condiciones de flujo laminar), podía utilizarse para hacer predicciones acerca de la corrosión en ductos que operan bajo condiciones de flujo turbulento. La suposición fue que un equivalente de la velocidad del disco rotatorio podía ser relacionado a un equivalente de velocidad de flujo en el ducto. La ecuación que relaciona las dos geometrías fue derivada suponiendo velocidades de transferencia de masa iguales. La suposición anterior no fue correcta porque las condiciones de flujo laminar en el EDR fueron utilizadas para condiciones de flujo turbulento en un ducto. Otros investigadores utilizaron un enfoque similar con el ECR [79].

Se estableció la hipótesis de equivalencia entre los esfuerzos de corte como criterio para asegurar que el mecanismo de corrosión es similar en las dos geometrías. Sin embargo se encontró que los esfuerzos de corte en dos geometrías (tubo y ECR) son comparables cuando los coeficientes de transferencia de masa son idénticos. Este hallazgo que soporta la idea de la igualdad entre esfuerzos de corte en las dos geometrías puede garantizar que el mecanismo de corrosión, que no la velocidad, son equivalentes en las dos geometrías.

Las ecuaciones 71 y 72 muestran la relación entre el esfuerzo de corte en la pared (τ) y el número de Reynolds para una tubo y un ECR.

$$\tau_{tubo} = 0.0395 \text{Re}_{tubo}^{-0.25} \rho u_{tubo}^2 \quad \text{Ecuación 71}$$

$$\tau_{ECR} = 0.079 \text{Re}_{ECR}^{-0.3} \rho \omega^2 r_{ECR}^2 \quad \text{Ecuación 72}$$

Donde r_{ECR} , es el radio del electrodo de cilindro rotatorio.

La velocidad de rotación que produce un esfuerzo de corte comparable entre un ducto y un cilindro se calcula combinando la ecuación 72 y la ecuación 71 y resolviendo para la velocidad de rotación [79].

La posibilidad de utilizar los esfuerzos de corte como un parámetro comparativo en las pruebas fue empleada en numerosos estudios. Sin embargo, se ha reportado diferencias significativas en la velocidad de corrosión entre circuitos de recirculación y electrodos de cilindro rotatorio a esfuerzos de corte equivalentes [80].

El electrodo de cilindro rotatorio se utiliza para modelar las condiciones de flujo en sistemas electroquímicos donde los efectos del transporte de masa afectan la velocidad de corrosión. Desde un punto de vista práctico el interés principal se centra en el régimen de flujo turbulento. Para la geometría de un electrodo de cilindro rotatorio la transición entre flujo laminar a turbulento se da a un $Re \approx 200$.

Para un ECR el número de Reynolds está dado por:

$$Re_{ECR} = \frac{u_{ECR} d_{ECR}}{\nu} \quad \text{Ecuación 73}$$

Lo anterior significa que, para un cilindro rotatorio de 0.01 m de diámetro inmerso en agua a una temperatura de 20 °C y una viscosidad cinemática de $1E-6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ la transición entre flujo laminar a flujo turbulento se produce a una velocidad de rotación de 38 rpm.

De acuerdo al conocimiento general del mecanismo de la corrosión por CO_2 , la transferencia de masa es principalmente importante a $\text{pH} < 5$, cuando esta afecta la corriente límite para la reducción de los iones H^+ .

El transporte de masa bajo condiciones de flujo turbulento, para el caso del electrodo de cilindro rotatorio, se calcula en función del número de Sherwood (Sh_{ECR}), el cual está dado por:

$$Sh_{ECR} = \frac{kd_{ECR}}{D} = 0.0791 Re_{ECR}^{0.7} Sc^{0.356} \quad \text{Ecuación 74}$$

Para el caso de tubos, existen diversas expresiones empíricas para el número de Sherwood [80], por ejemplo:

$$Sh_{tubo} = 0.023 Re_{tubo}^{0.8} Sc^{0.33} \quad \text{Ecuación 75}$$

$$Sh_{tubo} = 0.0096 Re_{tubo}^{0.913} Sc^{0.346} \quad \text{Ecuación 76}$$

Con un número de Reynolds en el caso de tubos igual a:

$$Re_{tubo} = \frac{u_{tubo} d_{tubo}}{\nu} \quad \text{Ecuación 77}$$

Donde u_{tubo} es la velocidad del fluido en el tubo y d_{tubo} es el diámetro del tubo.

En general, para una reacción electroquímica controlada por transporte de masa, la densidad de corriente límite (i_{lim}) puede relacionarse con el coeficiente de transferencia de masa mediante la siguiente ecuación:

$$i_{lim} = knFC \quad \text{Ecuación 78}$$

El coeficiente de transferencia de masa (k) se puede obtener mediante la determinación de i_{lim} [81].

El cálculo del coeficiente de transferencia de masa para un ECR [82], puede expresarse de acuerdo con la ecuación 79.

$$k = 0.0791 d_{ECR}^{-0.3} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{-0.344} D^{0.644} u_{ECR}^{0.7}$$

Ecuación 79

1.2.4.7 Efecto de los inhibidores de corrosión

Describir el efecto de los inhibidores de corrosión no es una tarea fácil. Existe una infinidad de enfoques en la literatura abierta que van desde un simple inhibidor y determinación de su eficiencia, hasta la aplicación de complicadas técnicas de modelado molecular para describir las interacciones del inhibidor con la superficie metálica y/o productos de corrosión. Por ejemplo, un enfoque se basa en la suposición de que la protección contra la corrosión se lleva a cabo mediante la adsorción de moléculas de inhibidor en la superficie metálica, disminuyendo la velocidad de una o ambas reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión. El grado de protección se asume que es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta por el inhibidor (θ). En este tipo de modelos es necesario establecer la relación entre la fracción de superficie cubierta (θ) y la concentración del inhibidor (C_{inh}) en el medio. Lo anterior se puede realizar mediante el uso de isothermas de adsorción [44].

Cualquiera que sea el mecanismo de inhibición de las sustancias adicionadas al medio agresivo, el objetivo principal es controlar los problemas por corrosión.

La corrosión por CO_2 es un problema muy frecuente en la producción del petróleo. La mayoría de las investigaciones se centran en la comprensión del efecto que tienen los parámetros del proceso sobre la velocidad de corrosión y en el desarrollo de modelos para predecir la velocidad de corrosión.

Numerosos esfuerzos se han efectuado para combatir este problema en campo a través de la selección de materiales y/o la aplicación de inhibidores de corrosión. Diversos inhibidores se han investigado y utilizado para combatir los efectos ocasionados por la presencia de CO_2 y en particular de las especies corrosivas presentes en las aguas de producción (ácidos orgánicos, cloruros, CO_2 , H_2S , etc.) de los campos petroleros.

Algunas de las investigaciones incluyen la evaluación de la eficiencia del inhibidor bajo ciertas condiciones que sean “semejantes” a las condiciones encontradas en campo.

La mayoría de los inhibidores utilizados en la industria del transporte de hidrocarburos son del tipo formadores de película, su desempeño está intrínsecamente relacionado a su habilidad para adherirse a la superficie a proteger, resistiendo en cierta medida las condiciones agresivas del medio. Esta característica es lo que comúnmente se denomina “persistencia de película”. Diversos estudios [83, 84] se han conducido para evaluar esta propiedad del inhibidor de corrosión mediante técnicas electroquímicas, utilizando diferentes sistemas de evaluación de laboratorio (circuitos de recirculación, EDR, ECR, Jaula Rotatoria, etc.) [85].

Los compuestos orgánicos de bases nitrogenadas, tales como imidazolinias, amidas, amidoaminas, aminas y sus sales, han sido utilizados exitosamente como inhibidores de corrosión en aplicaciones prácticas. Las sustancias que contienen este tipo de compuestos, se utilizan comúnmente para proteger los ductos de transporte de gas y crudo de la corrosión asociada a la presencia de CO₂ [86].

En ese mismo contexto otro tipo de compuestos, como los fosfatos, son muy efectivos especialmente a temperaturas moderadas o en presencia de pequeñas trazas de oxígeno [87]. Algunos compuestos orgánicos que contienen azufre, por ejemplo el ácido tioglicólico, ácidos mercaptoalquilcarboxílicos o tiosulfatos, en combinación con otros inhibidores de corrosión, se han utilizado exitosamente en aplicaciones donde se presentan altos esfuerzos de corte en la pared [88].

La efectividad de un compuesto orgánico utilizado como inhibidor de corrosión depende entre otras cosas de su composición química, estructura molecular, su afinidad por la superficie metálica y las condiciones reales bajo las cuales se aplica.

Algunos de los parámetros de campo más importantes que pueden afectar el desempeño de un inhibidor y que son importantes de considerar en la evaluación de un inhibidor son: temperatura, presión, presencia de diferentes fases en el fluido (relación gas/líquido o salmuera/hidrocarburo), régimen de flujo y propiedades de emulsión.

No existe un método universal a escala de laboratorio para pruebas de inhibidores de corrosión. Sin embargo, existen diferentes pruebas que se han llevado a cabo a fin de estudiar los parámetros que pueden afectar el desempeño de un inhibidor cuando se aplica en campo. Las técnicas electroquímicas se utilizan a menudo para estudiar la eficiencia de un inhibidor en pruebas a nivel laboratorio. La selección de técnicas electroquímicas para la evaluación de inhibidores depende del objetivo que se pretenda estudiar [89].

La selección de un producto para aplicación en campo usualmente, pero no exclusivamente, se basa en resultados de pruebas de laboratorio y campo. Idealmente las pruebas deben reproducir todos los parámetros relevantes de campo. En realidad, el tiempo, esfuerzo y costos requeridos para diseñar y efectuar una prueba que reproduzca todas las condiciones reales hace impráctico lo anterior. Una forma más práctica es determinar los factores críticos que determinen el desempeño de un inhibidor [90].

Petróleos Mexicanos, a través de sus organismos subsidiarios (Pemex Exploración y Producción, Pemex Gas y Petroquímica básica, Pemex Petroquímica y Pemex Refinación), utilizan la norma de referencia NRF-005-PEMEX-2009-F "Protección de ductos con inhibidores" [6] para la selección y evaluación de inhibidores de corrosión destinados a aplicarse en campo.

La norma de referencia establece que para ductos de transporte con dosificación de un inhibidor de corrosión, la velocidad de corrosión máxima aceptable será 0.05 mm año^{-1} , además para que un inhibidor de corrosión sea seleccionado para su aplicación en campo, debe cumplir con una eficiencia mínima de 90%. Bajo estos criterios todos los inhibidores que sean utilizados en el control de la corrosión en ductos de transporte de hidrocarburos tendrán que cumplir con los requisitos que establece la norma de referencia en cuestión para poder ser considerados para su aplicación.

Mención aparte merece considerar aspectos generales de los inhibidores de corrosión, dado que es un tema considerado de suma importancia en la prevención y control de la corrosión.

1.3 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

En la industria de extracción y procesamiento del petróleo, los inhibidores siempre han sido considerados como la principal línea de defensa contra los problemas de corrosión [91]. Aunque se debe señalar que en algunos casos, un ambiente puede hacerse menos agresivo mediante el uso de otros métodos tales como la remoción del oxígeno presente o la modificación del pH. La Organización Internacional de Estándares ISO por sus siglas en inglés (ISO 8044-1999) definió un inhibidor como [92]:

“Sustancia química que cuando está presente en el sistema de corrosión a una concentración adecuada disminuye la velocidad de corrosión, sin cambiar significativamente la concentración de cualquier agente corrosivo”.

Otra definición menciona que, “un inhibidor es una sustancia química que adicionada a un medio en pequeñas concentraciones previene o disminuye la velocidad de corrosión” [93]. Cualquiera que sea la definición, la función de un inhibidor de corrosión está enfocada a disminuir la velocidad de corrosión a niveles técnicamente aceptables.

La literatura científica y técnica, posee una amplia lista de compuestos que exhiben propiedades de inhibición. De todos ellos solo unos cuantos son utilizados en la práctica. Esto es porque las propiedades deseables en un inhibidor usualmente se extienden más allá de las relacionadas a la protección de la superficie metálica.

Consideraciones económicas, ambientales y de disponibilidad son las más importantes.

Los inhibidores de corrosión comerciales se encuentran disponibles bajo ciertos nombres o marcas que usualmente no proporcionan ninguna información acerca de su composición química. Las formulaciones comerciales generalmente consisten de

una sustancia activa (considerada como inhibidor), algún tipo de solvente y otros aditivos tales como surfactantes, desemulsificantes, formadores de película, secuestrantes de oxígeno, etc. [91, 93].

1.3.1 Clasificación de inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión han sido clasificados de manera diferente por diversos autores., algunos autores prefieren agrupar los inhibidores por su funcionalidad química [91]:

Inhibidores de corrosión inorgánicos. Usualmente son sales cristalinas tales como cromato, fosfato o molibdato de sodio. Solo los aniones de estos compuestos están involucrados en el proceso de reducción de la velocidad de corrosión.

Inhibidores de corrosión orgánicos. En su forma concentrada estos pueden ser líquidos o sólidos viscosos. La parte activa es, generalmente, un compuesto alifático o aromático cargado positivamente con un grupo amino. Los inhibidores orgánicos [145], generalmente protegen al metal de la corrosión formando una película sobre la superficie metálica.

Otro esquema de clasificación [93] se basa en su funcionalidad, es decir, se pueden agrupar como modificadores del medio o modificadores de interfase. Una clasificación cualitativa se muestra en la figura 12.

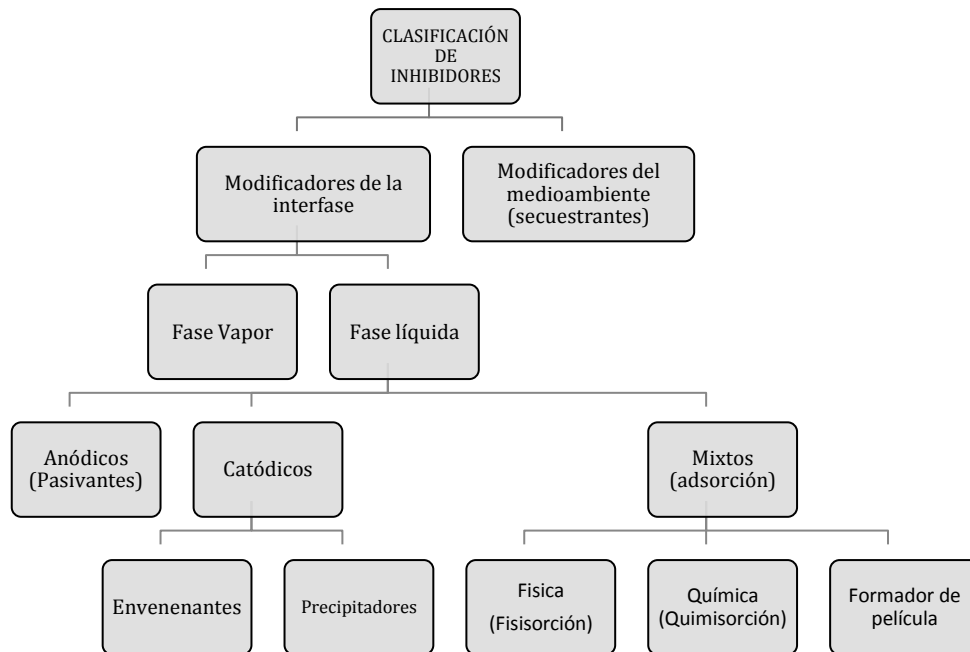


Figura 12. Clasificación de Inhibidores de corrosión [93].

1.3.2 Mecanismo de inhibición de la corrosión

El mecanismo de inhibición se basa en las propiedades del compuesto dependiendo del tipo de inhibidor. Algunos inhibidores pueden disminuir la corrosión modificando la interfase metal/solución, mientras que otros pueden hacerlo modificando el medioambiente en el cual son adicionados.

1.3.2.1 Modificadores del medioambiente

La corrosión puede controlarse eliminando las especies corrosivas del medio. Las sustancias que disminuyen la corrosividad reaccionando con los agentes agresivos del medio, se denominan modificadores del medio o “secuestrantes”. En soluciones neutras o alcalinas, la reducción del oxígeno es una reacción catódica común y el oxígeno se considera como una especie agresiva. En tal situación, la corrosión puede

ser controlada mediante la disminución del contenido de oxígeno a través de la adición de algún secuestrante (por ejemplo, la hidracina).

1.3.2.2 Modificadores de la interfase (metal/solución)

Los inhibidores que modifican la interfase, controlan la corrosión formando una película en la interfase metal/solución. Estos se clasifican en inhibidores fase vapor o fase líquida.

Inhibidores fase vapor. Los inhibidores de corrosión volátiles (volatile corrosion inhibitors, VCI) se denominan también inhibidores en fase vapor. Una protección temporal contra la corrosión particularmente en ambientes cerrados se puede llevar a cabo utilizando inhibidores en fase vapor. Las sustancias que tienen baja pero significativa presión de vapor con propiedades inhibitorias son efectivas. Las sales de dicitohexamilamina, ciclohexilamina y hexametilén amina son frecuentemente utilizadas. En contacto con la superficie metálica, el vapor de estas sales condensa y se hidroliza en contacto con la humedad.

Inhibidores fase líquida. Los inhibidores fase líquida se clasifican como anódicos, catódicos, o mixtos, dependiendo si inhiben la reacción anódica, catódica o ambas.

Inhibidores anódicos.- También llamados inhibidores pasivantes, causan un gran cambio en el potencial de corrosión en dirección anódica forzando a la superficie metálica a entrar en el estado de pasivación. Existen dos tipos de inhibidores pasivantes: los aniones oxidantes, tales como, cromatos, nitratos y nitritos que pueden pasivar la superficie del acero en ausencia de oxígeno y los iones no oxidantes, tales como fosfatos, tungstatos y molibdatos que requieren la presencia de oxígeno para pasivar la superficie del acero. En general este tipo de inhibidores puede causar problemas de corrosión por picadura cuando su concentración se encuentra por debajo de la concentración mínima requerida [91].

Inhibidores catódicos.- Los inhibidores catódicos pueden funcionar disminuyendo la velocidad de la reacción catódica (“envenenantes”) o precipitando selectivamente sobre áreas catódicas limitando la difusión de especies susceptibles a reducirse en estas áreas. Algunos inhibidores catódicos, tales como los compuestos de arsénico y antimonio actúan dificultando la recombinación y evolución del hidrógeno. Este tipo de inhibidores puede causar ampollamiento, fragilidad o agrietamiento inducido por la absorción de hidrógeno en el acero. Este problema puede ocurrir en soluciones acidas en donde la reacción de reducción es la evolución del hidrógeno. En este caso, el hidrógeno, en vez de dejar la superficie como gas, difunde hacia el interior como hidrógeno monoatómico.

Mixtos.- Son compuestos orgánicos que afectan ambas reacciones electroquímicas (anódica y catódica), como regla general afectan la superficie entera cuando se adicionan en concentración suficiente. Usualmente se designan como formadores de película, protegen el metal formando una película hidrofóbica sobre la superficie metálica. La eficiencia de estos compuestos, se relaciona a la extensión a la cual se adsorben y cubren la superficie del metal. La efectividad depende por tanto de la composición química, de su afinidad a la superficie metálica y a la composición del medio. Debido a que la formación de la película es un proceso de adsorción, la temperatura y la presión son factores importantes.

En cuanto a la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica dos tipos de interacción son responsables de proteger al metal:

Adsorción Física (Fisorción), la cual envuelve fuerzas electrostáticas entre los iones o dipolos de las especies adsorbidas y la carga eléctrica en la interfase metal/solución. Cuando la superficie metálica se carga positivamente, se facilita la adsorción de un inhibidor cargado negativamente (aniónico). Los inhibidores físicamente adsorbidos interactúan rápidamente, pero también se pueden remover fácilmente de la superficie. El incremento en la temperatura facilita su desorción.

Adsorción Química (Quimisorción), es un proceso en el cual las moléculas del inhibidor comparten o transfieren carga con la superficie del metal. La quimisorción toma lugar más lentamente que la adsorción física. Cuando la temperatura incrementa, la adsorción e inhibición incrementa también. La quimisorción no es un proceso completamente reversible.

El bloqueo de sitios reactivos es otro mecanismo de inhibición de las sustancias consideradas como inhibidores de corrosión. Consiste en la disminución del número de sitios sobre la superficie metálica, en los cuales las reacciones electroquímicas pueden llevarse a cabo. El mecanismo de las reacciones involucradas (anódica y catódica) no se ve afectado. [91]

1.3.3 Aspectos Generales del proceso de Adsorción

Cuando un inhibidor se adiciona a un sistema (fluido, electrolito o medioambiente), la molécula de inhibidor se adsorbe en la interfase metal-solución, lo cual se acompaña por un cambio en la diferencia de potencial entre el metal y la solución debida a la distribución no uniforme de las cargas eléctricas en la interfase. La adsorción ocurre como resultado de las fuerzas electrostáticas entre la carga eléctrica sobre el metal y la carga iónica o dipolos de las moléculas del inhibidor.

La carga sobre un metal en un medio dado se puede determinar a partir del potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial de carga cero. El potencial al cual no hay carga eléctrica sobre el metal, se conoce como potencial de carga cero, a menudo referido como potencial zeta (ζ). Cuando la diferencia entre E_{corr} y el potencial zeta sea negativa, el metal será cargado negativamente y la adsorción de cationes será favorecida. Cuando la diferencia sea positiva, el metal será cargado positivamente y la adsorción de aniones será favorecida. La carga de un inhibidor depende de la presencia de electrones débilmente enlazados, pares de electrones, nubes de electrones π , anillos aromáticos y grupos funcionales que contienen elementos del

grupo V o VI de la tabla periódica. La mayoría de los inhibidores orgánicos posee al menos un grupo funcional, considerado como el grupo de anclaje. El ingrediente activo de los inhibidores orgánicos invariablemente contienen uno o más grupos funcionales que presentan uno o más heteroátomos (cualquier elemento distinto al carbono), N, O, S, P o Se, a través de los cuales se anclan a la superficie metálica [91, 93].

Además, la adsorción de especies iónicas provenientes de la disociación del inhibidor sobre la superficie del metal, cambia la doble capa eléctrica en la interfase metálica. Este cambio afectará la velocidad de las reacciones electroquímicas involucradas [91].

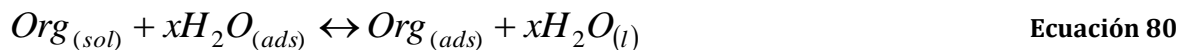
La resistencia de la adsorción puede deducirse de las isothermas de adsorción. Las isothermas de adsorción, muestran la relación de equilibrio entre la concentración de las moléculas de inhibidor en la superficie del metal y la concentración en el seno de la solución [93]. El siguiente inciso presenta un panorama general acerca de las diferentes isothermas de adsorción que se encuentran en la literatura.

1.3.4 Isothermas de adsorción

Las propiedades de inhibición de la corrosión de diversas sustancias, asociadas directamente al fenómeno de adsorción, pueden seguir diferentes isothermas de adsorción.

Las isothermas de adsorción, muestran la relación de equilibrio entre la concentración de un inhibidor sobre la superficie y la concentración en el seno de la solución a temperatura constante. Para evaluar la naturaleza y la resistencia de adsorción, los datos experimentales de velocidad de corrosión (obtenidos mediante técnicas electroquímicas o de pérdida de peso) se ajustan a la isoterma y derivado del mejor ajuste, se encuentran los datos termodinámicos del proceso de adsorción.

La adsorción de un compuesto orgánico en la interfase metal-solución, puede ocurrir como resultado de un proceso de adsorción sustitucional entre las moléculas orgánicas presentes en la solución acuosa (Org_{sol}) y las moléculas de agua previamente adsorbidas sobre la superficie metálica (H_2O_{ads}).



Donde Org_{sol} y Org_{ads} , son las especies orgánicas en el seno de la solución y la especie adsorbida sobre el metal y x es el número de moléculas de agua desplazadas [95, 96].

La fracción de superficie cubierta por el inhibidor (θ) puede determinarse mediante la eficiencia de inhibición (EI) del inhibidor, vía la siguiente ecuación [133]:

$$\theta = \frac{\% EI}{100} \quad \text{Ecuación 81}$$

La eficiencia de inhibición de un inhibidor de corrosión expresada en porciento, puede calcularse mediante la siguiente ecuación [94, 96]:

$$\% EI = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}^i}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \quad \text{Ecuación 82}$$

Donde i_{corr}° , es la densidad de corriente de corrosión sin inhibidor e i_{corr}^i es la densidad de corriente de corrosión con inhibidor. Es importante mencionar que el cálculo de eficiencia puede realizarse con los datos de V_{corr} (velocidad de corrosión) o R_p (resistencia a la polarización) obtenida mediante técnicas electroquímicas [95,146].

Diversas isotermas de adsorción pueden emplearse para determinar cuál se ajusta mejor a los datos experimentales. Las siguientes isotermas de adsorción más frecuentemente utilizadas se listan abajo con las respectivas ecuaciones que describen

la relación entre la concentración del inhibidor (C_{inh}) y la fracción de superficie cubierta (θ).

Isoterma de adsorción de Temkin:

$$K_{ads}C_{inh} = e^{f_{im}\theta} \quad \text{Ecuación 83}$$

Isoterma de adsorción de Freundlich:

$$K_{ads}C_{inh}^{1/n} = \theta \quad \text{Ecuación 84}$$

Isoterma de Frumkin:

$$K_{ads}C_{inh} = \left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] e^{f_{im}\theta} \quad \text{Ecuación 85}$$

Isoterma de adsorción de Langmuir:

$$K_{ads}C_{inh} = \frac{\theta}{1-\theta} \quad \text{ó} \quad \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Ecuación 86}$$

Donde K_{ads} , es la constante de equilibrio del proceso de adsorción del inhibidor, f_{im} es una constante de interacción molecular [93, 95,].

La isoterma descrita por Langmuir se basa en las siguientes suposiciones, 1) Todos los sitios de adsorción son equivalentes, 2) No existen interacciones laterales entre las especies adsorbidas sobre la superficie metálica y 3) Se forma una monocapa de moléculas de inhibidor en la superficie metálica.

Bajo estas suposiciones la gráfica entre C_{inh}/θ y la concentración C_{inh} en el seno de la solución corresponde a una línea recta, si los datos obedecen la isoterma de Langmuir

Una vez que se ha determinado la isoterma que se ajusta mejor a los datos obtenidos experimentalmente, se puede calcular los datos termodinámicos del proceso de adsorción. La energía libre estándar de adsorción (ΔG°_{ads}) se relaciona a la K_{ads} mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad \text{Ecuación 87}$$

Donde R, es la constante universal de los gases, T es la temperatura y 55.5 es la concentración de agua en solución en mol L⁻¹. Para el caso de la isoterma de adsorción de Langmuir, el valor de K_{ads} es el inverso de la ordenada al origen cuando se gráfica C_{inh}/θ vs C_{inh} .

El signo de ΔG°_{ads} indica si el inhibidor se adsorbe espontáneamente o no sobre la superficie del metal. Generalmente, un valor de ΔG°_{ads} alrededor de -20 kJ mol⁻¹ o menos negativo, indica que existe una interacción electrostática (fisisorción) entre el inhibidor y la superficie cargada. Cuando la energía libre estándar de adsorción es alrededor de -40 kJ mol⁻¹ o valores más negativos, indica que las especies orgánicas transfieren o comparten cargas con la superficie metálica para formar un enlace coordinado (quimisorción) [94-96].

1.4 PRINCIPIOS DE ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN

La corrosión puede definirse como el deterioro de las propiedades de un material debido a la interacción con su medio ambiente. La mayoría de los materiales utilizados en ingeniería sufren algún tipo de corrosión. Los componentes mínimos para que ocurra el fenómeno de corrosión son un ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación del metal, un cátodo, donde se lleva a cabo la reacción de reducción de las especies, un conductor metálico que sirva para que los electrones viajen entre el ánodo y cátodo y un conductor iónico, para el transporte de las especies iónicas en solución. Una celda electroquímica es una combinación de este tipo, en ella tienen lugar algunos procesos electroquímicos a través del paso de corriente eléctrica. Si la celda electroquímica produce energía eléctrica, se dice que se tiene una pila o celda galvánica. Si en cambio la celda consume corriente de una fuente externa, se tiene una celda electrolítica. Una celda de corrosión es una celda galvánica en la cual las reacciones electroquímicas que tienen lugar conducen a la corrosión.

La figura 13 muestra el esquema de una celda galvánica y una celda electrolítica.

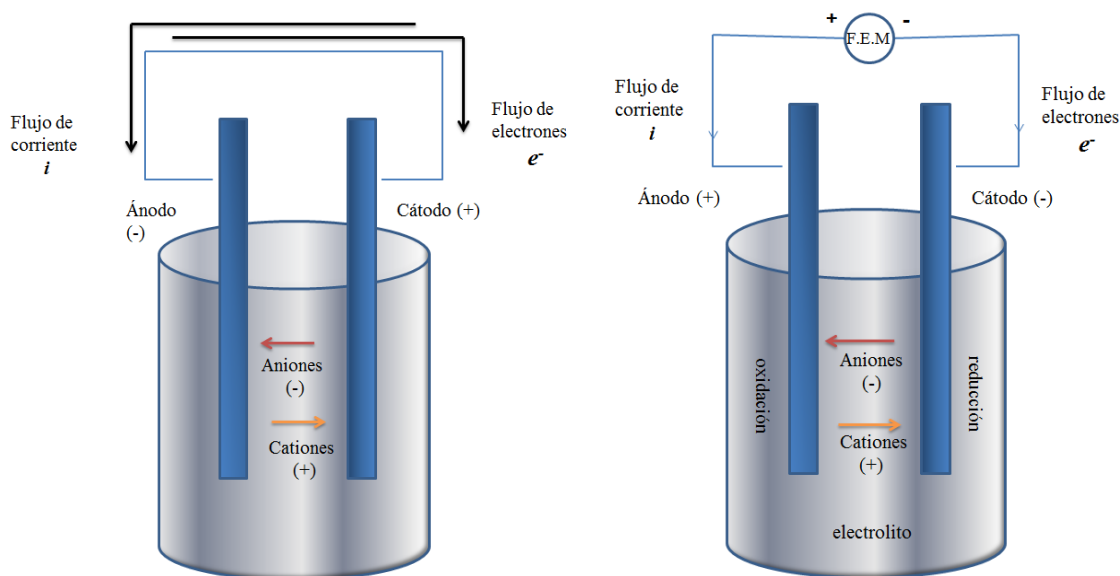


Figura 13. Representación esquemática de una celda o pila voltaica (izquierda) y de una celda electrolítica (derecha).

La corrosión ocurre cuando un material se expone a un ambiente en el cual es termodinámicamente inestable. La fuerza electroquímica que da origen a la corrosión, se define como la diferencia entre el potencial de equilibrio de la reacción de oxidación del metal, $E_{M/M^{n+}}$, y el potencial de equilibrio de la reacción de reducción de una especie E_{Z^{n+}/Z^0} .

Por ejemplo las reacciones que ocurren cuando un metal (M) se sumerge en un medio acuoso son [99]:

La reacción anódica es la oxidación del metal a sus iones:



Las siguientes reacciones catódicas ocurren dependiendo de las condiciones ácidas alcalinas o neutras o del medio.

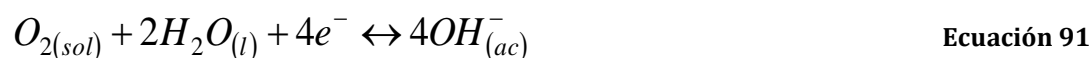
- Evolución de hidrógeno (cuando no hay oxígeno presente):



- Reducción de oxígeno en medio ácido:



- Reducción de oxígeno en medio neutro y alcalino:

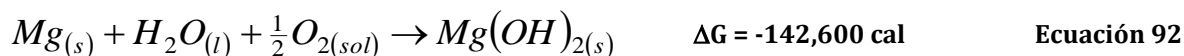


1.4.1 Termodinámica de los procesos de corrosión

1.4.1.1 Energía libre de Gibbs (ΔG) y potencial de electrodo (E)

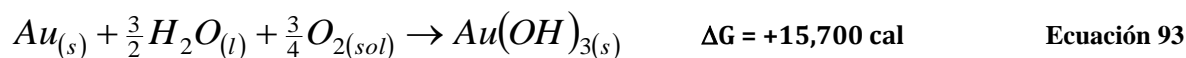
La termodinámica, la ciencia de los cambios de energía, se ha aplicado ampliamente al estudio de la corrosión. El análisis termodinámico determina si una reacción ocurre o no espontáneamente.

La tendencia para que cualquier reacción química suceda, incluyendo la reacción de un metal con su medio ambiente, se mide por el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG). Por ejemplo, considere la siguiente reacción a 25 °C.



$\Delta G < 0$, indica que el magnesio reaccione con el agua y el oxígeno de forma espontánea. Además indica que la estabilidad de los productos es mayor a la de los reactivos.

Para la reacción dada por la ecuación 93,



El ΔG positivo indica que no es posible que la reacción suceda espontáneamente. Cuando $\Delta G = 0$, el sistema se encuentra en equilibrio y la reacción no procederá en ninguna dirección [100].

El cambio en energía libre asociado a una reacción electroquímica se determina mediante la siguiente relación.

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Ecuación 94}$$

Donde n , es el número de electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday y E es el potencial de celda.

Desafortunadamente es imposible medir el valor absoluto de cualquier potencial. La medición del potencial, para cualquier reacción electroquímica, se realiza utilizando dos electrodos que constituyen cada uno una media celda. El potencial (E) se define, entonces, como la diferencia entre un electrodo que consiste en un metal (M) en contacto con una solución de sus propios iones (M^+) con una actividad unitaria a 25 °C, y un electrodo estándar o normal de hidrógeno (ENH). El electrodo estándar de hidrógeno, consiste de un alambre de platino inmerso en una solución ácida de actividad unitaria, a través del cual se burbujea gas H_2 a una presión de 1 atmósfera.

La diferencia de potencial medido (E) bajo estas condiciones (25 °C y actividad unitaria), se conoce como “potenciales de equilibrio estándar (E°), o potenciales de oxidación-reducción o *redox*.”

El potencial del electrodo de hidrógeno, por convención, se considera igual a cero. La tabla 6, muestra una lista parcial de los potenciales estándar (E°) para algunas reacciones electroquímicas conocida como serie de fuerza electromotriz [101].

Tabla 6. Tabla de potenciales estándar.

REACCIONES DE ELECTRODO	E° (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,925
$\text{Ca}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,870
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,714
$\text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,370
$\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,660
$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,740
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,440
$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,403
$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
$\text{Sn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,140
$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,337
$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,535
$\text{Hg}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,789
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,799
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,080
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,360
$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,500
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,870

La serie de fuerza electromotriz es un arreglo ordenado de los potenciales estándar para todos los metales. El valor más negativo corresponde al metal más reactivo. La posición en la serie electromotriz se determina por el potencial de equilibrio del metal en contacto con sus propios iones con una actividad unitaria [100].

La información contenida en la tabla 6, representa la tendencia (desde el punto de vista termodinámico) de que una reacción ocurra.

1.4.1.2 Ecuación de Nernst

Dado que las reacciones electroquímicas son en esencia reacciones químicas, su termodinámica depende de la concentración de las especies envueltas así como de la temperatura. Para determinar el potencial de un sistema o celda de corrosión, se derivó una ecuación que relaciona el potencial de una celda en términos de la concentración de las especies iónicas o más propiamente de sus actividades, cuando estos son diferentes de la unidad. Esta relación se conoce como ecuación de Nernst [99].

$$E = E^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{oxid}}{a_{red}} \quad \text{Ecuación 95}$$

Donde E° es el potencial estándar, R es la constante universal de los gases, T la temperatura en grados K, n el número de electrones que participan en la reacción y F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), a_{oxid} es la actividad de las especies oxidadas y a_{red} es la actividad de la especies reducidas.

1.4.1.3 Diagramas de Pourbaix

Cuando una reacción electroquímica se perturba de su estado de equilibrio, la estabilidad relativa de las especies en la reacción cambia. El cambio debido a la perturbación se refleja en el valor del potencial de electrodo medido, el cual difiere del potencial de equilibrio de la reacción.

La aplicación de la termodinámica al fenómeno de corrosión se generalizó por medio de los diagramas de Potencial-pH. Estos diagramas son conocidos como “Diagramas de Pourbaix”, en honor a M. Pourbaix. En 1945 Pourbaix encontró que, la gráfica de los potenciales de electrodo de las reacciones electroquímicas en función del pH de la

solución, fue útil para identificar regiones donde las especies químicas son termodinámicamente estables en solución [98].

Los diagramas de Pourbaix toman en cuenta los diferentes equilibrios de un metal (M) en agua a presión y temperatura constante en función del pH y el potencial. El cálculo de potencial se realiza utilizando la ecuación de Nernst. Estos diagramas definen regiones de estabilidad para cada especie, estas regiones son delimitadas por líneas que representan los equilibrios para cada reacción. De esta manera, pueden existir tres tipos de líneas de equilibrio en los diagramas de Pourbaix. Las líneas de equilibrio horizontales describen reacciones que dependen solo del potencial (por ejemplo, $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$). Las líneas de equilibrio verticales describen reacciones que dependen únicamente del pH ($\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$). Las líneas de equilibrio con un ángulo de inclinación corresponden a reacciones que dependen tanto del potencial como del pH ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$) [97].

La figura 14, muestra el diagrama de Pourbaix más sencillo, el diagrama para el agua [91].

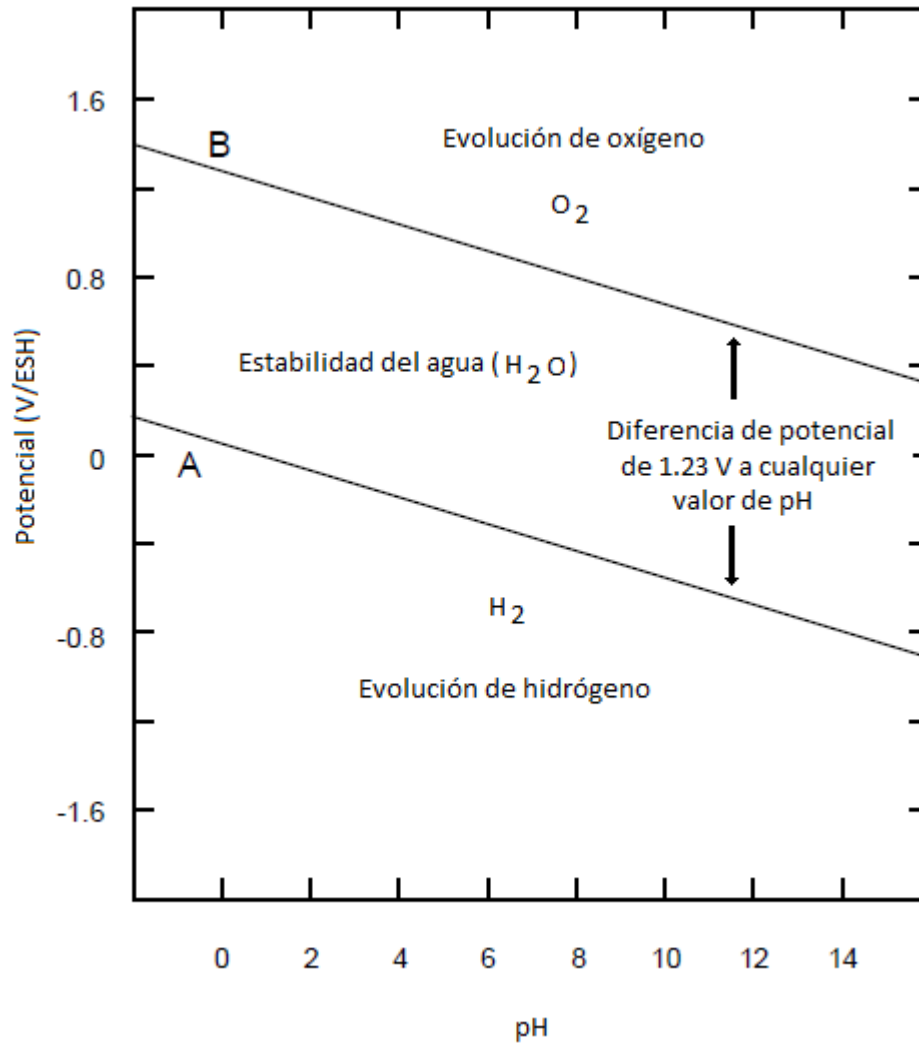
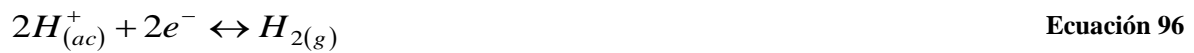


Figura 14. Diagrama de Pourbaix para el agua [91].

Donde A, representa la línea de equilibrio para la reacción:



B es la línea de equilibrio que representa la reacción:



Desde un punto de vista de corrosión, en un diagrama de Pourbaix se pueden diferenciar tres zonas o regiones denominadas, de inmunidad, pasividad y corrosión. En la región de potencial-pH donde la especie metálica es estable, se dice que el metal es termodinámica inmune a la corrosión. En la zona de pasivación, el metal posiblemente resiste la corrosión debido a la formación de un óxido estable que se forma sobre la superficie metálica creando una barrera entre el metal y el medioambiente. La corrosión se presenta, cuando las especies iónicas del metal son estables en ciertas regiones de potencial-pH. La figura 15 muestra un ejemplo del diagrama para el sistema Fe-H₂O, en donde se ilustran las regiones de inmunidad, pasividad y corrosión.

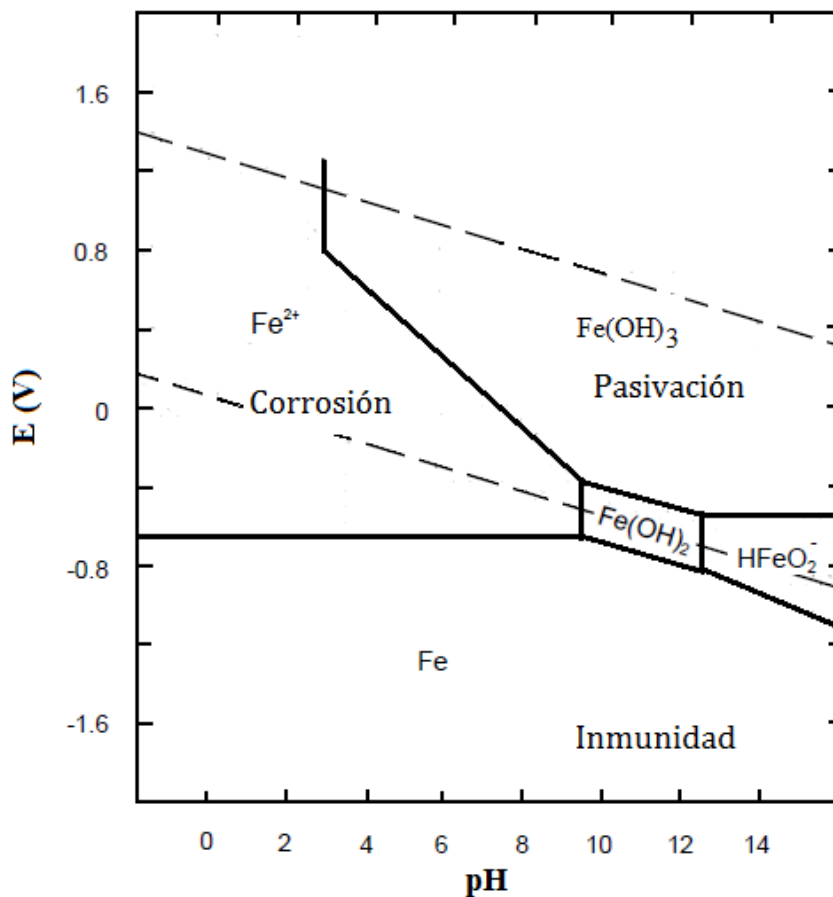


Figura 15. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H₂O a 25 °C [91].

El principal uso de estos diagramas es predecir que especie será termodinámicamente estable bajo ciertas condiciones de potencial-pH en solución acuosa, sin embargo como cualquier cálculo termodinámico, presenta ciertas limitaciones. Estos diagramas representan condiciones de equilibrio y no utilizarse para predecir la velocidad de una reacción. Además se construyen para metales puros y sus especies iónicas a una concentración en particular a temperatura y presión constante. No obstante, a pesar de las limitaciones cinéticas inherentes de los diagramas de potencial-pH, el enfoque puede ser útil para comprender los problemas de corrosión en soluciones más complicadas que el agua [92].

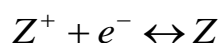
1.4.2 Cinética electroquímica

El mayor interés de los ingenieros se centra en la cinética o en la velocidad de corrosión de un metal en un medio dado. Los principios termodinámicos pueden ayudar a explicar un fenómeno de corrosión en términos de la estabilidad de las especies químicas y las reacciones asociadas con el proceso de corrosión.

Los principios de la cinética de electrodo constituyen una herramienta útil para estimar la velocidad a la cual suceden las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de corrosión [91].

1.4.2.1 Sistemas en equilibrio

Considere la siguiente reacción en equilibrio para un metal M :



Ecuación 98

Este equilibrio, se lleva a cabo a un cierto valor de potencial o “potencial de equilibrio” (E_{eq}). En el equilibrio, la magnitud de la velocidad a la cual la Z^+ se transforma en Z (expresada como densidad de corriente catódica, i_c, z), es igual a la magnitud de la

velocidad a la cual Z se transforma en Z^+ (expresada como densidad de corriente anódica, $i_{a,Z}$).

$$i_{c,Z} = i_{a,Z} \quad \text{Ecuación 99}$$

Por lo tanto, en el potencial de equilibrio ($E_{eq,Z}$), la densidad de corriente neta (i_{neta}) es igual a cero.

$$i_{c,Z} - i_{a,Z} = i_{neta} = 0 \quad \text{Ecuación 100}$$

Cuando ningún potencial externo o corriente se aplica al sistema, se puede definir una densidad de corriente de intercambio (i_o) como:

$$i_{c,Z} = i_{a,Z} = i_o \quad \text{Ecuación 101}$$

La densidad de corriente de intercambio, i_o , se define como la velocidad de la reacción de oxidación y reducción en un electrodo en equilibrio expresada en términos de densidad de corriente.

La magnitud de la densidad de corriente de intercambio es función de diversas variables, es específica de la reacción redox y se relaciona con la composición del electrodo y la rugosidad de la superficie [91,99, 104].

No existe una forma teórica de determinar el valor de i_o para cualquier sistema dado. Esta se determina experimentalmente polarizando el electrodo [91].

Cuando una corriente externa se aplica a la interfase metal-electrolito, el equilibrio se rompe, y la interfase llegará a un nuevo valor de potencial. El cambio del potencial de un sistema de su valor de equilibrio, por el paso de una corriente, se denomina polarización.

La magnitud de la polarización se denomina sobrepotencial (η), y puede definirse como:

$$\eta = E - E_{eq} \quad \text{Ecuación 102}$$

Donde E , es el potencial que adquiere la interfase cuando una corriente externa se aplica y E_{eq} es el potencial de equilibrio del sistema.

Por convención, cuando $\eta < 0$, se dice que la interfase se desplaza en dirección catódica y la velocidad de la reacción de reducción o catódica es favorecida. Cuando $\eta > 0$ se dice que la interfase se desplaza en dirección anódica y la velocidad de la reacción anódica se favorece.

La ecuación de Butler-Volmer (ecuación 104) describe la relación entre la corriente neta que circula en la interfase y el potencial aplicado para una reacción controlada por transferencia de carga.

$$i_{neta} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad \text{Ecuación 103}$$

Donde i_{neta} , es la densidad de corriente neta del electrodo, α es un factor de simetría, n es el número de electrones que intervienen en la reacción, T es la temperatura absoluta (K), R es la constante universal de los gases y F es la constante de Faraday [104].

Para sobrepotenciales catódicos altos, la ecuación 104 se reduce a:

$$i_{neta} = i_c = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \right] \quad \text{Ecuación 104}$$

Donde i_c , es la densidad de corriente catódica neta. Despejando para η se tiene que:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_{neta} \quad \text{Ecuación 105}$$

Definiendo,

$$a = 2.303 \frac{RT}{\alpha nF} \log i_0 \quad \text{Ecuación 106}$$

$$b_c = 2.303 \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{Ecuación 107}$$

Se tiene que:

$$\eta = a - b_c \log i_{neta} \quad \text{Ecuación 108}$$

La ecuación 108, es una ecuación fundamental en electroquímica conocida como la ecuación de Tafel para la reacción catódica.

De manera similar para sobrepotenciales anódicos altos, el primer término exponencial entre corchetes de la ecuación la ecuación 103, llega a ser insignificante y la ecuación 103 se transforma en:

$$i_{neta} = i_a = -i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right] \quad \text{Ecuación 109}$$

Donde i_a es la densidad de corriente anódica neta. Despejando para η ,

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_{neta} \quad \text{Ecuación 110}$$

Definiendo,

$$a = 2.303 \frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \log i_0 \quad \text{Ecuación 111}$$

$$b_a = 2.303 \frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \quad \text{Ecuación 112}$$

Se encuentra la ecuación de Tafel para la reacción anódica:

$$\eta = a + b_a \log i_{neta} \quad \text{Ecuación 113}$$

De esta manera a altos sobrepotenciales (anódicos y catódicos) existe una relación lineal entre η y el logaritmo de la densidad de corriente (i). Siendo b_c y b_a las pendientes de Tafel catódica y anódica respectivamente, que pueden obtenerse al graficar η contra $\log i$ como se muestra en la figura 16.

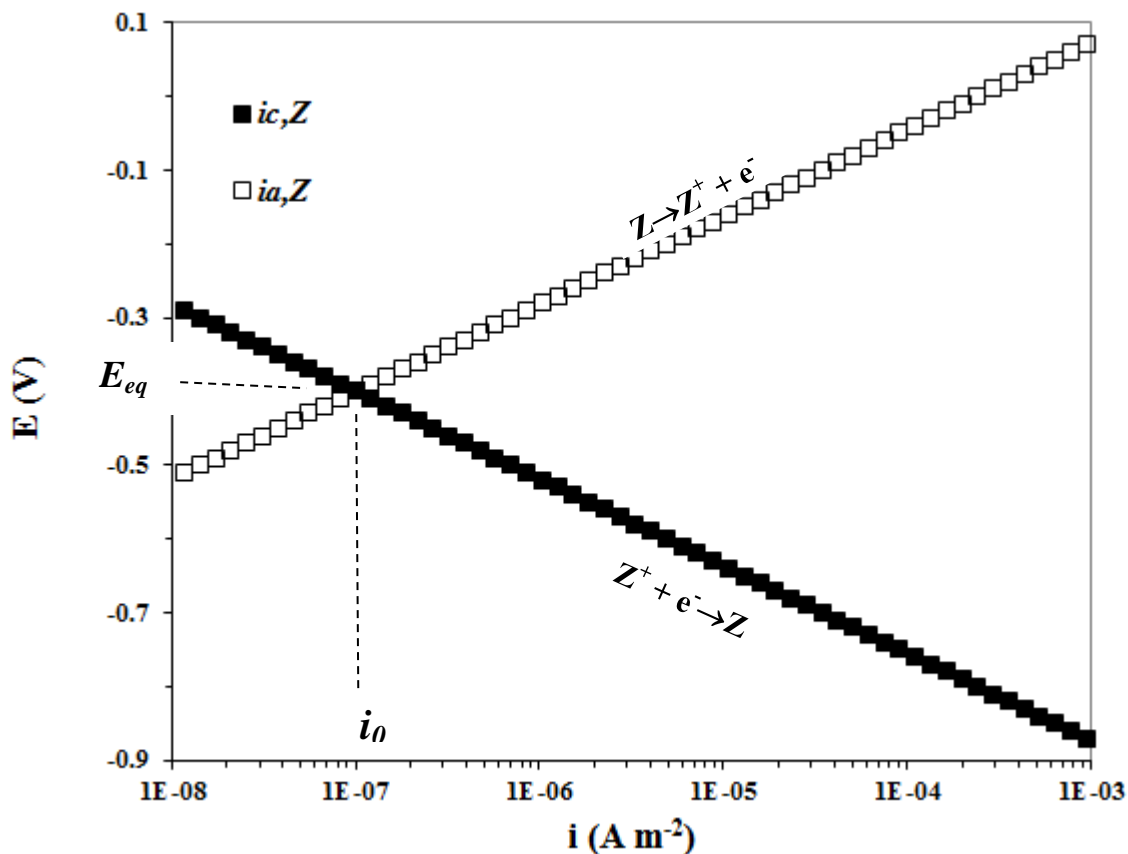


Figura 16. Diagrama de Evans, donde se indica el valor de E_{eq} y i_o para una reacción en equilibrio.

Experimentalmente solo la densidad de corriente neta (i_{neta}) puede medirse. En la figura 16, el valor de la i_{neta} se muestra como una línea continua. Esta línea representa la curva que se mide experimentalmente para un sistema. La curva experimental de E vs i_{neta} se conoce como “curva de polarización”.

La velocidad de una reacción puede depender de la cinética establecida por la transferencia de carga o la velocidad del transporte de masa. El transporte de las especies (reactivos y productos) a través de la solución puede ocurrir por difusión, migración iónica o convección. En ausencia de un campo eléctrico, la migración puede ser insignificante y los efectos de convección desaparecen en condiciones estáticas.

Cuando la difusión del reactivo catódico, Z^+ , hacia la superficie metálica es el paso que controla la velocidad de la reacción, la corriente catódica neta es limitada por esa condición y se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$i_{c,Z^+} = i_{lim} = -\frac{nFD_{z^+}}{\delta} (C_{b,Z^+} - C_{s,Z^+}) \quad \text{Ecuación 114}$$

Donde i_{lim} , es la densidad de corriente catódica limitada por difusión, D_z es el coeficiente de difusión de la especie Z^+ , C_{b,Z^+} es la concentración de los iones Z^+ en el seno de la solución y C_{s,Z^+} es la concentración de la especie Z^+ en la superficie del electrodo y δ es el espesor de la capa límite de difusión. El espesor de la capa de difusión es influenciado por la geometría del sistema y por la agitación.

La polarización por concentración se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad \text{Ecuación 115}$$

La figura 17 representa el comportamiento de la reacción catódica cuando la cinética de la reacción está bajo un control por transferencia de masa y la reacción anódica controlada por transferencia de carga (activación).

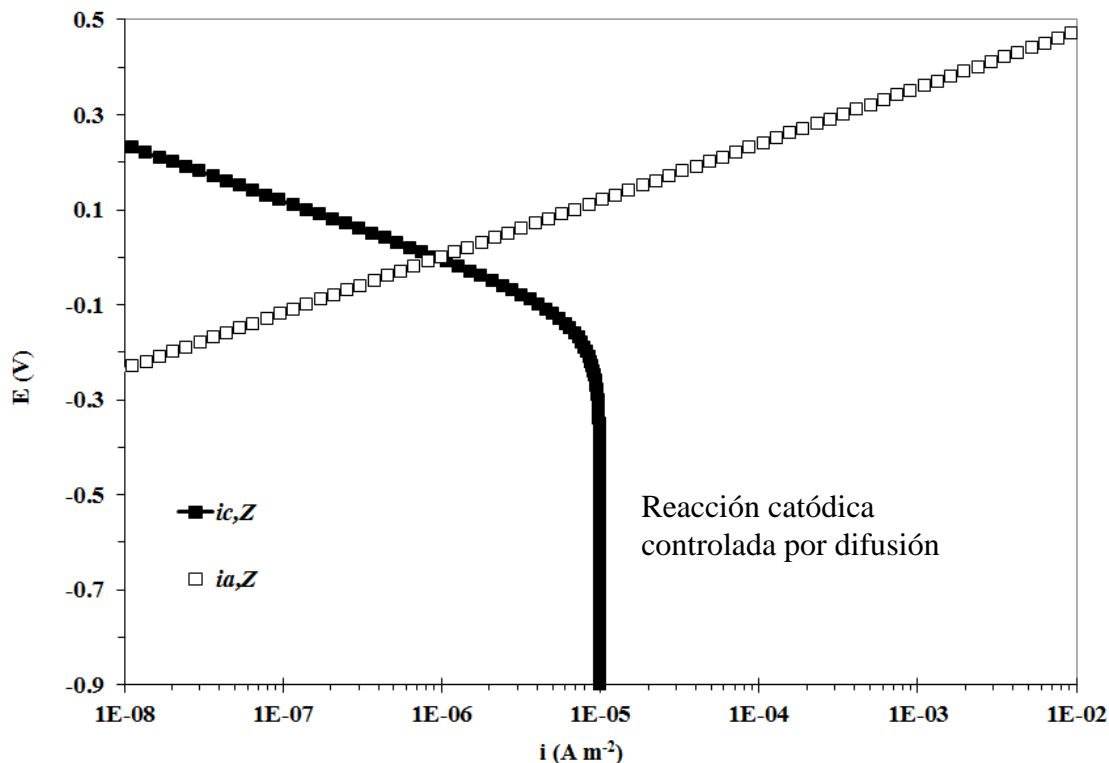


Figura 17. Diagrama de Evans para la reacción catódica controlada por difusión y la reacción anódica controlada por transferencia de carga.

1.4.2.2 Teoría del potencial mixto

De acuerdo a la teoría del potencial mixto cualquier reacción electroquímica puede dividirse en dos reacciones separadas (oxidación y reducción) sin acumulación de cargas eléctricas netas.

La teoría del potencial mixto puede explicarse considerando un metal M inmerso en una solución ácida.

En ausencia de cualquier potencial externo la oxidación del metal M (ecuación 88) y la reducción de la especie Z^+ (ecuación 98), ocurren simultáneamente en la interfase metal/electrolito. Cada reacción por separado tiene su propio i_0 y E_{eq} .

Cuando el metal M se sumerge en una solución, ambos potenciales de equilibrio, cambian hasta un potencial intermedio denominado potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial mixto ya que es una combinación de los dos potenciales de media celda.

En el potencial de corrosión, la velocidad de todas las reacciones anódicas involucradas es igual a la velocidad de todas las reacciones de reducción.

$$i_{a,M} + i_{a,Z} = i_{c,M} + i_{c,Z} \quad \text{ó} \quad \sum i_a = \sum i_c \quad \text{Ecuación 116}$$

Sin embargo, en el E_{corr} la contribución de $i_{a,Z}$ e $i_{c,M}$ se pueden considerar insignificante. En el E_{corr} la densidad de corriente neta (i'_{neta}) es cero e igual a la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), por tanto en el E_{corr} , la ecuación 116 se reduce a:

$$i'_{neta} = i_{corr} = i_{a,M} = i_{c,M} \quad \text{Ecuación 117}$$

Si se considera que ambas reacciones parciales están controladas por transferencia de carga y la cinética de ambas reacciones es independiente, entonces las densidades de corriente de las reacciones parciales obedecen la ecuación de Butler-Volmer. La ecuación 117 se puede escribir como:

$$i'_{neta} = i_{c,Z} - i_{a,M} = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{-\alpha_Z n_Z F \eta'}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha_M) n_M F \eta'}{RT}\right) \right] \quad \text{Ecuación 118}$$

En donde el primer término exponencial entre corchetes corresponde a la contribución catódica y α_Z y n_Z corresponden al factor de simetría y número de electrones que intervienen en la reacción catódica. El segundo término exponencial entre corchetes, es la contribución de la reacción anódica, α_M es el factor de simetría y n_M número de electrones que intervienen en la reacción de oxidación.

Esta ecuación semejante a la ecuación de Butler-Volmer se conoce como la ecuación de Wagner y Traud. El sobrepotencial definido en la ecuación 102 para un sistema en equilibrio, se define ahora para la ecuación de Wagner y Traud con respecto al E_{corr} .

$$\eta' = E - E_{corr} \qquad \text{Ecuación 119}$$

Al igual que con la ecuación de Butler-Volmer para sobrepotenciales anódicos o catódicos suficientemente altos, se encuentra una ecuación de Tafel anódica y catódica para procesos de corrosión controlados por transferencia de carga o activación.

$$\eta' = a \pm b \log i \qquad \text{Ecuación 120}$$

En donde se definen la pendiente de Tafel anódica (b_a) para la reacción de oxidación del metal y la pendiente de Tafel catódica (b_c) para la reacción de reducción de la especie Z^+ (por ejemplo el ion H^+) en solución.

La figura 18, muestra el diagrama de Evans para un proceso de corrosión en el cual ambas reacciones están controladas por activación.

La figura 19, muestra en esencia el mismo proceso de corrosión, en donde se incluye una curva de polarización que corresponde a la i_{neta} y las líneas de Tafel para las reacciones anódica y catódica involucradas en el proceso de corrosión para un metal sumergido en una solución ácida.

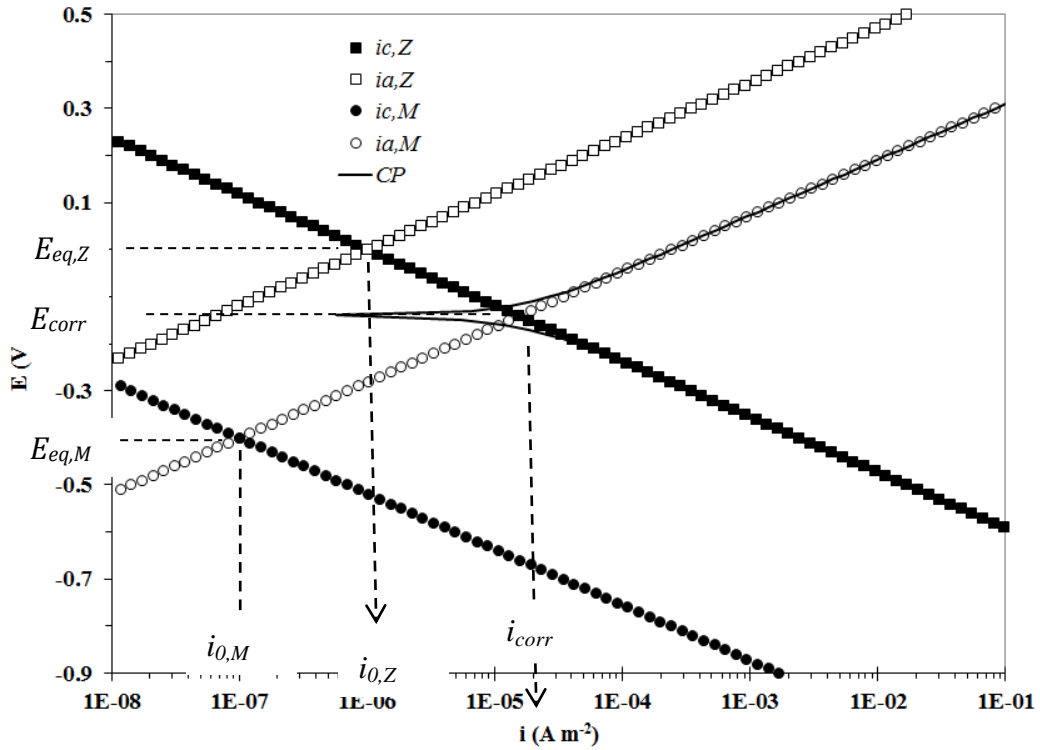


Figura 18. Diagrama de Evans para la corrosión de un metal M inmerso en una solución ácida.

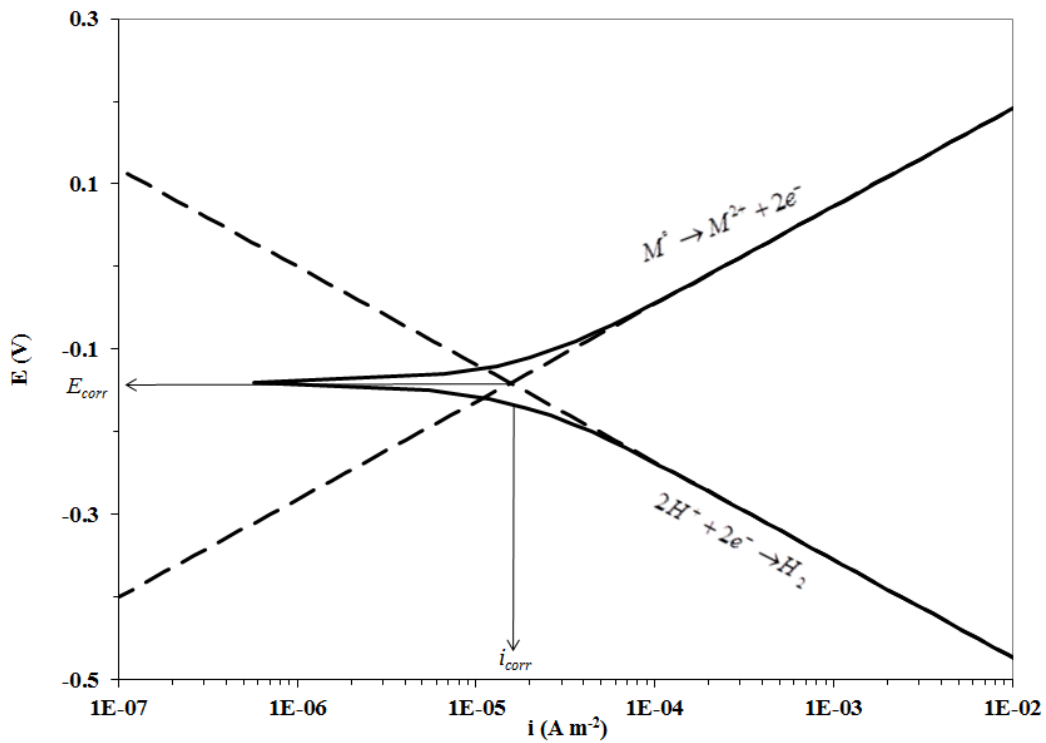


Figura 19 Gráfica de i_{neta} y líneas de Tafel anódica y catódica para un metal sumergido en una solución ácida.

Cuando una de las reacciones involucradas en el proceso de corrosión (principalmente la reacción catódica), se ve afectada por difusión de las especies desde el seno de la solución hacia la superficie metálica, se dice que la reacción está bajo un control por transporte de masa o difusión y aparece una corriente límite en la curva de polarización (figura 20)

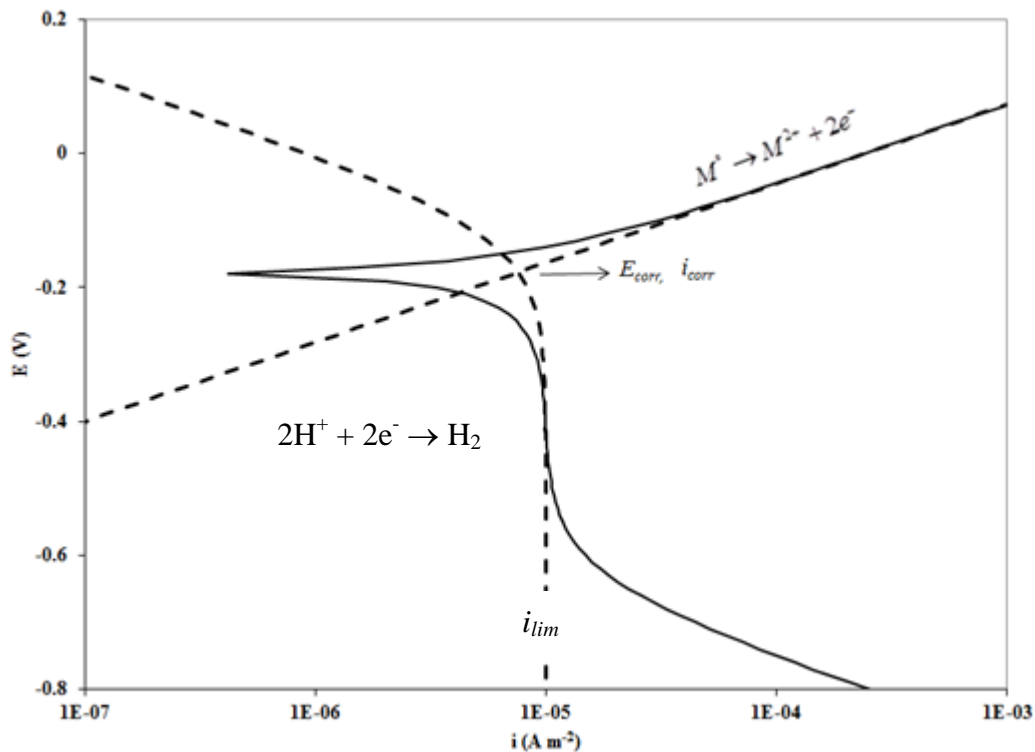


Figura 20. Curva de polarización un metal (M) inmerso en una solución aireada. La grafica muestra una línea de Tafel correspondiente a la reacción anódica controlada por activación, y la reacción de reducción presenta un control por difusión o transferencia de masa.

La teoría del potencial mixto forma la base para dos métodos electroquímicos utilizados para determinar la velocidad de corrosión, el cual finalmente es un parámetro de interés en diversas áreas. Estos son, las técnicas de Extrapolación de Tafel y Resistencia a la Polarización (R_p).

1.4.2.3 Extrapolación de Tafel

El método de Extrapolación de Tafel [99], fue utilizado por Wagner y Traud para verificar la aplicación de la teoría del potencial mixto. Esta técnica utiliza los datos obtenidos de la polarización anódica y catódica. Si el potencial del electrodo se grafica contra el logaritmo de la corriente se obtiene una curva como la que se muestra en la figura 21, para un sistema controlado por transferencia de carga.

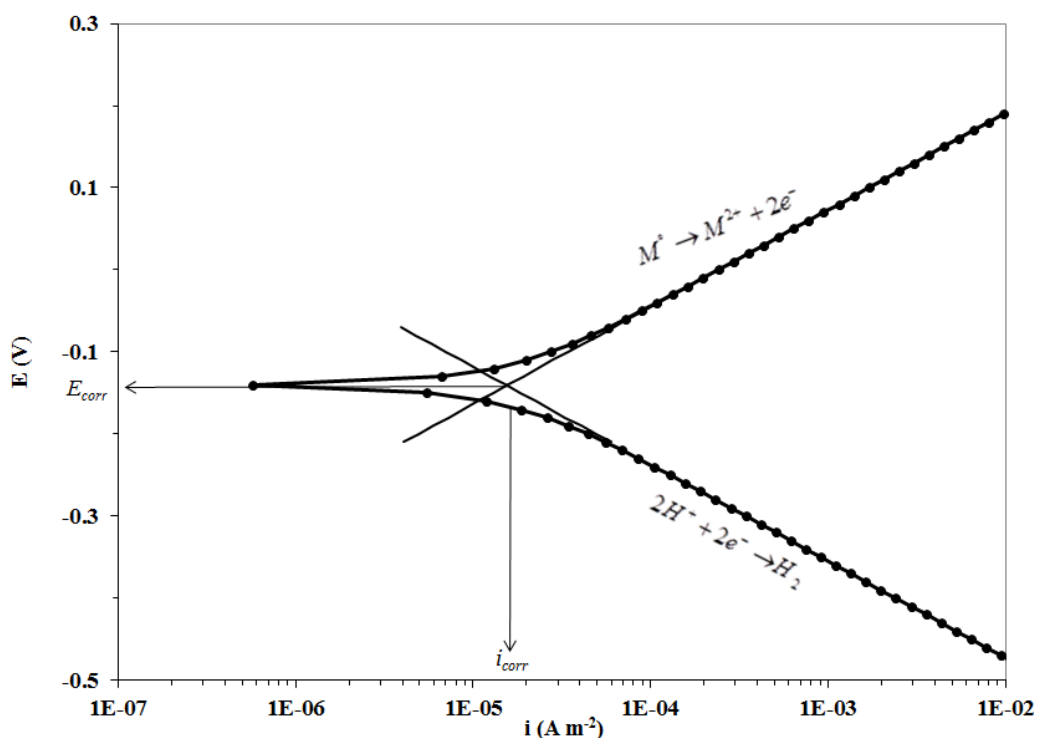


Figura 21. Curva de Polarización mostrando las líneas de extrapolación de Tafel.

La curva no es lineal a bajas polarizaciones, pero a polarizaciones más altas llega a ser lineal sobre el plano semilogarítmico, si el proceso está controlado por transferencia de carga. Para determinar la velocidad de corrosión, se extrapola las líneas de Tafel al E_{corr} . En el potencial de corrosión, la velocidad de evolución de hidrógeno es igual a la velocidad de disolución del metal, este punto corresponde a la velocidad de corrosión del sistema expresada en términos de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

Para asegurar una exactitud razonable, la región de Tafel (catódica y anódica) debe extenderse sobre un intervalo de corriente de al menos un orden de magnitud (década) sobre la gráfica semilogarítmica. En muchas ocasiones este punto se vuelve complicado especialmente en sistemas donde existe una polarización por concentración o se tengan efectos de IR (caída óhmica). En el caso donde el proceso de corrosión este controlado puramente por difusión, la i_{corr} será aproximadamente igual a la i_{lim} .

1.4.2.4 Resistencia a la polarización (R_p)

Diversos investigadores [102] observaron que a polarizaciones anódicas y catódicas de unos cuantos milivolts a partir del E_{corr} , la densidad de corriente neta es una función lineal del potencial del electrodo en las curvas de polarización (Figura 22). Como resultado el método fue denominado como polarización lineal. Sin embargo posteriormente se observó que la linealidad era restringida a un intervalo de potencial exclusivamente. La resistencia a la polarización (R_p) definida como la pendiente de la curva corriente vs potencial en el E_{corr} es independiente del grado de linealidad. De esta manera el método fue denominado simplemente como Resistencia a la polarización (R_p).

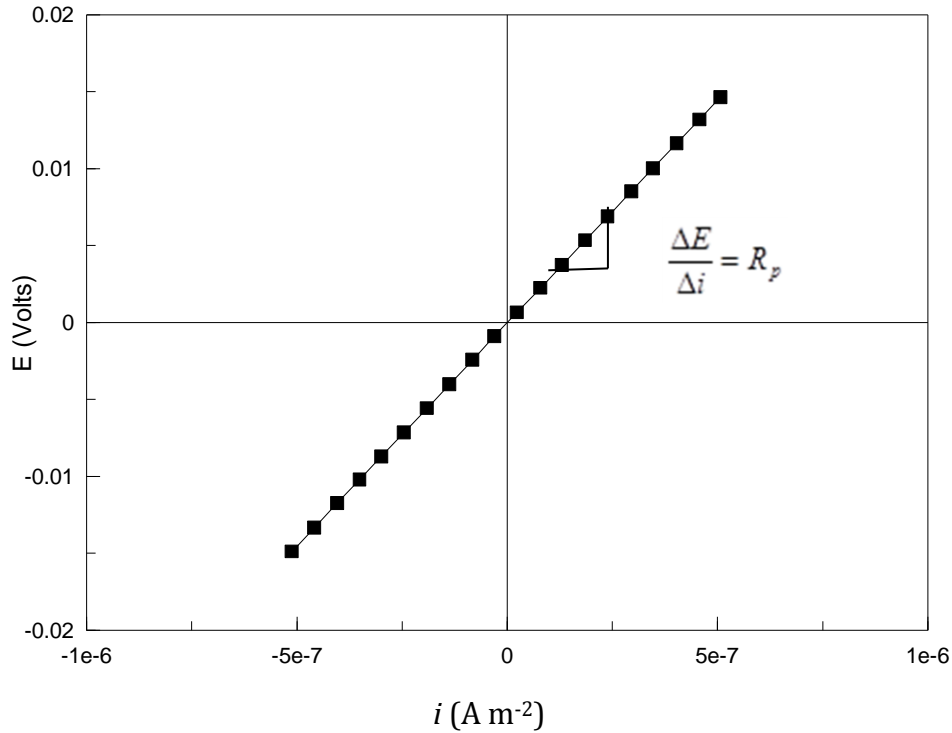


Figura 22. Gráfica de potencial (E) vs densidad de corriente.

Stern y Geary simplificaron la expresión cinética dada por la ecuación 118 para dar una aproximación para la cinética de reacción controlada por transferencia de carga para el caso de sobrepotenciales pequeños. La ecuación 118 puede ser matemáticamente linealizada tomando series de expansión ($e^x=1+x+x^2+x^3$ cuando $x \rightarrow 0$) y despreciando los términos más altos cuando $\eta/b < 0.1$. Entonces la ecuación 118 se reduce a la siguiente ecuación:

$$R_p = \left[\frac{\Delta E}{\Delta i} \right]_{\eta \rightarrow 0} = \left(\frac{b_a b_c}{2.303 i_{corr} (b_a + b_c)} \right) \tag{Ecuación 121}$$

Despejando i_{corr} en la ecuación anterior se tiene que:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303 R_p (b_a + b_c)} \tag{Ecuación 122}$$

Y se define una constante B , denominada constante de Stern-Geary.

$$B = \frac{b_a b_c}{2.302(b_a + b_c)} \quad \text{Ecuación 123}$$

Entonces:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Ecuación 124}$$

Donde R_p es la resistencia a la polarización dada en $\Omega \text{ cm}^2$, B es una constante que depende de las pendientes de Tafel, por lo que cuando una de las reacciones presenta desviación del comportamiento de Tafel, en las reacciones involucradas en el proceso de corrosión, la determinación de la constante B se reduce a:

$$B = \frac{b_a}{2.303} \quad \text{Si} \quad b_c \rightarrow \infty \text{ (control por transporte de masa)} \quad \text{Ecuación 125}$$

$$B = \frac{b_c}{2.303} \quad \text{Si} \quad b_a \rightarrow \infty \text{ (pasivación)} \quad \text{Ecuación 126}$$

La constante de Stern-Geary puede determinarse mediante las pendientes de Tafel obtenidas por la técnica de extrapolación de Tafel, el cálculo teórico de ambas pendientes o con las pendientes obtenidas de la literatura para un sistema con una cinética conocida.

La determinación de la velocidad de corrosión mediante la aplicación de la técnica de resistencia a la polarización, denominada también de bajo campo, presenta las siguientes ventajas [99]:

1. Permite el cálculo de la velocidad de corrosión instantánea y la velocidad de corrosión puede monitorearse constantemente.
2. Es una técnica no destructiva, a diferencia de la técnica de extrapolación de Tafel, la cual es una técnica destructiva debido al paso de grandes corrientes a través de la interfase metálica.

CAPÍTULO 2.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES

A continuación se describe el material, el medio de prueba, la matriz experimental y el procedimiento efectuado para realizar las pruebas electroquímicas las cuales fueron divididas en dos etapas (inciso 2.1.3).

2.1.1 Materiales

Para todas las pruebas electroquímicas, se utilizaron muestras cilíndricas de acero grado API 5L X52 ($d = 1.203$ cm, $h = 0.798$ cm) con un área expuesta de 3.015 cm² (Figura 23). La superficie de los cupones fue lijada con lijas 240, 400 y 600, enjuagados con agua destilada y desengrasados con acetona en un baño ultrasónico durante 1 minuto. Posteriormente se secaron con papel absorbente y se colocaron en un desecador hasta su posterior uso.

Para las pruebas electroquímicas se utilizó una celda cilíndrica de vidrio de capacidad aproximada de 1 L y un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) como se muestra en la figura 23. Se utilizó un sistema de tres electrodos, un electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia (ESC) vía un puente de salino, un electrodo de grafito como contraelectrodo (CE) y el cupón cilíndrico de acero como electrodo de trabajo montado sobre el eje del ECR.

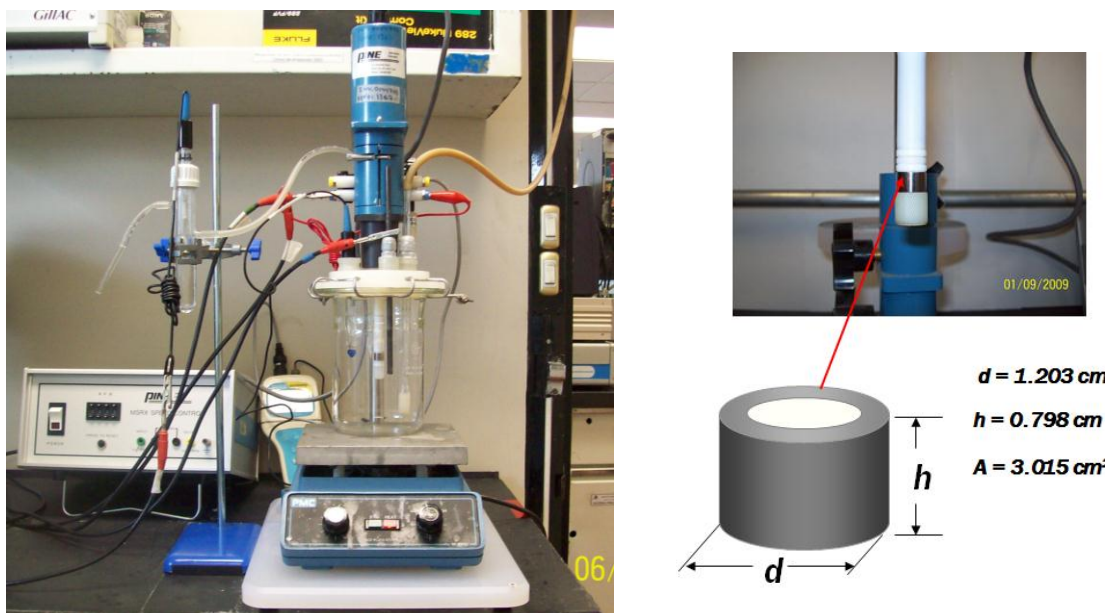


Figura 23. Celda electroquímica de vidrio con el ECR (izquierda) y vista esquemática de las dimensiones de la muestra cilíndrica de acero API utilizadas en las pruebas electroquímicas.

2.1.2 Acondicionamiento del medio de prueba

El medio de prueba utilizado en todos los experimentos fue una solución de NaCl al 3% en peso. El reactivo de NaCl utilizado fue grado analítico. La celda de vidrio se llenó con un litro de solución salina, se burbujeó nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el oxígeno presente. Posteriormente se burbujeó dióxido de carbono (CO_2 , 99.99 %) durante 1 hora para saturar la solución. Se utilizó una parrilla de calentamiento para alcanzar y mantener la solución a $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Para medir el pH de la solución, se utilizó un potenciómetro (comúnmente conocido como pHmetro) marca Oakton Waterproof, calibrado con tres soluciones buffer (pH=4, 7 y 10). El pH de la solución bajo estas condiciones fue de 4.27 (a saturación con CO_2 y $60 \text{ }^\circ\text{C}$).

El inhibidor 2-Mercaptobenzimidazol, utilizado en las pruebas experimentales, fue proporcionado como reactivo analítico. Se pesó 0.1 g de cristales sólidos de 2-MBI y se disolvieron en 50 mL de una mezcla agua-etanol 1:1. La concentración de la solución preparada fue 0.013M. A partir de esta solución se tomaron alícuotas para obtener la concentración deseada en el medio de prueba.

2.1.3 Matriz Experimental

La parte experimental se dividió en dos etapas.

ETAPA I Efecto del Flujo, HAc, FeCO₃ e inhibidor	ETAPA II Efecto del HAc y FeCO₃ sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI
<ul style="list-style-type: none">✓ Pruebas con CO₂✓ Pruebas con CO₂ y HAc✓ Pruebas con CO₂ y FeCO₃✓ Pruebas con CO₂ e Inhibidor (2-MBI)	<ul style="list-style-type: none">✓ Pruebas con CO₂, HAc y 2-MBI✓ Pruebas con CO₂, FeCO₃ y 2-MBI

Las pruebas en ambas etapas se efectuaron con las siguientes condiciones experimentales:

- Acero API 5L X52
- NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ (pH_{sat} = 4.27)
- T = 60 °C
- Velocidad de rotación 0, 100, 1000, 3000 y 5000 rpm
- [HAc] = 100 ppm [1.7 mM]
- Película de FeCO₃ depositada sobre la superficie metálica del electrodo
- [2-MBI] = 10 ppm

La tabla 7 muestra las velocidades de rotación expresadas como velocidad periférica (u), esfuerzo de corte en la pared del electrodo de cilindro rotatorio (τ_{ECR}) y número de Reynolds (Re_{ECR}) calculados para cada velocidad de rotación del electrodo de cilindro rotatorio (ECR). La ecuación 72 fue utilizada para calcular el esfuerzo de corte en el cilindro rotatorio [38].

Tabla 7. Velocidad periférica (u), esfuerzos de corte en la pared del ECR (τ_{ECR}) y número de Reynolds (Re_{ECR}) calculados a diferentes velocidades de rotación.

VELOCIDAD DE ROTACIÓN rpm	u ($m\ s^{-1}$)	τ ($N\ m^{-2}$)	Re
0	-	-	-
100	0.063	0.03	1595
1000	0.63	1.69	15953
3000	1.89	10.94	47860
5000	3.15	26.07	79767

2.1.4 Pruebas Electroquímicas

Se utilizaron las técnicas electroquímicas de Resistencia a la polarización (R_p) y curvas de polarización. Ambas técnicas fueron efectuadas con la ayuda de un potencióstato marca Solartron 1280 B utilizando el software Corrware 2.7. Para las pruebas de R_p , se aplicó un sobrepotencial de ± 15 mV con respecto al E_{corr} a una velocidad de barrido de $0.166\ mV\ s^{-1}$. Las curvas de polarización se realizaron en experimentos independientes renovando el medio de evaluación en cada una de las pruebas. Las curvas catódicas se efectuaron aplicando un sobrepotencial de -300 mV con respecto al E_{corr} y para las curvas anódicas se aplicó un sobrepotencial de $+200$ mV con respecto al E_{corr} . Para compensar el efecto de caída óhmica (IR) en las curvas de polarización anódicas, se utilizó la técnica de Impedancia electroquímica aplicando un barrido de frecuencia de $10\ 000$ a 0.1 Hz a una amplitud de voltaje de 5 mV, a fin de determinar la resistencia de la solución (R_s).

2.1.6 Procedimiento experimental

A continuación se describe el procedimiento efectuado para llevar a cabo las pruebas electroquímicas en la etapa I y II.

2.1.6.1 Pruebas con CO₂

El cupón cilíndrico de acero API fue introducido en la celda electroquímica con la solución salina saturada con CO₂, hasta que la temperatura alcanzó y se mantuvo en 60 °C ± 1 °C. Una vez sumergido en la solución, se conectaron los tres electrodos de la celda (trabajo, referencia y el contraelectrodo) al potenciostato. El E_{corr} se midió y registró, una vez que se mantuvo estable el sistema en condiciones estáticas (0 rpm). Posteriormente se realizaron pruebas de R_p variando la velocidad de rotación, dejando que el E_{corr} se estabilizará con cada cambio de rotación del electrodo. El mismo procedimiento se aplicó al realizar las curvas de polarización catódicas y anódicas a 0, 100, 1000, 3000 y 5000 rpm. Todas las pruebas electroquímicas se realizaron por triplicado.

2.1.6.2 Pruebas con CO₂ y la adición de HAc

A la celda electroquímica con el medio acondicionado con CO₂ y a 60 °C, se adicionó 95 µL de HAc para tener una concentración inicial de 100 ppm en la solución de NaCl. La adición del HAc se realizó con una micropipeta 1-100 µL marca Socorex. El pH bajo estas condiciones fue de 3.89. El E_{corr} se registró una vez que el sistema se estabilizó (entre 5 y 10 min aproximadamente). Las pruebas de R_p se realizaron en un solo cupón sin cambiar el medio a velocidades de rotación de 0, 100, 1000, 3000 y 5000 rpm, permitiendo la estabilización del E_{corr} después de cada prueba. Las curvas de polarización catódicas y anódicas se efectuaron por separado, utilizando un cupón por prueba y renovando el medio de evaluación.

2.1.6.3 Pruebas con CO₂ y una película de productos de corrosión (FeCO₃)

La obtención de películas estables de FeCO₃ es un proceso difícil y requiere del control de diversos parámetros para su formación. El anexo B, describe el procedimiento utilizado para la formación de la película de FeCO₃ sobre la superficie metálica del acero API. Las muestras cilíndricas de acero con la película de FeCO₃ depositada sobre la superficie, fueron examinadas con el Microscopio Electrónico de Barrido y la composición química elemental de la película fue analizada mediante la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDX).

Una vez acondicionado el medio (NaCl saturado con CO₂ a 60 °C), se sumergió el cupón de acero API previamente cubierto con la película de FeCO₃. El E_{corr} se registró después de 10 minutos. Posteriormente se realizaron las pruebas de R_p a diferentes velocidades de rotación sobre un mismo cupón. Las curvas de polarización catódicas y anódicas se efectuaron en cupones por separado renovando el medio cada que se efectuaba una prueba.

2.1.6.4 Pruebas con CO₂ y la adición de Inhibidor de corrosión (2-MBI)

En el medio salino acondicionado (saturado con CO₂ a 60 °C) se introdujo el cupón de acero API montado sobre el eje del ECR. La adición del inhibidor 2-MBI se realizó 5 minutos después de que el cupón se sumergió en la solución. El E_{corr} del medio con inhibidor se midió transcurridos 5 minutos más. Las pruebas de R_p se efectuaron después de registrar el E_{corr} con la adición de inhibidor. Las concentraciones de inhibidor evaluadas con pruebas de R_p exclusivamente, fueron 5, 10, 25 y 40 ppm a las velocidades de 0, 100, 1000, 3000 y 5000 rpm. Las curvas de polarización catódicas y anódicas se realizaron por separado a una concentración de 10 ppm de inhibidor.

2.1.6.5 Pruebas con CO₂, la adición de HAc e Inhibidor (2-MBI)

Al medio salino acondicionado (NaCl, saturado con CO₂ a 60 °C), se adicionó 95 µL de HAc, posteriormente se introdujo el ECR con el cupón colocado en el eje. Después de 10 minutos se adicionó el inhibidor y se continuó monitoreando el E_{corr} durante 10 minutos más. A partir del E_{corr} registrado, se procedió a realizar las pruebas de R_p a cada velocidad de rotación sobre el mismo cupón sin cambiar el medio permitiendo que se estabilizara el E_{corr} con cada cambio en la rotación del electrodo. Las curvas de polarización catódicas y anódicas se efectuaron por separado acondicionando nuevamente el medio de evaluación.

2.1.6.6 Pruebas con CO₂, una película de FeCO₃ y la adición del inhibidor 2-MBI

El cupón de acero cubierto previamente con la capa de FeCO₃ fue colocado sobre el eje del ECR. Posteriormente se sumergió en la celda electroquímica con el medio previamente acondicionado (NaCl saturado con CO₂ a 60 °C). El E_{corr} se midió durante 10 minutos y posteriormente se adicionó 10 ppm del inhibidor 2-MBI. El E_{corr} bajo estas condiciones, se midió durante 10 minutos más (a fin de que se estabilizara el E_{corr}). Las pruebas de R_p se realizaron a 0, 100, 1000, 3000 y 5000 rpm permitiendo que el potencial se estabilizara cada vez que incrementaba la velocidad de rotación. Las curvas de polarización anódicas y catódicas se efectuaron por separado utilizando distintos cupones y renovando el medio de evaluación.

CAPÍTULO 3.

RESULTADOS

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

3.1 ETAPA I. Efecto del Flujo, HAc, FeCO₃ e inhibidor

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas electroquímicas de R_p y Curvas de polarización correspondientes a la etapa I. Los datos y gráficas para R_p se presentan en el anexo C. Todas las pruebas se efectuaron por triplicado.

En el caso de las curvas de polarización tanto anódica como catódica, aunque se consideran las tres series de repeticiones, se presentan como ejemplo dos series de curvas efectuadas a diferentes velocidades de rotación para cada condición evaluada.

3.1.1 Pruebas con CO₂

En esta sección se presentan los resultados de las pruebas electroquímicas sobre acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, $pH_{sat} = 4.27$, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Estos resultados experimentales fueron considerados como referencia o blanco.

3.1.1.1 Potencial de corrosión (E_{corr})—Efecto del flujo

La variación del potencial de corrosión junto con otros parámetros cinéticos, tales como las pendientes de Tafel anódica (b_a) y catódica (b_c), i_{corr} , permiten determinar la cinética electroquímica del proceso de corrosión. Aunque el E_{corr} no produce ninguna información cuantitativa sobre la velocidad del proceso de corrosión global, su valor y como cambia con el tiempo es una indicación cualitativa del balance en la cinética de corrosión y su evolución en el tiempo.

La figura 24, muestra la gráfica de E_{corr} en función de la velocidad de rotación del ECR para un acero API 5L X52 inmerso en una solución de NaCl al 3% saturado con CO_2 a una temperatura de 60 °C.

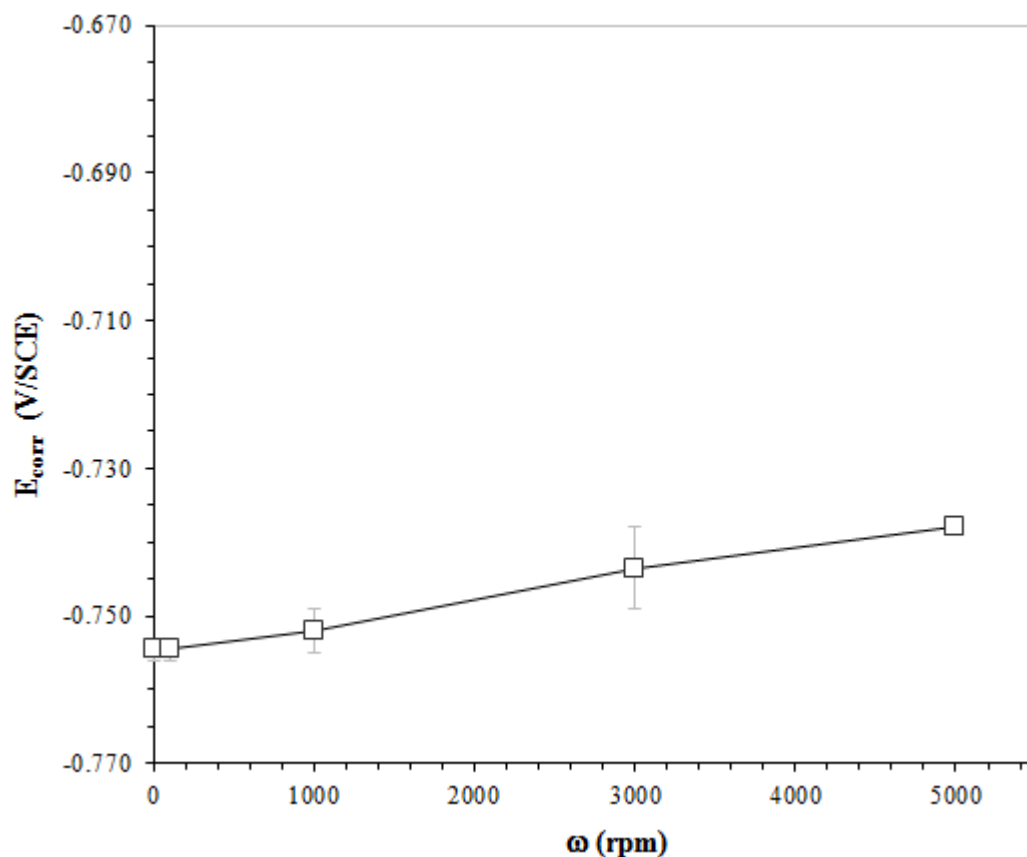


Figura 24. Potencial de corrosión (E_{corr}) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API 5L X52, en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60$ °C. Las barras de error representan el valor máximo y mínimo del E_{corr} medido.

En esta figura, se observa que el potencial de corrosión cambia ligeramente en dirección positiva cuando se incrementa la velocidad de rotación. El cambio en el E_{corr} cuando se incrementa la velocidad de rotación de 0 a 5000 rpm fue de -0.755 V(SCE) a -0.738 V(SCE), un cambio de 0.017 V en dirección positiva. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión que toma lugar en la superficie del electrodo depende ligeramente de la velocidad de rotación del electrodo.

3.1.1.2 Cinética catódica del proceso de corrosión por CO₂—Efecto del flujo

Las figuras 25 y 26, muestran las curvas de polarización catódicas efectuadas por duplicado a diferentes velocidades de rotación. En ambas figuras, se observa un intervalo de potencial de aproximadamente 0.120 V, entre -0.800 V(SCE) y -0.920 V(SCE), en el cual se presenta una corriente límite (i_{lim}), a todas las velocidades de rotación estudiadas.

Se observa que la i_{lim} medida aumenta con el incremento en la velocidad de rotación del ECR.

A potenciales más negativos con respecto al E_{corr} se presenta una segunda reacción que no es influenciada por las condiciones de flujo. Esta reacción corresponde a la formación de hidrógeno debida a la reducción del agua (ecuación 33).

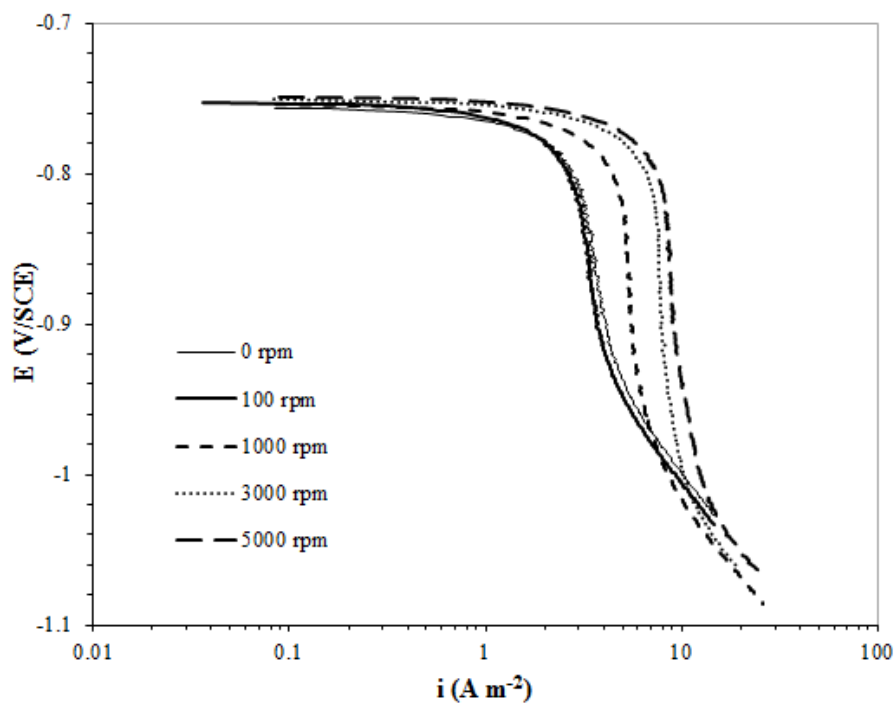


Figura 25. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación del electrodo (Serie 1). Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3 % en peso saturada con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$.

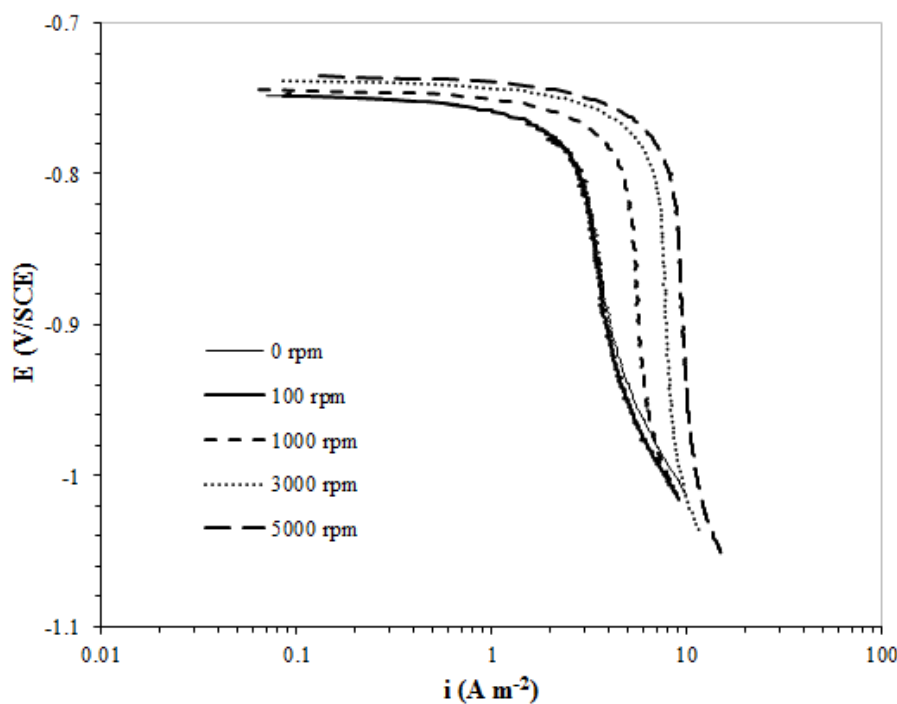


Figura 26. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación del electrodo (Serie 2). Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$.

Eisenberg et al., [103] encontraron que para una reacción electroquímica de reducción controlada por transporte de masa sobre la superficie de un electrodo de cilindro rotatorio (ECR), existe una relación lineal entre la i_{lim} y $u^{0.7}$ (ecuación 59). La figura 27, muestra la gráfica de la i_{lim} medida en función de la velocidad periférica (u) del electrodo elevada a la 0.7. Los valores de i_{lim} , se determinaron promediando los datos de corriente límite medidos experimentalmente para cada curva de polarización en el intervalo de potencial de -0.850 V(SCE) a 0.900 V(SCE) a cada velocidad de rotación estudiada.

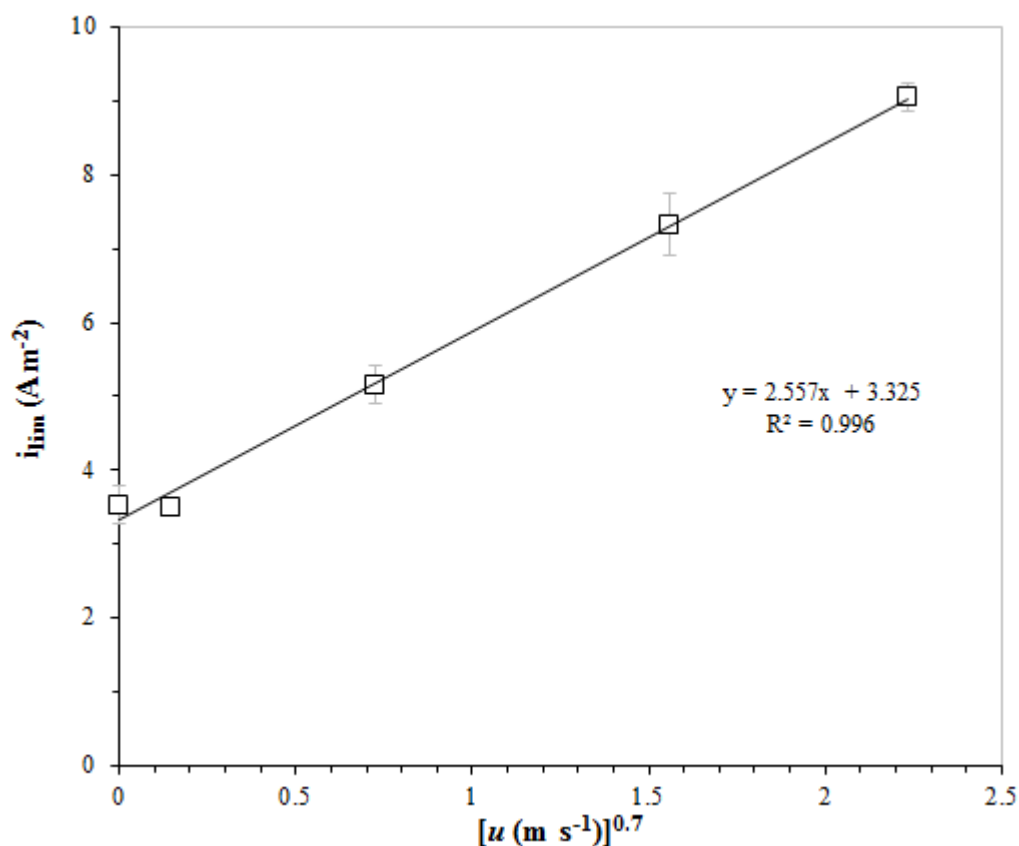


Figura 27. Densidad de corriente límite (i_{lim}) en función de la velocidad periférica del electrodo (u) elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $pH_{sat} = 4.27$, $T = 60$ °C.

El análisis de regresión de los datos muestra que existe una excelente relación lineal ($R^2 = 0.996$) entre la corriente límite medida experimentalmente y $u^{0.7}$. Lo anterior confirma la dependencia de i_{lim} con las condiciones de flujo. Por otra parte se observa que, la relación lineal encontrada presenta una componente independiente del flujo (ordenada al origen diferente de cero) igual a 3.325.

3.1.1.3 Cinética anódica del proceso de corrosión por CO_2 —Efecto del flujo

Las figuras 28 y 29, muestran las curvas de polarización anódicas obtenidas a 0 y 5000 rpm. En ambas curvas, se muestra que la reacción de oxidación está controlada por un proceso de transferencia de carga o activación. La reacción de disolución del hierro se considera como la reacción anódica dominante en la corrosión por CO_2 y puede resumirse por la siguiente ecuación:



Las curvas de polarización mostradas en la figura 28 y 29 no exhiben claramente una región de Tafel, lo cual puede atribuirse a la posible formación de productos de corrosión sobre la superficie metálica del electrodo.

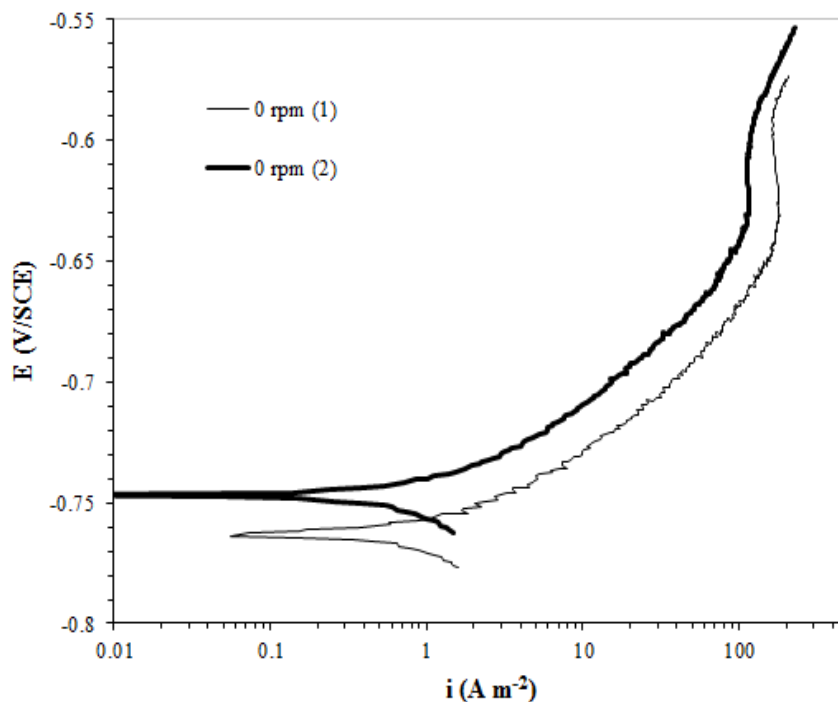


Figura 28. Curvas de polarización anódicas a una velocidad de rotación de 0 rpm, efectuadas por duplicado. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60^\circ\text{C}$. Curvas de polarización compensadas por caída óhmica (IR).

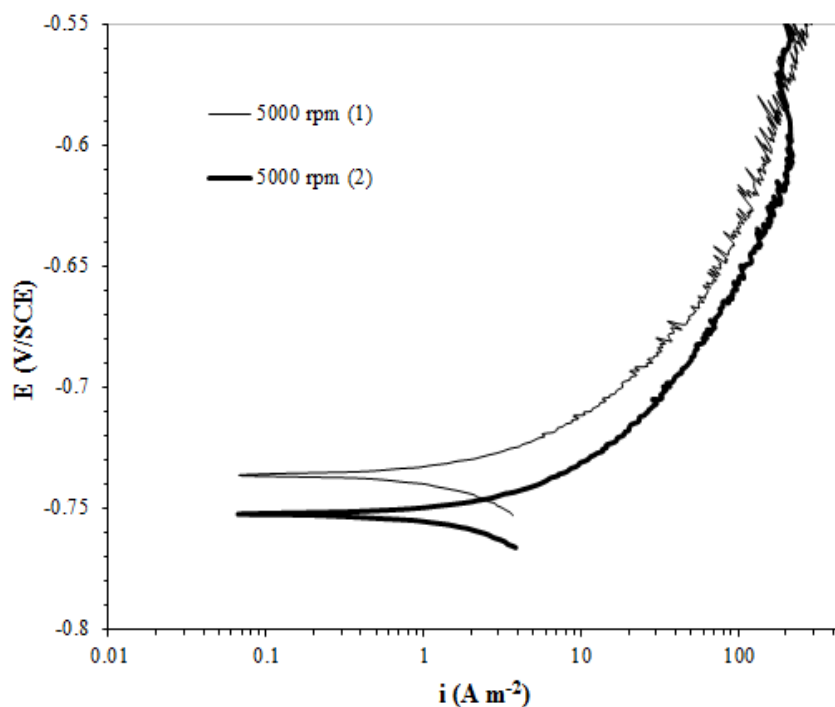


Figura 29. Curvas de polarización anódicas a una velocidad de rotación de 5000 rpm efectuadas por duplicado. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% saturada con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60^\circ\text{C}$. Curvas de polarización compensadas por caída óhmica (IR).

La tabla 8, muestra los valores de las pendientes de Tafel anódicas (b_a) calculadas a todas las velocidades de rotación estudiadas.

Tabla 8. Pendientes de Tafel anódicas (b_a) calculadas para acero API 5L X52, en NaCl al 3% en peso saturado con CO₂, pH_{sat} = 4.27, T = 60 °C.

VELOCIDAD DE ROTACIÓN rpm	b_a (mV dec⁻¹)
0	65
100	64
1000	65
3000	67
5000	70

De la tabla 8, se observa que las pendientes prácticamente se mantienen constantes con el incremento en la velocidad de rotación del electrodo lo cual sugiere que la cinética del proceso anódico no depende del flujo.

La figura 30, muestra la gráfica de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) calculada, en función de la velocidad de rotación del electrodo.

Los valores de i_{corr} , se calcularon con los datos obtenidos mediante la técnica de Resistencia a la polarización (R_p) y la ecuación 124. La constante de Stern-Geary (B) se determinó con la ecuación 125, para el caso donde la reacción catódica presenta control por transporte de masa y una b_a promedio de 66 mV dec⁻¹.

De la figura 30, se observa el efecto del flujo sobre la i_{corr} . La magnitud de i_{corr} incrementa con la velocidad de rotación.

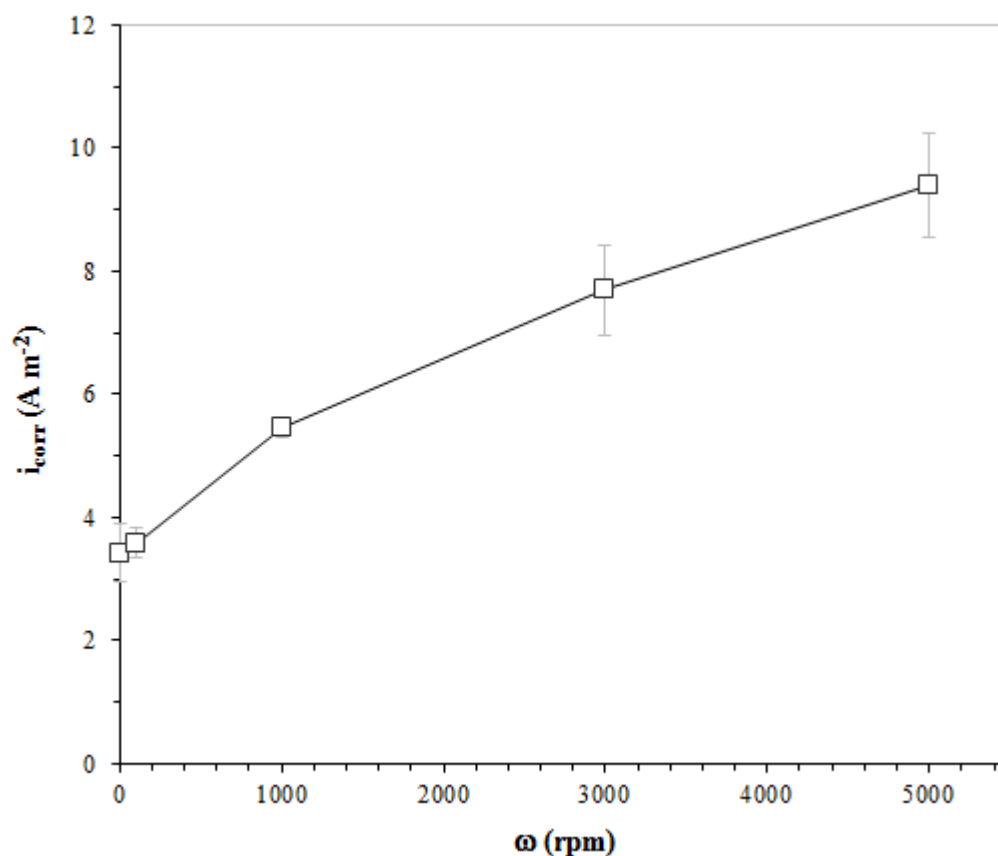


Figura 30. Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad de rotación del electrodo en rpm. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, pH_{sat} = 4.27, T = 60 °C.

La figura 31, compara los valores de i_{lim} e i_{corr} en función de la velocidad periférica (u) elevada a la 0.7. Ambas densidades de corriente son dependientes de la velocidad de rotación del electrodo y los valores muy semejantes a todas las velocidades estudiadas. Lo anterior sugiere que el proceso global de corrosión que sucede sobre la superficie metálica está controlado por un proceso de transporte de masa.

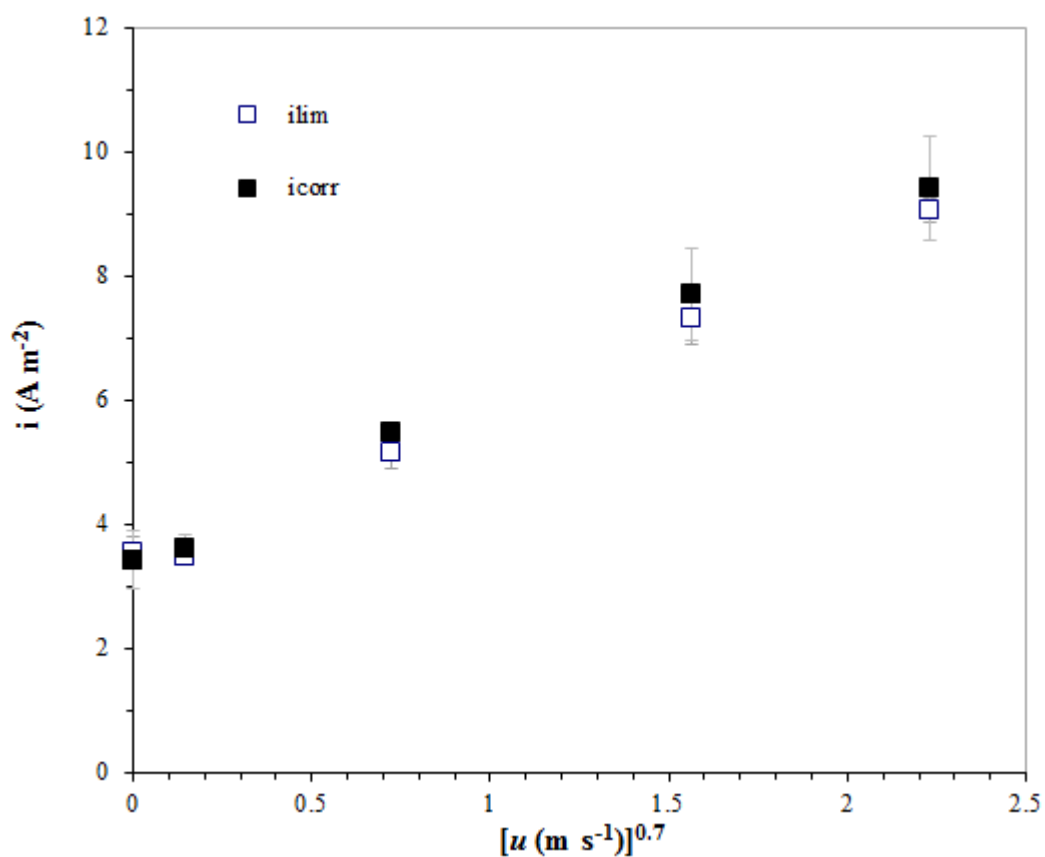


Figura 31. Densidad de corriente límite (i_{lim}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad periférica (u) del electrodo elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% peso saturado con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.1.4 Conclusiones—Efecto del flujo

Para un acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a 60 °C, se presentan las siguientes conclusiones de acuerdo con los resultados obtenidos.

1. El E_{corr} medido muestra ligera dependencia con la velocidad de rotación del electrodo. Lo cual sugiere un proceso de corrosión global dependiente del transporte de masa de las especies involucradas en el proceso.
2. De acuerdo a las curvas de polarización catódicas, la reacción catódica presenta una zona de corriente límite, la cual incrementa con la velocidad de rotación. Es decir, el proceso catódico está controlado por un proceso de difusión en un intervalo de potencial de -0.800 V(SCE) a -0.950 V(SCE) aproximadamente.
3. A potenciales más negativos (mayores a -1 V(SCE)) con respecto al E_{corr} , se presenta una segunda reacción catódica (reacción de reducción del agua) la cual no es influenciada por las condiciones de flujo.
4. De acuerdo con las curvas de polarización anódicas, las pendientes anódicas varían ligeramente con el incremento en la velocidad de rotación, lo cual sugiere que la cinética de disolución de hierro bajo estas condiciones no es afectado por las condiciones hidrodinámicas del sistema. Por lo que se puede asumir que la reacción anódica es controlada por un proceso de activación.
5. Los valores de i_{lim} e i_{corr} , son semejantes en magnitud a todas las velocidades de rotación y muestran ser dependientes de la velocidad de rotación del ECR. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión global está controlado por un proceso de transporte de masa de las especies susceptibles a reducirse en la superficie metálica.

3.1.2 Pruebas con CO₂ y la adición de HAc

Los siguientes resultados corresponden a las pruebas electroquímicas efectuadas en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a 60°C y la adición de 100 ppm de HAc.

La tabla 9 muestra la distribución de las especies de acético bajo las condiciones de estudio.

Tabla 9. Distribución de especies de ácido acético bajo las condiciones de estudio.

Temperatura (°C)	HAc Total/ppm	HAc mM	pH	HAc Sin disociar/ppm	[Ac] ⁻ ppm
60	100	1.7	3.89	91	9

El cálculo de la disociación del HAc se realizó utilizando la constante de equilibrio (K_{HAc}) de la reacción de disociación del HAc (ecuación 45).

3.1.2.1 Potencial de corrosión (E_{corr})—Efecto del HAc

La figura 32, muestra los datos de E_{corr} para el acero API medido en 1) NaCl al 3% en peso saturado con CO₂ y 2) NaCl al 3% en peso saturado con CO₂ con la adición de 100 ppm de HAc en función de la velocidad de rotación.

La figura 32, muestra que la presencia de HAc desplaza el E_{corr} hacia potenciales más positivos que los potenciales medidos en una solución sin HAc. Con la adición de HAc, El cambio en el E_{corr} cuando se incrementa la velocidad de rotación de 0 a 5000 rpm fue -0.729 V(SCE) a -0.683 V(SCE) un cambio de 0.046 V en dirección positiva.

Los valores de potencial medidos en el intervalo de 0 a 3000 rpm, muestran mayor dependencia con la velocidad de rotación. Cuando se incrementa la velocidad de rotación de 3000 a 5000 rpm el E_{corr} no cambia de manera significativa.

Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión que se lleva a cabo en la superficie metálica depende del flujo a velocidades de rotación menores a 3000 rpm. Probablemente a velocidades de rotación mayores a 5000 rpm el proceso de corrosión global cambia a un proceso el cual es independiente del flujo.

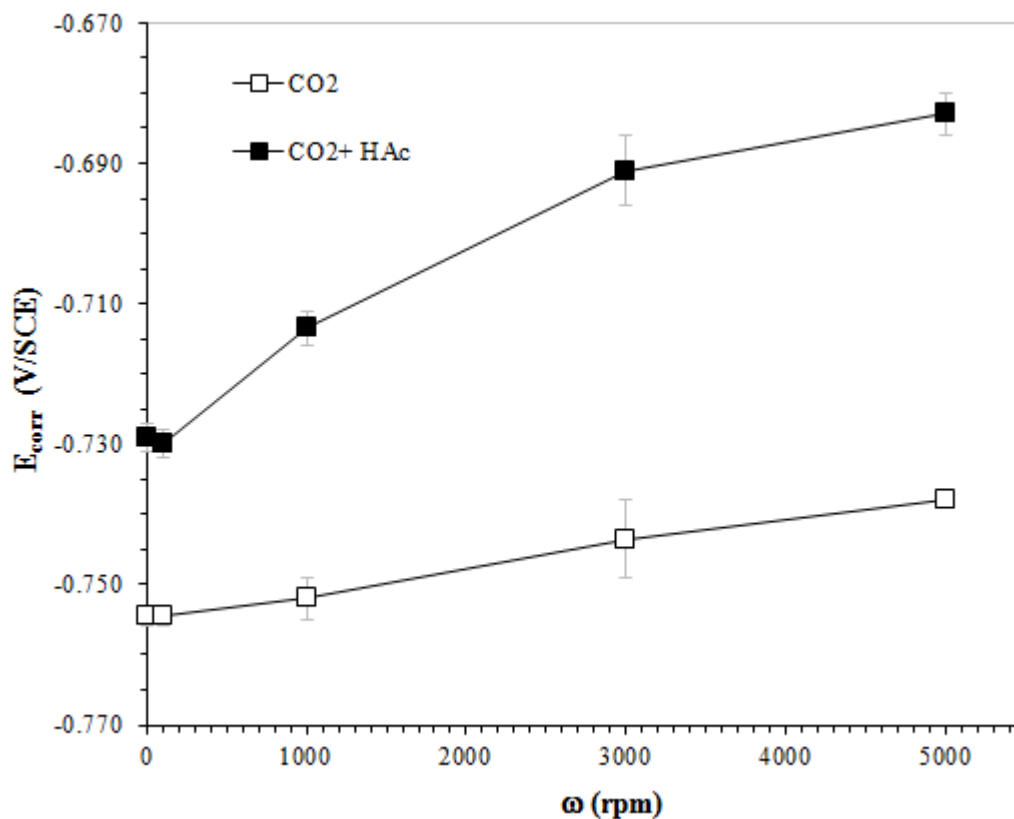


Figura 32. Potencial de corrosión (E_{corr}) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API 5L X52 en una solución de □) NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, pH_{sat} = 4.27, T = 60 °C y ■) NaCl al 3% en peso saturado con CO₂, [HAc]=100 ppm, pH = 3.89, T = 60 °C.

3.1.2.2 Cinética catódica del proceso de corrosión por CO₂—Efecto del HAc

Las figuras 33 y 34 muestran las curvas de polarización catódicas efectuadas con la adición de 100 ppm de HAc. Ambas figuras muestran una zona donde se presenta una corriente límite dependiente de la velocidad de rotación. Esta región de corriente límite se extiende en un intervalo de potencial de aproximadamente 0.200 V (-0.780 V/SCE a - 0.980 V/SCE). Un intervalo de potencial más amplio que el que se presenta para CO₂ para la región de i_{lim} .

Al aumentar la velocidad de rotación del electrodo se observa que la i_{lim} aumenta, indicando que el flujo incrementa el transporte de las especies hacia la superficie del electrodo.

A partir de potenciales más negativos con respecto al E_{corr} (-1 V/SCE) se presenta una segunda contribución al proceso catódico (reacción reducción de agua) la cual no es influenciada por las condiciones de flujo.

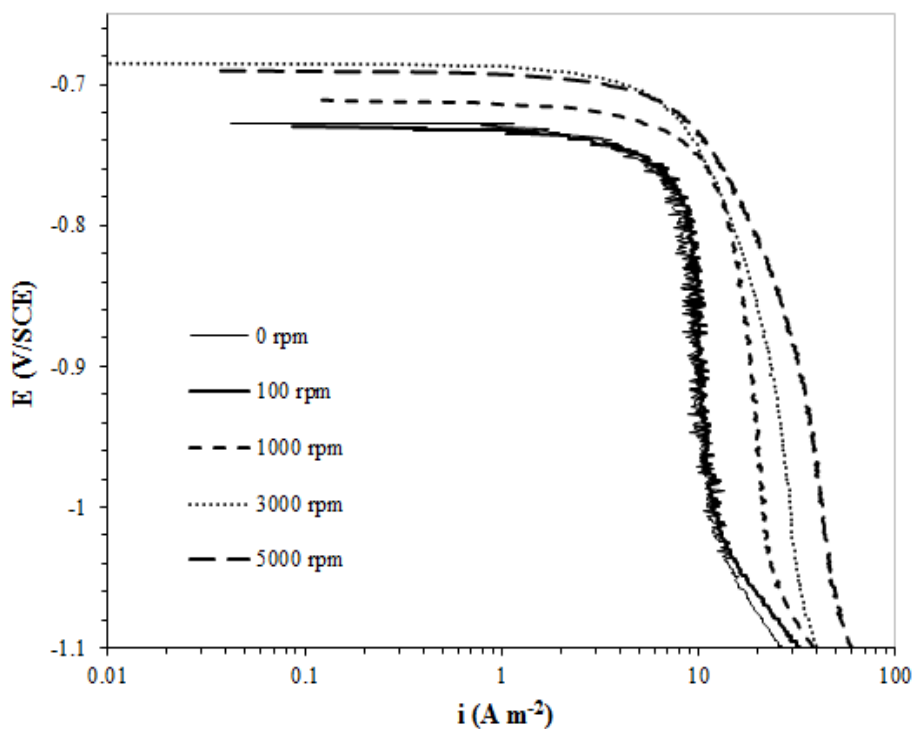


Figura 33. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (Serie 1). Acero API 5L X52 en NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $[\text{HAc}] = 100$ ppm, $\text{pH} = 3.89$, $T = 60$ °C.

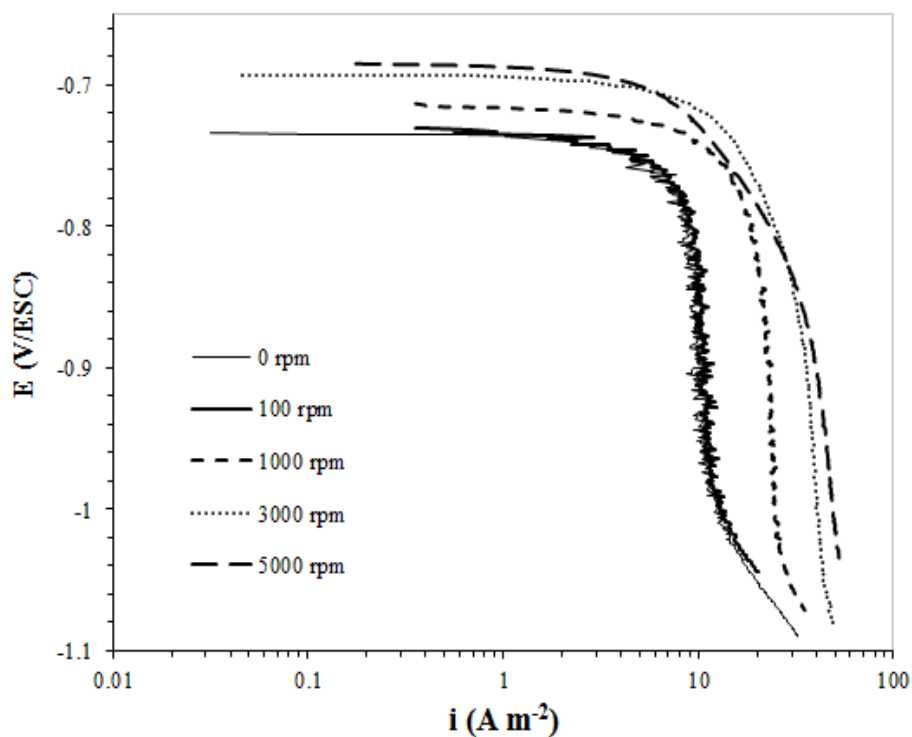


Figura 34. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (Serie 2). Acero API 5L X52 en NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $[\text{HAc}] = 100$ ppm, $\text{pH} = 3.89$, $T = 60$ °C.

La figura 35, muestra la gráfica de i_{lim} medida en función de la velocidad periférica (u) del electrodo elevada a la 0.7 con y sin la adición de 100 ppm de HAc. Se observa que la adición de 100 ppm de HAc aumenta drásticamente la i_{lim} aproximadamente entre 3 y 4 veces con respecto a una solución sin HAc.

El coeficiente de correlación ($R^2 = 0.981$) indica que existe una buena relación lineal entre la corriente límite medida y $u^{0.7}$. Lo anterior confirma que el proceso catódico se encuentra controlado por la difusión de las especies susceptibles a reducirse (H^+ , H_2CO_3 , HAc).

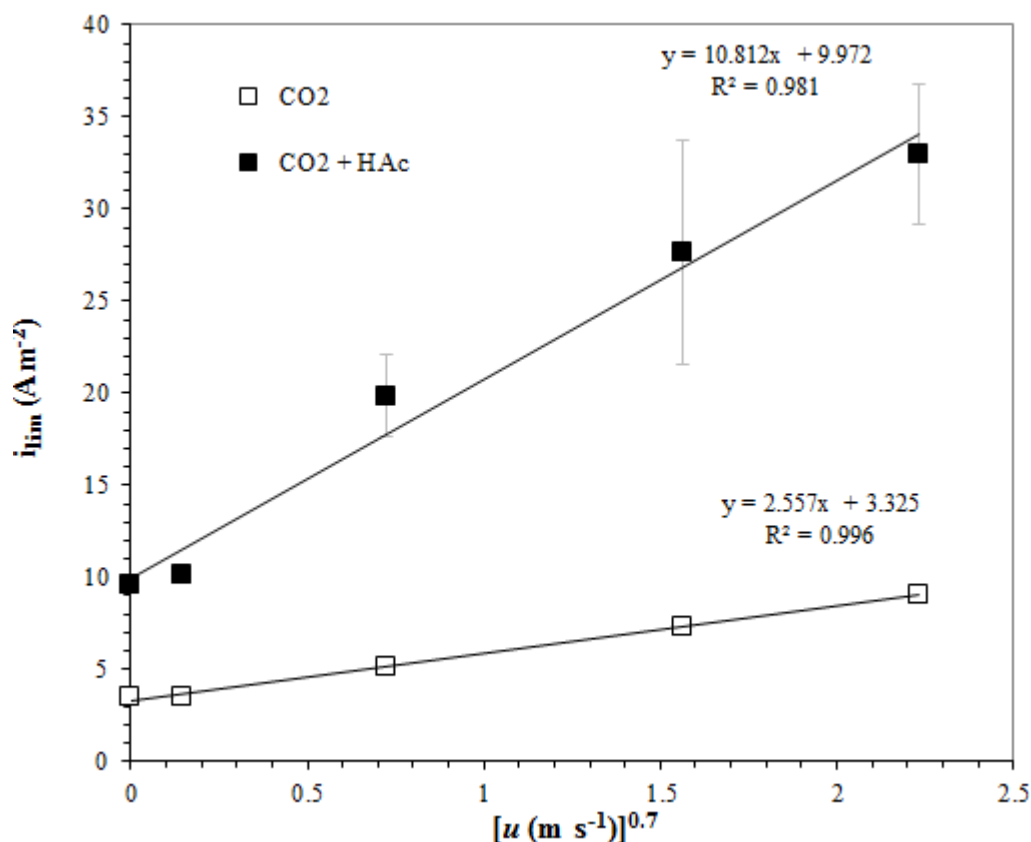


Figura 35. Densidad de corriente límite (i_{lim}) en función de la velocidad periférica del electrodo (u) elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 en una solución de □) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $pH_{sat} = 4.27$, $T = 60$ °C y ■) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $[HAc] = 100$ ppm, $pH = 3.89$, $T = 60$ °C.

3.1.2.3 Cinética anódica del proceso de corrosión por CO₂—Efecto del HAc

Las figuras 36 y 37 muestran las curvas de polarización anódicas obtenidas por duplicado con la adición de 100 ppm de HAc al medio saturado con CO₂.

Las curvas de polarización (Figura 36 y 37) no exhiben una clara región de Tafel en donde se pueda determinar con precisión las pendientes anódicas (b_a).

Algunas veces la presencia de una película iónicamente conductora pero no pasiva puede formarse sobre la superficie metálica. Se descarta efecto de caída óhmica (IR) ya que todas las curvas fueron compensadas por caída óhmica.

Se encontró que en soluciones con CO₂, la reacción anódica no es influenciada por las condiciones de flujo. Debido a lo anterior únicamente se realizaron curvas de polarización anódicas a 0 y 5000 rpm.

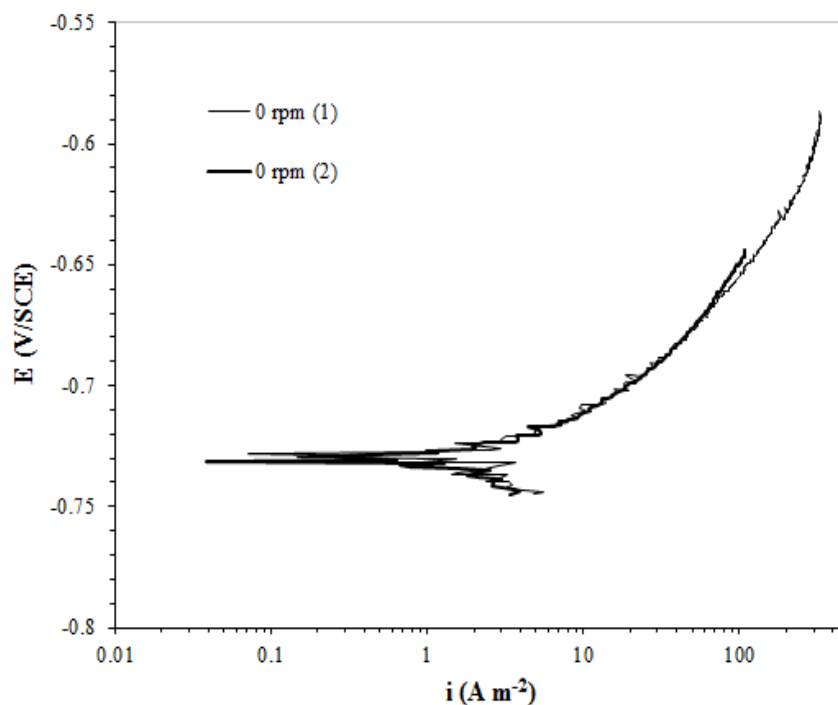


Figura 36. Curvas de polarización anódicas a una velocidad de rotación de 0 rpm, efectuadas por duplicado. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [HAc] = 100 ppm, pH = 3.89, T = 60 °C. Curvas de polarización compensadas por caída óhmica (IR).

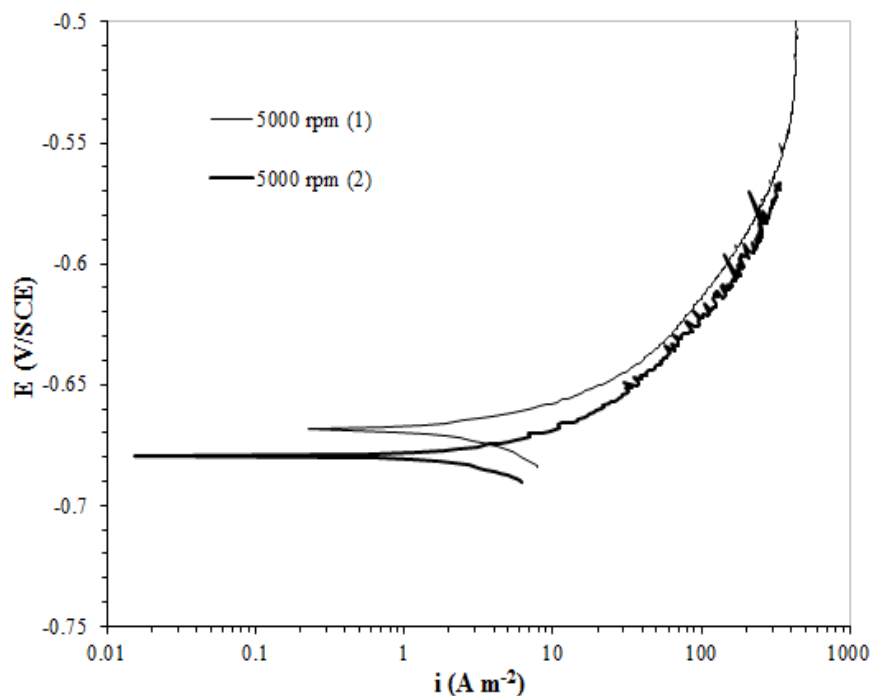


Figura 37. Curvas de polarización anódicas a una velocidad de rotación de 5000 rpm efectuadas por duplicado. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [HAc] = 100 ppm, pH = 3.89, T = 60 °C. Curvas de polarización compensadas por caída óhmica (IR).

La tabla 10 muestra las pendientes de Tafel anódicas (b_a) calculadas a 0 y 5000 rpm.

Tabla 10. Pendientes de Tafel anódicas (b_a) calculadas para acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [HAc] = 100 ppm, pH = 3.89, T = 60 °C.

VELOCIDAD DE ROTACIÓN rpm	b_a (mV dec ⁻¹)
0	71
5000	74

Ambas pendientes difieren ligeramente con la velocidad de rotación, por lo que es posible asumir que la cinética anódica en presencia de HAc, no depende del flujo.

La figura 38, muestra la gráfica de i_{corr} en función de la velocidad de rotación del electrodo. Los valores de i_{corr} se calcularon con los resultados obtenidos mediante la técnica de polarización lineal (R_p) aplicando la ecuación 124.

Si consideramos una $b_c \rightarrow \infty$ y las pendientes anódicas, el valor de la constante de Stern Geary es 0.032 V, un valor muy alto que teóricamente es difícil de explicar. Debido a lo anterior, se utilizó la constante de Stern-Geary calculada en el inciso 3.1.1.3.

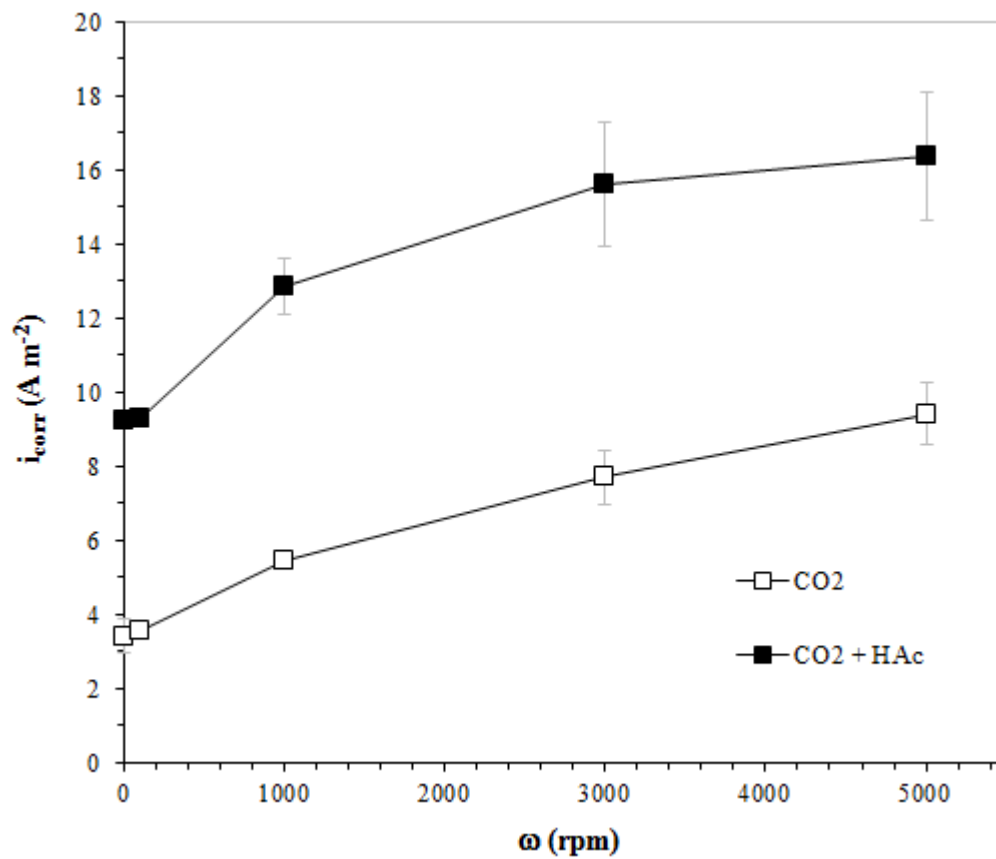


Figura 38. Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [HAc] = 100 ppm, pH = 3.89, T = 60 °C.

A velocidades menores a 3000 rpm, los valores de i_{corr} muestran mayor dependencia con la velocidad de rotación del electrodo. Entre 3000 y 5000 rpm la i_{corr} disminuye su dependencia con la velocidad de rotación y posiblemente a velocidades mayores a 5000 rpm no dependa de las condiciones de flujo.

La figura 39 muestra la gráfica en donde se compara los valores obtenidos de i_{lim} e i_{corr} obtenidos con la adición de HAc.

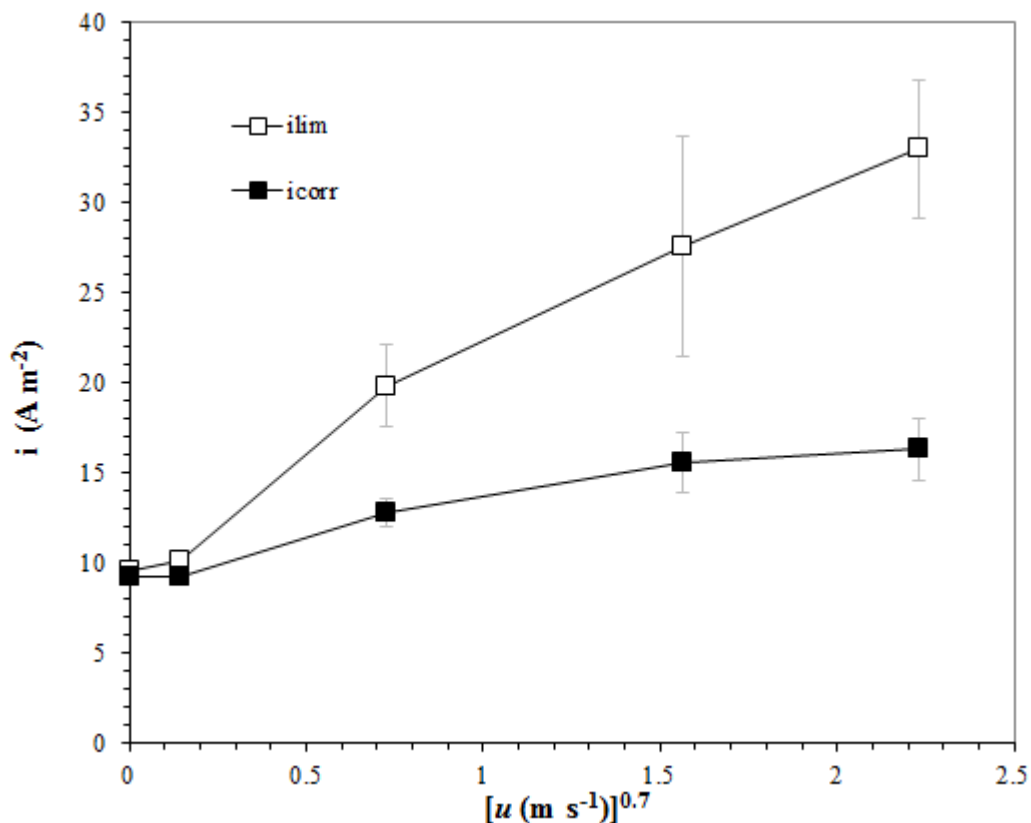


Figura 39. Densidad de corriente límite (i_{lim}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad periférica (u) del electrodo elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 en NaCl al 3% en peso saturado con CO_2 , [HAc] = 100 ppm, pH = 3.89, T = 60 °C.

Se observa que en presencia de HAc, i_{corr} es similar a i_{lim} entre 0 y 100 rpm. A velocidades de rotación mayores a 100 rpm la magnitud de i_{corr} muestra menor influencia con las condiciones hidrodinámicas y los valores calculados son menores que los valores de la i_{lim} medida. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión global es controlado por un proceso de difusión a bajas velocidades de rotación (menores a 1000 rpm), cambiando a un control por transferencia de carga cuando la velocidad de rotación incrementa.

3.1.2.4 Conclusiones —Efecto del HAc

Para muestras de acero API 5L X 52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a 60 °C, y la adición de 100 ppm de HAc, se presentan las siguientes conclusiones de acuerdo con los resultados obtenidos.

1. El E_{corr} , depende del flujo a velocidades de rotación menores a 3000 rpm. Entre 3000 y 5000 rpm el E_{corr} muestra poca variación con el incremento en la velocidad de rotación. Probablemente a velocidades de rotación mayores a 5000 rpm el E_{corr} sea independiente del flujo. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión global que se lleva a cabo en la superficie metálica depende del flujo a velocidades de rotación menores a 3000 rpm. Probablemente a velocidades de rotación mayores a 5000 rpm el proceso de corrosión global cambie a un proceso el cual es independiente del flujo.
2. De acuerdo con las curvas de polarización catódicas, se observa la presencia de una zona de potencial en la cual se presenta una corriente límite, la cual incrementa con el aumento en la velocidad de rotación del electrodo. Lo anterior sugiere que el proceso catódico es controlado por la difusión de las especies susceptibles a reducirse (H⁺, H₂CO₃, HAc).
3. El coeficiente de correlación ($R^2 = 0.981$) indica que existe una buena relación lineal entre la corriente límite medida y $u^{0.7}$. Lo anterior confirma que el proceso catódico se encuentra bajo un control por transporte de masa.
4. De las curvas de polarización anódicas se observa que, las pendientes de Tafel anódicas prácticamente se mantienen constantes con el incremento en la velocidad de rotación. Lo anterior sugiere que la cinética de disolución del hierro no depende del flujo, por lo que se sugiere que bajo estas condiciones la reacción anódica es controlada por un proceso de activación.

5. A velocidades de rotación menores a 3000 rpm se observa que existe mayor dependencia de i_{corr} con la velocidad de rotación. Cuando aumenta la velocidad de rotación de 3000 a 5000 rpm, la dependencia de i_{corr} disminuye y probablemente a velocidades mayores a 5000 rpm sea independiente de las condiciones hidrodinámicas del sistema.
6. Comparando los valores de i_{lim} e i_{corr} se observa que ambas magnitudes son semejantes a 0 y 100 rpm. A velocidades mayores a 100 rpm los valores de i_{corr} muestra menor dependencia con la velocidad de rotación del electrodo y son menores a los valores medidos de i_{lim} . Es posible asumir que el proceso de corrosión global es controlado por un proceso mixto difusión/activación.

3.1.3 Pruebas con CO₂ y la presencia de una película de productos de corrosión (FeCO₃)

Los siguientes resultados corresponden a las pruebas electroquímicas efectuadas para el acero API 5L X52 previamente cubierto con una película de productos de corrosión (FeCO₃), inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a 60 °C.

Dado que el alcance de los objetivos parte de la condición de tener una película de productos de corrosión previamente formados sobre la superficie metálica, fue necesario depositar la película de FeCO₃ antes de efectuar las evaluaciones.

El anexo B, presenta las condiciones a las cuales se formó la película de FeCO₃ sobre la superficie metálica del electrodo de cilindro rotatorio. La morfología de la película se analizó con la ayuda del microscopio electrónico de barrido (MEB) y el análisis químico de la misma, se efectuó utilizando la técnica de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX).

3.1.3.1 Potencial de corrosión (E_{corr})—Efecto del FeCO₃

La figura 40, muestra los datos de E_{corr} para el acero API medido en 1) NaCl al 3% en peso saturado con CO₂ y 2) NaCl al 3% en peso saturado con CO₂ recubierto con una película de FeCO₃ en función de la velocidad de rotación.

La figura 40, muestra la gráfica del E_{corr} medido en función de la velocidad de rotación del electrodo. Se observa que el E_{corr} se desplaza ligeramente hacia potenciales más positivos con el incremento en la velocidad de rotación. El cambio en el E_{corr} fue de -0.760 a -0.746 V/SCE cuando incrementamos la velocidad de rotación de 0 a 500 rpm.

Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión, bajo estas condiciones, es ligeramente afectado por las condiciones hidrodinámicas del sistema.

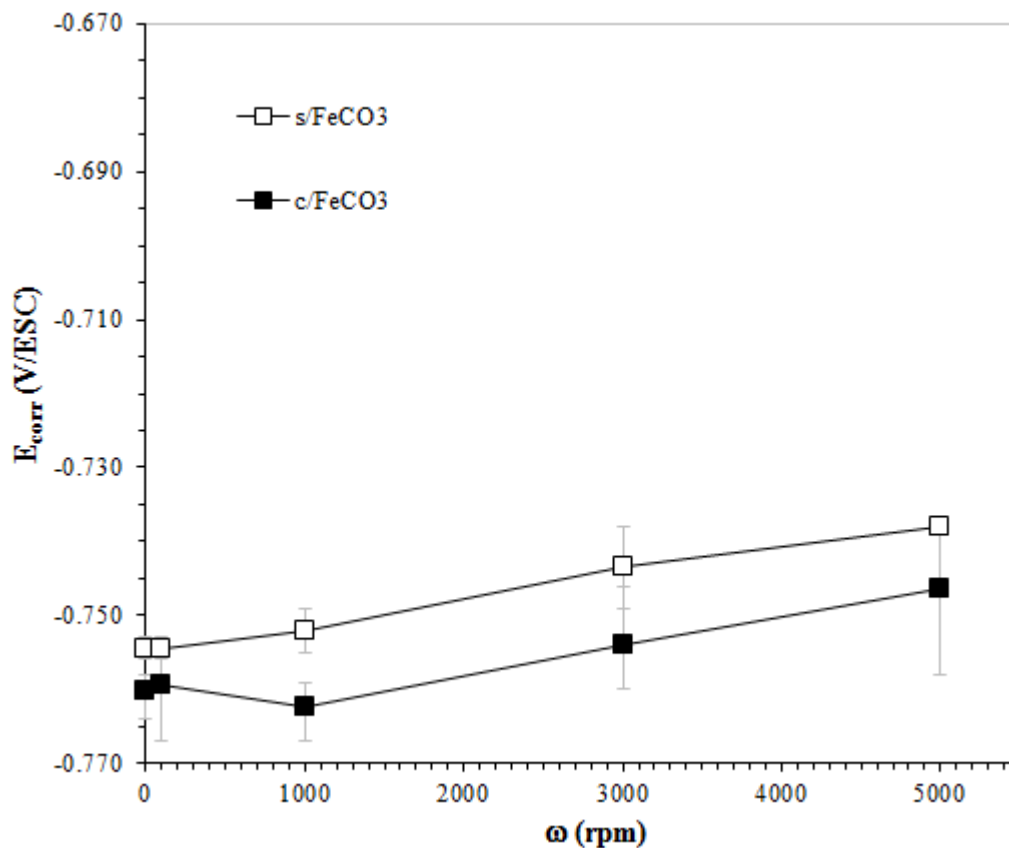


Figura 40. Potencial de corrosión (E_{corr}) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API 5L X52 en NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $pH_{sat} = 4.27$, $T = 60^\circ C$, (□) sin una película de $FeCO_3$ y (■) con $FeCO_3$ depositada sobre la superficie metálica. Las barras de error representan el valor máximo y mínimo del E_{corr} medido.

3.1.3.2 Cinética catódica del proceso de corrosión por CO_2 —Efecto del $FeCO_3$

Las figuras 41 y 42 muestran las curvas de polarización catódicas efectuadas sobre un acero API cubierto con una película de $FeCO_3$ a diferentes velocidades de rotación.

En ambas figuras se observa un intervalo de potencial en la cual se presenta una i_{lim} a todas las velocidades de rotación, la cual aumenta con el incremento de la velocidad de rotación del ECR.

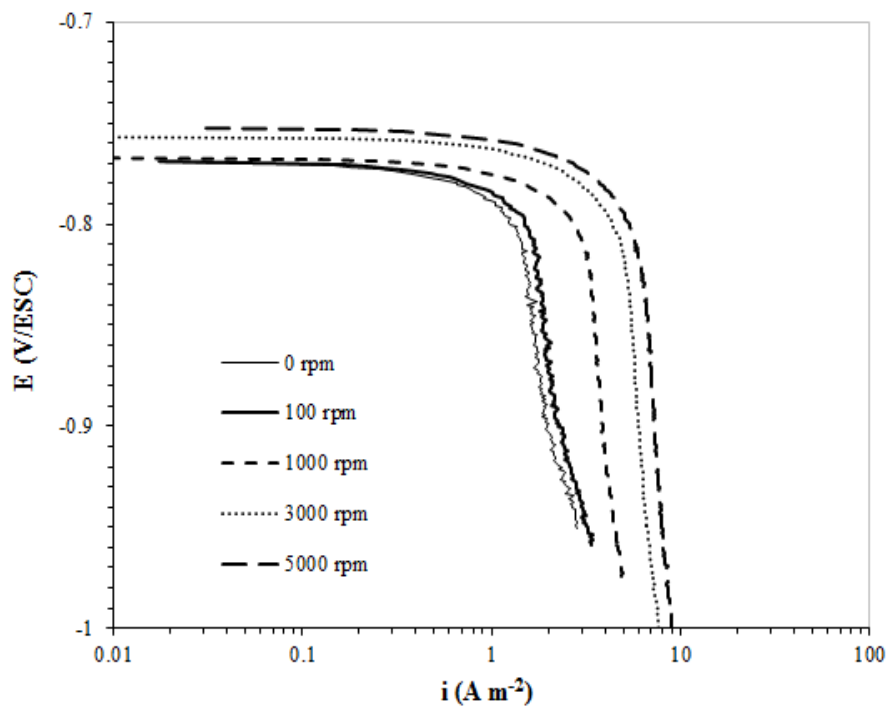


Figura 41. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (Serie 1). Acero API 5L X52 cubierto con una película de FeCO_3 inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60^\circ\text{C}$.

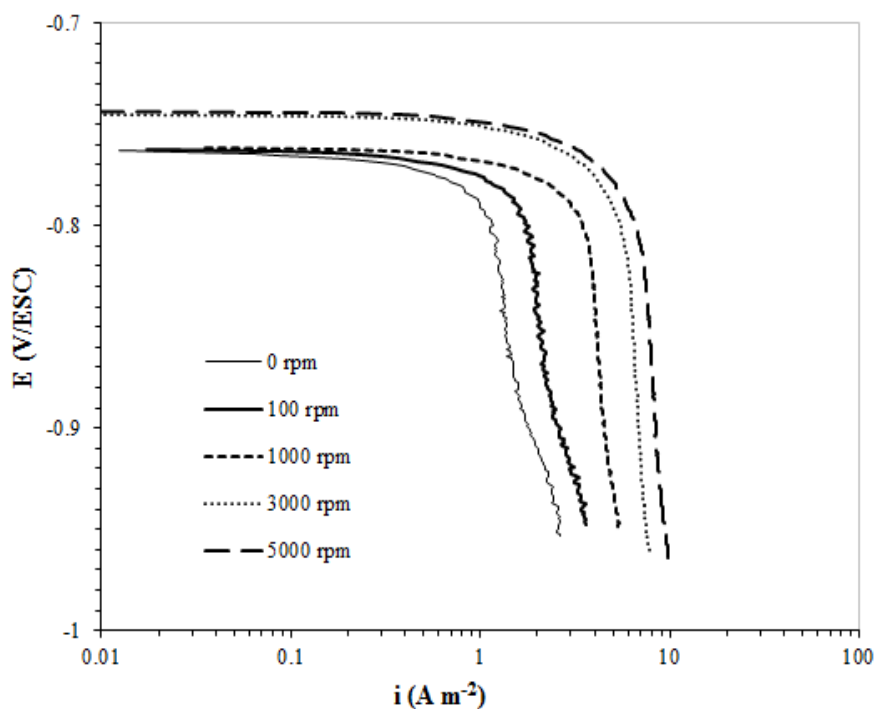


Figura 42. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (Serie 2). Acero API 5L X52 cubierto con una película de FeCO_3 inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60^\circ\text{C}$.

La figura 43 muestra la gráfica de i_{lim} para ambas condiciones, acero API con y sin $FeCO_3$, en función de la velocidad periférica del electrodo (u) elevada a la 0.7.

El análisis de regresión lineal de los datos de i_{lim} , obtenidos para el acero con la película de $FeCO_3$, indica que existe una buena relación lineal ($R^2 = 0.994$) entre la i_{lim} y $u^{0.7}$. Lo cual confirma que el proceso catódico es controlado por el transporte de las especies susceptibles a reducirse en la superficie metálica (H^+ , H_2CO_3).

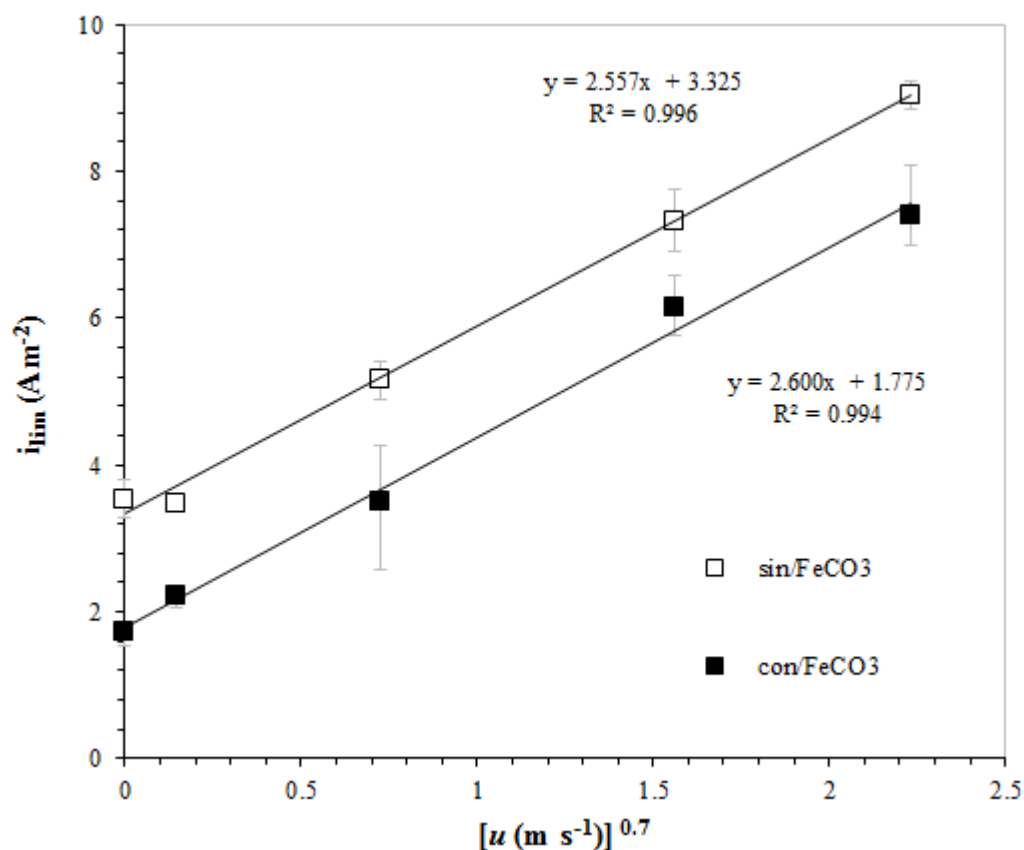


Figura 43. Densidad de corriente límite (i_{lim}) en función de la velocidad periférica del electrodo (u) elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $pH_{sat} = 4.27$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, \square) sin una película de $FeCO_3$ y \blacksquare) con $FeCO_3$ depositada sobre la superficie metálica.

Los valores similares de las pendientes para ambas condiciones, 2.557 para el acero sin FeCO_3 y 2.600 para el acero con la película de FeCO_3 , indica que el proceso catódico es el mismo bajo las condiciones de estudio.

La componente independiente del flujo (ordenada al origen) para el acero sin FeCO_3 es 3.325, en presencia de la película de FeCO_3 es de 1.775. Lo anterior indica que el proceso independiente del flujo sucede en menor grado.

3.1.3.3 Cinética anódica del proceso de corrosión por CO_2 —Efecto del FeCO_3

Las figuras 44 y 45 muestran las curvas de polarización anódicas obtenidas por duplicado a 0 y 5000 rpm para el acero API cubierto con una película de FeCO_3 .

La reacción de disolución de hierro considerada como la principal reacción anódica es controlada por un proceso de activación, sin embargo en ambas curvas anódicas no se observa una región de Tafel bien definida para obtener la pendiente de Tafel anódica (b_a), lo cual es consecuencia de la presencia de la película de FeCO_3 .

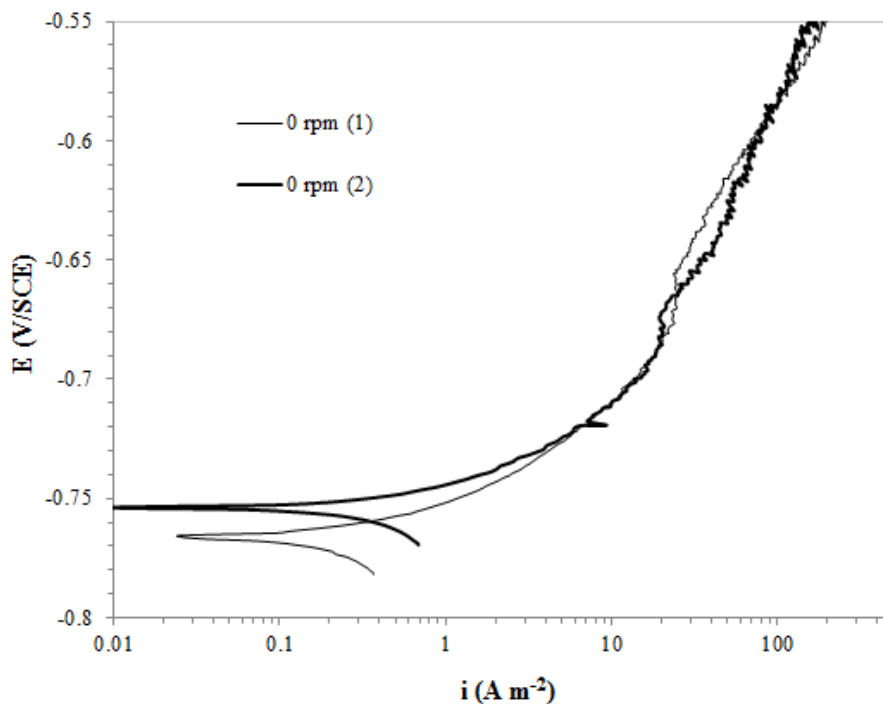


Figura 44. Curvas de polarización anódicas a 0 rpm efectuadas por duplicado. Acero API 5L X52 cubierto con una película de FeCO_3 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60^\circ\text{C}$. Curvas de polarización compensadas por caída óhmica (IR).

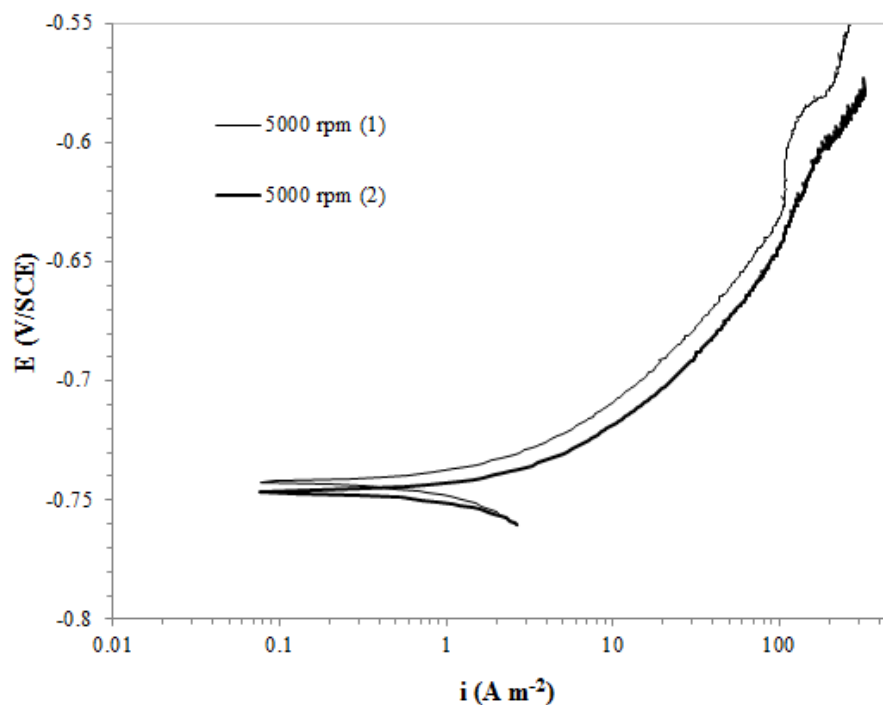


Figura 45. Curvas de polarización anódicas a 5000 rpm efectuadas por duplicado. Acero API 5L X52 cubierto con una película de FeCO_3 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60^\circ\text{C}$. Curvas de polarización compensadas por caída óhmica (IR).

La tabla 11, muestra las pendientes de Tafel obtenidas a partir de las curvas de polarización anódicas a 0 y 5000 rpm.

Tabla 11 Pendientes de Tafel anódicas (b_a) calculadas para acero API 5L X52 cubierto con una película de FeCO_3 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}}=4.27$, $T = 60$ °C.

VELOCIDAD DE ROTACIÓN rpm	b_a (mV dec ⁻¹)
0	60
5000	70

La figura 46 muestra la gráfica de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad de rotación del ECR. Los valores de i_{corr} fueron calculados con la ecuación 124, a partir de los datos de R_p . La constante de Stern-Geary fue estimada con la ecuación 125, una pendiente anódica (b_a) promedio de 66 mV dec⁻¹ y una $b_c \rightarrow \infty$.

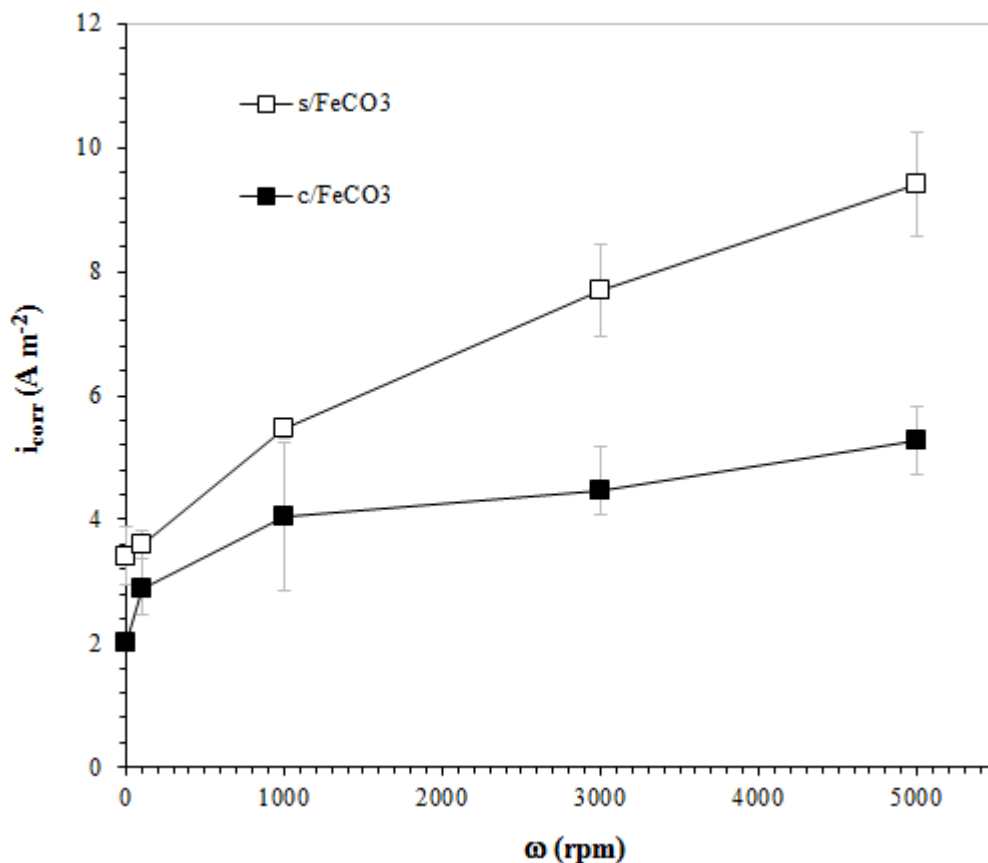


Figura 46. Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $pH_{sat} = 4.27$, $T = 60\text{ }^\circ C$, \square) sin una película de $FeCO_3$ y \blacksquare) con $FeCO_3$ depositada sobre la superficie metálica.

Los valores calculados de i_{corr} no muestran una clara dependencia con las condiciones de flujo a todas las velocidades de rotación estudiadas.

Entre 0 y 1000 rpm existe mayor dependencia de i_{corr} con la velocidad de rotación del electrodo. A velocidades mayores a 1000 rpm la i_{corr} se ve poco influenciada por la hidrodinámica del sistema

La figura 47 compara los valores de i_{lim} e i_{corr} obtenidos en presencia de una película de $FeCO_3$, en función de $u^{0.7}$. Se observa que a velocidades menores a 0.63 m s^{-1} (1000

rpm) los valores de i_{lim} e i_{corr} son semejantes en magnitud. Sin embargo cuando la velocidad incrementa ambos valores difieren entre sí.

Entre 3000 y 5000 rpm, los valores de i_{corr} muestran menor dependencia con la velocidad del electrodo siendo los valores de i_{corr} menores a los valores de i_{lim} .

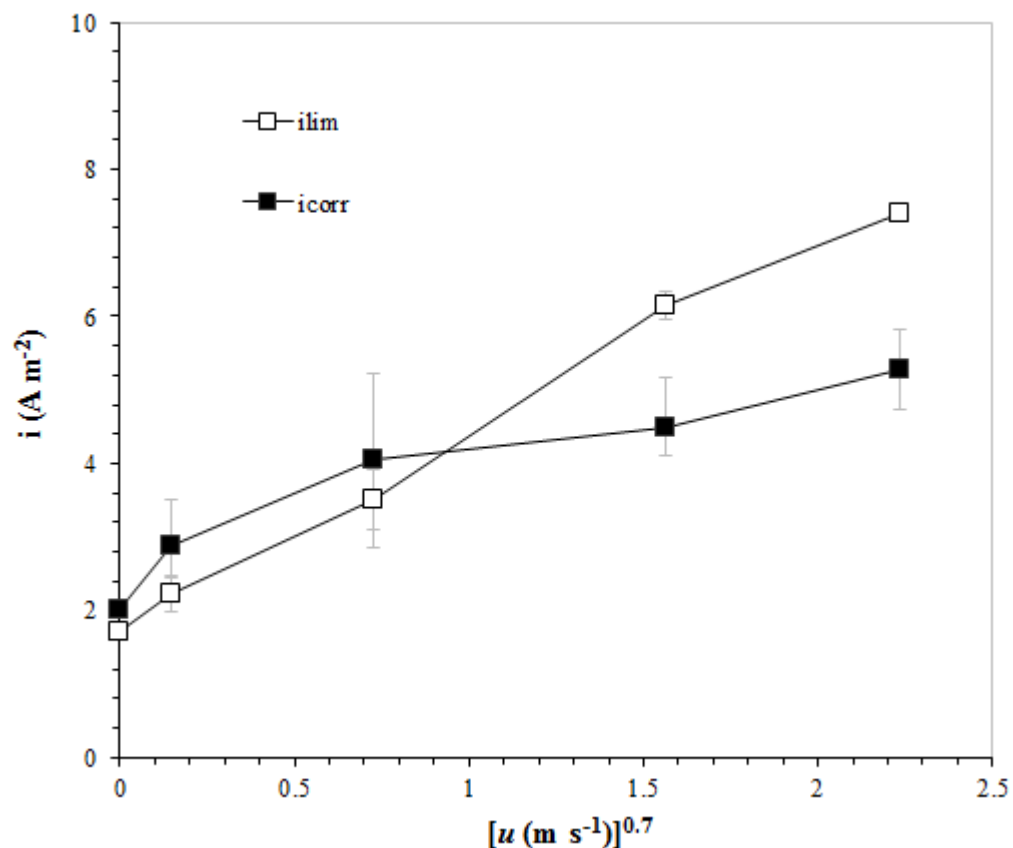


Figura 47. Densidad de corriente límite (i_{lim}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad periférica (u) del electrodo elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 cubierto por una película de FeCO_3 en una solución de NaCl al 3% en peso saturado con CO_2 , $\text{pH}_{\text{sat}} = 4.27$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.3.4 Conclusiones—Efecto del FeCO_3

Para un acero API 5L X52, previamente recubierto con FeCO_3 , inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 a 60 °C, se presentan las siguientes conclusiones de acuerdo con los resultados obtenidos.

1. El E_{corr} se desplaza 0.014 V hacia potenciales más positivos con el incremento en la velocidad de rotación. El cambio en el E_{corr} fue de -0.760 a -0.746 V/SCE cuando incrementamos la velocidad de rotación de 0 a 500 rpm. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión, bajo estas condiciones, es ligeramente afectado por las condiciones hidrodinámicas del sistema
2. De acuerdo a las curvas de polarización catódicas, la presencia de una corriente límite que incrementa con la velocidad de rotación indica que el proceso catódico está controlado por el transporte de las especies hacia la superficie metálica.
3. El análisis de regresión indica que existe una buena relación lineal ($R^2 = 0.994$) entre i_{lim} y $u^{0.7}$, lo cual confirma la difusión como el proceso que controla la reacción catódica. La componente independiente del flujo detectada bajo estas condiciones es igual a 1.775.
4. Las pendientes de Tafel anódicas varían ligeramente con el incremento en la velocidad de rotación. Lo anterior sugiere que la cinética de disolución de hierro bajo estas condiciones, no es afectada por el flujo. Por lo tanto es posible asumir que la reacción anódica es controlado por un proceso de activación.
5. Los valores de i_{corr} no muestran una clara dependencia con el incremento en la velocidad de rotación. Entre 0 y 1000 rpm existe mayor dependencia de i_{corr} con la velocidad de rotación del electrodo. A velocidades mayores a 1000 rpm la i_{corr} se ve poco influenciada por la hidrodinámica del sistema.

6. Comparando los valores de la i_{lim} e i_{corr} en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7, se encuentra que entre 0 y 1000 rpm ambas densidades son similares en magnitud, sin embargo al incrementar la velocidad de rotación del electrodo la magnitud de i_{corr} es menor a i_{lim} y presenta menor dependencia con el flujo. Es posible asumir que el proceso de corrosión es controlado por un proceso de difusión entre 0 y 1000 rpm, el cual cambia a un proceso menos dependiente de las condiciones de flujo a velocidades mayores a 1000 rpm.

3.1.4 Pruebas con CO₂ y la adición del inhibidor de corrosión (2-MBI)

El compuesto 2-MBI ha probado ser un buen inhibidor para acero al carbón en ambientes altamente ácidos bajo, sin embargo las condiciones de evaluación se han desarrollado bajo condiciones estáticas y aún no se ha determinado el efecto del flujo sobre el desempeño del inhibidor.

Por tal motivo, fue necesario evaluar diferentes concentraciones de inhibidor bajo las condiciones de estudio. Las concentraciones evaluadas fueron: 5, 10, 25 y 40 ppm de 2-MBI.

3.1.4.1 Efecto del flujo sobre el potencial de corrosión E_{corr} , resistencia a la polarización (R_p) y eficiencia de inhibición (EI)

El cambio en el E_{corr} asociado con la adición de un inhibidor de corrosión al medio de prueba fue utilizado como una indicación cualitativa de la influencia del inhibidor sobre la cinética anódica y catódica del proceso de corrosión.

La figura 48, muestra los valores de E_{corr} medidos en función de la velocidad de rotación del electrodo a diferentes concentraciones de inhibidor.

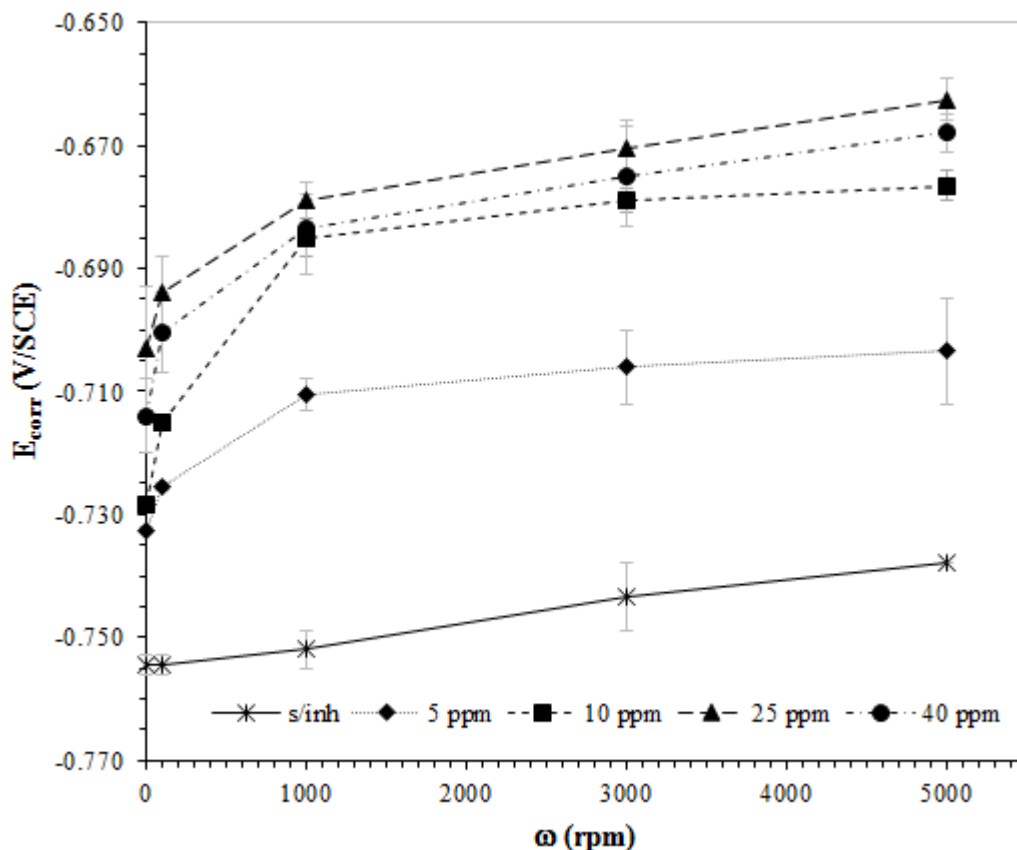


Figura 48. Potencial de corrosión (E_{corr}) en función de la velocidad de rotación del electrodo a diferentes concentraciones de inhibidor. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , pH = 4.27, T = 60 °C. Las barras de error representan el valor máximo y mínimo del E_{corr} medido.

Los resultados sugieren dos efectos, uno asociado con la concentración del inhibidor y un segundo asociado con la velocidad de rotación del electrodo.

En condiciones estáticas (0 rpm), cuando la concentración de inhibidor aumenta, el E_{corr} se desplaza hacia potenciales más positivos con respecto a un medio sin inhibidor, de 0.755 V(SCE) a 0.703 V(SCE), un cambio de 0.052 V. Este cambio puede ser asociado a la adsorción de inhibidor sobre la superficie metálica del acero.

Por otra parte, el E_{corr} se ve afectado con el incremento en la velocidad de rotación del electrodo. Esta observación es asociada con el hecho de que el flujo turbulento promueve la difusión de las moléculas de inhibidor desde el seno de la solución hacia la superficie metálica.

La figura 49, muestra los valores de R_p obtenidos en función de la velocidad de rotación del electrodo a diferentes concentraciones del inhibidor 2-MBI.

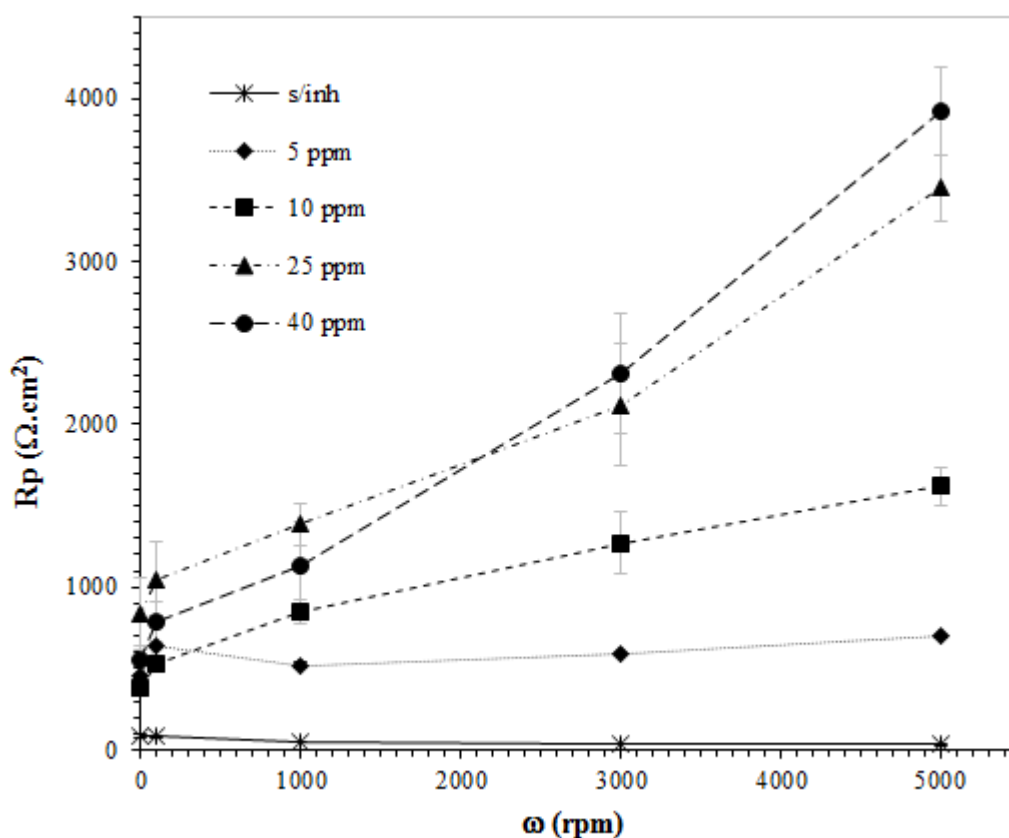


Figura 49 Valores de R_p en función de la velocidad de rotación a diferentes concentraciones de 2-MBI. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , pH = 4.27, T = 60 °C.

La figura anterior muestra que para las concentraciones de inhibidor de 10, 25 y 40 ppm, los valores de R_p incrementan con la velocidad de rotación. Por otra parte para a 5 ppm, los valores de R_p no muestran una clara dependencia con el flujo similar a la encontrada a concentraciones más altas.

El efecto de la velocidad de rotación sobre las propiedades de inhibición del compuesto 2-MBI puede analizarse mejor, si se calcula la eficiencia de inhibición (EI) expresada en por ciento con los datos de R_p .

$$\%EI = \frac{R_p^\circ - R_p}{R_p^\circ} \times 100 \quad \text{Ecuación 128}$$

Donde R_p° y R_p son los valores de resistencia a la polarización (R_p) con y sin inhibidor.

La figura 50 muestra los valores del %EI calculados a diferentes velocidades de rotación del electrodo con diferentes concentraciones de inhibidor.

Es importante mencionar que los valores de eficiencias calculados representan el momento en el tiempo que se efectúa la prueba y no se relacionan con largos tiempos de exposición.

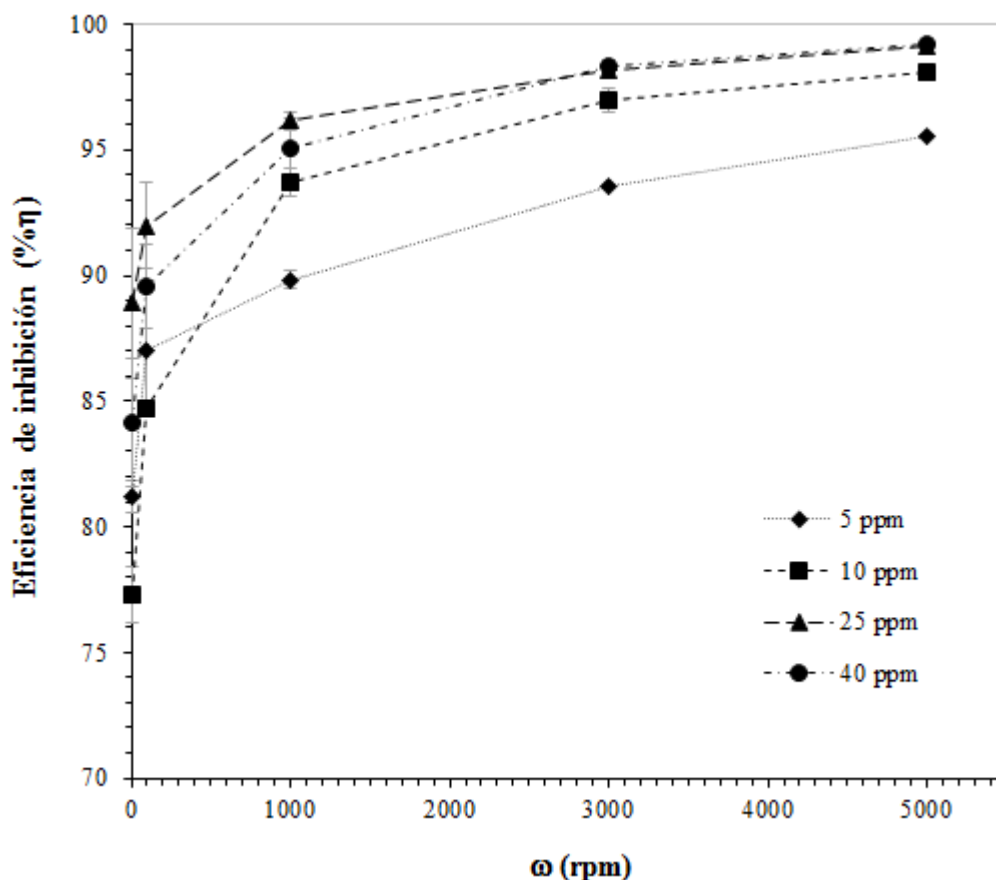


Figura 50 Valores estimados de eficiencia de inhibición (%EI) en función de la velocidad de rotación a diferentes concentraciones de 2-MBI. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , pH = 4.27, T = 60 °C.

De la figura 50, se observa claramente que tanto las condiciones hidrodinámicas y el aumento en la concentración del inhibidor son factores que afectan el desempeño del inhibidor. Los resultados de eficiencia sugieren que, el esfuerzo de corte (τ) generado en la pared del electrodo no es suficiente para desprender las moléculas de inhibidor adsorbidas sobre la superficie metálica del electrodo.

Por otra parte, a 5000 rpm se alcanzan eficiencias mayores a 98% a concentraciones de 10, 25 y 40 ppm. Lo anterior es una consideración importante, tanto técnica como económica, ya que demuestra que aun cuando se incrementa la concentración de inhibidor la eficiencia no aumenta de manera significativa.

Desde el punto de vista técnico, la norma de referencia NRF-005-PEMEX-2000, indica que para que un inhibidor sea considerado para su aplicación en campo debe cumplir con ciertas propiedades y características, entre las cuales cumplir con una eficiencia mínima del 90 %. Para el inhibidor 2-MBI, este valor de eficiencia se cumple a una concentración de 5 ppm a velocidades de rotación mayores a 3000 rpm. Lo anterior significa que el inhibidor 2-MBI puede ser considerado como un buen inhibidor de corrosión para aceros en medios acuosos que contengan CO₂ disuelto.

3.1.4.2 Cinética catódica del proceso de corrosión por CO₂—Efecto del inhibidor 2-MBI

Las figuras 51 y 52 muestran las curvas de polarización catódicas efectuadas por duplicado a diferentes velocidades de rotación.

Las curvas de polarización catódicas se realizaron a una concentración de 10 ppm de 2-MBI. Esta concentración fue seleccionada con base en los resultados obtenidos en el inciso 3.1.4.1.

Las curvas de polarización catódicas muestran una región de corriente límite a todas las velocidades de rotación estudiadas la cual incrementa con la velocidad de rotación del electrodo. Lo anterior sugiere que el proceso catódico es controlado por el transporte de las especies susceptibles a reducirse, que difunden desde el seno de la solución hacia la superficie metálica

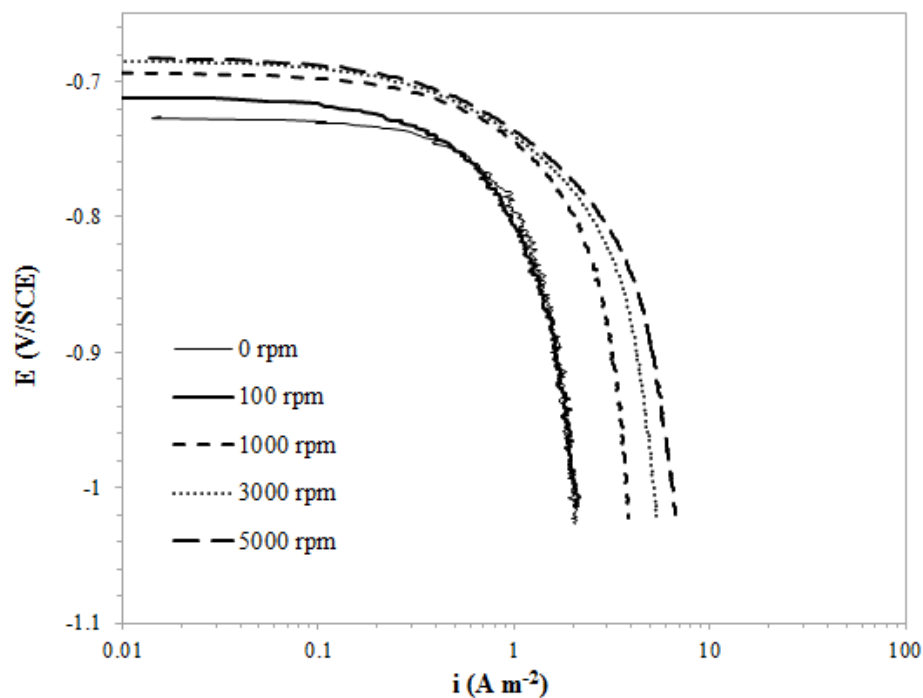


Figura 51. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (Serie 1). Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C.

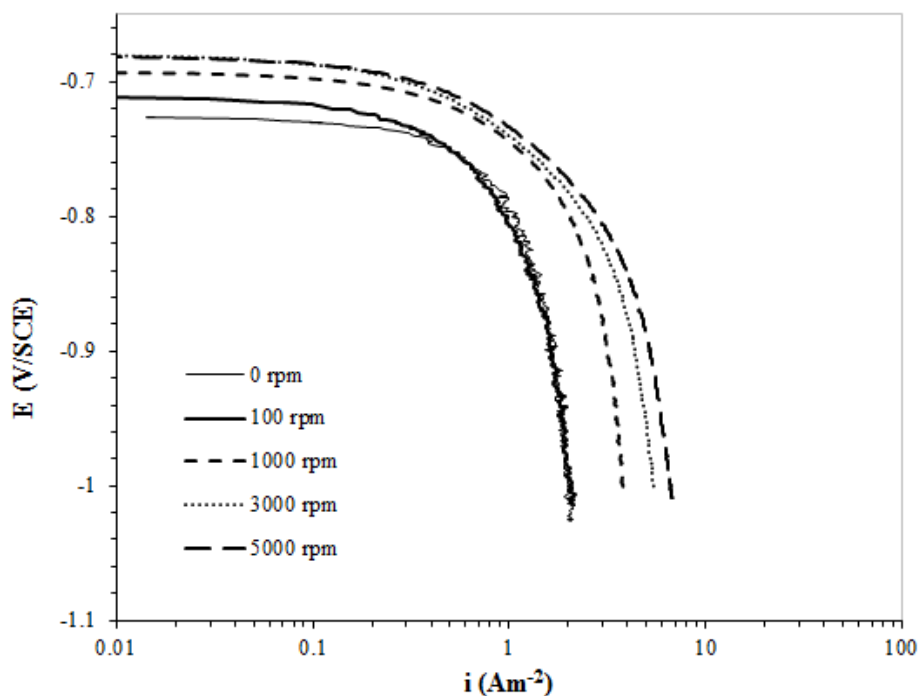


Figura 52. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (Serie 2). Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C.

Los valores de corriente límite obtenidos de las curvas de polarización se graficaron en función de la velocidad periférica (u) elevada a la 0.7. Estos valores se obtuvieron promediando los datos de corriente límite en un intervalo de potencial de -0.850 V(SCE) a -0.900 V(SCE).

La figura 53 muestra la gráfica de i_{lim} vs $u^{0.7}$. El coeficiente de correlación ($R^2 = 0.973$) indica que existe una relación lineal entre los valores medidos de i_{lim} y $u^{0.7}$. Lo anterior confirma que el proceso catódico es controlado por un proceso de difusión. El valor de la componente independiente del flujo en presencia de inhibidor es igual a 1.571.

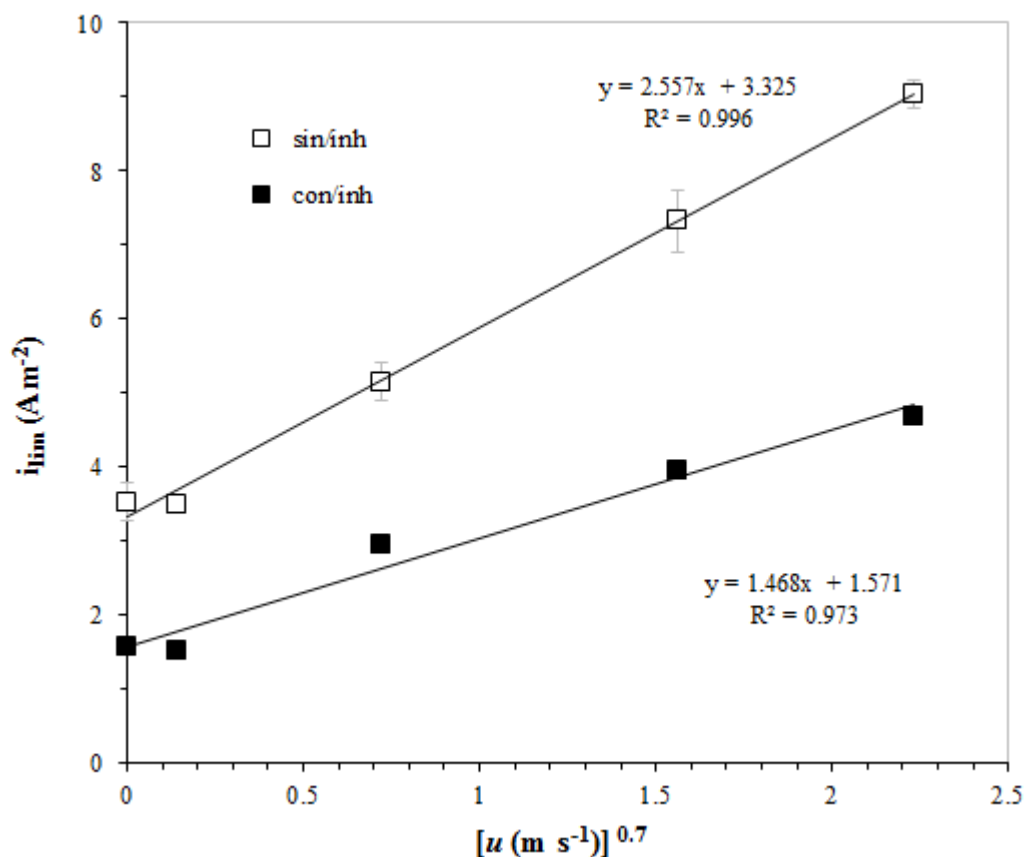


Figura 53. Densidad de corriente límite (i_{lim}) en función de la velocidad periférica del electrodo (u) elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 en una solución de □) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , pH = 4.27, T = 60 °C y ■) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI]=10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C.

3.1.4.3 Cinética anódica del proceso de corrosión por CO_2 —Efecto del inhibidor 2-MBI

Las figuras 54 y 55 muestran las curvas de polarización efectuadas a diferentes velocidades de rotación en presencia de 10 ppm de 2-MBI.

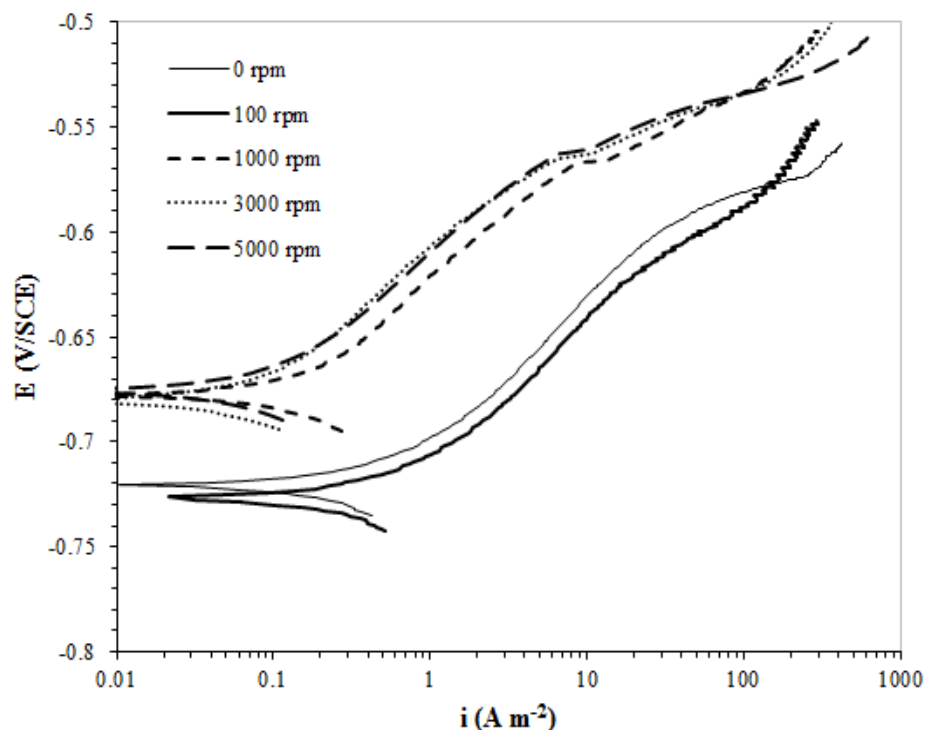


Figura 54. Curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (Serie 1). Acero API 5L X52 en NaCl al 3% en peso saturado con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C. Curvas de polarización compensadas por caída óhmica (IR).

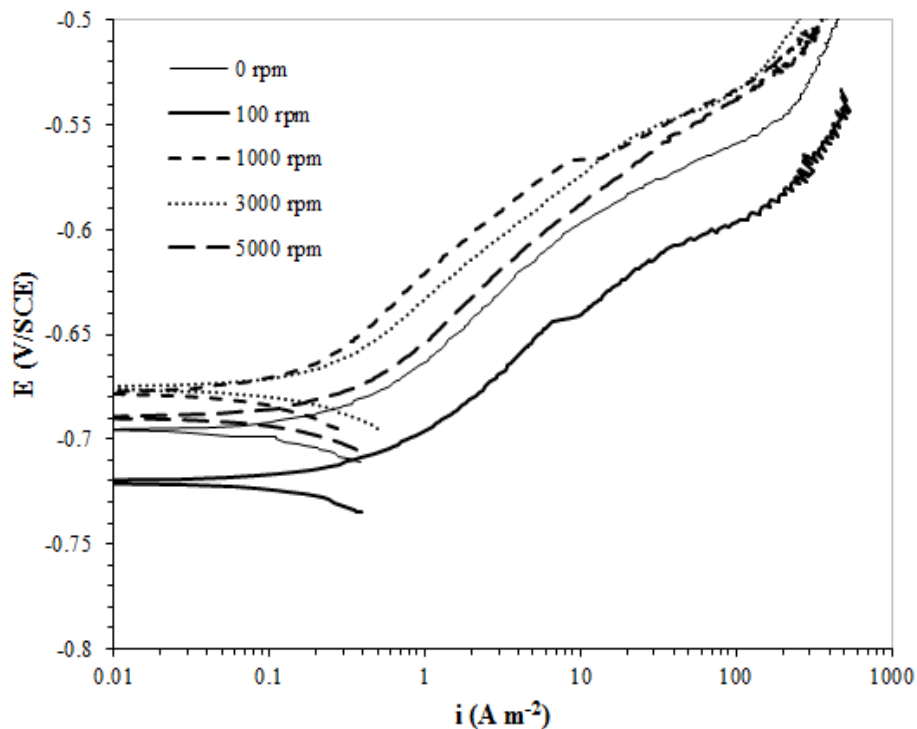


Figura 55. Curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación (Serie 2). Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturado con CO₂, [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C. Curvas de polarización compensadas por caída óhmica (IR).

La tabla 12 muestra las pendientes de Tafel anódicas (b_a) calculadas a las velocidades de rotación estudiadas en presencia de inhibidor.

Tabla 12 Pendientes de Tafel anódicas (b_a) para Acero 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ calculadas con la presencia de inhibidor, T = 60 °C, pH = 4.27.

VELOCIDAD DE ROTACIÓN	10 ppm de 2-MBI
rpm	b_a [mV decade ⁻¹]
0	73
100	74
1000	67
3000	67
5000	67

Los valores de las pendientes de Tafel indican que la cinética anódica del proceso de corrosión (disolución de Fe) no es afectada por el flujo dado que las pendientes muestran ligera variación con la velocidad de rotación. Por tanto, es posible asumir que la reacción de disolución anódica es controlada por un proceso de transferencia de carga.

La figura 56, muestra la i_{corr} a diferentes velocidades de rotación. Los valores de i_{corr} fueron calculados utilizando los datos obtenidos mediante la técnica de R_p y la ecuación 124. La constante de Stern-Geary (B) se determinó con la ecuación 125, para el caso donde la reacción catódica presenta control por transporte de masa y con una b_a promedio de 69 mV dec^{-1} .

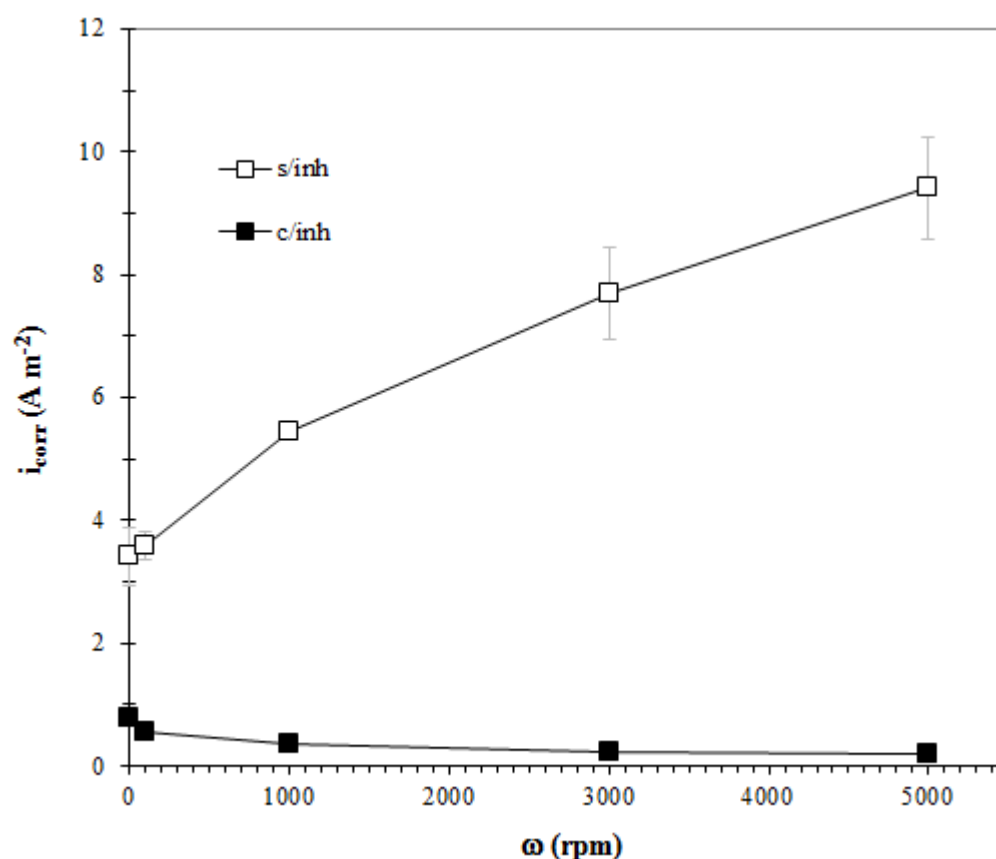


Figura 56 Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad de rotación. Acero API 5L X52 en una solución de (□) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $\text{pH} = 4.27$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y (■) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI]=10 ppm, $\text{pH} = 4.27$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

De la gráfica anterior, se observa que el incremento en la velocidad de rotación disminuye gradualmente la i_{corr} . Por tanto se puede asumir que las condiciones de flujo, bajo las condiciones de estudio, mejoran notablemente la eficiencia del inhibidor.

La figura 57 compara los valores de i_{lim} e i_{corr} en función de la velocidad periférica (u) elevada a la 0.7. Ambas densidades son claramente diferentes y los valores calculados de i_{corr} son menores a los valores medidos de i_{lim} para a todas las velocidades de rotación. Estos resultados indican que bajo las condiciones de estudio, el proceso de corrosión global no depende de las condiciones de flujo.

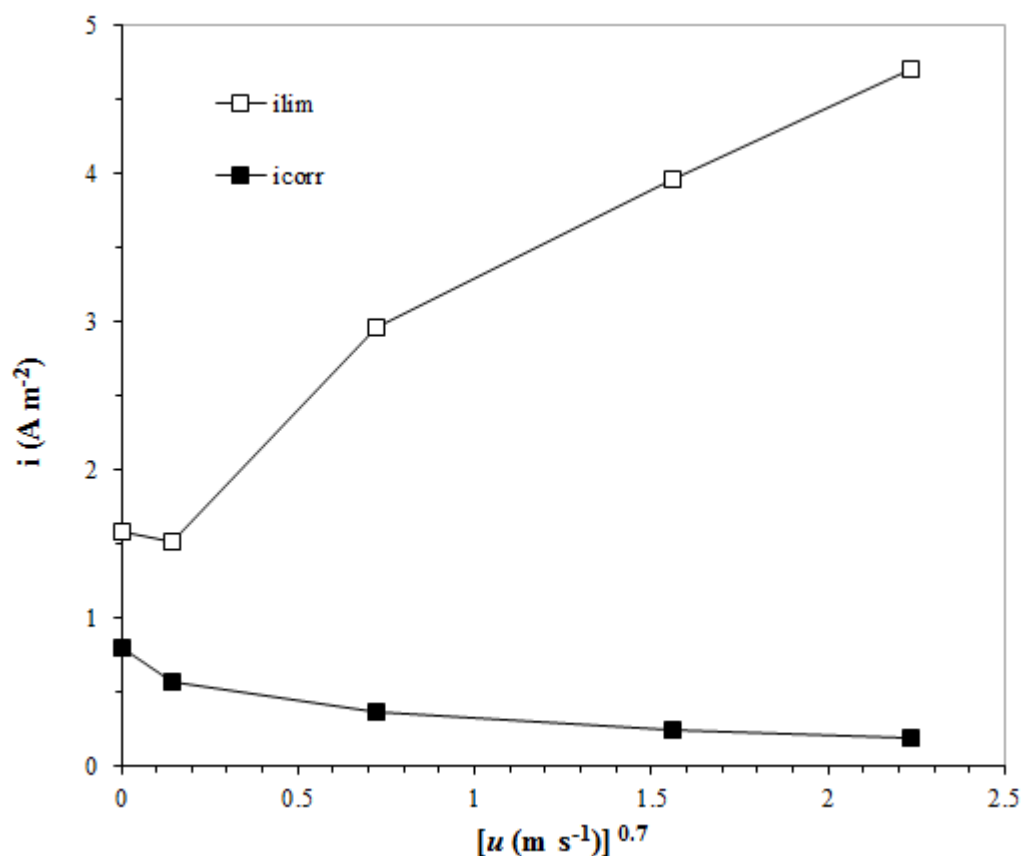


Figura 57. Densidad de corriente límite (i_{lim}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad periférica (u) del electrodo elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturado con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C.

3.1.4.4 Conclusiones—Efecto del inhibidor 2-MBI

Para un acero API 5L X 52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a 60 °C, y 10 ppm de 2-MBI, se presentan las siguientes conclusiones de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas.

1. Los E_{corr} medidos indica dos efectos, uno asociado a la concentración del inhibidor y un segundo debido a la velocidad de rotación del electrodo. Ambos efectos son asociados a la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica del electrodo. A velocidades de rotación mayores a 1000 rpm el E_{corr} disminuye su dependencia con la velocidad de rotación.
2. Los valores calculados de la eficiencia del compuesto 2-MBI (%EI), indican que las condiciones hidrodinámicas y el incremento en la concentración pueden mejorar el desempeño del inhibidor debido a que favorecen la adsorción de las moléculas sobre la superficie metálica.
3. De acuerdo a las curvas de polarización catódicas existe un intervalo de potencial en la cual se presenta una i_{lim} a todas las velocidades de rotación. Lo anterior indica que en este intervalo de potencial la reacción catódica es afectada por un proceso de transferencia de masa.
4. El análisis de regresión lineal ($R^2 = 0.973$) indica que existe una buena relación lineal entre los valores medidos de i_{lim} y $u^{0.7}$. Lo anterior confirma que el proceso catódico es controlado por difusión.
5. Se encontró que en un medio con CO₂ sin inhibidor el proceso catódico es controlado por transferencia de masa. Se sugiere que la adición del 2-MBI disminuye la velocidad a la cual procede la reacción catódica, debido a la adsorción de las moléculas de 2-MBI sobre la superficie metálica, sin modificar el mecanismo de control del proceso catódico.

6. Las pendientes anódicas calculadas muestran poca variación con la velocidad de rotación. Lo anterior sugiere que la cinética de la reacción no es afectada por las condiciones de flujo. Por lo tanto es posible asumir que la reacción anódica es controlada por un proceso de transferencia de carga en presencia del inhibidor 2-MBI.

7. Con respecto al medio sin inhibidor, la magnitud de i_{corr} disminuye drásticamente con la adición del compuesto heterocíclico. Así mismo, el incremento en la velocidad de rotación disminuye gradualmente la i_{corr} .

8. Las magnitudes de i_{lim} e i_{corr} son claramente diferentes. La i_{lim} no muestra la misma dependencia con el flujo a la mostrada por i_{corr} . Además los valores de i_{lim} son mucho mayores a los calculados para i_{corr} a todas las velocidades de rotación. Estos resultados indican que bajo las condiciones de estudio, el proceso de corrosión global no depende de las condiciones de flujo.

3.2 ETAPA II—Factores que afectan la eficiencia de inhibición del 2-MBI

En esta etapa se presentan los resultados de las pruebas electroquímicas realizadas para determinar el efecto de la adición de un ácido orgánico (HAc) y la presencia de una película de productos de corrosión (FeCO_3) sobre la eficiencia de inhibición del compuesto químico 2-MBI sobre acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 a 60 °C.

3.2.1 Pruebas con CO_2 , HAc e inhibidor (2-MBI)

Los siguientes resultados corresponden a las pruebas electroquímicas efectuadas sobre acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 a 60 °C con la adición de 100 ppm de HAc y 10 ppm del compuesto 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI).

3.2.1.1 Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

La figura 58 muestra los valores de eficiencia del inhibidor en presencia de HAc graficados en función de la velocidad de rotación del electrodo. Los valores de eficiencia se calcularon con los datos obtenidos de la técnica de R_p utilizando la ecuación 128.

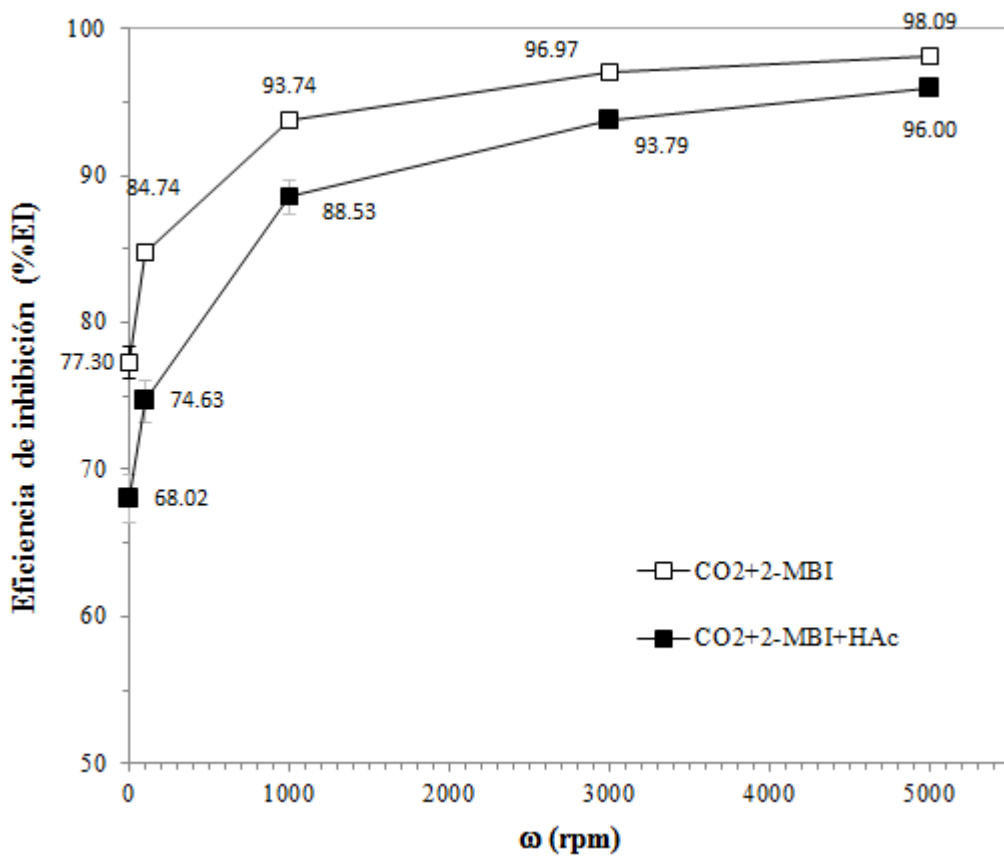


Figura 58 Eficiencia de inhibición (%EI) en función de la velocidad de rotación. Acero API 5L X52 en una solución de □) NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C y ■) NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [HAc] = 100 ppm, [2-MBI]=10 ppm, pH = 3.86, T = 60 °C.

Se observa que la presencia de HAc disminuye la eficiencia del inhibidor a todas las velocidades de rotación estudiadas. Algunos autores han sugerido que el ácido acético se adsorbe sobre la superficie metálica, por lo que probablemente la presencia de HAc disminuye los sitios de adsorción disponibles para las moléculas de inhibidor, disminuyendo la eficiencia de inhibición del 2-MBI.

3.2.1.2 Potencial de corrosión (E_{corr})—Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

La figura 59, muestra los datos de E_{corr} medidos en función de la velocidad de rotación en ambos medios de evaluación. El E_{corr} muestra ligera dependencia con la velocidad de rotación en el intervalo de rotación de 0 a 1000 rpm. A velocidades mayores a 1000 rpm y hasta 5000 rpm el E_{corr} no medido cambia ligeramente con el incremento en la rotación del electrodo.

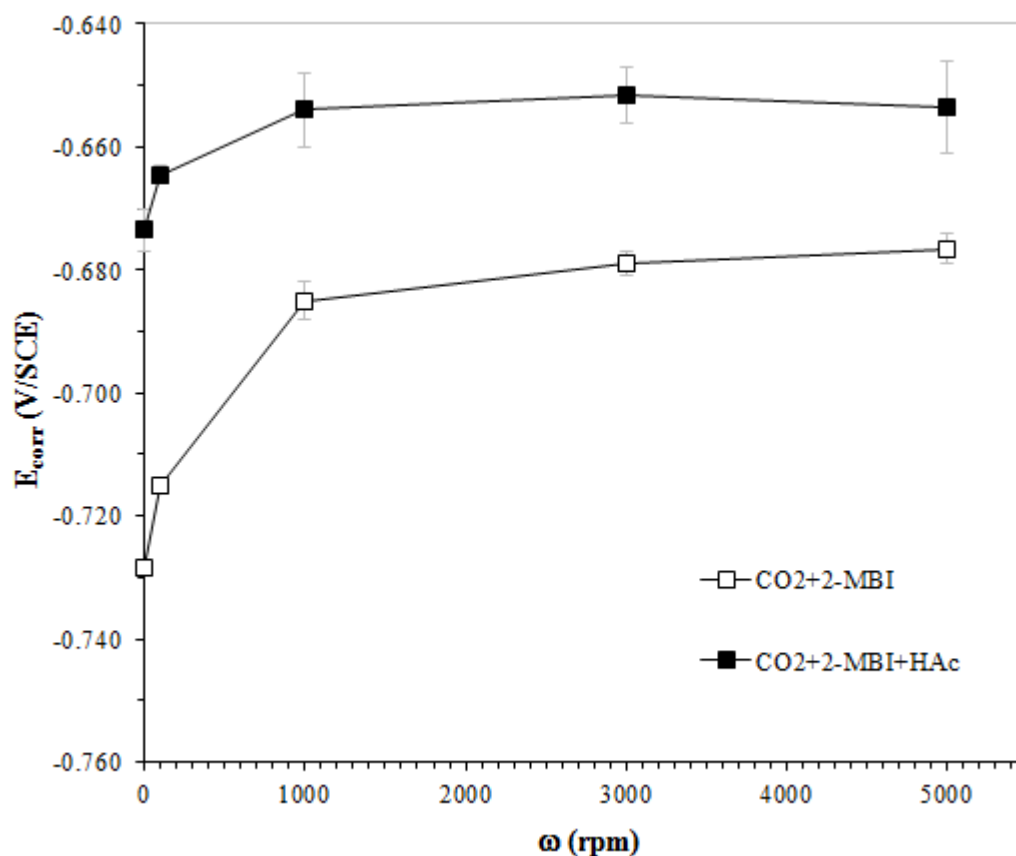


Figura 59. Potencial de corrosión (E_{corr}) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API 5L X52 en una solución de □) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C y ■) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [HAc] = 100 ppm, [2-MBI]=10 ppm, pH = 3.86, T = 60 °C.

La presencia de HAc desplaza el E_{corr} hacia potenciales más positivos con respecto a un medio inhibido sin la presencia de HAc. Además disminuye el efecto del flujo sobre los valores medidos de E_{corr} , lo cual indica que el proceso de corrosión es menos influenciado por el transporte de masa de las especies que se transportan desde el seno de la solución hacia la interfase metal-solución.

3.2.1.3 Cinética catódica del proceso de corrosión por CO_2 — Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

Las figuras 60 y 61 muestran las curvas de polarización catódicas efectuadas por duplicado sobre acero API 5L X52 en presencia de 100 ppm de HAc y 10 ppm de inhibidor.

En ambas figuras se observa que no existe una zona de corriente límite bien definida a todas las velocidades de rotación. A 0 y 100 rpm puede definirse un intervalo de potencial en el cual se presenta una i_{lim} .

En el intervalo de rotación entre 1000 y 5000 rpm, no se observa una región de corriente límite bien definida.

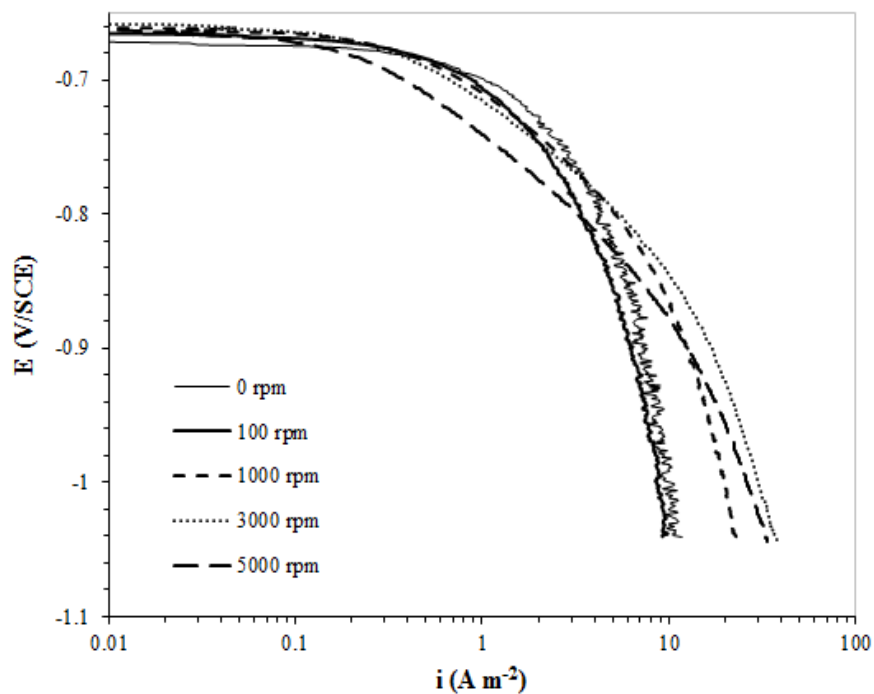


Figura 60. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (Serie 1). Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $[\text{HAc}] = 100 \text{ ppm}$, $[\text{2-MBI}] = 10 \text{ ppm}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3.86$.

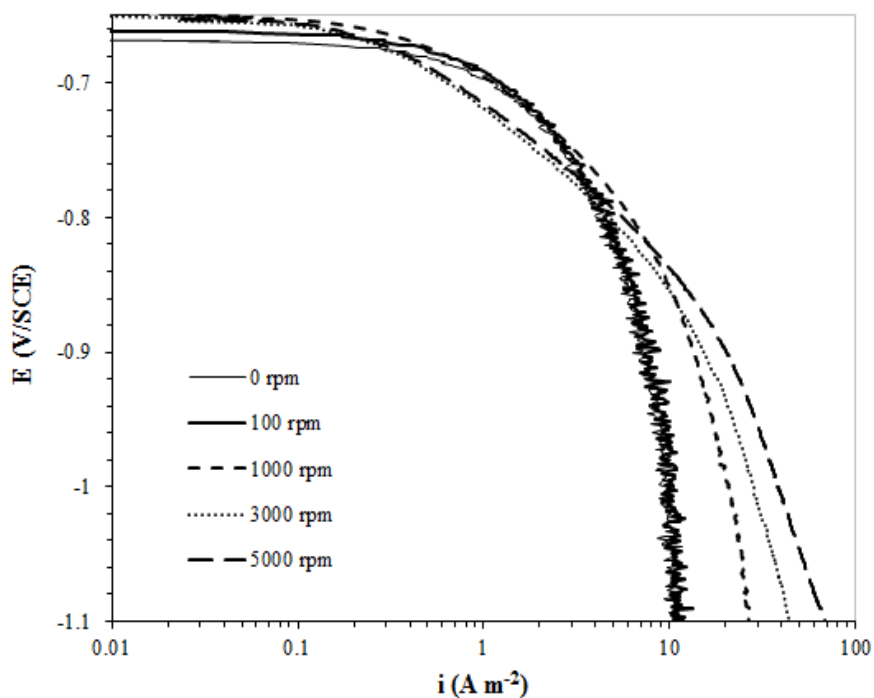


Figura 61 Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación (Serie 2). Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $[\text{HAc}] = 100 \text{ ppm}$, $[\text{2-MBI}] = 10 \text{ ppm}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3.86$.

La tabla 13 muestra las pendientes de Tafel catódicas, calculadas en un intervalo de potencial de -0.750 a -0.850 V/SCE a todas las velocidades de rotación.

Tabla 13 Pendientes de Tafel catódicas (b_c) calculadas para Acero API 5L X52 en NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [HAc] = 100 ppm, [2-MBI] = 10 ppm, pH = 3.86, T = 60 °C.

VELOCIDAD DE ROTACIÓN	SERIE 1	SERIE 2	promedio
rpm	b_c (mV dec ⁻¹)	b_c (mV dec ⁻¹)	b_c (mV dec ⁻¹)
0	213	199	206
100	224	220	222
1000	140	148	144
3000	120	125	123
5000	123	119	121

Las pendientes de Tafel catódicas calculadas entre 0 y 1000 rpm muestran valores altos de b_c que posiblemente correspondan a un proceso catódico que es controlado por el transporte de masa de las especies catódicas.

Evidentemente la determinación de un valor de corriente límite a todas las velocidades de rotación no producirá una línea recta característica de reacciones controladas por difusión cuando se grafica los valores de i_{lim} en función de $u^{0.7}$.

Sin embargo para confirmar esta suposición, se determinó un valor promedio de densidad de corriente catódica (i_c) en el intervalo de potencial de -0.850 a -0.900 V(SCE). Este intervalo de potencial representa una parte de la curva catódica en la cual se ha observado una región de i_{lim} en las condiciones de estudio que se han venido evaluando.

En un medio inhibido se demuestra que existe una relación lineal (coeficiente de correlación $R^2 = 0.973$) entre i_{lim} y $u^{0.7}$ (figura 53). Cuando el HAc coexiste en el medio con inhibidor, la corriente catódica medida se ve afectada por el flujo a 100 y 1000 rpm sin embargo a partir de 1000 rpm y hasta 5000 rpm, la dependencia con las

condiciones hidrodinámicas disminuye. La figura 62 muestra la gráfica de densidad de corriente catódica en función de la velocidad periférica (u) elevada a la 0.7.

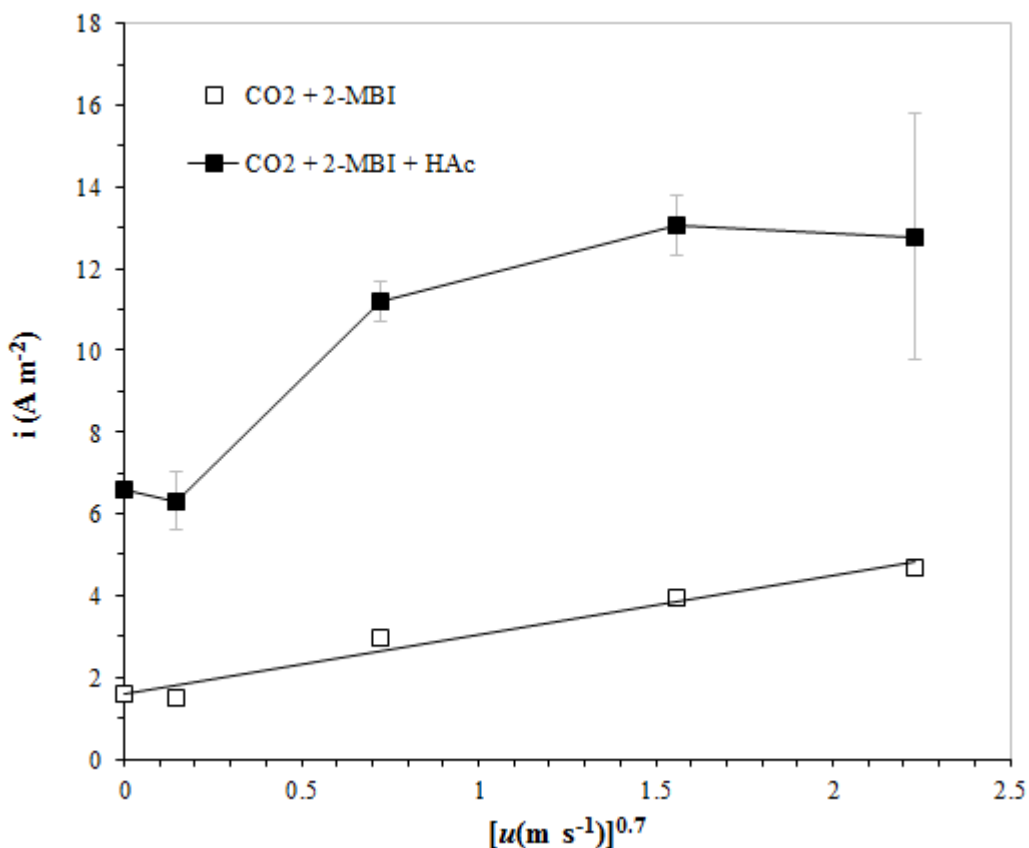


Figura 62 Densidad de corriente límite (i_{lim}) y densidad de corriente catódica (i_c) en función de la velocidad periférica del electrodo (u) elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 en una solución de □) NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C y ■) NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [HAc] = 100 ppm, [2-MBI]=10 ppm, pH = 3.86, T = 60 °C.

Lo anterior indica que a bajas velocidades de rotación un proceso de difusión controla el proceso catódico (reducción de los iones H⁺ y posiblemente HAc sin disociar), sin embargo a partir de 1000 rpm posiblemente cambia a un proceso que es independiente de las condiciones hidrodinámicas del sistema.

Lo anterior sugiere que el proceso catódico que ocurre en la superficie metálica es controlado por un proceso mixto de difusión/activación.

3.2.1.4 Cinética anódica del proceso de corrosión por CO_2 — Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

La figura 63, muestra las curvas de polarización anódicas efectuadas en presencia de HAc e inhibidor a todas las velocidades de rotación.

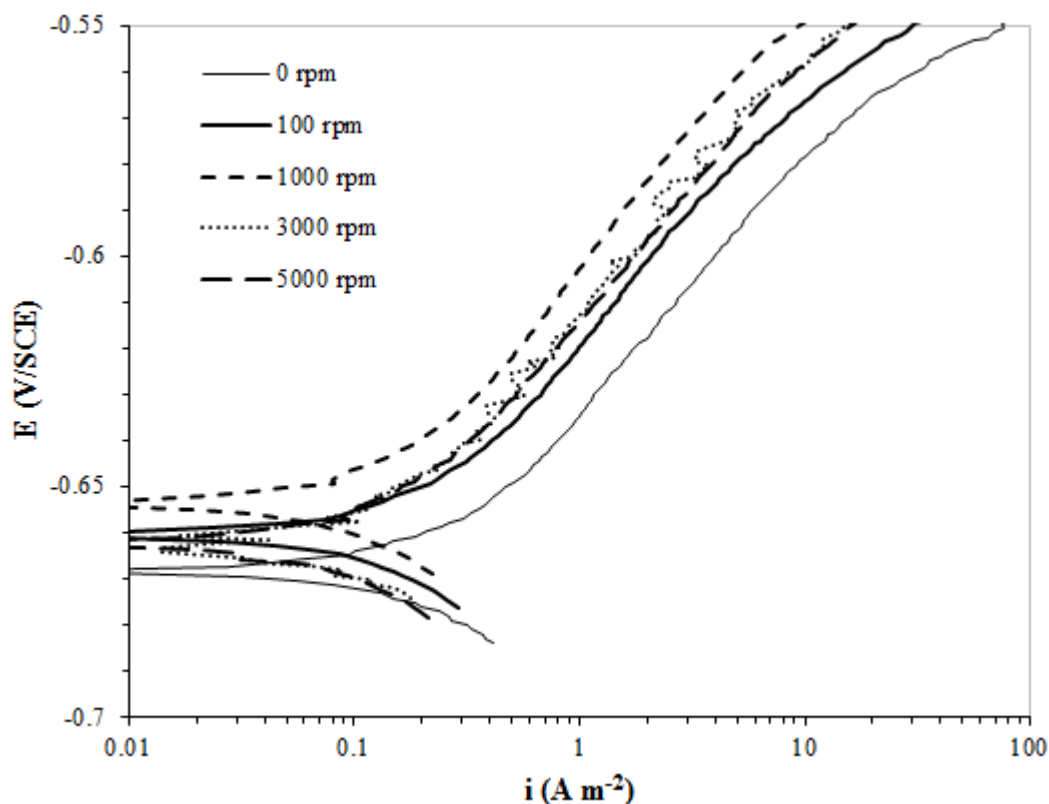


Figura 63 Curvas de polarización anódicas a diferentes velocidades de rotación. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [HAc] = 100 ppm, [2-MBI] = 10 ppm, pH = 3.86, T = 60 °C. Curvas de polarización compensadas por caída óhmica (IR).

La tabla 14 muestra las pendientes de Tafel anódicas calculadas a partir de las curvas de polarización de la figura 63.

Tabla 14 Pendientes de Tafel anódicas (b_a) calculadas para Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [HAc] = 100 ppm, [2-MBI] = 10 ppm, pH =3.86, T = 60 ° C.

VELOCIDAD DE ROTACIÓN rpm	b_a (mV dec ⁻¹)
0	64
100	58
1000	60
3000	60
5000	59

Se observa que las pendientes de Tafel anódicas, prácticamente se mantienen constantes con el incremento en la velocidad de rotación. Lo anterior indica que la cinética de disolución anódica no es afectada por el flujo, sugiriendo que bajo las condiciones de estudio la reacción de disolución de Fe es controlada por un mecanismo de transferencia de carga.

La figura 64, muestra la i_{corr} en función de la velocidad de rotación del electrodo para ambos medios. La i_{corr} para el medio con HAc e inhibidor se calculó utilizando las pendientes anódicas y catódicas obtenidas para cada velocidad de rotación.

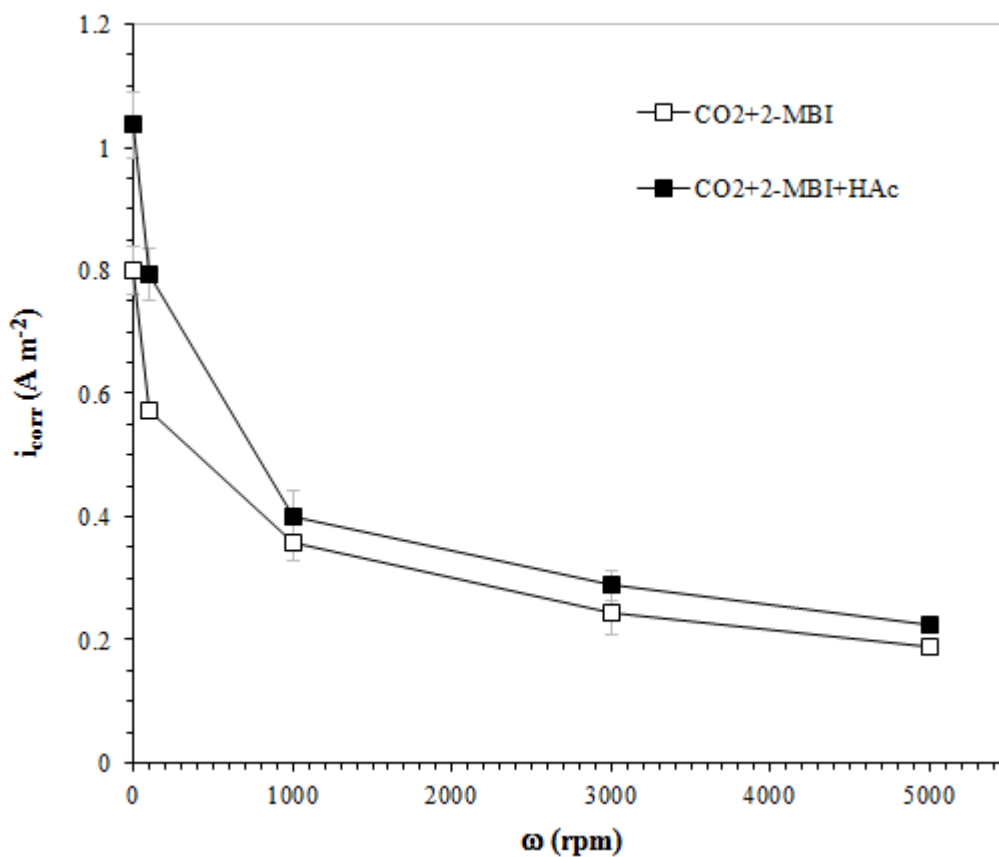


Figura 64 Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad de rotación. Acero API 5L X52 en una solución de □) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C y ■) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [HAc] = 100 ppm, [2-MBI]=10 ppm, pH = 3.86, T = 60 °C.

La figura anterior muestra que los valores calculados de la i_{corr} incrementan por la presencia del HAc. La mayor influencia del flujo sobre i_{corr} , bajo estas condiciones, se observa entre 0 y 1000 rpm. Entre 3000 y 5000 rpm prácticamente los valores de i_{corr} se mantienen constantes.

Dado que no existe claramente definido una i_{lim} a todas las velocidades de rotación, la figura 65 compara los valores de densidad de corriente catódica i_c e i_{corr} en presencia de HAc en función de la velocidad periférica (u) elevada a la 0.7.

De la figura 65, se observa que la magnitud de i_{corr} es mucho menor a i_c a todas las velocidades estudiadas y muestran menor dependencia con el flujo.

Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión global, presente en la superficie metálica, es controlado por un proceso de activación en presencia de HAc y el inhibidor 2-MBI.

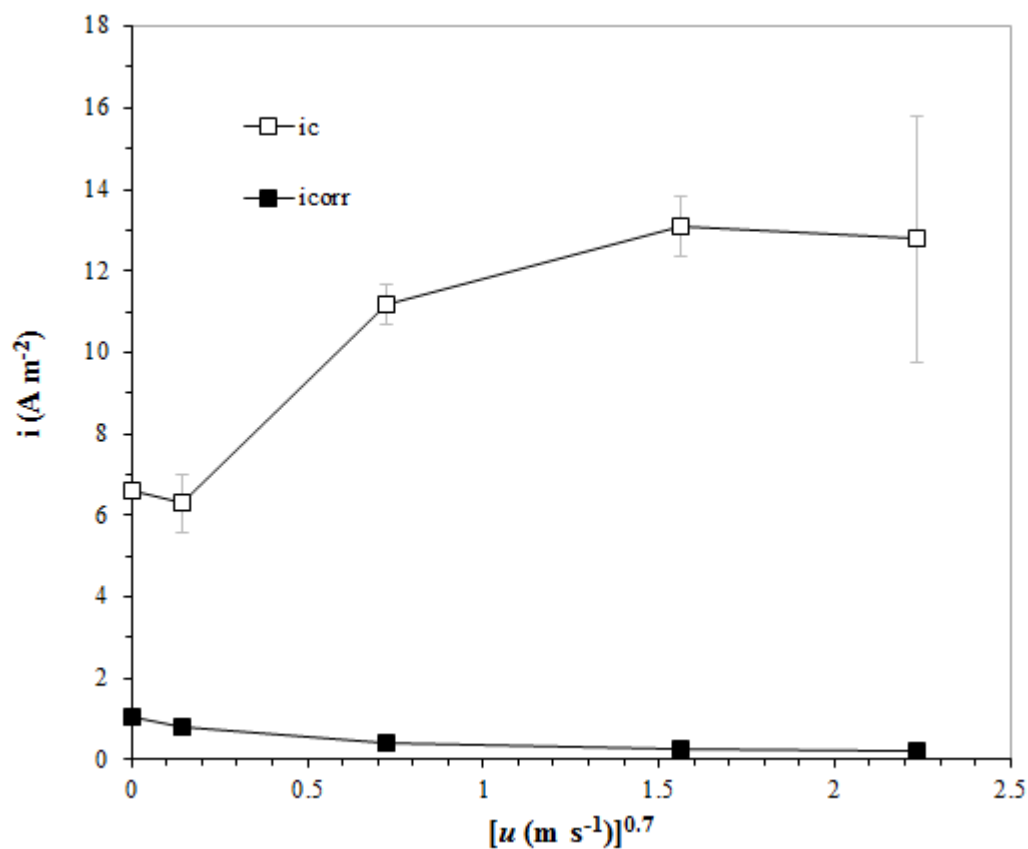


Figura 65 Densidad de corriente catódica (i_c) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad periférica del electrodo (u) elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 en NaCl al 3% en peso saturado con CO_2 , $[\text{HAc}] = 100 \text{ ppm}$, $[\text{2-MBI}] = 10 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 3.86$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

3.2.1.5 Conclusiones— Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

Para un acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a 60 °C, 100 ppm de HAc y 10 ppm de 2-MBI, se presentan las siguientes conclusiones de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas.

1. La presencia de HAc disminuye la eficiencia del inhibidor entre 2 y 10 %. Algunos autores han sugerido que el ácido acético se adsorbe en la superficie metálica, por lo que probablemente la presencia de HAc disminuye los sitios de adsorción disponibles para de las moléculas de inhibidor, por lo que disminuye la eficiencia del inhibidor adicionado.
2. La presencia de HAc desplaza los E_{corr} hacia potenciales más positivos con respecto a un medio inhibido disminuyendo el efecto del flujo sobre los valores medidos de E_{corr} . Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión es menos influenciado por efectos de difusión bajo estas condiciones.
3. De acuerdo con las curvas de polarización catódicas, no existe una zona de corriente límite bien definida a todas las velocidades de rotación.
4. Cuando el HAc coexiste en el medio con inhibidor la densidad de corriente catódica es afectada por la velocidad de rotación a 100 y 1000 rpm, sin embargo al incrementar la rotación del electrodo, la dependencia con las condiciones hidrodinámicas disminuye. Es posible asumir que el proceso catódico, en presencia de HAc e inhibidor, es controlado por un proceso mixto de difusión/activación.
5. De acuerdo con las curvas de polarización anódicas las pendientes de Tafel anódicas (b_a), prácticamente se mantienen constantes con el incremento en la velocidad de rotación. Lo anterior indica que la cinética de disolución anódica

bajo las condiciones de estudio no depende de las condiciones hidrodinámicas del sistema.

6. A bajas velocidades de rotación i_{corr} e i_c mantienen una ligera dependencia con el flujo. A velocidades de rotación entre 1000 y 5000 rpm. ambas densidades prácticamente no son afectadas por la velocidad de rotación del electrodo. Sin embargo la magnitud de i_{corr} es mucho menor a la i_c medida a todas las velocidades de rotación estudiadas. Lo anterior sugiere que el proceso global de corrosión presente en la superficie metálica es controlado por un proceso que no es influenciado por la rotación del electrodo.

3.2.2 Pruebas con CO₂, una película de FeCO₃ e inhibidor (2-MBI)

Los siguientes resultados corresponden a las pruebas electroquímicas efectuadas para el acero API 5L X52 previamente cubierto con una película de productos de corrosión (FeCO₃), inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ con la adición de 10 ppm de 2-MBI a 60 °C.

3.2.2.1 Efecto del FeCO₃ sobre la de inhibición del 2-MBI

La figura 66 muestra los valores de eficiencia de inhibidor 2-MBI para un acero API 5L X52 recubierto con FeCO₃, en función de la velocidad de rotación.

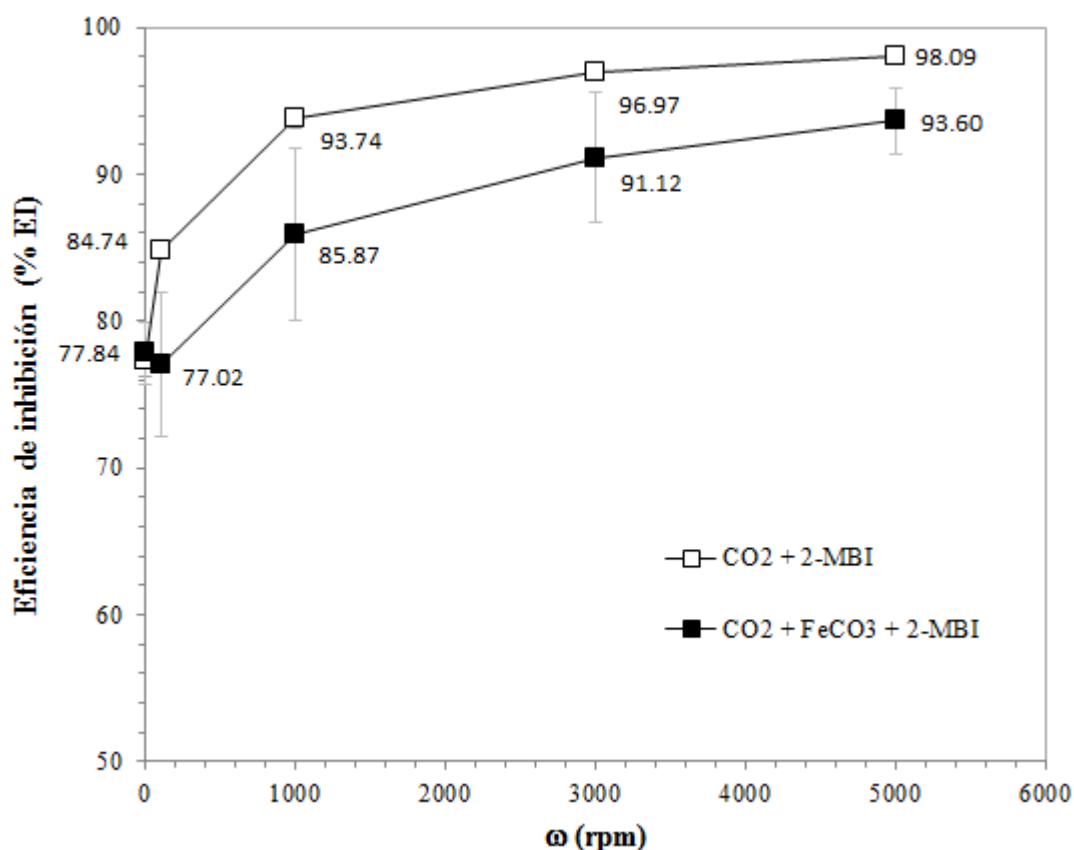


Figura 66 Eficiencia de inhibición (%EI) en función de la velocidad de rotación. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C, □) sin FeCO₃ y ■) con una película de FeCO₃ depositado sobre la superficie metálica.

Los valores de eficiencia calculados para el acero API bajo estas condiciones, indican que la presencia de FeCO_3 sobre la superficie del acero API afecta la eficiencia del inhibidor a todas las velocidades de rotación estudiadas.

Lo anterior sugiere dos posibilidades:

- 1.- Si una película de FeCO_3 cubre totalmente la superficie metálica del electrodo, entonces la adsorción de la molécula de inhibidor es menos favorecida sobre los productos de corrosión.
- 2.- El FeCO_3 se deposita de forma heterogénea sobre la superficie metálica, es decir que la película no es continua, de tal forma que la molécula de inhibidor solo se adsorbe sobre la superficie metálica que no está recubierta con productos de corrosión.

3.2.2.2 Potencial de corrosión (E_{corr})— Efecto del $FeCO_3$ sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

La figura 67 muestra el E_{corr} medido en función de la velocidad de rotación para un acero API 5L X52 previamente cubierto con una película de $FeCO_3$ inmerso en un medio con 10 ppm de inhibidor.

Bajo estas condiciones, cuando la velocidad de rotación incrementa de 0 hasta 1000 rpm el E_{corr} incrementa de -0.718 V hasta -0.688 V/SCE manteniéndose prácticamente constante con el incremento en la velocidad de rotación del electrodo. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión que ocurre en la superficie del electrodo cambia de ser un proceso controlado por difusión a un proceso controlado por activación.

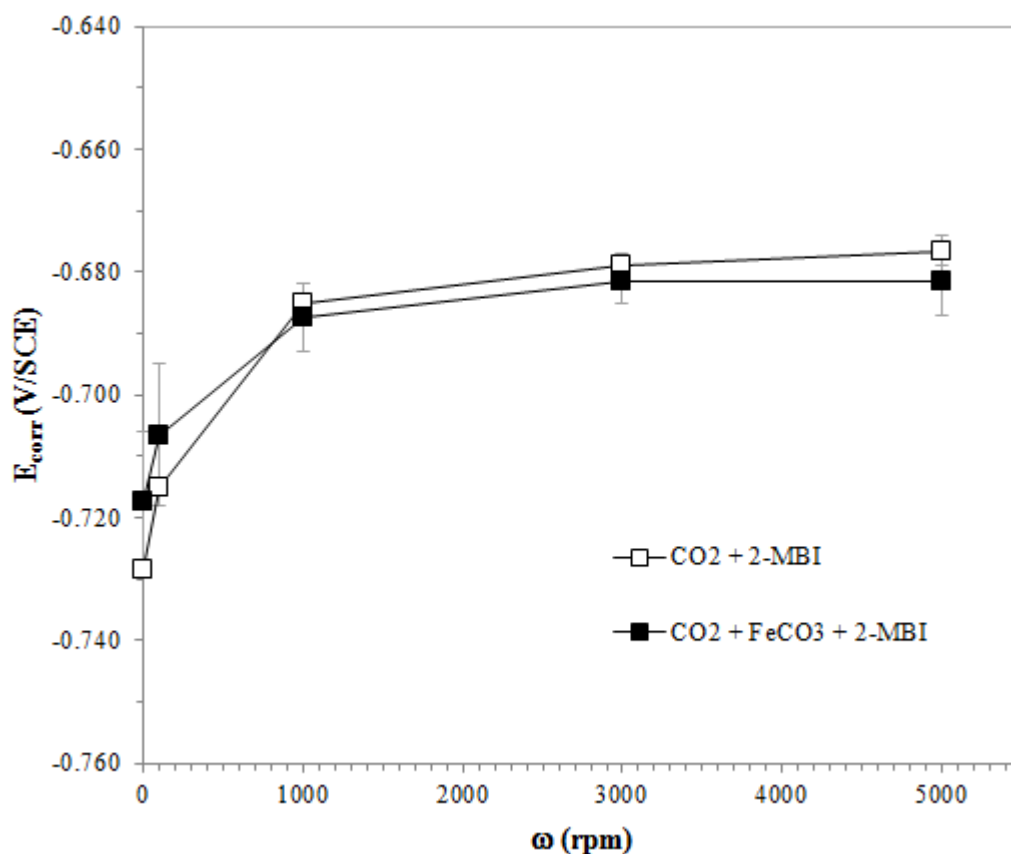


Figura 67 Potencial de corrosión (E_{corr}) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 ° C, □) sin $FeCO_3$ y ■) con $FeCO_3$ depositada sobre la superficie metálica.

3.2.2.3 Cinética catódica del proceso de corrosión por CO_2 — Efecto del FeCO_3 sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

Las figuras 68 y 69, muestran las curvas de polarización catódicas efectuadas por duplicado para el acero API recubierto con FeCO_3 e inhibidor a diferentes velocidades de rotación.

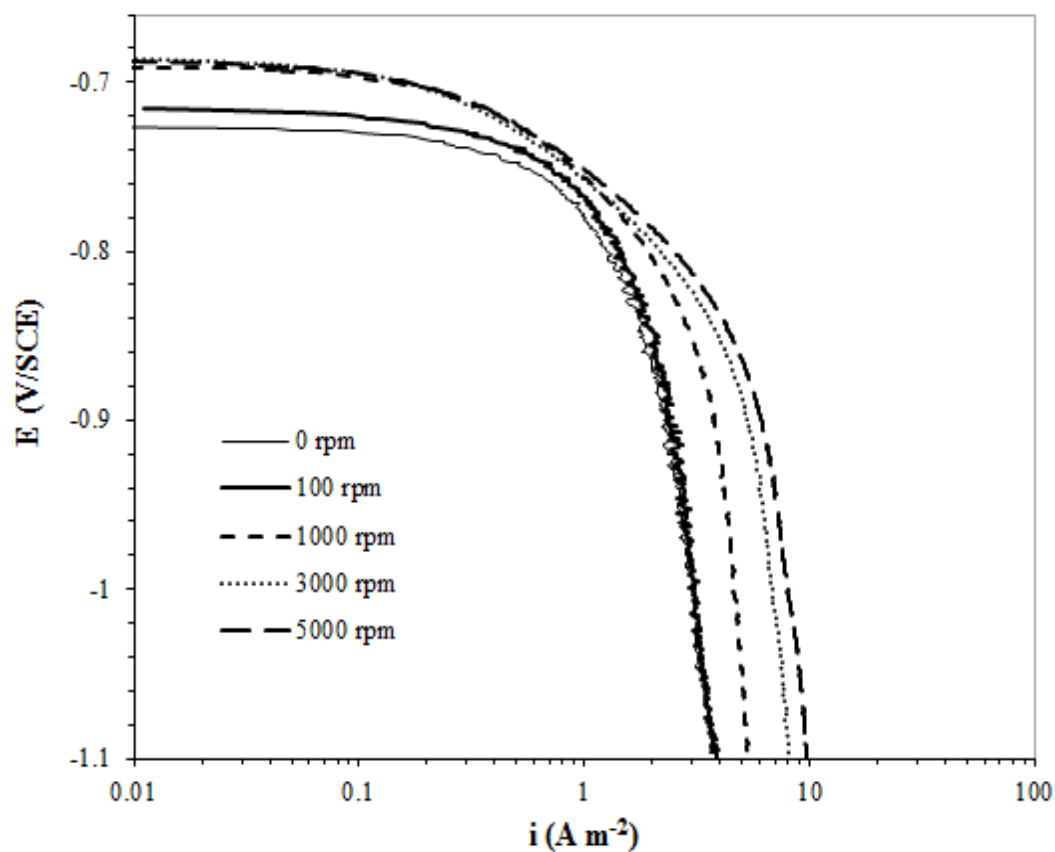


Figura 68 Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación del electrodo (Serie 1). Acero API 5L X52 cubierto con una película de FeCO_3 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C.

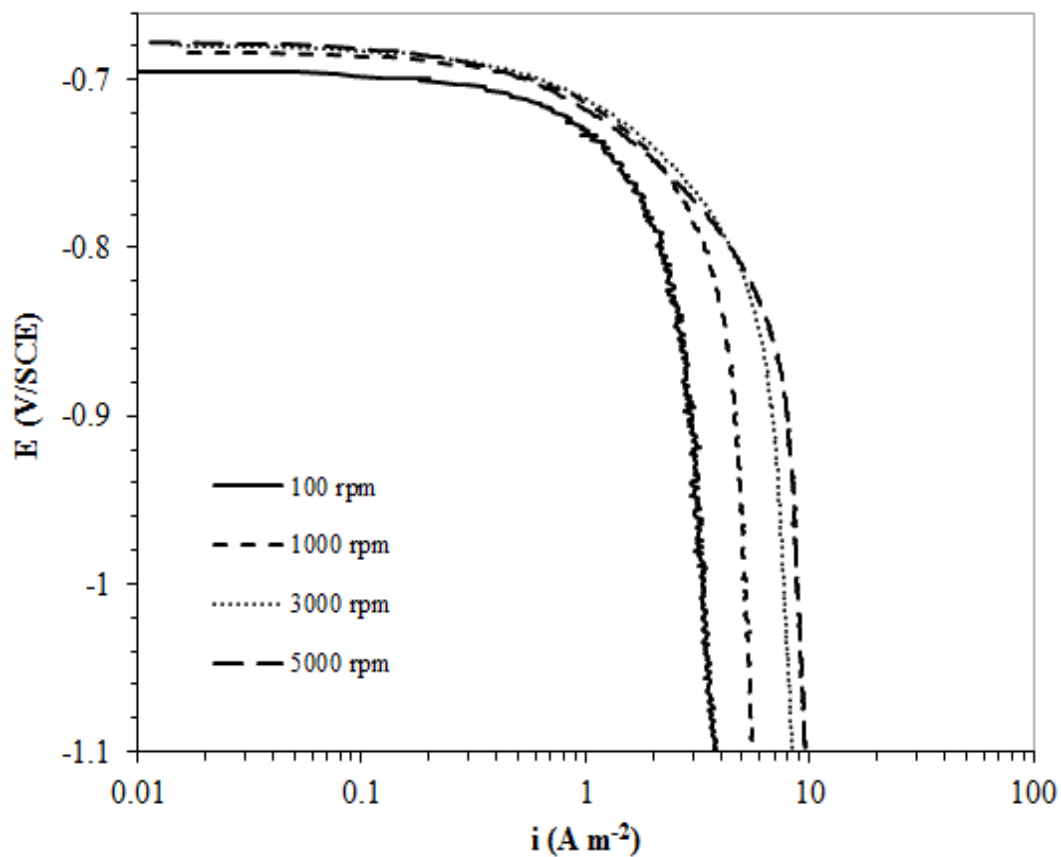


Figura 69 Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación del electrodo (Serie 2). Acero API 5L X52 cubierto con una película de FeCO_3 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C.

De las figuras 68 y 69, se observa una región en la cual se presenta una corriente límite a todas las velocidades de rotación. Esta región de corriente límite incrementa con la velocidad de rotación y se extiende sobre todo el intervalo de potencial medido.

Lo anterior sugiere que el proceso catódico es controlado por la difusión de las especies, susceptibles a reducirse en la superficie metálica.

La figura 70 muestra los valores de la densidad de corriente límite (i_{lim}) medida para el acero API recubierto con $FeCO_3$ e inhibidor, en función de la velocidad periférica (u) elevada a la 0.7.

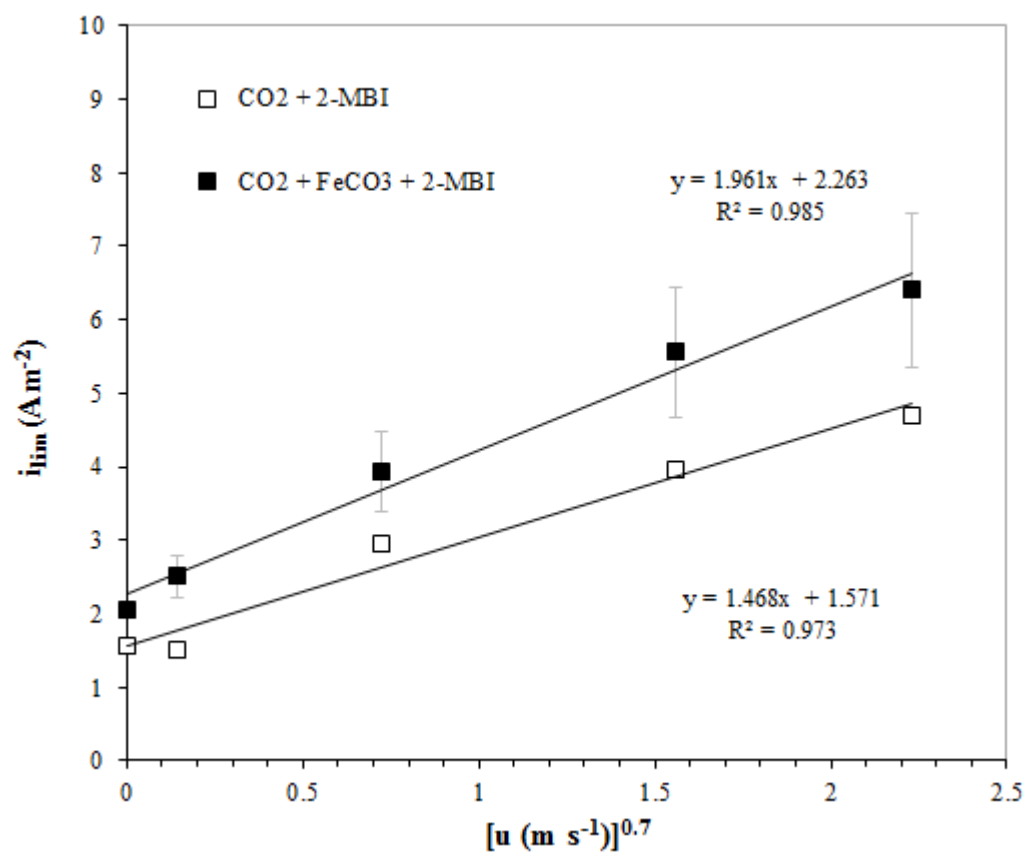


Figura 70 Densidad de corriente límite (i_{lim}) en función de la velocidad periférica del electrodo (u) elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 ° C, □) sin una película de $FeCO_3$ y ■) con $FeCO_3$ depositada sobre la superficie metálica.

Los valores de i_{lim} son mayores en presencia del $FeCO_3$ comparados con la i_{lim} medida para un medio con inhibidor y una superficie libre de productos de corrosión.

El análisis de regresión lineal indica que existe una buena relación lineal ($R^2 = 0.985$) entre la i_{lim} medida y $u^{0.7}$. Lo anterior confirma que el proceso catódico es controlado por un proceso de transporte de masa.

3.2.2.4 Cinética anódica del proceso de corrosión por CO₂— Efecto del FeCO₃ sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

Se ha determinado que la cinética anódica de la reacción de oxidación del hierro (ecuación 127) en un medio acuoso con CO₂ a 60 °C, es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, por lo que se sugiere que el proceso anódico es controlado por transferencia de carga (activación). La adición de HAc, inhibidor o la presencia de una película de FeCO₃ depositado previamente sobre la superficie del acero API, no modifican el control del proceso anódico, solo afectan la velocidad a la cual sucede la reacción. Por lo anterior, en esta parte no se efectuaron curvas de polarización anódicas. Las pendientes de Tafel anódicas utilizadas para calcular los valores de i_{corr} , se tomaron de las pendientes calculadas en el inciso 3.1.4

La figura 71 muestra los valores de i_{corr} en función de la velocidad de rotación del electrodo. Se observa que la magnitud de i_{corr} no se ve afectada por el incremento en la velocidad de rotación del electrodo.

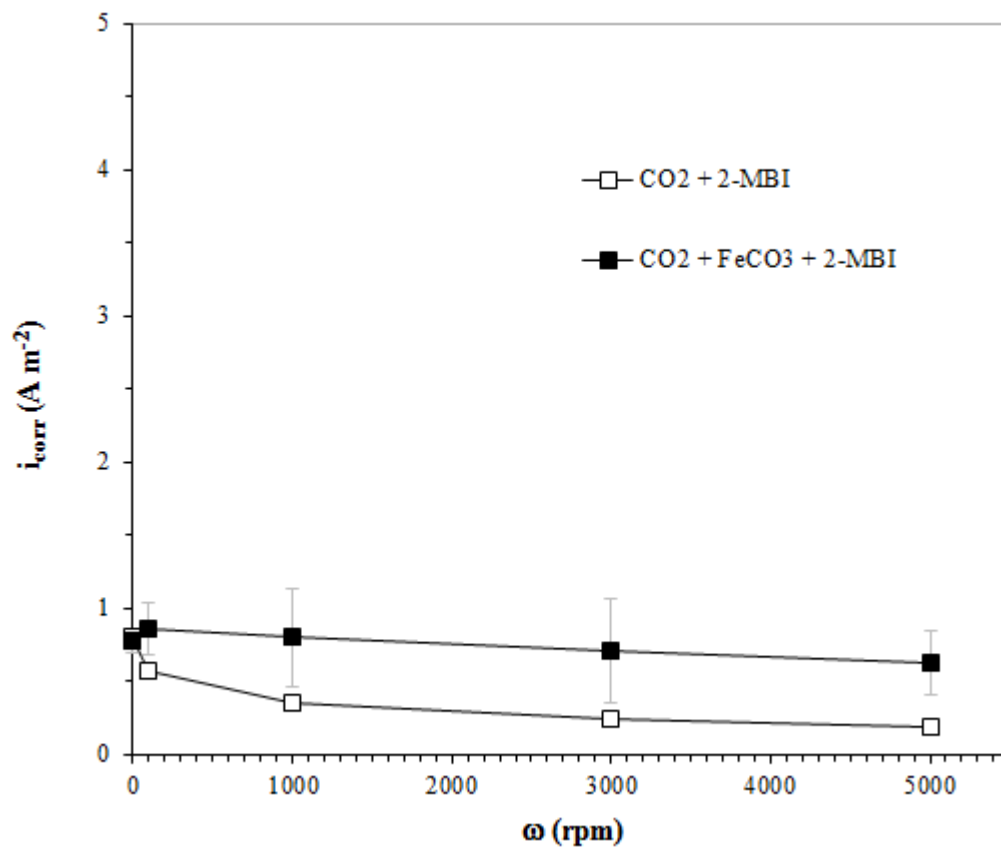


Figura 71 Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad de rotación del electrodo. Acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 ° C, □) sin $FeCO_3$ y ■) con $FeCO_3$ depositada sobre la superficie metálica.

La figura 72 compara las densidades de corriente límite y de corrosión en función de la velocidad periférica (u) elevada a la 0.7.

De la figura 72, se observa que los valores de i_{corr} no muestran dependencia con el incremento en la velocidad de rotación a diferencia de los valores de i_{lim} . Por otra parte, los valores de i_{corr} son mucho menores a los valores medidos de i_{lim} a todas las velocidades de rotación. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión bajo estas condiciones, es controlado por un proceso de activación.

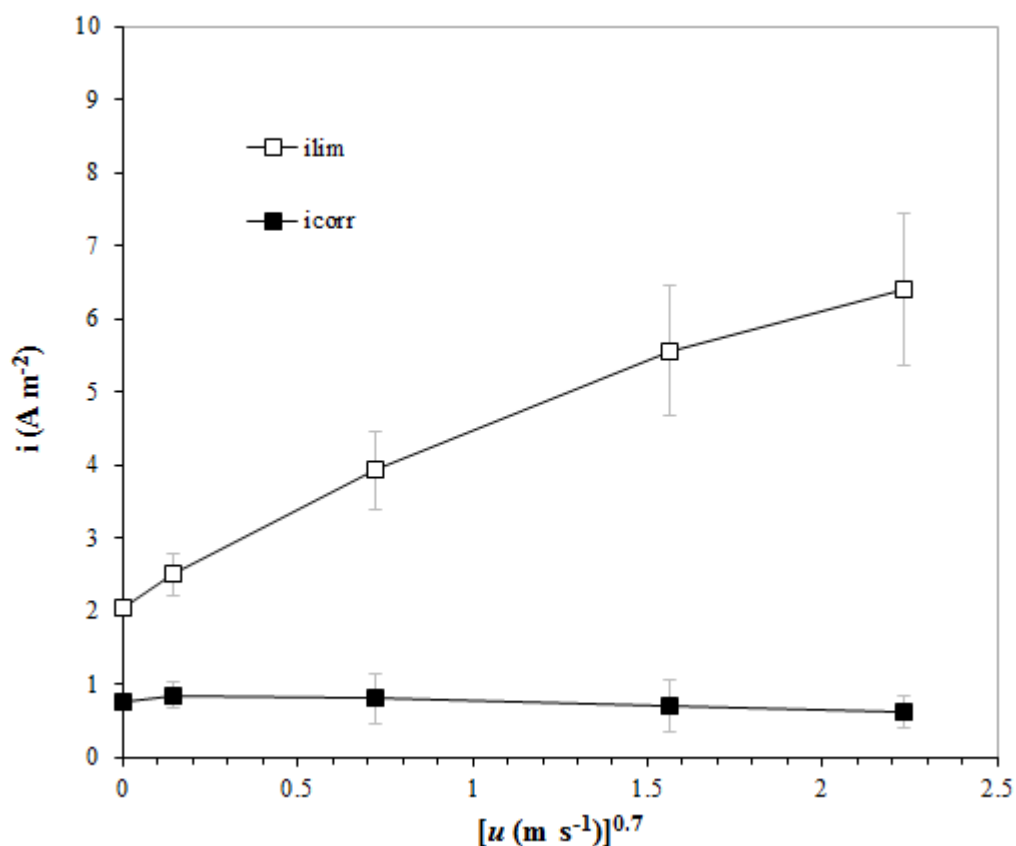


Figura 72 Densidad de corriente límite (i_{lim}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad periférica (u) del electrodo elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 cubierto con una película de $FeCO_3$ en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm, pH = 4.27, T = 60 °C.

3.2.2.5 Conclusiones— Efecto del FeCO_3 sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

Para el acero API 5L X52, previamente cubierto con una película de productos de corrosión (FeCO_3) inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , y la adición de 10 ppm de 2-MBI a 60 °C, se presentan las siguientes conclusiones de acuerdo con los resultados obtenidos en las pruebas electroquímicas.

1. Los valores de eficiencia calculados para el acero API bajo estas condiciones, indican que la presencia de FeCO_3 sobre la superficie del acero disminuye la eficiencia del inhibidor a todas las velocidades de rotación estudiadas. Probablemente la presencia de FeCO_3 afecta la adsorción de las moléculas de inhibidor sobre la superficie metálica.
2. Los valores medidos de E_{corr} muestran dependencia con la velocidad de rotación entre 0 y 1000 rpm manteniéndose prácticamente constante al incrementar la velocidad de rotación del electrodo. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión que ocurre en la superficie del electrodo cambia de ser un proceso controlado por difusión a bajas velocidades de rotación (menores a 1000 rpm), a un proceso que no depende de la rotación del electrodo (entre 1000 y 5000 rpm).
3. De acuerdo a las curvas de polarización catódicas, existe un intervalo de potencial donde se presenta una i_{lim} a todas las velocidades de rotación, la cual incrementa con la velocidad de rotación del electrodo. Lo anterior indica que en este intervalo de potencial el proceso catódico es afectado por la difusión de las especies que se reducen en la superficie metálica del electrodo.

4. El coeficiente de correlación ($R^2 = 0.985$) indica que existe una buena relación lineal entre los valores medidos de i_{lim} y $u^{0.7}$. Lo anterior confirma que el proceso catódico es controlado por difusión de las especies susceptibles a reducirse en la superficie metálica.

5. Los valores de i_{lim} e i_{corr} son claramente diferentes. Los valores de i_{corr} no muestran dependencia con el incremento en la velocidad de rotación a diferencia de los valores de i_{lim} . Por otra parte, los valores de i_{corr} son mucho menores a los valores medidos de i_{lim} a todas las velocidades de rotación. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión global, bajo estas condiciones, es controlado por la presencia del inhibidor adsorbido sobre la superficie metálica.

CAPÍTULO 4.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 ETAPA I. Efecto del Flujo, HAc, FeCO₃ e inhibidor

El siguiente análisis de resultados corresponde a las pruebas electroquímicas realizadas en la etapa I. El efecto del flujo turbulento, HAc, FeCO₃ e inhibidor, sobre la cinética catódica y anódica del proceso de corrosión del acero API 5L X52 en presencia de CO₂ disuelto, fue estudiado utilizando un electrodo de cilindro rotatorio para controlar las condiciones hidrodinámicas del sistema.

4.1.1 Cinética catódica del proceso de corrosión por CO₂

4.1.1.1 Efecto del flujo

En general se conoce que la corrosión puede verse afectada por el flujo de manera diferente, dependiendo del mecanismo que gobierne el proceso de corrosión. En ausencia de películas, el efecto del flujo se da a través del transporte de masa de las especies envueltas en el proceso de corrosión.

El transporte de masa de las especies usualmente se asocia con una corriente límite, es decir, con situaciones donde el proceso electroquímico en la superficie metálica procede tan rápido, que el transporte de las especies hacia la superficie metálica se vuelve un factor limitante.

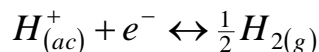
De las curvas de polarización catódicas (figuras 25 y 26) para el acero API inmerso en una solución de NaCl al 3% saturada con CO₂, se observa la presencia de una corriente límite a todas las velocidades de rotación del electrodo. De manera general, la i_{lim} medida es mayor cuando se incrementa la velocidad de rotación del electrodo. Es

posible sugerir que la cinética catódica es afectada por el incremento en la velocidad de rotación del electrodo.

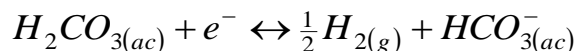
Algunos autores [29, 31, 33, 34, 36, 39] han propuesto que en un medio acuoso con CO₂ disuelto, el H₂CO₃ sin disociar se reduce directamente en la superficie metálica y es responsable del incremento en la velocidad de evolución del hidrógeno. Entonces de acuerdo con estos autores, la i_{lim} total medida en soluciones con CO₂, correspondería a la corriente límite debida a la reducción de los iones H⁺ provenientes de la disociación del H₂CO₃ y la reducción de las moléculas de H₂CO₃.

Para tener una mayor comprensión de la contribución de cada especie sobre la densidad de corriente límite total, se calcularon los valores teóricos de i_{lim} , utilizando la ecuación de Eisenberg (ecuación 59) bajo las condiciones de estudio y considerando:

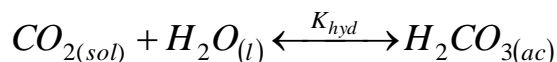
1. La reacción de reducción del ion hidrógeno, como la principal reacción catódica.



2. La reacción de reducción del H₂CO₃.



3. Una reacción química, asociada a la reacción de hidratación lenta del CO₂



Mendoza y Turgoose [38] basados en los trabajos de Eisenberg [103] y Schmitt y Rothmann [31], estudiaron la cinética catódica de un acero al carbón inmerso en una solución acuosa con CO₂. Los autores [38] encontraron que la i'_{lim,CO_2} total, para el caso de ECR, puede ser expresada como:

$$i'_{lim,CO_2} = i'_{lim,dif} + i'_{lim,R} \quad \text{Ecuación 129}$$

Donde $i'_{lim,dif}$ es la densidad de corriente límite asociada con la difusión de las especies susceptibles a reducirse en la superficie del electrodo. La $i'_{lim,R}$, es la densidad de corriente límite asociada a una reacción química: la reacción de hidratación lenta del CO₂, la cual es independiente del flujo.

La $i'_{lim,dif}$ para cada especie iónica que se reduce puede calcularse mediante la ecuación 59.

Nesic et al., [39] propusieron que para el ECR la densidad de corriente límite asociada con la reacción de hidratación del CO₂ puede estimarse mediante la siguiente ecuación:

$$i'_{lim,R,H_2CO_3} = FC_{b,H_2CO_3} \sqrt{D_{H_2CO_3} k_{-1}} f \quad \text{Ecuación 130}$$

Donde F es la constante de Faraday, C_{b,H_2CO_3} es la concentración del ácido carbónico en el seno de la solución (mol m⁻³), $D_{H_2CO_3}$ es el coeficiente de difusión del ácido carbónico (m² s⁻¹), y k_{-1} es la constante de deshidratación del ácido carbónico.

f es un factor que toma en cuenta la influencia del flujo sobre la corriente límite asociada con la hidratación del CO₂. Nesic [39], propuso que este factor es importante a temperaturas menores a 40 °C y velocidades más altas que 1 m s⁻¹.

Si se considera que en una solución saturada con CO₂, con una concentración de O₂ no significativa, la principal reacción catódica que toma lugar sobre la superficie del electrodo es la reacción de reducción del ion hidrógeno y considerando la reducción directa del ácido carbónico (H₂CO₃), entonces la densidad de corriente límite total puede calcularse como:

$$i'_{lim,CO_2} = i'_{lim,H^+} + i'_{lim,H_2CO_3} + i'_{lim,R,H_2CO_3} \quad \text{Ecuación 131}$$

La tabla 15 compara las densidades de corriente límite para cada especie que se reduce. Así mismo presenta los valores de corriente límite medida experimentalmente y los calculados mediante la ecuación 131 para cada velocidad de rotación. El anexo A presenta los parámetros utilizados para el cálculo de la i'_{lim,CO_2} teórica.

Tabla 15. Densidades de corriente límite medida experimentalmente y calculada mediante la ecuación 131 para el acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, pH_{sat} = 4.27, T = 60 °C.

rpm	u [m s ⁻¹]	$u^{0.7}$ [m s ⁻¹] ^{0.7}	i'_{lim,H^+} [A m ⁻²]	i'_{lim,H_2CO_3} [A m ⁻²]	CALCULADA i'_{lim,CO_2} [A m ⁻²]	MEDIDA i_{lim,CO_2} [A m ⁻²]
0	0	-	-	-	3.48	3.53
100	0.06	0.14	0.32	0.01	3.82	3.49
1000	0.63	0.72	1.61	0.06	5.16	5.16
3000	1.89	1.56	3.48	0.14	7.10	7.32
5000	3.15	2.23	4.97	0.20	8.66	9.05

El valor calculado para i_{lim,R,H_2CO_3} es 3.48 A m⁻².

La figura 73, muestra los valores de densidad de corriente límite para cada especie involucrada en el proceso catódico, así como los valores de densidad de corriente límite medida y calculada bajo las condiciones de estudio.

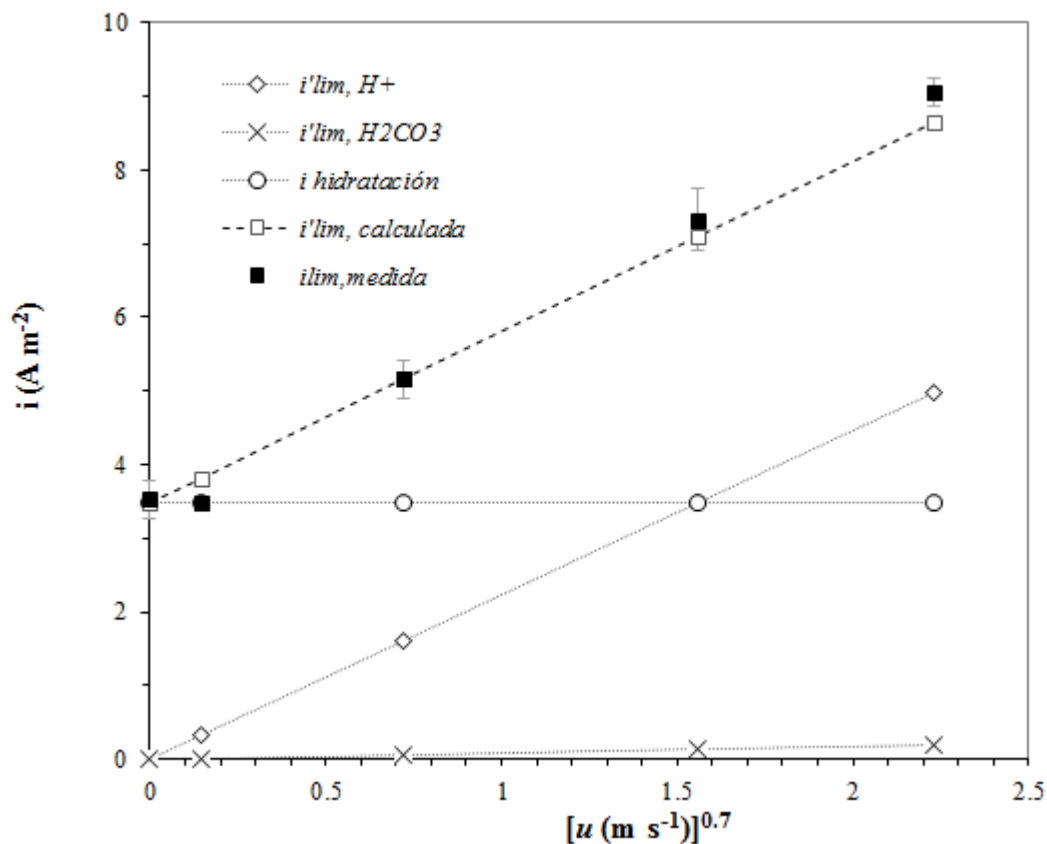


Figura 73 Densidad de corriente límite calculada para cada especie involucrada en el proceso electroquímico de reducción y densidad de corriente límite calculada y medida experimentalmente. Acero API 5L X52 en una solución acuosa de NaCl al 3% saturada con CO₂, pH_{sat} = 4.47, T = 60 °C.

La figura anterior muestra que los valores calculados de la densidad de corriente límite (i'_{lim,CO_2}) muestran una buena correlación con los valores de densidad de corriente límite (i_{lim,CO_2}) medidas experimentalmente.

Por tanto, la densidad de corriente límite medida experimentalmente (i_{lim,CO_2}), puede describirse como la suma de las densidades de corriente parciales de las especies que se reducen en la superficie metálica y una contribución debida a una reacción química.

Además la componente independiente del flujo, obtenida del análisis de regresión lineal para las pruebas con CO₂ (3.33 A m⁻²), es del mismo orden (3.48 A m⁻²) que la

determinada mediante la ecuación 130, demostrando la validez de las mediciones experimentales efectuadas.

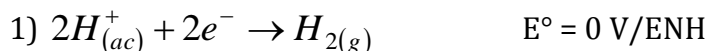
Algunos autores [31, 38, 60, 67] han propuesto que esta componente independiente del flujo puede atribuirse a una reacción química debida a la hidratación lenta del CO₂ disuelto (ecuación 4). Mientras que otros autores [28, 32, 33], sugieren que se debe a un efecto buffer característico de soluciones con CO₂ disuelto.

Linter [28] y Remita [32] consideraron que el efecto buffer de una solución saturada con CO₂, es responsable del incremento en la densidad de corriente límite medida en soluciones de CO₂.

En presencia de CO₂, los protones libres consumidos en la superficie del acero por la reacción catódica (reacción de reducción del hidrógeno) son susceptibles de ser renovados en volumen, por lo menos parcialmente, por la disociación ácida del CO₂ disuelto (Ecuación 4, 8 y 11). Este efecto buffer es característico de soluciones con CO₂ disuelto y según estos autores [28, 32], explicaría completamente el aumento de la corriente catódica observada en una solución donde el CO₂ está presente comparada con una solución de ácido al mismo pH.

El CO₂ disuelto constituiría así, a causa de su capacidad de disociarse (Ecuación 8 y 11), un tipo de reserva suplementaria de protones disponibles para la reacción catódica del protón sobre la superficie del acero. Por tanto, en presencia de CO₂ disuelto, las especies carbonatadas no se reducen. Lo anterior debido a que, termodinámicamente [28] es más difícil reducir H₂CO₃ y HCO₃⁻ a hidrógeno que la reacción de reducción del protón mismo (H⁺).

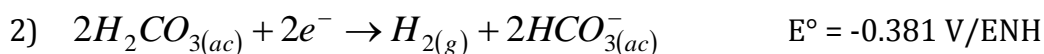
Considerando una temperatura igual a 60 °C, una [H⁺] = 2.89 E-05 mol L⁻¹ y una [H₂CO₃] = 4.1E-06 mol L⁻¹, el potencial para la reducción del ion H⁺ y del H₂CO₃ es:



$$E_{H^+/H_2} = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$E_{H^+/H_2} = -0.300 \text{ V / SHE}$$

$$E_{H^+/H_2} = -0.541 \text{ V / SCE}$$



$$E_{H_2CO_3/H_2} = -0.381 - \frac{2.303RT}{nF} \log \frac{[HCO_3^-]^2}{[H_2CO_3]^2}$$

$$E_{H_2CO_3/H_2} = -0.437 \text{ V / ENH}$$

$$E_{H_2CO_3/H_2} = -0.678 \text{ V / SCE}$$

Ambas reacciones no son espontáneas y termodinámicamente se demuestra que es más difícil la evolución de hidrógeno a partir del H_2CO_3 que a partir del ion H^+ . Sin embargo también se ha encontrado [33] que a potenciales suficientemente negativos, el H_2CO_3 es susceptible de reducirse en la superficie del electrodo, por lo que es posible que al polarizar catódicamente la superficie del electrodo se favorezca la reducción del H_2CO_3 . Por tanto, la ecuación 131 puede ser considerada válida para describir la corriente límite medida en soluciones con CO_2 disuelto.

4.1.1.2 Efecto del HAc

La figura 35, muestra que la presencia de HAc acelera la cinética catódica del proceso de corrosión del acero API, debido a que la adición de 100 ppm [1.7 mM] de HAc incrementa los valores medidos de corriente límite (i_{lim}). Estos valores de i_{lim} también son afectados por el incremento en la velocidad de rotación.

En esta misma figura, se encontró que para una solución saturada con CO₂ y la adición de HAc, se presenta una relación lineal entre i_{lim} y $u^{0.7}$, con una interceptación mayor (9.972 A m⁻²) a la encontrada en una solución saturada con CO₂ sin HAc (3.325 A m⁻²). Pletcher et al., [60] consideraron que en un medio con CO₂ que contiene acetato, este último cataliza la reacción de hidratación de CO₂. Derivado de lo anterior, es posible sugerir, que la presencia de HAc también puede catalizar la reacción de hidratación del CO₂.

Por otra parte, la gran mayoría de los autores [54-57, 60] sugiere que el ácido acético sin disociar se reduce en la superficie metálica siendo el principal responsable del aumento en la i_{lim} medida.

Para confirmar lo anterior, se realizó el cálculo de la densidad de corriente límite teórica para cada especie que es susceptible de reducirse en la superficie del electrodo en soluciones con CO₂ y la presencia de 100 ppm de HAc.

Ya que la densidad de corriente límite del HAc no está limitada por una reacción química, esta solo puede deberse a la transferencia de masa del HAc y esta contribución puede calcularse con la ecuación 59.

Por tanto es posible proponer que, en presencia de HAc, la densidad de corriente límite ($i''_{lim,CO_2,HAc}$) para la reducción del ion H⁺ en una solución con CO₂, puede expresarse como:

$$i''_{lim,CO_2,HAc} = i''_{lim,H^+} + i'_{lim,H_2CO_3} + i'_{lim,HAc} + i'_{lim,R,H_2CO_3} \quad \text{Ecuación 132}$$

En donde la i''_{lim,H^+} es la densidad de corriente límite asociada a los iones H^+ generados por la disociación del H_2CO_3 y HAc e $i'_{lim,HAc}$ es la densidad de corriente límite asociada con la reducción del HAc sin disociar.

La tabla 16 compara las densidades de corriente límite calculadas para cada especie, así como la densidad de corriente límite total calculada ($i''_{lim,CO_2,HAc}$) y la medida experimentalmente ($i_{lim,CO_2,HAc}$).

Tabla 16. Densidades de corriente límite medida y calculada para el acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , $[HAc] = 100$ ppm, $pH = 3.89$, $T = 60$ °C.

rpm	u [m s ⁻¹]	$u^{0.7}$ [m s ⁻¹] ^{0.7}	i''_{lim,H^+} [A m ⁻²]	$i'_{lim,HAc}$ [A m ⁻²]	CALCULADA $i''_{lim,CO_2,HAc}$ [A m ⁻²]	MEDIDA $i_{lim,CO_2,HAc}$ [A m ⁻²]
0	0	0	0	0.0	3.48	9.60
100	0.06	0.14	2.04	2.56	5.53	10.19
1000	0.63	0.72	10.21	12.85	13.76	19.87
3000	1.89	1.56	22.03	27.72	25.65	27.60
5000	3.15	2.23	31.50	39.64	35.18	33

Los valores calculados en la tabla 16, indican que si se toma en cuenta los valores de corriente límite asociada con la reducción de iones H^+ generados por la disociación del H_2CO_3 y la contribución de los iones H^+ generados por la disociación del HAc , entonces los valores de densidad de corriente límite calculada son comparables a los valores de densidad de corriente límite medida experimentalmente.

En otras palabras, el HAc se consideraría que actúa como una fuente adicional de protones.

Entonces la ecuación 132 se reduce a:

$$i''_{\text{lim},\text{CO}_2,\text{HAc}} = i''_{\text{lim},\text{H}^+} + i'_{\text{lim},\text{H}_2\text{CO}_3} + i'_{\text{lim},\text{R},\text{H}_2\text{CO}_3} \quad \text{Ecuación 133}$$

Si se asume que las moléculas de HAc sin disociar difunden hacia la superficie metálica y son susceptibles a reducirse, entonces la densidad de corriente calculada es el doble de la densidad de corriente medida.

Por tanto, se sugiere que el HAc es responsable del incremento en la velocidad de la reacción catódica debido a la contribución de iones H^+ como resultado de la disociación del acético.

La figura 74 muestra los valores de las densidades de corriente límite debida a la reducción del ion H^+ , HAc, así como la densidad de corriente límite total calculada ($i''_{\text{lim},\text{CO}_2,\text{HAc}}$) y medida experimentalmente ($i_{\text{lim},\text{CO}_2,\text{HAc}}$) en presencia de 100 ppm de HAc en función de la velocidad periférica del electrodo (u) elevada a la 0.7.

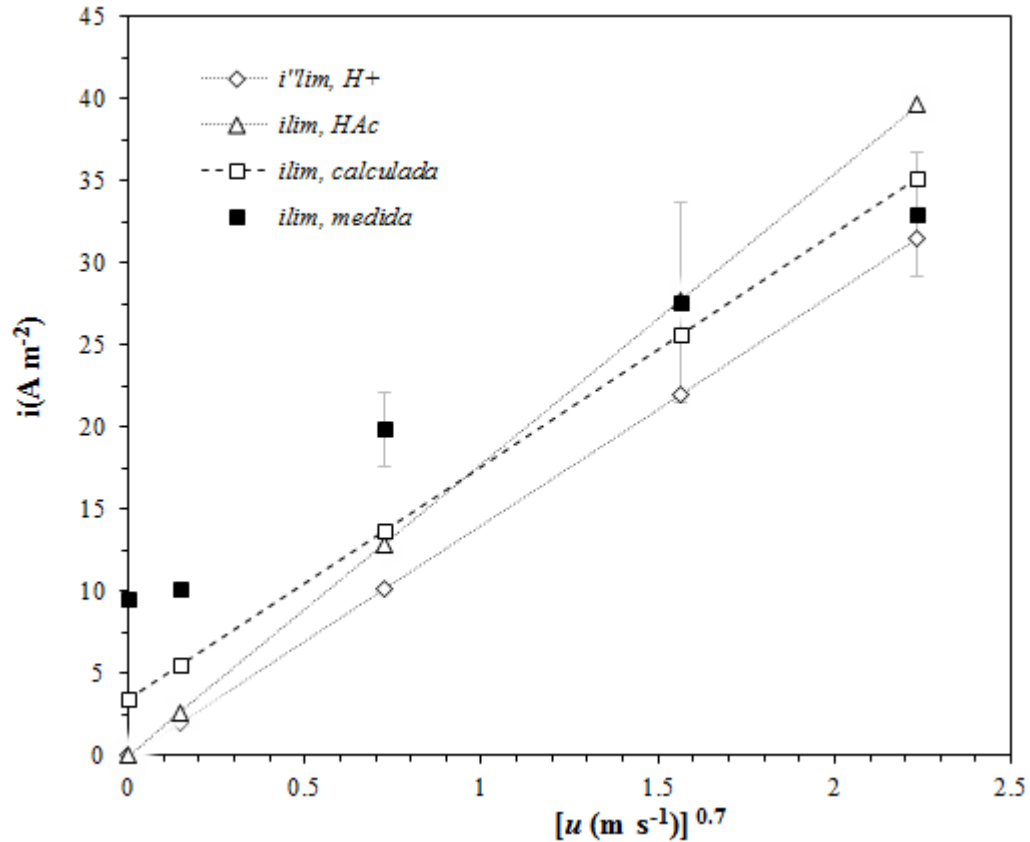


Figura 74 Densidad de corriente límite calculada para cada especie involucrada en el proceso electroquímico de reducción y densidad de corriente límite total calculada y medida experimentalmente. Acero API 5L X52 en una solución acuosa de NaCl al 3% saturada con CO₂, [HAc] = 100 ppm, pH = 3.89, T = 60 °C.

De la figura 74, se observa que existe una diferencia en la ordenada al origen entre los datos medidos experimentalmente (9.97 A m⁻²) y el calculado (3.48 A m⁻²). Esta diferencia puede ser atribuida a la carencia en la consideración de un término adicional que refleje la contribución del HAc sobre las reacciones de equilibrio de disociación del ácido carbónico o sobre la reacción de hidratación del CO₂.

4.1.1.3 Efecto de los productos de corrosión (FeCO_3)

Para un acero API libre de productos de corrosión inmerso en una solución con CO_2 , se encontró que la reacción catódica (reducción de iones H^+) es controlada por un proceso de difusión de los iones H^+ hacia la superficie metálica.

La presencia de FeCO_3 sobre la superficie metálica no modifica el mecanismo de la reacción catódica de reducción de H^+ , sin embargo disminuye la cinética del proceso de reducción. Lo anterior se asume por los valores de i_{lim} medidos, los cuales disminuyen entre un 20 a 30% con respecto a la corriente límite medida sin la presencia de FeCO_3 (Figura 43).

La cinética catódica del acero API en presencia de FeCO_3 puede relacionarse con la morfología de la película de FeCO_3 previamente depositada.

El análisis mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB), muestra que la superficie del acero API se encuentra cubierta por pequeños cristales de FeCO_3 los cuales no cubren completamente la superficie metálica (Anexo B.3, Figura 3b). El análisis de la composición química mediante la técnica de dispersión de rayos X (Figura B.3c), confirma que existen elementos que pueden ser constitutivos de la película de FeCO_3

Es importante mencionar que a simple vista, la superficie metálica del acero parece totalmente cubierta por los productos de corrosión. Sin embargo, en las micrografías obtenidas con el MEB es posible observar que la película que se forma no es continua y existen áreas donde no se ha depositado el FeCO_3 .

Los cristales de FeCO_3 son pequeños para cubrir completamente la superficie metálica del acero, por lo que se sugiere que solo bloquean algunos sitios activos reduciendo la velocidad de la reacción catódica sin modificar el mecanismo de la reacción.

Aun cuando una película continua de FeCO_3 no se formó totalmente, es posible analizar con más detalle la figura 43 (gráfica de i_{lim} vs $u^{0.7}$)

La ecuación 134, obtenida del análisis de regresión lineal de los valores medidos experimentalmente de i_{lim} sin la presencia de FeCO_3 sobre la superficie del acero API es:

$$i_{lim} = 2.557u^{0.7} + 3.325 \quad \text{Ecuación 134}$$

donde 2.557 corresponde al valor de las constantes involucradas en la ecuación de Eisenberg y está en buen acuerdo con el valor teórico calculado para la reacción de reducción de H^+ ($2.23 \text{ A s}^{0.7} \text{ m}^{-2.7}$). Con una ordenada al origen igual a 3.325 A m^{-2} , la cual se atribuye a la densidad de corriente límite asociada a la reacción de hidratación del CO_2 .

Para el caso del acero API cubierto con una película de FeCO_3 depositado sobre la superficie metálica, la ecuación para i_{lim} , obtenida del análisis de regresión lineal es:

$$i_{lim} = 2.600u^{0.7} + 1.775 \quad \text{Ecuación 135}$$

El valor de la constante prácticamente se mantiene sin cambio ya que es el mismo medio de evaluación. Sin embargo el valor de la ordenada al origen disminuye aproximadamente a la mitad. Podría pensarse entonces que la disminución en la ordenada al origen, se debe únicamente al FeCO_3 depositado en la superficie metálica que puede evitar la reacción superficial del H^+ y el H_2CO_3

Si consideramos que la reacción de hidratación se da de manera homogénea, es decir en el seno de la solución, la condición superficial no tendría ningún efecto sobre la reacción química.

4.1.1.4 Efecto del inhibidor 2-MBI

Diversos estudios han encontrado que las características de la inhibición de la corrosión de diversas sustancias se asocian directamente al fenómeno de adsorción, las cuales pueden seguir diferentes isothermas de adsorción. Es por eso que antes de analizar el efecto del inhibidor sobre la cinética del acero API, es importante considerar la naturaleza del enlace entre las moléculas de inhibidor adsorbidas y la superficie metálica.

Algunos autores han encontrado que la adsorción de las moléculas de 2-MBI sobre acero, cobre y aleaciones de cobre obedece la isoterma de adsorción descrita por Langmuir [96, 132-134].

El anexo D muestra el cálculo para las isothermas de adsorción del inhibidor 2-MBI, obtenidas sobre el acero API 5L X52 inmerso en NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a 60 °C, mostrando el efecto de las condiciones hidrodinámicas sobre el fenómeno de adsorción (Figura D.1).

Las isothermas (C_{inh}/θ vs C_{inh}) muestran una línea recta con coeficientes de correlación más altos que 0.997. Además se observa que cuando la velocidad de rotación incrementa, los resultados se ajustan mejor a la isoterma. El análisis anterior indica que las moléculas del inhibidor 2-MBI son adsorbidas de acuerdo a la isoterma de Langmuir y las condiciones hidrodinámicas favorecen el proceso de adsorción.

La tabla D.2 muestra los parámetros termodinámicos, calculados para el proceso de adsorción (K_{ads} , ΔG°_{ads}) del inhibidor 2-MBI sobre la superficie metálica del acero API.

Los valores calculados para ΔG°_{ads} son en promedio alrededor de -48 kJ mol⁻¹ a todas las velocidades de rotación, lo cual indica que el proceso de adsorción es espontáneo y el tipo de enlace es de naturaleza química. Los valores tan altos de K_{ads} y ΔG°_{ads} indican que existe una fuerte adsorción de las moléculas de 2-MBI sobre la superficie metálica.

Lo anterior puede explicar porque el esfuerzo de corte desarrollado sobre la pared del ECR no es suficiente para remover las moléculas de inhibidor adsorbidas sobre la superficie metálica.

Por otra parte, las curvas de polarización (Figuras 51 y 52) fueron obtenidas a fin de determinar el efecto de la adición del compuesto 2-MBI sobre la cinética electroquímica del proceso de corrosión por CO₂ del acero API.

A todas las velocidades de rotación, las curvas de polarización muestran un intervalo de potencial en la cual se presenta una i_{lim} , indicando que la reacción catódica es controlada por un proceso de difusión en este intervalo de potencial.

La gráfica de i_{lim} en función de la velocidad periférica (u) elevada a la 0.7 (figura 53), muestra los valores para un medio acuoso con CO₂ sin inhibidor y un medio con CO₂ y 10 ppm del compuesto 2-MBI. A cualquier velocidad de rotación, el valor de i_{lim} medido en el medio ambiente que contiene 10 ppm de inhibidor es menor a los valores de i_{lim} medidos en el ambiente libre de inhibidor.

La disminución en los valores de i_{lim} medidos con la adición de 2-MBI sugiere que las moléculas de inhibidor adsorbidas sobre la superficie metálica disminuyen el área expuesta del electrodo afectando la cinética de evolución de hidrógeno sin modificar la electroquímica de reducción de los iones H⁺.

Además, los valores de i_{lim} sugieren que el inhibidor 2-MBI no forma una película sobre la superficie metálica ya que no modifica el mecanismo de la reacción catódica, por lo que la inhibición se basa en el bloqueo de sitios activos donde las moléculas se quimiadsorben disminuyendo la velocidad a la cual sucede la reacción de reducción de H⁺.

4.1.1.5 Comportamiento de i_{lim} en HAc, $FeCO_3$, e Inhibidor

La figura 75 compara los valores de i_{lim} medido para cada condición o medio evaluado. Los valores de i_{lim} para acero API inmerso en una solución con CO_2 , son tomados como referencia. Se observa que la presencia de HAc tiene un mayor efecto sobre la cinética catódica, ya que acelera la velocidad a la cual se reducen los iones H^+ .

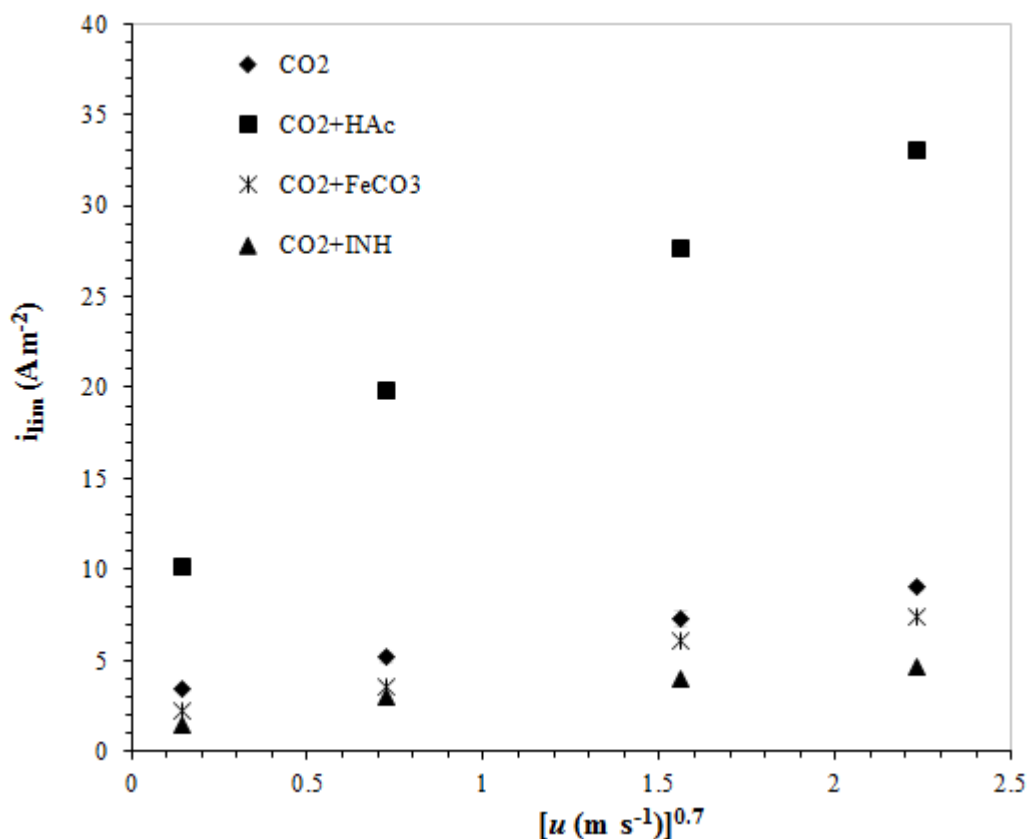


Figura 75. Valores de i_{lim} en función de la velocidad periférica elevada a la 0.7. Acero API 5L X52 inmerso en una solución de ♦) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , ■) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [HAc] = 100 ppm, *) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 y cubierto con $FeCO_3$, ▲) NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 , [2-MBI] = 10 ppm.

En el caso del inhibidor se considera que podría formar una película continua. De tal manera que podría reducir considerablemente la velocidad de la reacción de reducción al presentar una barrera a la difusión de los iones H^+ , y probablemente modificar el control de la reacción catódica. Sin embargo en términos generales, los resultados indican que el inhibidor solo bloquea los sitios activos mediante la adsorción química de sus moléculas con la superficie metálica.

Ni el HAc, el inhibidor o la presencia de $FeCO_3$ modifican la naturaleza electroquímica de la reacción de reducción de los iones H^+ , únicamente interfieren con la velocidad a la cual sucede la reacción.

4.1.1.6 Modelos de predicción para la corrosión por CO_2

Los modelos de predicción para la corrosión por CO_2 son una herramienta indispensable hoy en día. Sin embargo es importante comprender los datos que alimenta la entrada de un modelo así como los resultados que arroja. También es importante conocer el tipo de modelo que se utiliza (empírico, mecanístico, determinístico etc.) o la filosofía bajo la cual se ha desarrollado.

En ese sentido los modelos desarrollados por la universidad de Ohio son muy útiles, ya que permiten datos de entrada accesibles para ser comparados con datos obtenidos experimentalmente en laboratorio.

El modelo de Freecorp fue utilizado para calcular los valores de i_{lim} en CO_2 y CO_2 con HAc mediante la simulación de las curvas de polarización bajo las condiciones de estudio. Los valores de i_{lim} en presencia de una película de $FeCO_3$ no pudieron simularse debido a que el software está diseñado para predecir si se formara una película de $FeCO_3$ sobre una superficie metálica, pero no parte de la consideración de una película de $FeCO_3$ previamente formada.

Para el medio con CO₂ y el inhibidor 2-MBI, tampoco se obtuvo los datos de i_{lim} debido a que el modelo de Freecorp no contempla la adición de inhibidor.

La figura 76, compara los valores de i_{lim} obtenidos experimentalmente y aquellos determinados mediante el software para ambos medios de evaluación (CO₂ y CO₂ + HAc)

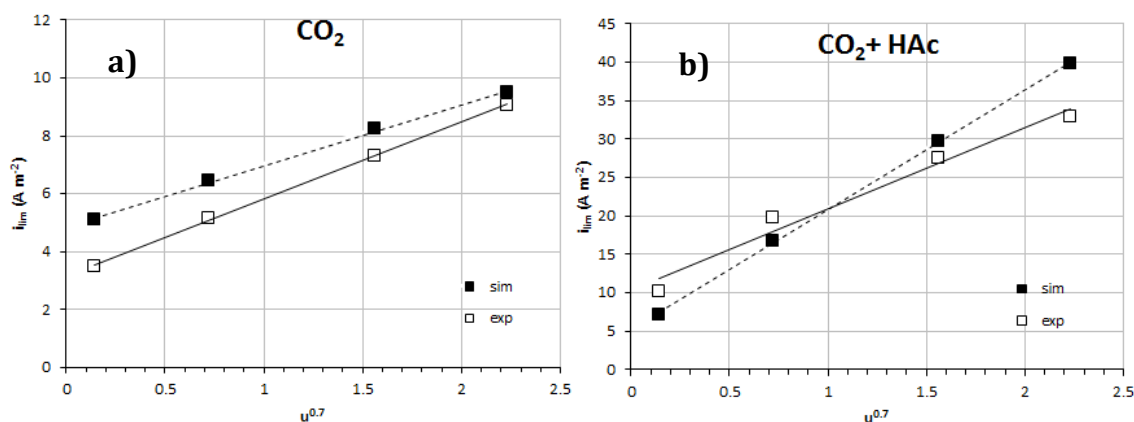


Figura 76 Densidad de corriente límite (i_{lim}) experimental y simulada para acero API inmerso en a) una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, pH_{sat} = 4.27, T = 60 °C y b) una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ [HAc] = 100 ppm, pH = 3.89, T = 60 °C.

Los valores de i_{lim} medidos son validados con los datos de i_{lim} obtenidos mediante la simulación, ya que están acordes con lo encontrado experimentalmente en ambos medios de evaluación.

El anexo E, presenta una revisión breve de los principales modelos de predicción de la corrosión por CO₂ utilizados en la industria petrolera.

4.1.2 Cinética anódica del proceso del proceso de corrosión por CO₂

4.1.2.1 Efecto del flujo

Como se mencionó previamente (inciso 1.2.3) la disolución de hierro en un medio acuoso, en términos generales, puede representarse por la reacción $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$. Diversos mecanismos se han propuesto a fin explicar las reacciones involucradas para llegar a la especie iónica ferrosa (Fe^{2+}) en ambientes acuosos que involucran un amplio intervalo de pH.

A menudo se asume que el mecanismo de disolución de hierro en soluciones con CO₂, es el mismo que el encontrado por Bockris para un medio ácido. Nesic et al [49], propusieron que diversos mecanismos actúan dependiendo del pH y la presión parcial de CO₂. Sin embargo, el mecanismo propuesto es independiente de la cinética de disolución de la reacción anódica. Ningún mecanismo se propone para este estudio, y solo los efectos de algunos parámetros sobre la cinética de la reacción anódica son evaluados.

El efecto del flujo sobre la cinética anódica fue estudiado mediante el uso de curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación.

La figura 76, compara las curvas de polarización anódicas efectuadas a diferentes velocidades de rotación. Las pendientes de Tafel anódicas (b_a) calculadas, (Tabla 8) muestran ligera variación con el incremento en la velocidad de rotación, lo que sugiere que la cinética de disolución no depende del flujo. Por tanto es posible asumir que la reacción de disolución anódica es controlada por un proceso de transferencia de carga. Lo anterior concuerda con lo encontrado por Nesic et al. [67].

Es importante mencionar que en las curvas de polarización no se observa una región de Tafel bien definida. Se sugiere que la desviación al comportamiento descrito por

Tafel, en donde se presenta un control por activación de la reacción de oxidación, puede atribuirse a la formación de productos de corrosión sobre la superficie metálica, por lo que las pendientes calculadas son estimadas para efectos de comparación.

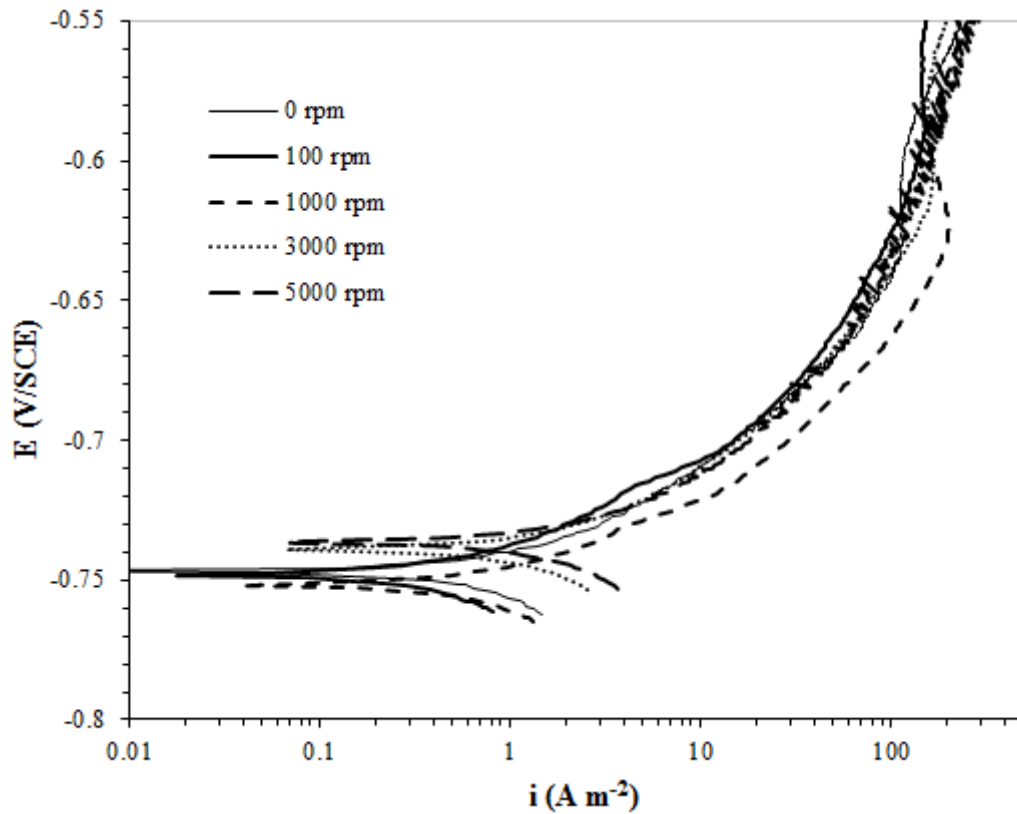


Figura 77 Curvas de polarización anódicas efectuadas a diferentes velocidades de rotación. Acero API 5L X52 en NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, pH_{sat} = 4.27, T = 60 °C.

4.1.2.2 Efecto del HAc

El efecto de la adición de 100 ppm [0.0017 M] de HAc sobre la cinética de disolución anódica del acero API en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂, fue determinada mediante curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación.

Se encontró que en soluciones con CO₂, la velocidad de la reacción anódica no depende del flujo. Considerando lo anterior, únicamente se efectuaron curvas anódicas en los extremos de las velocidades de rotación estudiadas. Si es que la cinética anódica es afectada por las condiciones hidrodinámicas en presencia de HAc, probablemente entre estas dos velocidades es posible observar un cambio evidente.

Una curva típica de Tafel, en la cual el potencial es lineal con respecto al logaritmo de la corriente, indica que la reacción anódica se encuentra bajo control por transferencia de carga. Evidentemente las curvas de polarización (figuras 36 y 37), en presencia de HAc, no muestran una clara región lineal. Las desviaciones al comportamiento tafeliano pueden incluir diversos factores, sin embargo bajo las condiciones de estudio, es posible que se pueda atribuir a productos de corrosión formados a bajos sobrepotenciales sobre la superficie metálica, sin que estos productos sean protectores.

Sin embargo para efectos de comparación, se calcularon las pendientes de Tafel anódicas (b_a) en presencia de HAc (Tabla 10). Estos valores indican que la reacción anódica del proceso de corrosión no es afectada por la velocidad de rotación, lo que sugiere que la disolución anódica está controlada por activación o transferencia de carga.

4.1.2.3 Efecto de los productos de corrosión

Las pendientes anódicas, calculadas para el acero API cubierto con una película de FeCO_3 , difieren ligeramente con la velocidad de rotación (Tabla 11). Lo anterior sugiere que la cinética de disolución es independiente de las condiciones hidrodinámicas del sistema, por lo que es posible asumir que la reacción anódica es controlada por un proceso de transferencia de carga en presencia de una película de productos de corrosión depositados sobre la superficie metálica.

La presencia de la película de FeCO_3 depositada de forma heterogénea sobre la superficie del acero API, no modifica el mecanismo de la reacción de disolución de hierro encontrada para el acero libre de productos de corrosión.

Mucho trabajo se ha efectuado para discernir el mecanismo de disolución de la única reacción anódica considerada en soluciones que contienen CO_2 . La cinética electroquímica de la reacción de hierro se considera independiente de las condiciones de flujo y algunas investigaciones han encontrado que depende de parámetros tales como el pH, la temperatura y la presión de CO_2 disuelto.

4.1.2.4 Efecto del inhibidor 2-MBI

La tabla 12 muestra las pendientes de Tafel anódicas calculadas de las curvas de polarización (figura 54 y 55) a diferentes velocidades de rotación. Las pendientes encontradas en un medio con CO_2 libre de inhibidor (Tabla 8) son semejantes a las estimadas con la adición de 10 ppm de 2-MBI. Por lo tanto, es posible sugerir que la cinética anódica es controlada por un mecanismo de transporte de carga en ambos medios de prueba. Además, la densidad de corriente anódica medida disminuye debido a la adsorción de las moléculas de inhibidor sobre los sitios activos de la superficie metálica.

4.1.2.5 Comportamiento de i_{corr} en presencia de HAc, $FeCO_3$ e inhibidor

La figura 78 compara las densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) en función de la velocidad de rotación bajo las condiciones de estudio.

Se determinó que la presencia de HAc incrementa la i_{corr} a todas las velocidades de rotación, mientras que los valores de i_{corr} calculados en presencia de una película de $FeCO_3$ o la adición de inhibidor son menores y son afectados por el flujo en menor grado.

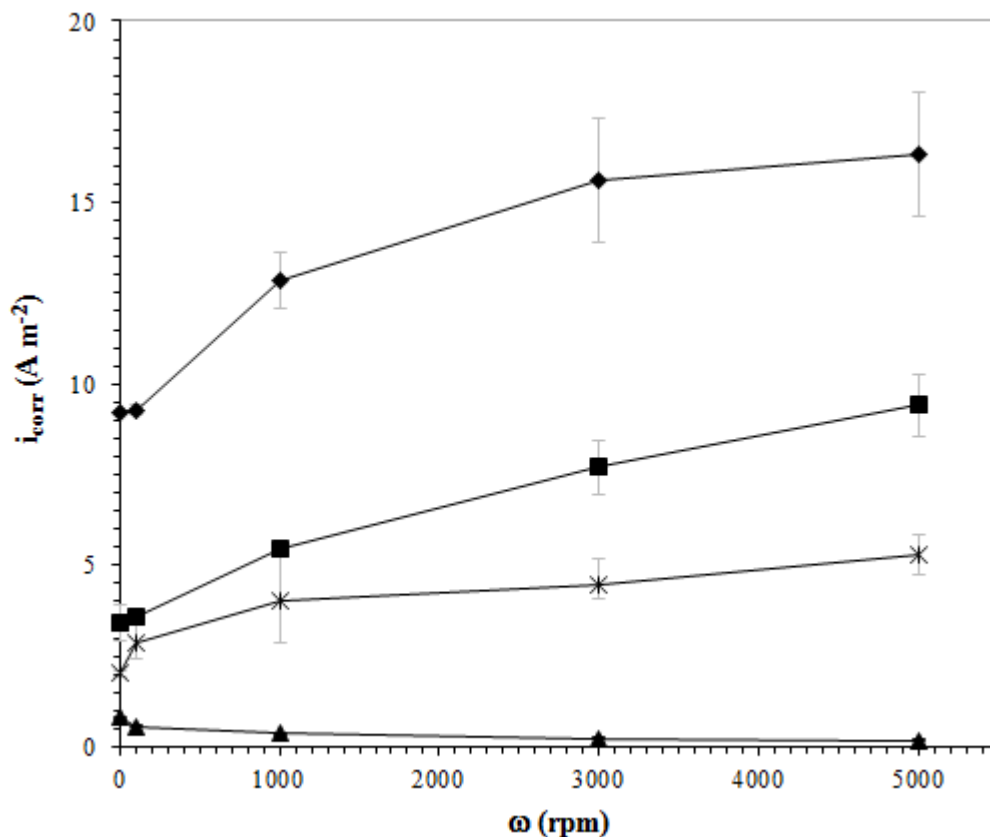


Figura 78 Densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) calculada a partir de los datos de R_p para diferentes condiciones de evaluación. Acero API en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con \blacksquare) CO_2 , \blacklozenge) $CO_2 + 100$ ppm de HAc, $*$) CO_2 con una película de $FeCO_3$ y \blacktriangle) $CO_2 + 10$ ppm de 2-MBI.

Por otra parte, es posible conocer cuando un proceso de corrosión es controlado por un mecanismo de transferencia de masa o activación comparando las magnitudes de ambas densidades de corriente.

Las figuras 31, 39, 47 y 57 comparan las densidades de corriente límite y de corrosión obtenida para cada medio de evaluación, en función de la velocidad periférica (u) elevada a la 0.7.

En la figura 31, para un medio con CO_2 , se indica que ambas densidades son semejantes en magnitud y ambas son afectadas por la velocidad del electrodo. Es posible sugerir que el proceso de corrosión global que sucede en la superficie metálica es controlado por un proceso de transporte de masa de los iones H^+ que difunden del seno de la solución hacia la superficie metálica.

En la figura 39, para un medio con CO_2 y 100 ppm de HAc, la densidad de corriente límite es semejante a i_{corr} entre 0 y 100 rpm. Cuando la velocidad incrementa, la magnitud de i_{lim} es mayor que i_{corr} , mostrando i_{corr} menor influencia con la velocidad de rotación del electrodo. Lo anterior sugiere que el proceso de corrosión global es controlado por un proceso de difusión a bajas velocidades de rotación, cambiando a un control por transferencia de carga cuando la velocidad de rotación incrementa.

En la figura 47, para un medio con CO_2 y la presencia de FeCO_3 depositado sobre la superficie metálica del acero API, ambas densidades son semejantes en magnitud a velocidades menores a 1000 rpm. Cuando la velocidad de rotación incrementa los valores de i_{corr} muestran menor dependencia con la velocidad de rotación del electrodo. Lo anterior indica que el proceso de corrosión mantiene un control por difusión a bajas velocidades de rotación, cambiando a un control por transferencia de carga a velocidades de rotación mayores a 1000 rpm.

En la figura 57, para un medio con CO_2 y 10 ppm de 2-Mercpatobenzimidazole, ambas densidades difieren a todas las velocidades de rotación. Los valores medidos de i_{lim}

son más grandes que los valores medidos de i_{corr} a cualquier velocidad de rotación. Por tanto, un mecanismo de transferencia de carga controla el proceso de corrosión global bajo estas condiciones.

No debe subestimarse el conocimiento del proceso que controla las reacciones electroquímicas y el conocimiento del mecanismo que controla el proceso de corrosión global. Dependiendo de si un proceso es controlado por difusión o activación, las variables ambientales afectaran o no la velocidad de corrosión del sistema.

4.1.3 Diagramas de Evans

Para comprender el proceso electroquímico que sucede sobre la superficie metálica del acero API 5L X52 inmerso en una solución acuosa saturada con CO₂ a una temperatura constante de 60 °C.

Los subsecuentes diagramas de Evans, representan el efecto que tiene cada una de las variables estudiadas (Flujo, HAc y FeCO₃) sobre el proceso de corrosión por CO₂.

En cada figura, las líneas continuas representan el proceso catódico y anódico para un acero API inmerso en una solución saturada con CO₂ (Blanco). Las líneas discontinuas representan el efecto de cada variable sobre el proceso catódico y anódico inicial (Blanco), u representa la velocidad de rotación del electrodo y $u_1 < u_2 < u_3 < u_4 < u_5$. Los puntos de colores representan el potencial de corrosión (E_{corr}) de cada diagrama de Evans a diferentes velocidades de rotación.

Cada diagrama de Evans representa las observaciones hechas en la parte experimental de cada una de las pruebas.

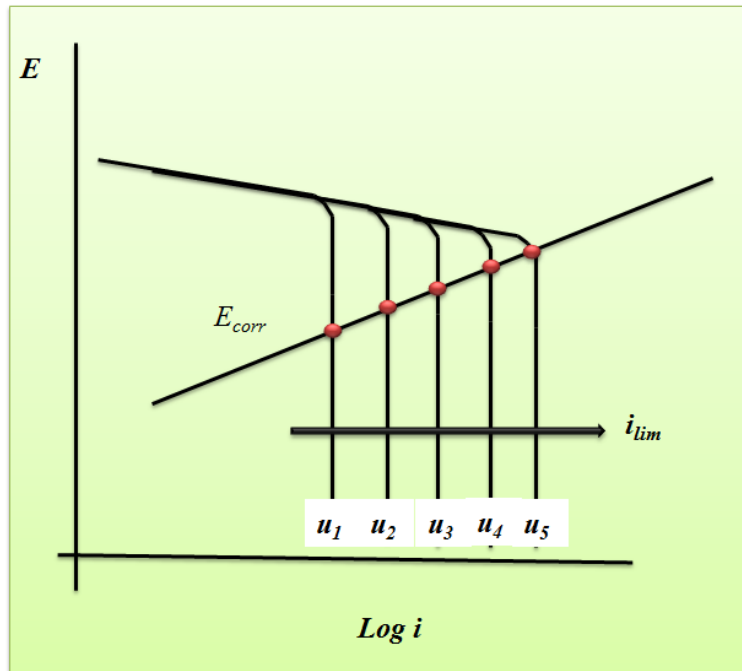


Figura 79. Diagrama de Evans que representa el proceso electroquímico del acero API 5L X52 inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a 60 °C y al pH de saturación.

Para la figura 79 muestra que:

1. El E_{corr} depende de la velocidad de rotación (u) del electrodo.
2. La existencia de una región de corriente límite que depende de la velocidad de rotación del electrodo. Por tanto, un proceso catódico controlado por transporte de masa.
3. Un proceso anódico que no depende de las condiciones de flujo y por lo tanto es controlado por un proceso de activación.
4. Bajo las observaciones anteriores, $i_{lim} \approx i_{corr}$.

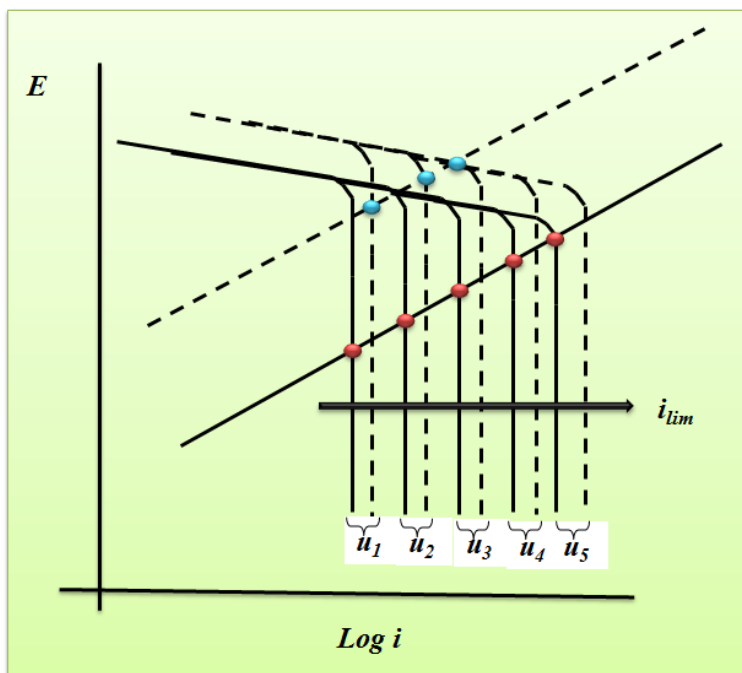


Figura 80. Diagrama de Evans que representa el efecto de 100 ppm de HAc sobre el proceso electroquímico del acero API 5L X52 inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 a 60°C y al $\text{pH} = 3.89$.

La figura 80 muestra que:

1. Incremento en el E_{corr} en dirección positiva por la presencia de HAc. El E_{corr} depende de la velocidad de rotación (u) del electrodo entre u_1 y u_2 (bajas velocidades de rotación), manteniéndose constante con el incremento en la rotación del electrodo ($>u_3$).
2. La existencia de una región de corriente límite que depende de la velocidad de rotación del electrodo. Por tanto, un proceso catódico controlado por transporte de masa.
3. Un proceso anódico que no depende de las condiciones de flujo y por lo tanto es controlado por un proceso de activación.
4. Bajo las observaciones anteriores, $i_{lim} \approx i_{corr}$ solo a velocidades de rotación entre u_1 y u_2 , después de lo cual i_{corr} es independiente de la velocidad de rotación del electrodo.

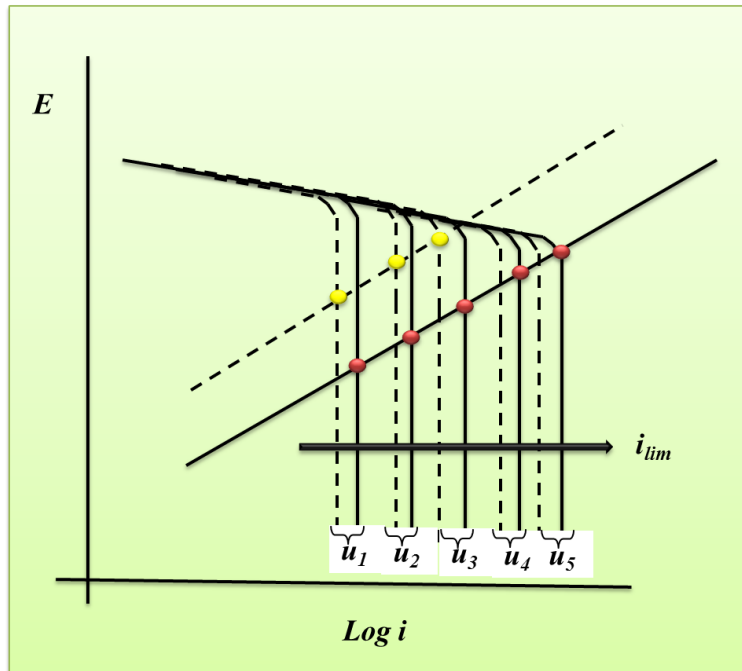


Figura 81 Diagrama de Evans que representa el efecto de una película de productos de corrosión (FeCO_3) depositada en la superficie metálica, sobre el proceso electroquímico del acero API 5L X52 inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 a 60°C y al pH de saturación.

La figura 81 muestra que:

1. El E_{corr} en presencia de una película de FeCO_3 , depende de las condiciones hidrodinámicas del sistema y es semejante al E_{corr} medido para un acero API con una superficie libre de productos de corrosión.
2. La existencia de una región de corriente límite que depende de la velocidad de rotación del electrodo. Por tanto, un proceso catódico controlado por transporte de masa.
3. Un proceso anódico que no depende de las condiciones de flujo y por lo tanto es controlado por un proceso de activación.
4. Bajo las observaciones anteriores, $i_{lim} \approx i_{corr}$ solo a velocidades de rotación entre u_1 y u_3 , después de lo cual i_{corr} es independiente de la velocidad de rotación del electrodo.

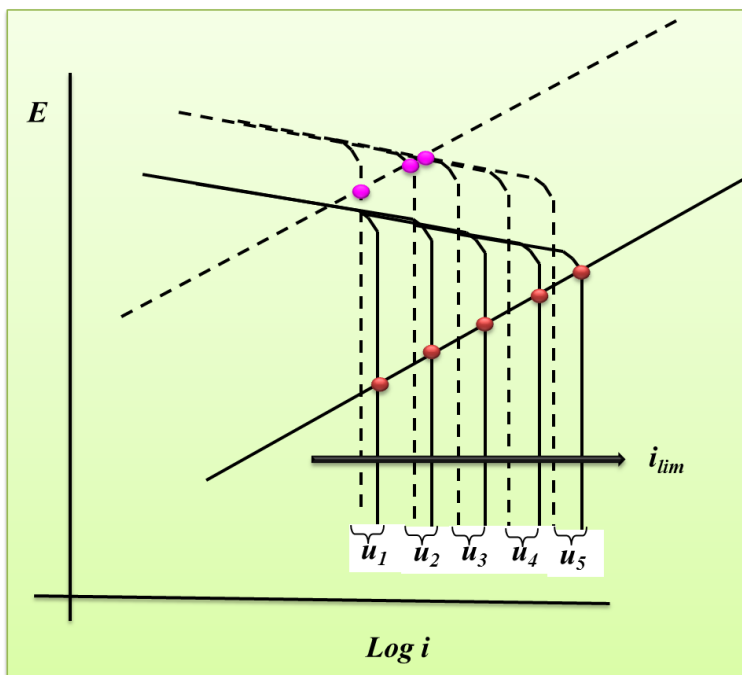


Figura 82 Diagrama de Evans que representa el efecto del inhibidor de corrosión 2-Mercaptobenzimidazol (2-MBI) sobre el proceso electroquímico del acero API 5L X52 inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 a 60°C y al pH de saturación.

La figura 82 muestra que:

1. El E_{corr} se desplaza en dirección positiva por la adición de inhibidor. El E_{corr} depende de la velocidad de rotación (u) del electrodo entre u_1 y u_2 (bajas velocidades de rotación), manteniéndose constante con el incremento en la rotación del electrodo ($>u_3$).
2. La existencia de una región de corriente límite que depende de la velocidad de rotación del electrodo. Por tanto, un proceso catódico controlado por transporte de masa.
3. Un proceso anódico que no depende de las condiciones de flujo y por lo tanto es controlado por un proceso de activación.
4. Bajo las observaciones anteriores, $i_{lim} \approx i_{corr}$ solo a velocidades de rotación entre u_1 y u_2 , después de lo cual i_{corr} es independiente de la velocidad de rotación del electrodo.

4.2 ETAPA II. Factores que afectan la eficiencia de inhibición del 2-MBI

4.2.1 Efecto del HAc sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

Los resultados de las pruebas electroquímicas indican que el compuesto heterocíclico 2-Mercaptobenzimidazol es un buen inhibidor para acero API inmerso en un medio con CO₂ disuelto a 60 °C. El mecanismo de inhibición se basa en la adsorción de las moléculas de inhibidor 2-MBI sobre los sitios activos catódicos/anódicos de la superficie metálica. Los cálculos termodinámicos (K_{ads} , ΔG°_{ads}), indican que las moléculas de inhibidor se quimiadsorben sobre la superficie metálica.

Debido al tipo de enlace, el esfuerzo de corte generado en la pared del electrodo es insuficiente para desprender las moléculas de inhibidor quimiadsorbidas sobre el metal. Además, las condiciones de agitación mejoran la adsorción y por tanto la eficiencia del inhibidor 2-MBI al incrementar la difusión de las moléculas de inhibidor desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. De tal manera que, a la más alta velocidad de rotación estudiada (5000 rpm, $\tau = 26.07 \text{ N m}^{-2}$) la eficiencia del inhibidor alcanza el 98%.

Sin embargo, la evaluación del inhibidor se realizó sobre una superficie “limpia”, es decir, libre de productos de corrosión que pudieran inhibir la adsorción de la molécula de inhibidor y afectar su desempeño.

No obstante, el valor de eficiencia anterior se considera adecuado, si se toma en cuenta que la norma de referencia NRF-005-PEMEX-2000 [6] establece que para que un inhibidor sea considerado para su aplicación en campo, debe cumplir con una eficiencia mínima del 90%.

En condiciones reales bajo las cuales se transportan los hidrocarburos, muchas veces no es posible tener una superficie libre de productos de corrosión, inclusive existen otros agentes corrosivos para el acero a parte del CO₂ (ácidos orgánicos, H₂S, microorganismos, etc). Bajo estas condiciones un inhibidor debe funcionar adecuadamente a fin de disminuir la velocidad de corrosión del acero. Por tanto, es indispensable conocer su desempeño bajo diversas condiciones o circunstancias de aplicación.

La figura 58 (inciso 3.2.1.1), compara la eficiencia del inhibidor a diferentes velocidades de rotación en un medio libre de HAc y la eficiencia considerando la presencia de 100 [0.0017 M] de HAc. El HAc fue adicionado previo a la dosificación del inhibidor 2-MBI.

Los datos de eficiencia de la figura 58, indican que el desempeño del inhibidor 2-MBI, se ve afectado a todas las velocidades de rotación, especialmente a bajas velocidades, alcanzando el 96% a 5000 rpm.

Es importante mencionar que la especie considerada que se adsorbe sobre la superficie metálica, es la molécula de 2-MBI. La tabla 17 muestra la cantidad de inhibidor que se encuentra en forma molecular y la cantidad de inhibidor que se disocia [R—S⁻]. El equilibrio ácido-base [139], se describe por la ecuación 136. Debido a que en la literatura no se reporta un valor de *pK_a* a diferente temperatura para el compuesto 2-MBI, el cálculo se realizó a 25 °C y dado el grado de disociación, se considera que el incremento en la temperatura no aumenta mucho la cantidad del inhibidor en forma protonada.

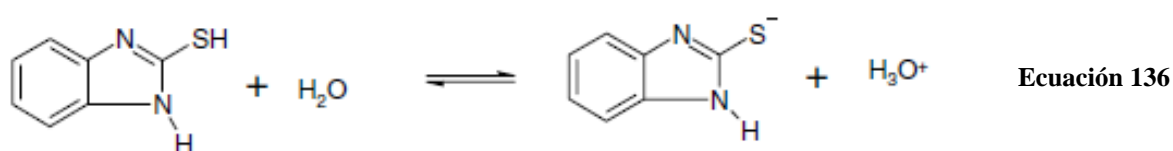


Tabla 17. Concentración de inhibidor en forma molecular y protonada.

T (°C)	pH del medio	K_{2-MBI}	pK_{2-MBI}	[2-MBI] inicial (mol L ⁻¹)	[2-MBI]equilibrio (mol L ⁻¹)	[H ⁺] (mol L ⁻¹)	[R—S] (mol L ⁻¹)
25	3.89	3.98E-11	10.4	6.66E-05	6.66E-05	2.06E-11	2.06E-11

La presencia de HAc en el medio saturado con CO₂ disminuye el pH de saturación (4.27) a un valor en promedio de pH 3.89. A este valor de pH y a 60 °C, el 90% del HAc se encuentra sin disociar.

Entonces, una explicación posible para la disminución de la eficiencia del inhibidor es que el HAc sin disociar sea adsorbido sobre la superficie metálica, de tal manera que al adicionarse antes del inhibidor, ocupe sitios disponibles para la adsorción de la molécula de inhibidor.

Por tanto se puede asumir que la disminución en los valores de eficiencia del inhibidor, se debe a la interacción del metal con el HAc sin disociar, debido a que disminuye el área o los sitios disponibles para la adsorción del 2-MBI.

Las pendientes catódicas del orden de 120 mV dec⁻¹, determinadas a estas velocidades de rotación (Tabla 13), indican una reacción con un control por transferencia de carga. Termodinámicamente el HAc puede reducirse sobre la superficie metálica a potenciales muy negativos con respecto al E_{corr} [56]. En este caso el potencial medido corresponde al potencial que adquiere la superficie sin ningún efecto de polarización, por tanto la reducción de HAc no se considera bajo estas circunstancias.

En términos generales, la adición de 100 ppm de HAc no modifica el mecanismo de control del proceso global de corrosión para el acero API inmerso en NaCl al 3% en peso saturado con CO₂ y 10 ppm de 2-MBI.

4.2.2 Efecto de los productos de corrosión (FeCO_3) sobre la eficiencia de inhibición del 2-MBI

La figura 83 compara los valores de eficiencia estimados cuando el HAc se encuentra presente en el medio de evaluación y la eficiencia del inhibidor cuando la condición superficial del acero se modifica por la presencia de FeCO_3 depositado sobre la superficie.

Si la presencia del HAc disminuye los sitios disponibles para la adsorción del inhibidor disminuyendo su desempeño, la presencia de FeCO_3 afecta en mayor proporción la eficiencia del inhibidor alcanzando un valor promedio de 93.6 % a 5000 rpm.

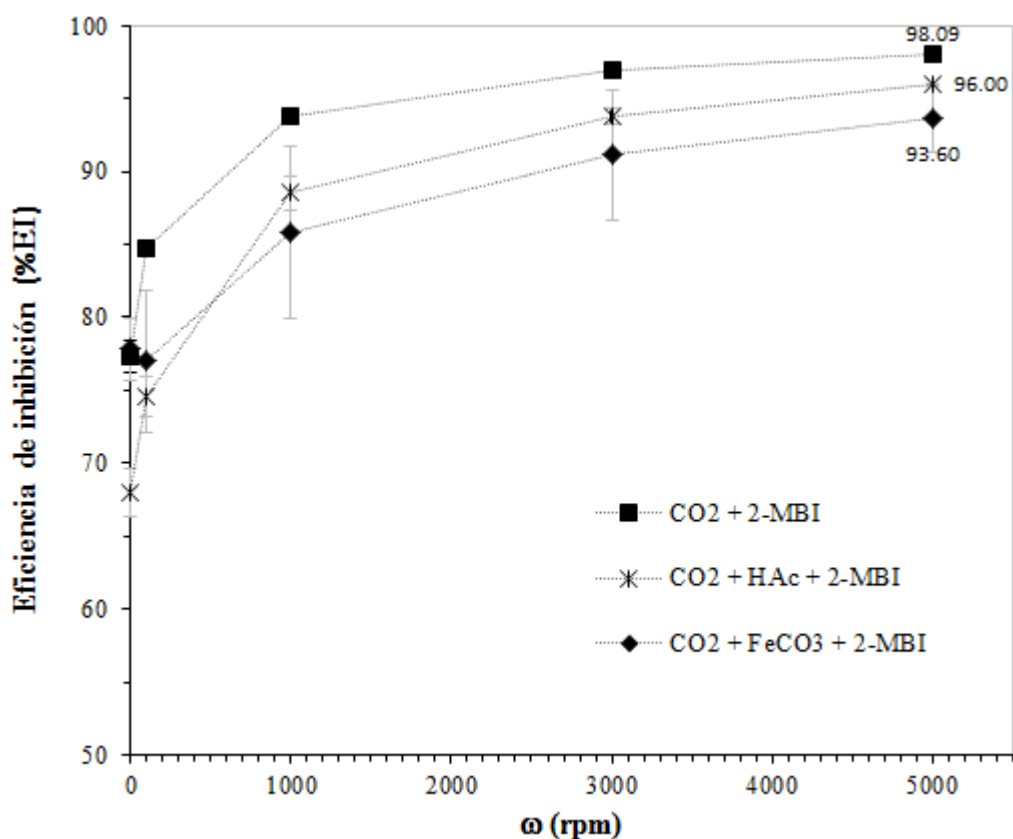


Figura 83 Eficiencia de inhibición del 2-MBI a diferentes velocidades de rotación en acero API 5L X52 inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO_2 a 60 °C con ■) 10 ppm de 2-MBI, *) 100 ppm de HAc y 10 ppm de 2-MBI y ♦) FeCO_3 depositado previamente sobre la superficie del acero y 10 ppm de 2-MBI.

Considerando que la eficiencia del inhibidor se basa en el equilibrio del proceso de adsorción de la molécula sobre la superficie del metal, cualquier alteración que rompa o afecte el equilibrio afectará el desempeño del compuesto orgánico. Los resultados mostrados en el inciso 3.2.2, indican que la presencia de una película de FeCO_3 depositados sobre la superficie disminuye el área efectiva disponible para la adsorción de las moléculas de 2-MBI, lo cual se traduce en una menor eficiencia de inhibición.

Los resultados de las pruebas electroquímicas (Figura 70 y 71) indican que la adición del inhibidor sobre una superficie pre-corroída disminuye la cinética catódica y anódica. No obstante que la velocidad de corrosión del acero API disminuye por la presencia de la película de carbonato, esta no se puede considerar lo suficientemente protectora. Se podría esperar que la adición de inhibidor tuviera un efecto sinérgico con la película de FeCO_3 y aumentar su grado de protección contra la corrosión. Sin embargo, el desempeño del inhibidor se ve afectado por la presencia de la película de FeCO_3 (Figura 83).

Las observaciones anteriores son similares a lo encontrado por otros autores [141, 142], quienes concluyeron que en presencia de Fe_3C así como de FeCO_3 el desempeño de los inhibidores era muy deficiente, atribuyéndose esta deficiencia a la pre corrosión de la superficie metálica. Kunal et al., [45] encontraron que no existían efectos antagónicos entre la película de FeCO_3 y el inhibidor ya que no se observó una disminución en la velocidad de corrosión. Como se puede observar, la literatura puede diferir acerca del impacto que tienen los productos de corrosión sobre la eficiencia del inhibidor. Por tanto, una parte muy importante para comprender la interacción entre el FeCO_3 inhibidor, es el conocimiento de las características de los productos de corrosión (compactos, porosos, continuos, adherentes, etc.) para poder explicar el desempeño del inhibidor sobre todo en condiciones de flujo turbulento donde el esfuerzo de corte pueda afectar el desempeño de ambos.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de las pruebas electroquímicas para acero API 5L X52 inmerso en una solución de NaCl al 3% en peso saturado con CO₂ a 60 °C se presentan las siguientes conclusiones:

1. Para un acero con una superficie libre de productos de corrosión, se confirmó que la cinética de la reacción catódica del proceso de corrosión por CO₂ es fuertemente influenciada por las condiciones de flujo turbulento.
2. Los valores teóricos calculados para la corriente límite total (i'_{lim}) mediante la ecuación propuesta, concuerdan con los valores de i_{lim} medidos experimentalmente a todas las velocidades de rotación.

La i_{lim} medida experimentalmente puede entonces ser descrita como la suma de las densidades de corriente límite de las especies involucradas en el proceso catódico (H⁺, H₂CO₃), más la contribución debida a una reacción química, la reacción de hidratación lenta de CO₂.

3. La cinética anódica no es afectada por el incremento en la velocidad de rotación del electrodo, ya que las pendientes anódicas estimadas a diferentes velocidades no se modifican con la velocidad de rotación. Lo anterior indica que la reacción de disolución anódica ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$) es controlada por un proceso de transferencia de carga.
4. Bajo las condiciones de estudio, se determinó que el proceso de corrosión global que ocurre en la superficie metálica es controlado por el transporte de masa de los iones H⁺ hacia la superficie metálica.

5. La adición de 100 ppm [1.7 mM] de HAc al medio acuoso con CO₂, afecta en mayor proporción la cinética catódica. Los valores teóricos de densidad de corriente límite (i'_{lim}) calculados a diferentes velocidades de rotación mediante la ecuación 133, indican que no es posible considerar la reducción directa del HAc, por tanto, se determinó que el HAc es responsable del incremento en la velocidad de la reacción catódica debido a la contribución de iones H⁺ como resultado de la disociación del acético.
6. De la gráfica de i_{lim} medida vs $u^{0.7}$, se encontró que la componente independiente del flujo, asociada con la reacción de hidratación de CO₂, incrementa de 3.33 A m⁻² a 9.972 A m⁻² por la adición de HAc al medio acuoso con CO₂ disuelto. Lo anterior sugiere que el HAc cataliza la reacción de hidratación del CO₂.
7. En presencia de 100 ppm de HAc, es posible asumir que el proceso de corrosión global es controlado por un proceso mixto de difusión/activación.
8. La presencia de una película de FeCO₃ sobre la superficie metálica disminuye ligeramente la cinética de las reacciones electroquímicas sin modificar el mecanismo que controla las reacciones individuales del proceso de corrosión.
9. El análisis mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB), muestra que la película que se forma no es continua y existen áreas donde no se ha depositado el FeCO₃, el análisis de EDX confirma que existen elementos que pueden ser constitutivos de la película de FeCO₃.
10. Debido a que la película de FeCO₃ no es continua y existen áreas que no están cubiertas con la película de productos de corrosión, por lo que la película no actúa como una barrera para el transporte de las especies catódicas hacia la superficie del electrodo, y se sugiere que la disminución en la velocidad de las

reacciones electroquímicas es consecuencia del bloqueo de algunos sitios activos sobre la superficie metálica debido a los cristales depositados de FeCO_3 .

11. El proceso de corrosión global de un acero API 5L X52 en CO_2 disuelto a $60\text{ }^\circ\text{C}$, en presencia de una película de FeCO_3 depositada sobre la superficie metálica, es controlado por un proceso mixto de difusión/activación.
12. Se determinó que la adición del inhibidor 2-Mercaptobenzimidazol actúa como un inhibidor mixto, debido a que disminuye la cinética de ambas reacciones (anódica y catódica) involucradas en el proceso de corrosión mediante la adsorción de las moléculas de 2-MBI sobre los sitios activos en la superficie metálica sin modificar el mecanismo de las reacciones electroquímicas.
13. Los valores calculados de la eficiencia de inhibición del compuesto 2-Mercaptobenzimidazol utilizado como inhibidor de corrosión, indican que las condiciones hidrodinámicas incrementan el desempeño del inhibidor al favorecer la adsorción de las moléculas de sobre la superficie metálica.
14. Se determinó que la adsorción del 2-MBI sigue la isoterma descrita por Langmuir. Los parámetros termodinámicos calculados (K_{ads} , ΔG°_{ads}), indican que el proceso de adsorción es espontáneo y las moléculas de 2-MBI se encuentran quimiadsorbidas sobre la superficie metálica (ΔG°_{ads}) con una fuerte interacción con la superficie (K_{ads}). Lo anterior explica porque el esfuerzo de corte (τ) generado en la pared del electrodo, no es suficiente para desprender las moléculas de inhibidor adsorbidas.
15. Para el acero API 5L X52 inmerso en un medio acuoso con CO_2 a $60\text{ }^\circ\text{C}$, el proceso de corrosión global que ocurre en la superficie metálica es controlado por transporte de masa de las especies susceptibles a reducirse (principalmente iones H^+). La adición de 10 ppm de 2-MBI cambia el

mecanismo que controla el proceso de corrosión a proceso controlado por transferencia de carga.

16. Se determinó que la presencia de productos de corrosión depositados sobre la superficie metálica afectan en mayor medida el desempeño del inhibidor que la presencia de 100 ppm de ácido acético en el medio. Por lo que, desde el punto de vista técnico económico es necesario la limpieza de la superficie metálica a fin de optimizar la adición y el desempeño del inhibidor.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Universo PEMEX, I.- Petróleo en la antigüedad y PEMEX en la era moderna. Dirección Corporativa de Administración, Gerencia Corporativa de Comunicación Social, 2008, pp. 1-2.
2. Universo PEMEX, II. Petróleo y Yacimientos. Dirección Corporativa de Administración, Gerencia Corporativa de Comunicación Social 2008, p. 1-2.
3. Universo PEMEX, IV. Extracción, Producción y Distribución. Dirección Corporativa de Administración, Gerencia Corporativa de Comunicación Social 2008, p. 1-2.
4. Universo PEMEX, VI.- Refinación, Petroquímicos y su Distribución. Dirección Corporativa de Administración, Gerencia Corporativa de Comunicación Social 2008, p. 1-2.
5. D. Brondel, R. Edwards, A. Hayman, D. Hill, S. Mehta, T. Semerad, "Corrosion in the oil industry", Oilfield Review, April, 1994, p. 1-69.
6. Norma de Referencia NRF-005-PEMEX-2000, "Protección Interior de Ductos con Inhibidores".
7. R. Nyborg, Controlling Internal Corrosion in Oil and Gas Pipelines, Business Briefing: Exploration & Production: The Oil & Gas Review, Issue 2, 2005.
8. U. Lotz, L. Van Bodegom, C. Ouwehand, "The effect of type of oil or gas condensate on carbonic acid corrosion", CORROSION/90, Paper No.41, 1990.
9. <http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/software/freecorp/pdfs/FREECORP-Background.pdf>
10. D. Lundegard, L.S. Land, "Carbon dioxide and organic acids: their role in porosity enhancement and cementation, paleogene of the Texas Gulf coast", The Society of Economic Paleontologists and Mineralogist, 1986, p. 129-146.
11. Y. K. Kharaka, L. M. Law, W. W. Carothers, D. F. Goerlitz, "Role of organics species dissolved in formation waters from sedimentary basins in mineral diagenesis", The Society of economic Paleontologists and Mineralogists, 1986, p. 111-122.
12. "Evaluating the Risk of Encountering Non-hydrocarbon Gas Contaminants (CO₂, N₂, H₂S) Using Gas Geochemistry". GASCHEM, a division of oil Tracers, L.C.C. GasChem.com, 1999-2009.

13. C. R. Bartels, J. J. Reale, "Separation of water soluble organic electrolytes", Patent 5028336, July 2, 1991.
14. B. A. Méndez Ortiz, "Geoquímica e isotopía de aguas de formación (Salmueras Petroleras) de campos mesozoicos de la cuenca del sureste de México: implicación en su origen, evolución e interacción agua-roca en yacimientos petroleros", Tesis UNAM, 2007.
15. G. P. A, Estudios y Servicios Petroleros S. R. L, "El origen de las aguas de formación", Nota Técnica No. 19, p. 1-8, Buenos Aires Argentina.
16. R. Johnsen, "Corrosion of carbon steel in hydrocarbon environments", Institutt for Produktutvikling og Materialer, 2004, p. 1-18.
17. R. M. Barragan, R. E. Portugal, V. M. Artellano, A. E. Martínez, F. Ascencio, "Modelación química de aguas de formación del Activo Luna, Tabasco", IIE, Boletín IIE, 2001, p. 180-184.
18. J. J. Carroll, J. D. Slupsky, A. E. Mather, "The solubility of carbon dioxide in water at low pressure", The Journal of Physical Chemistry, 1991, p. 1201-1209.
19. R. F. Weiss, "Carbon Dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas", Marine Chemistry, vol. 2, 1974, p. 203-215.
20. L. W. Diamond, N. N. Akinfiev, "Solubility of CO₂ in water from 1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamics modeling", Fluid Phase Equilibria, vol. 208, 2003, p. 265-290.
21. E. L. Quinn, Ch. L. Jones, "Carbon Dioxide", American Chemical Society, Monograph Series, Reinhold Publishing Corporation, U.S.A. 1936, p. 113-135.
22. H. S. Harned, R. D. Jr, "The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide and water an aqueous salt solutions from 0° to 50°", The Journal of the American Chemical Society, vol. 65, 1943, p. 2030-2037.
23. D. M. Kern, "The Hydration of Carbon Dioxide", Journal of Chemical Education, vol. 37, 1960, p. 14-23.
24. D. A. Palmer, "The chemistry of metal carbonato and carbon dioxide complexes", Chem. Rev. Vol. 83, 1983, p. 651-731.
25. J. L. Crolet, "Acid Corrosion in wells (CO₂, H₂S): Metallurgical Aspects", Journal of Petroleum Technology, 1983, p. 1553-1558.
26. A. Ikeda, S. Mukai, M. Ueda, "CO₂ corrosion behavior of carbon and Cr steels", The Sumitomo Search, vol. 31, 1985, p. 91-102.

27. Y. Garsany, D. Pletcher, D. Sidorin, W. M. Hedges, "Quantifying the acetate-Enhanced corrosion of carbon steel in oilfield brines", *Corrosion*, vol. 60, 2004, p. 1155 – 1167.
28. B. R. Linter, G. T. Burstein, "Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions", *Corrosion Science*, vol. 41, 1999, p. 117-139.
29. C. De Waard, D. E. Milliams, "Carbonic Acid of Steel", *Corrosion*, vol. 31, 1975, p. 177-181.
30. G. Schmitt, "Fundamentals aspects of CO₂ corrosion", *CORROSION/83*, Paper No. 43, NACE International.
31. G. Schmitt, B. Rothmann, "Studies on the corrosion mechanism of unalloyed Steel in oxygen – free carbon dioxide solutions, Part I. Kinetics of the liberation of hydrogen, *Werkstoffe und corrosion*, vol. 28, 1977, in CO₂ corrosion in oil and gas production, Selected Papers Abstracts and References, 1984, p. 167-177.
32. E. Remita, B. Tribollet, E. Sutter, V. Vivier, F. Ropital, J. Kittel, "Hydrogen evolution in aqueous solutions containing dissolved CO₂: Quantitative contributions of the buffering effect", vol. 50, 2008, p. 1433-1440.
33. M. Wieckowski, E. Ghali, M. Szklarczyk, J. Sobkowski, "The behavior of iron electrode in CO₂-saturated neutral electrolyte—I. Electrochemical study", *Electrochimica Acta*, vol. 28, 1983, p. 1619-1626.
34. E. Eriksud, T. Sontvedt, in "Advances in CO₂ corrosion" R.H. Hausler and H.P. Godard, NACE, 1984.
35. G. I. Ogundele, W.E. White, "Some observations on corrosion of carbon steel in aqueous environments containing carbon dioxide", vol. 42, 1986, p. 71-78.
36. L. G. S. Gray, B. G. Anderson, M. J. Danysh, P. R. Tremaine, "Mechanisms of carbon steel corrosion in brines containing dissolved dioxide at pH 4", *CORROSION/89* Paper No. 464, 1989.
37. S. Turgoose, A. Cottis, K. Lawson, "Modeling of electrode processes and surface chemistry in carbon dioxide containing solutions", in *Computer Modeling in Corrosion*, 1992, p. 67-81.
38. J. Mendoza-Flores, S. Turgoose, "A rotating cylinder electrode study of cathodic kinetics and corrosion rates in CO₂ corrosion", *CORROSION/95* Paper No. 124, NACE International.

39. S. Netic, B. F. M. Pots, J. Postlethwaite, N. Thevenot, "Superposition of diffusion and chemical reaction controlled limiting currents application to CO₂ corrosion", *Journal of Corrosion Science and Engineering*, vol. 1, 1995.
40. M. Nordsveen, S. Netic, R. Nyborg, A. Stangeland, "A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films—Part 1: Theory and verification", *Corrosion*, vol. 69, 2003, p. 443 – 456.
41. K. George, S. Netic, C. de Waard, "Electrochemical investigation and modeling of carbon dioxide corrosion of carbon steel in the presence of acetic acid", *CORROSION/2004*, Paper No. 04379, NACE International.
42. H. Fang, S. Netic, B. Brown, S. Wang, "General CO₂ corrosion in high salinity brines", *CORROSION/2006*, Paper No. 06372, NACE International.
43. B. Khajotia, D. Sormaz, S. Netic, "Case-based reasoning model of CO₂ corrosion based on field data", *CORROSION/2007*, Paper No. 07553, NACE International.
44. S. Netic, "Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines—A review", *Corrosion Science*, vol. 49, 2007, p. 4308-4338.
45. K. Chokshi, W. Sun, S. Netic, "Iron carbonate scale growth and the effect of inhibition in CO₂ corrosion of mild steel", *CORROSION/2005*, Paper No. 05285, NACE International.
46. J. O' M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic, "The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron", *Electrochimica Acta*, vol. 4, 1961, p. 325 – 361.
47. M. Keddam, O. R. Mattos, H. Takenouti, "Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 128, 1981, p. 257 – 265.
48. E. Remita, "Etude de la corrosion d'un acier faiblement allie en milieu confine contenant du CO₂ dissous", PhD These, L'Universite Pierre et Marie Curie, France, 2007.
49. S. Netic, N. Thevenot, J. L. Crolet, D. M. Drazic, "Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO₂ – Basics revisited", *CORROSION/96*, Paper No. 3, NACE International.
50. M. Ueda, H. Takabe, "Effect of organic acid on CO₂ corrosion carbon and Cr bearing steels", *CORROSION/98*, Paper No. 35, NACE International.
51. J. A. Dougherty, "A review of the effect of organic acids on CO₂ corrosion" *CORROSION/2004*, Paper No. 04376, NACE International.

52. J. D. Garber, R. S. Perkins, V. R. Jamgama, R. R. Alapati, "Calculation of downhole pH and delta pH in the presence of CO₂ and organic acids", CORROSION/96, Paper No. 176, NACE International.
53. B. H. Hedges, L. McVeigh, "The role of acetate in CO₂ corrosion: The double whammy", CORROSION/99, Paper No. 21, NACE International.
54. J. L. Crolet, M. R. Bonis, "The role of acetate ions in CO₂ corrosion", CORROSION/83 Paper No. 160, NACE International.
55. J. L. Crolet, N. Thevenot, A. Dugstad, "Role of free acetic acid on the CO₂ corrosion of steels", CORROSION/99, Paper No. 24, NACE International.
56. Y. Garsany, D. Pletcher, B. Hedges, "The role of acetate in CO₂ corrosion of carbon steel: Has the chemistry been forgotten?" CORROSION/2002, Paper No. 02273, NACE International.
57. Y. Garsany, D. Pletcher, B. Hedges, "Speciation and electrochemistry of brines containing acetate ion and carbon dioxide", Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 538-539, 2002, p. 285 – 297.
58. Y. Garsany, D. Pletcher, "The role of acetate in CO₂ corrosion of carbon steel: Studies related to oilfield conditions", CORROSION/2003, Paper No. 03324, NACE International.
59. Y. Sun, K. George, S. Netic, "The effect of Cl⁻ and acetic acid on localized CO₂ corrosion in wet gas flow", CORROSION/2003, Paper No. 03327, NACE International.
60. D. Pletcher, D. Sidorin, B. Hedges, "Acetate-Enhanced corrosion of carbon steel—further factors in oilfield environments", Corrosion, vol. 63, 2007, p. 285 – 294.
61. K. S. George, S. Netic, "Investigation of carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of acetic acid—Part 1: Basic Mechanisms", Corrosion, vol. 63, 2007, p. 178 – 186.
62. M. Singer, S. Netic, Y. Gunaltun, "Top of the Line corrosion in presence of acetic acid and carbon dioxide", CORROSION/2004, Paper No. 04377, NACE International.
63. T. R. Andersen, A. M. K. Halvorsen, A. Valle, G. P. Kojen, A. Dugstad, "The influence of condensation rate and acetic acid concentration on TOL-corrosion in multiphase pipelines", CORROSION/2007, Paper No. 07312, NACE International.

64. J. Amri, E. Gulbrandsen, R. P. Nogueira, "The effect of acetic acid on the pit propagation in CO₂ corrosion of carbon steel", *Electrochemistry Communications*, vol. 10, 2008, p. 200-203.
65. J. Amri, E. Gulbrandsen, R. P. Nogueira, "Pit growth and stifling on carbon steel in CO₂-containing media in the presence of HAc", *Electrochimica Acta*, vol. 54, 2009, p. 7338 – 7344.
66. J. Amri, E. Gulbrandsen, R. P. Nogueira, "Numerical simulation of a single corrosion pit in CO₂ and acetic acid environments", *Corrosion Science*, vol. 52, 2010, p. 1728 -1737.
67. S. Nestic, J. Postlethwaite, S. Olsen, "An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions", *Corrosion*, vol. 52, 1996, p. 280 – 294.
68. W. Sun, S. Nestic, R. C. Woollam, "The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO₃) solubility limit", *Corrosion Science*, vol. 51, 2009, p. 1273 – 1276.
69. S. Rajappa, R. Zhang, M. Gopal, "Modeling the diffusion effects through the iron carbonate layer in the carbon dioxide corrosion of carbon steel", *CORROSION/98*, Paper No. 26, NACE International.
70. K. Videm, A. Dugstad, "Film covered corrosion film breakdown and pitting attack of carbon steels in aqueous CO₂ environments", *CORROSION/88*, Paper No. 186, NACE International.
71. J. K. Heuer, J. F. Stubbins, "An XPS characterization of FeCO₃ films from CO₂ corrosion", *Corrosion Science*, vol. 41, 1999, p. 1231 – 1243.
72. E. W. J. Van Hunnik, B. F.M. Pots, E. L. J. A. Hendriksen, "The formation of protective FeCO₃ corrosion product layers in CO₂ corrosion", *CORROSION/96*, Paper No. 6, NACE International.
73. W. Sun, S. Nestic, "Kinetics of corrosion layer formation: Part 1—Iron carbonate layers in carbon dioxide corrosion", *Corrosion*, Vol. 64, 2008, p. 334 – 346.
74. M. Gao, X. Pang, K. Gao, "The growth mechanism of CO₂ corrosion product films", *Corrosion Science*, vol. 53, 2001, p. 557 – 568.
75. Crane, *Flujo de fluidos en válvulas accesorios y tuberías*, Ed. McGrawhill, p. 1.4 – 1.5.
76. W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriot, *Operaciones unitarias en Ingeniería Química*, Ed. McGraw-Hill, 4^a. Edición, p. 41 -66.

77. U. Lotz, "Velocity effects in flow induced corrosion", CORROSION/90, Paper No. 27, NACE International.
78. S. W. Dean, "Velocity accelerated corrosion testing and predictions", Materials Performance, September, 1990.
79. D. C. Silverman, "Rotating cylinder electrode an approach for predicting velocity sensitive corrosion", CORROSION/90, Paper No. 13, NACE International.
80. S. Turgoose, J. L. Dawson, J. W. Palmer, "Boundary layer effects in turbulent flow testing", CORROSION/95, 1995, NACE International.
81. T.Y. Chen, A. A. Moccari, D. D. Macdonald, "Development of controlled hydrodynamic techniques for corrosion testing", Corrosion, vol.48, 1992, p. 239 - 255.
82. Pine Research Instrumentation, "Study of mass transport limited corrosion using pine rotating cylinder electrodes. An overview of theory and practice", Technical Note 2006-01, 2007.
83. H. J. Choi, R. L. Cepulis, "Inhibitor film persistence measurements in carbon dioxide", Materials Performance, March, 1989, p. 87 - 89.
84. K. V. Gelder, L. V. Bodegom, A. Visser, "Inhibition of CO₂ corrosion of carbon steel pipelines transporting wet gas", Materials Performance, April, 1988, p. 17 - 21.
85. P. Altoe, G. Pimenta, C. F. Moulin, S. L. Díaz, O. R. Mattos, "Evaluation of oilfield corrosion inhibitors in CO₂ containing media: a kinetic study", Electrochimica Acta, vol.41, 1996, p. 1165-1172.
86. V. Jovancicevic, S. Ramachandran, P. Prince, "Inhibition of CO₂ corrosion of mildsteel by imidazolines and their precursors", Corrosion/98 Paper No. 18 NACE International.
87. B. Alink, B. Outlaw, V. Jovancicevic, S. Ramachandran, S. Campbell, "Mechanism of CO₂ corrosion inhibition by phosphate esters", CORROSION/99, Paper No. 37, NACE International.
88. V. Jovancicevic, Y. S. Ahn, J. Dougherty, B. Alink, "CO₂ corrosion inhibition by sulfur containing organic compounds", CORROSION/2000, Paper No. 7, NACE International.
89. S. Nestic, W. Wilhelmsen, S. Skjerve, S. M. Hesjevik, "Testing of inhibitors for CO₂ corrosion using the electrochemical techniques", Proceedings of the 8th European Symposium on corrosion inhibitors, Number 10, 1995.

90. S. D. Kapusta, "Corrosion inhibitor testing and selection for E&P: A user's perspective", CORROSION/99, Paper No. 16, NACE International.
91. P. R. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, Ed. McGraw-Hill, 2000, p. 19, 833.
92. L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein, Corrosion Control, vol. 2, 3a Ed., 1994, Editorial Butterworth Heinemann, p. 17:10, 17:32.
93. R. W. Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, Editorial John Wiley & Sons Inc., 2a. Ed., 2000, p. 1089.
94. P. Morales Gil, G. N. Silva, M. R. Romo, C. A. Chávez, M. P. Pardavé, "Corrosion inhibition of pipeline Steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H₂SO₄ aqueous solution using heterocyclic organic molecules", Electrochimica Acta, vol. 49, 2004, p. 4733 – 4741.
95. S. Zhang, Z. Tao, S. Liao, F. Wu, "Sustitucional adsorption isotherms and corrosion inhibitive properties of some oxadiazol-triazole derivate in acid solution", Corrosion Science, vol. 52, 2010, p. 3136 – 3132.
96. J. Aljourani, M. A. Golozar, K. Raeissi, "The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives", Materials Chemistry and Physics, vol. 121, 2010, p. 320 – 325.
97. R. G. Kelly, J. R. Scully, D. Shoesmith, R. G. Buchheit, Electrochemical techniques in corrosion science and engineering, Editorial Marcel Dekker INC., New York, 2003, p. 1-2.
98. V. S. Sastri, Corrosion Inhibitors Principles and applications, Editorial John Wiley&Sons, England, 1998, p. 52-53.
99. M. G. Fontana, Corrosion Engineering, Editorial McGraw-Hill, 3er ed. 1987. p. 16-17.
100. H. H. Uhlig, R. W. Revie, Corrosion and corrosion control, An introduction to corrosion science and engineering, Editorial John Wiley & Sons, 3er Ed., 1985, p. 16-17.
101. Denny A. Jones, Principles and prevention of corrosion, Editorial Prentice Hall, 2da. Ed., 1996, p. 42-43.
102. J. R. Scully, "The polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates: a review", CORROSION/98, Paper No. 304, NACE International.

103. M. Eisenberg, C. W. Tobias, C. R. Wilde, "Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 101, No. 306, 1954, p. 306 – 320.
104. A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Ed. John Wiley & Son, New York, 1980.
105. S. Nestic, K. L. John Lee, V. Ruzic, "A mechanistic model of iron carbonate film growth and the effect on CO₂ corrosion of mild steel", *CORROSION/2002*, Paper No. 02237, NACE International.
106. O. A. Nafday, "Film formation and CO₂ corrosion in the presence of acetic acid", Thesis of PhD, Faculty of the Fritz J. and Dolores H. Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, August 2004.
107. S. Nestic, M. Nordsveen, R. Nyborg, A. Stangeland, "A mechanistic model for CO₂ corrosion with protective iron carbonate films", *CORROSION/2001*, Paper No. 01040, NACE International.
108. H. Wang, J. Cai, W. P. Jepson, "CO₂ corrosion mechanistic modeling and prediction in horizontal slug flow", *CORROSION/2002*, Paper No. 02238, NACE International.
109. R. Nyborg, "Overview of CO₂ corrosion models for wells and pipelines", *CORROSION/2002*, Paper No. 02233, NACE International.
110. S. Nestic, S. Wang, J. Cai, Y. Xiao, "Integrated CO₂ corrosion - multiphase flow model", *CORROSION/2004*, Paper No. 04626, NACE International.
111. Norsok Standard M-506, "CO₂ corrosion rate calculation model", Rev. 2, June 2005.
112. D. G. Robinson, *The Cassandra Project*, Sandia National Laboratories, 2001.
113. R. Nyborg, "Field data collection, evaluation and use for corrosivity prediction and validation of models, Part II: Evaluation of field data and comparison of prediction models", *CORROSION/2006*, Paper No. 06118, NACE International.
114. R. Nyborg, "Status on CO₂ corrosion prediction document", Institute for Energy Technology, 2008. www.ife.no.
115. R. Nyborg, A. Dugstad, "Guidelines for prediction of CO₂ corrosion in oil and gas production systems", IFE/KR/E-2009/003, 2009.

116. Y. Gunaltun, A. Kopluku, "Field data collection, evaluation and use for corrosivity prediction and validation of models. Part I: Collection of reliable field data for validation of prediction models", CORROSION/2006, Paper No. 06117.
117. K. Sand, Ch. Demg, P. Teevens, d. Robertson, T. Smyth, "Corrosion engineering assessments via a predictive tool", Department of Defense, TRI-SERVICE CORROSION CONFERENCE, 2005.
118. M. J. J. Simon Thomas, P. B. Hebert, "CO₂ corrosion in gas production wells correlation of prediction and field experience", New Orleans.
119. R. Nyborg, P. Anderson, M. Nordsveen, "Implementation of CO₂ corrosion models in a three-phase fluid flow model", CORROSION/2000, Paper No. 00048, NACE International.
120. M. B. Kermani, D. Harr, "The impact of corrosion on oil and gas industry, BP International", UK, 1995. Originalmente presentado en SPE Annual Technical Conference and exhibition en Marzo de 1995.
121. C. de Waard, U. Lotz, "Prediction of CO₂ corrosion of carbon Steel", European Federation of Corrosion Publications, Number 13, 1994.
122. S. Srinivasan, R. D. Kane, "Prediction of corrosivity of CO₂/H₂S production environments", CORROSION/96, Paper No. 11, NACE International.
123. J. D. Edwards, T. Sydberger, K. J. Mork, "Reliability based design of CO₂ corrosion control", CORROSION/96, Paper No. 29, NACE International.
124. A. Dugstad, L. Lunde, S. Nesisc, "Control of internal corrosion in multiphase oil and gas pipelines", Prevention of Pipeline Corrosion Conference, Houston Texas, 1994.
125. S. Olsen, "CO₂ corrosion prediction by use of the Norsok M-506 model guidelines and limitations", CORROSION/2003, Paper No. 03623, NACE International.
126. B. Singh, K. Krishnathasan, "Pragmatic effects of flow on corrosion prediction, CORROSION/2009, Paper No. 09275.
127. S. D. Kapusta, B. F. M. Pots, I. Rippon, "The application of corrosion prediction models to the design and operation of pipelines", CORROSION/2004, Paper No. 04633, NACE International.
128. R. C. John, K. G. Jordan, A. L. Young, S. D. Kapusta, W. T. Thompson, "Sweetcor: an information system for the analysis of corrosion of steels by water and carbon dioxide", CORROSION/98, Paper No. 20, NACE International.

129. P. O. Gartland, "Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", CORROSION/98, Paper No. 83, NACE International.
130. P. O. Gartland, J. E. Salomonsen, "A pipeline integrity management strategy based on multiphase fluid flow and corrosion modeling, Corrosion/99, Paper No. 622, NACE International.
131. C. D. Adams, J. D. Garber, V. R. Jangama, R. K. Singh, Computer modeling to predict corrosion rates in gas condensate wells containing CO₂", CORROSION/96, Paper No. 31, NACE International.
132. M. Mahdavian, S. Ashhari, "Corrosion inhibition performance of 2-Mercaptobenzimidazol and 2-mercaptobenzoxazole compounds for protection of mild steel in hydrochloric acid solution", *Electrochimica Acta*, vol. 55, 2010, p. 1720 – 1724.
133. M. G. Hosseini, H. Tavakoli, T. Shahrabi, "Synergism in copper corrosion inhibition by sodium dodecylbenzenesulphonate and 2-mercaptobenzoimidazole, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, 2008, p. 1629 – 1636.
134. H. Amar, A. Tounsi, A. Makayssi, A. Derja, J. Benzakour, A. Outzourhit, "Corrosion inhibition of Armco iron by 2-Mercaptobenzimidazol in sodium chloride 3% media", *Corrosion Science*, vol. 49, 2007, p. 2936 – 3945.
135. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1994.
136. Y. Tang, Y. Chen, W. Yang, Y. Liu, Yin, J. Wang, "Electrochemical and theoretical studies of thienyl-substituted amino triazoles on corrosion inhibition of copper in 0.5 M H₂SO₄", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, 2008, p. 1553 – 1559
137. A. Y. Musa, A. A. H. Kadhum, A. Bakar Mohamad, M. Sobri Takriff, "Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion", *Corrosion Science*, vol. 52, 2010, p. 3331 – 3340.
138. P. Lowmunkhong, D. Ungthararak, P. Sutthivaiyakit, "Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution", *Corrosion Science*, vol. 52, 2010, p. 30 – 36.
139. Th. Doneux, Cl. Buess-Herman, J. Lipkowski, "Electrochemical and FTIR characterization of the self-assembled monolayer of 2-Mercaptobenzimidazol on Au (111), *Journal of Electroanalytical chemistry*, vol. 564, 2004, p. 65 – 75.
140. W. Sun, S. Nestic, "Basic revisited: Kinetics of iron carbonate scale precipitation in CO₂ corrosion", CORROSION/2006, Paper No. 06365, NACE International.

141. S.Nesic, W. Wilhelmsen, S. Skejerve, S. M. Hesjevik, "Testing of inhibitors for carbon dioxide corrosion using the electrochemical techniques, Proceedings of the 8th European Symposium on corrosion inhibitors", Ann. Univ. Ferrara, N.S., vol. 10, 1995, p. 1163.
142. L. D. Paolinelli, T. Pérez, S. N. Simison, "The effect of pre-corrosion and steel microstructure on inhibitor performance in CO₂ corrosion", Corrosion Science, vol. 50, 2008, p. 2456-2464.
143. Z. F. Yin, Y. R. Feng, W. Z. Zhao, Z. Q. Bai, G. F. Lin, "Effect of temperature on CO₂ corrosion of carbon steel", Surface and Interface Analysis, Vol. 41, 2009, p. 517 – 523.
144. L. Wang, "Evaluation of 2-Mercaptobenzimidazol as corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid", Corrosion Science, Vol. 43, 2001, p. 2281 – 2289.
145. I. B. Obot, N. O. Obi-Egbedi, "Theoretical study of benzimidazole and its derivates and their potential activity as corrosion inhibitors", Corrosion Science, Vol. 52, 2010, p. 657 – 660.
146. M. S. Morad, "Corrosion inhibition of mild steel in sulfamic acid solution by S-containing amino acids", Journal of Applied Electrochemical, Vol. 38, 2008, p. 1509 – 1518.

ANEXO A. Parámetros fisicoquímicos utilizados en el cálculo de la densidad de corriente límite (i_{lim}) teórica

Tabla A. 1 Concentración de las especies calculadas bajo las siguientes condiciones:

$p_{H_{sat}} = 4.27$, $T = 60$ °C, $p_{CO_2} = 0.781$ bar, $v = 4.75E-07$ m² s⁻¹, $d = 0.012$ m.

Concentración inicial	Mol L ⁻¹	Mol m ⁻³
[CO ₂]	0.01278	12.78
[H ₂ CO ₃]	3.3E-05	3.30E-02
Concentración equilibrio	Mol L ⁻¹	Mol m ⁻³
[H ₂ CO ₃]	4.10E-06	4.10E-03
[H ⁺]	2.89E-05	2.89E-02
[HCO ₃ ⁻]	2.89E-05	2.89E-02

Tabla A. 2 Concentraciones de las especies calculadas bajo las siguientes condiciones:

$pH = 3.89$, $T = 60$ °C, $p_{CO_2} = 0.781$ bar, $v = 4.75E-07$ m² s⁻¹, $d = 0.0120$ m.

Concentración inicial	Mol L ⁻¹	Mol m ⁻³
[HAc]	1.7E-03	1.7
Concentración equilibrio	Mol L ⁻¹	Mol m ⁻³
[HAc]	1.51E-03	1.51
[H ⁺]	1.54E-04	0.151
[Ac ⁻]	1.54E-04	0.151

Tabla A. 3 Coeficientes de difusión de las especies involucradas en ambos medios de evaluación (CO₂ y CO₂-HAc).

T (°C)	T (K)	D _{H⁺} (m ² s ⁻¹)	D _{H₂CO₃} (m ² s ⁻¹)	D _{HAc} (m ² s ⁻¹)
25	298	9.31E-09	1.3E-09	5E-10
60	333	4.26E-08	5.95E-09	2.29E-09

Tabla A. 4 Constantes de equilibrio de las reacciones involucradas.

T (°C)	T (K)	$K^{d_{CO_2}}$ (mol m ⁻³ bar ⁻¹)	K_{hyd}	K_{HAc} (mol m ⁻³)	K_{ca} (mol m ⁻³)
25	298	33.86	2.58E-03	1.77E-02	0.173
60	333	16.36	2.58E-03	1.56E-02	0.203

ANEXO B. Condiciones de formación de la película de FeCO_3

La gran mayoría de las investigaciones enfocadas al mecanismo de formación de FeCO_3 , han encontrado que una película de FeCO_3 precipita sobre la superficie metálica cuando la concentración de Fe^{2+} y CO_3^{2-} supera el límite de solubilidad (K_{ps}) para el FeCO_3 . De igual manera se encontró que incrementando el pH entre 6 y 8 se obtienen películas protectoras y adherentes que pueden formarse a temperatura ambiente. Sin embargo la cinética de precipitación es muy lenta. En general para conseguir apreciables velocidades de formación con películas protectoras y adherentes es necesario altas temperaturas ($>70\text{ }^\circ\text{C}$) y considerables niveles de supersaturación [40, 70, 72, 73, 105, 106, 140].

De acuerdo a la revisión bibliográfica se seleccionaron las siguientes condiciones para la formación de la película de FeCO_3 :

- NaCl al 3% en peso
- CO_2 a saturación
- $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$
- pH = 6.6 (ajustado con la adición de NaHCO_3)
- $[\text{Fe}^{2+}] = 100\text{ ppm}$
- $t_{\text{FeCO}_3} = 2\text{ horas}$

La temperatura se fijó en $80\text{ }^\circ\text{C}$ a fin de simular las condiciones típicas observadas en campo y facilitar al mismo tiempo la rápida formación de la película.

B.1 Procedimiento experimental

La celda de vidrio se llenó con un litro de solución de NaCl de sodio al 3% en peso. La celda tapada con la solución se colocó en una parrilla de calentamiento para conseguir la temperatura deseada. La solución fue nitrogenada durante 30 minutos, posteriormente se burbujeo gas CO₂ (99.99 %) durante 1 hora. El pH bajo estas condiciones fue de 4.6. Una vez que se alcanzó la temperatura de 80 °C, se ajustó el pH a 6.6 mediante la adición de NaHCO₃.

La solución saturada de bicarbonato que se utilizó para ajustar el pH, fue hecha con NaHCO₃ sólido grado reactivo analítico disuelto en aproximadamente 50 mL de agua destilada la cual se nitrógeno durante 30 minutos a fin de eliminar el oxígeno presente. La adición de NaHCO₃ se efectuó con una jeringa de plástico, inyectando la solución de NaHCO₃ a la celda con la solución salina.

Una vez ajustado el pH, se adicionó 7.1 mL de FeCl₂·4H₂O para tener una concentración de 100 ppm de Fe²⁺ en la solución. La solución de FeCl₂·4H₂O se preparó disolviendo cristales de cloruro ferroso en agua destilada previamente nitrogenada para evitar la oxidación del hierro.

Finalmente se introdujo a la celda el cupón metálico montado sobre el eje de un ECR (Figura B.1). El tiempo de formación de la película fue de 2 horas tiempo en el cual se mantuvo el burbujeo con CO₂.



Figura B. 1 Celda de vidrio utilizada para la formación de la película de FeCO_3 .

B.2 Cálculos de K_{ps} y supersaturación (SS)

La literatura no proporciona una expresión para el cálculo de la K_{ps} para el FeCO_3 que cubra un intervalo de temperatura. W. Sun et al., [68] desarrollaron una expresión que contempla la dependencia de la K_{ps} con la temperatura y la fuerza iónica (I) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$K_{ps} = 10^{\left(-59.3498 - 0.041377T_K - \frac{2.1963}{T_K} + 24.5724 \log T_K + 2.518I^{0.5} - 0.657I \right)}$$

Ecuación B. 1

Otra expresión utilizada por Nafday [106] también contempla el efecto de la temperatura y la fuerza iónica como se muestra en la siguiente ecuación:

$$K_{ps} = \frac{10^{(-10.13 - 0.0182T_c)}}{(0.0115I^{-0.6063})}$$

Ecuación B. 2

El cálculo de SS se realizó mediante la ecuación 65.

La tabla B.1 muestra los valores de K_{ps} y SS calculados utilizando las ecuaciones anteriores.

Tabla B. 1 Valores de K_{ps} y SS calculados con las ecuaciones dadas por Sun y Nafday, $[\text{Fe}^{2+}] = 1.79\text{E-}03 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 2.78\text{E-}05 \text{ mol L}^{-1}$, $I = 0.517$ y $p_{\text{CO}_2} = 0.78 \text{ bar}$.

T (°C)	T (K)	* K_{ps}	** K_{ps}	*SS	**SS
25	298	2.77E-11	1.51E-09	1792	33
80	353	9.45E-12	1.51E-10	5253	328

Se observa que los valores de K_{ps} calculados mediante las ecuaciones B.1 y B.2 muestran discrepancia entre ellos, sin embargo cualquiera que sea el valor correcto se cumple la siguiente condición.

Si el producto de $[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] > K_{ps}$ el FeCO_3 precipita.

B.3 Morfología de la película de Carbonato de hierro (FeCO_3)

Las siguientes figuras muestran la morfología de la película de FeCO_3 obtenida bajo las condiciones dadas al inicio del Anexo B.

La figura B.2a muestra la superficie metálica pulida hasta lija 600 antes de la formación de la película de FeCO_3 . La figura B.2b muestra el análisis químico puntual de la muestra de acero API 5L X52 obtenida mediante un análisis por EDX.

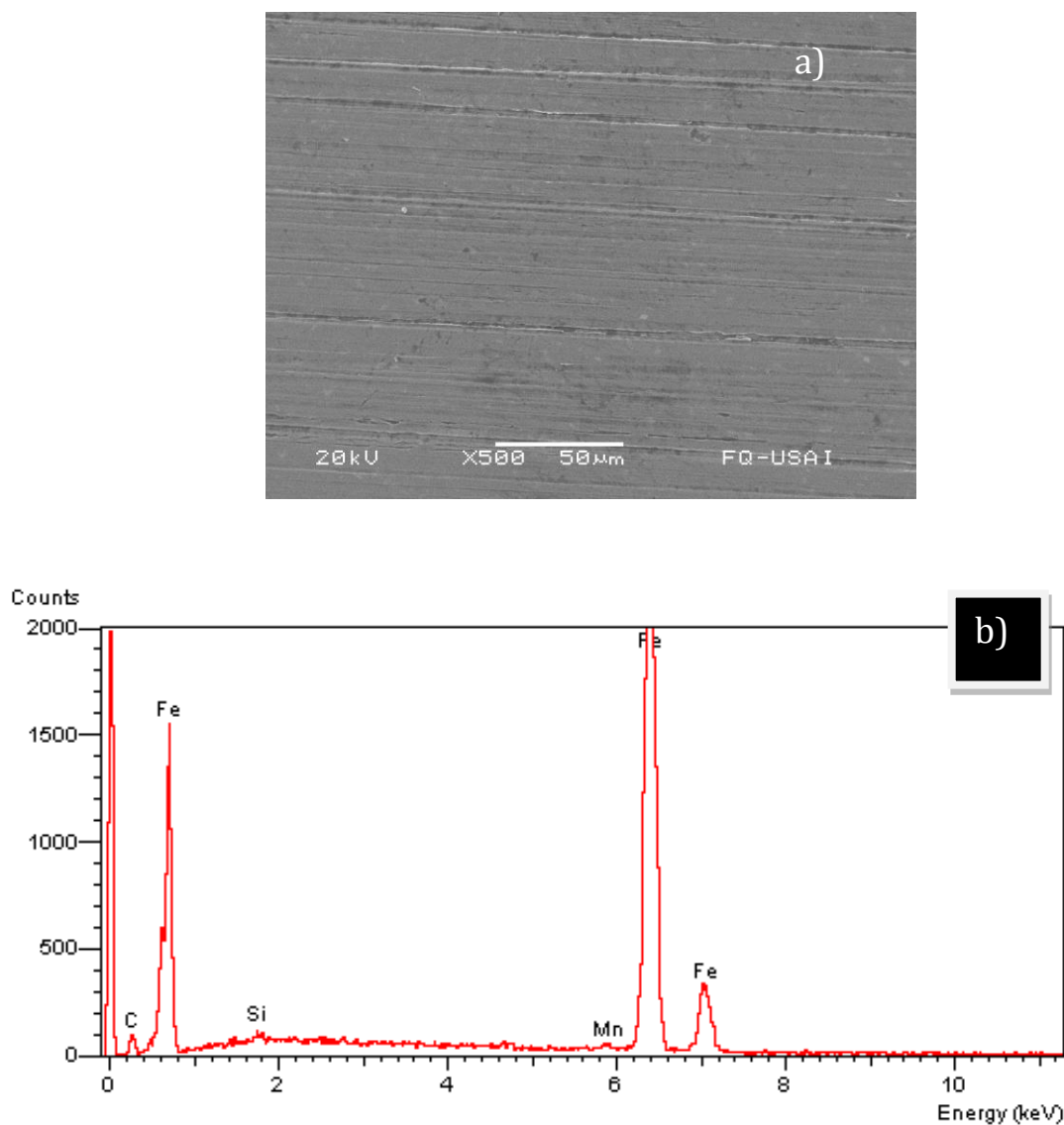


Figura B. 2 Imagen obtenida mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), a) Superficie de la muestra de acero API 5L X52 pulida a lija 600 y b) Análisis químico puntual mediante EDX (Espectroscopia de dispersión de Rayos X).

Las figuras B.3 y B.4 muestran la morfología de la película de FeCO_3 obtenida bajo condiciones similares.

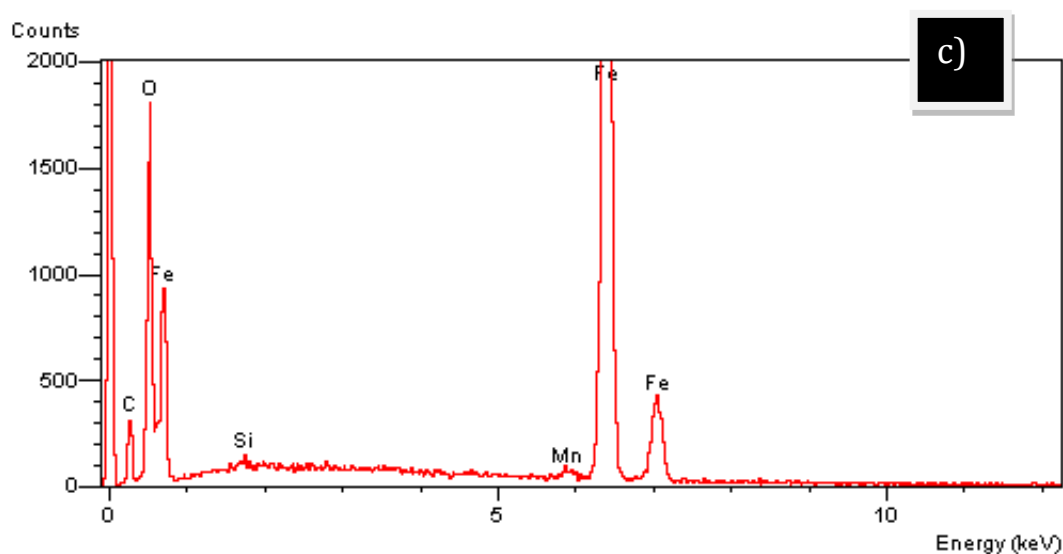
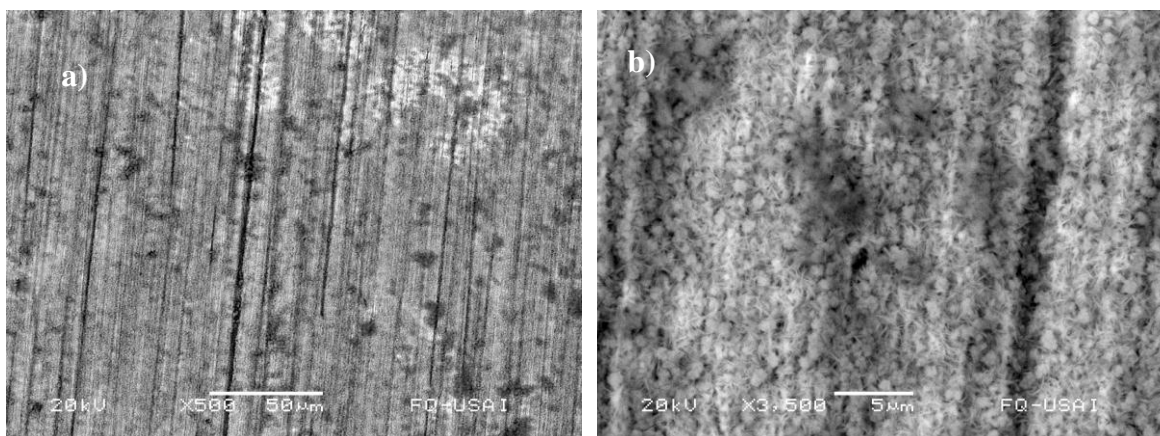


Figura B. 3 Morfología del FeCO_3 vista a través del MEB a diferentes resoluciones, a) 500x, b) 3500x y c) Análisis químico puntual de la película de FeCO_3 obtenida mediante EDX.

En la figura B.3a y 3b se observa que la superficie del acero API se encuentra cubierta por pequeños cristales de FeCO_3 , los cuales no cubren completamente la superficie metálica. El análisis de EDX (Figura B.3c) confirma que existen elementos que pueden ser constitutivos de la película de FeCO_3 .

La película de FeCO_3 mostrada en las figuras B.3 y B.4 fue obtenida bajo las mismas condiciones de formación pero con un tiempo de formación de aproximadamente 5

horas. En la figura B.4 se puede observar una mayor cantidad de cristales de FeCO_3 de tamaño más grande que en la figura B.3.

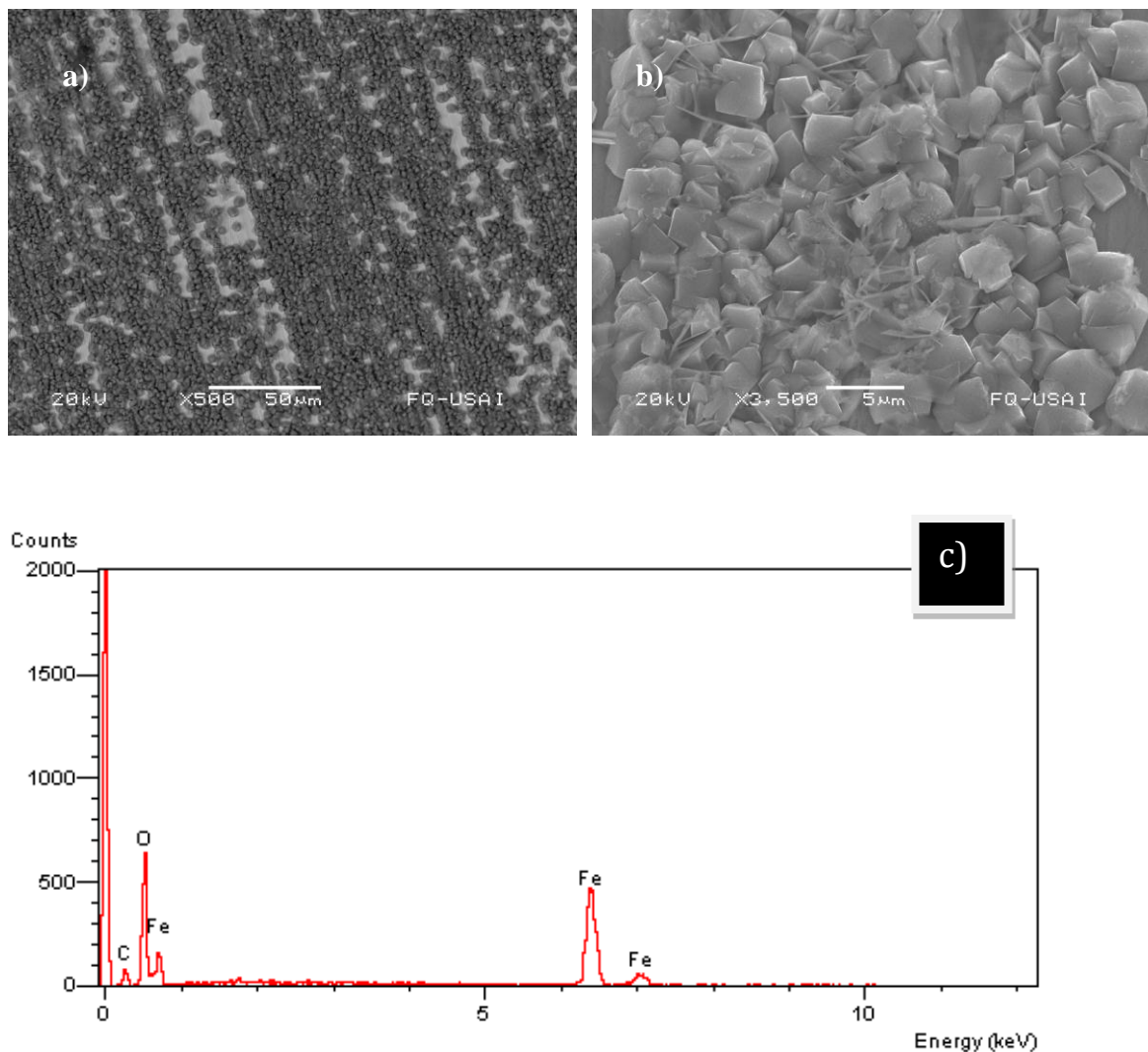


Figura B. 4 Morfología del FeCO_3 vista a través del MEB a diferentes resoluciones, a) 500x, b) 3500x y c) Análisis químico puntual de la película de FeCO_3 obtenida mediante EDX.

Las figuras B.5a y B.5b muestran la morfología de la película de FeCO_3 obtenida bajo condiciones de polarización. Básicamente el procedimiento experimental descrito anteriormente es el mismo, solo que en vez de adicionar 100 ppm de Fe^{2+} a la solución

de NaCl, se polarizó la superficie metálica aplicando un sobrepotencial de 50 mV en sentido anódico durante 2 horas.

Se observa que la película de FeCO_3 no cubre totalmente la superficie metálica y los cristales de FeCO_3 se encuentran mejor adheridos cuando se polariza la superficie.

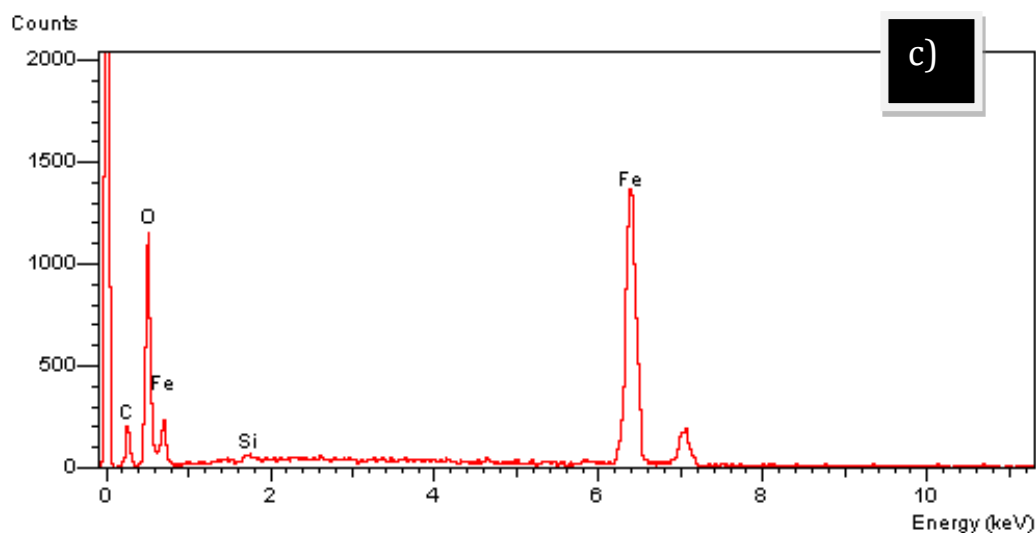
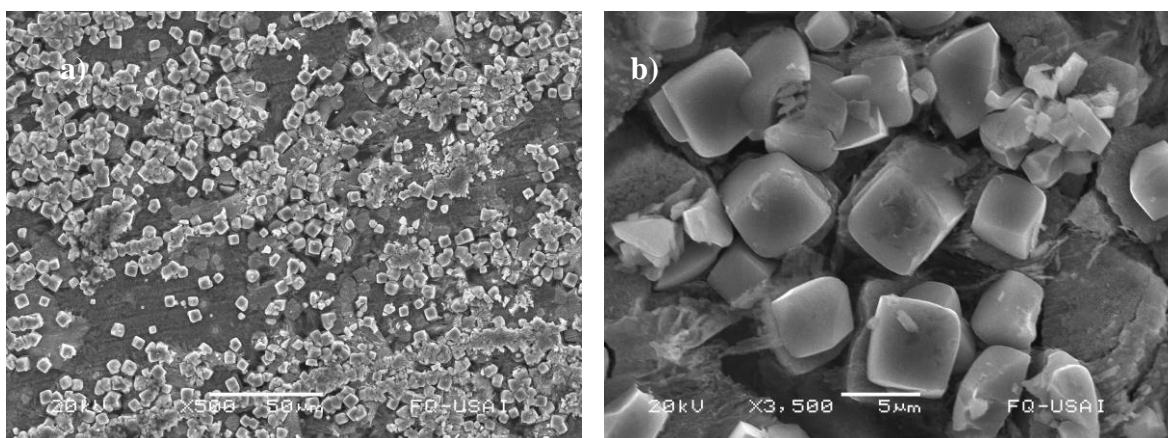


Figura B. 5 Morfología del FeCO_3 vista a través del MEB a a) 500x, b) 3500x y c) Análisis químico puntual de la película de FeCO_3 mediante EDX.

ANEXO C. Datos y Gráficas de R_p

La tabla C.1 presenta los datos obtenidos de las pruebas de R_p correspondientes a la etapa I. Las condiciones de evaluación se describen en el inciso 2.1.3

Tabla C. 1 Resultados de las pruebas de R_p de la etapa I, a diferentes condiciones de evaluación. Los valores presentados corresponden al promedio de tres determinaciones.

rpm	CO ₂	CO ₂ + HAc	CO ₂ + FeCO ₃	CO ₂ + 2-MBI
0	85.79	31.17	142.43	378.79
100	80.45	30.96	101.85	527.12
1000	52.67	22.46	75.58	848.51
3000	37.69	18.63	64.85	1270.60
5000	30.81	17.79	54.84	1618.45

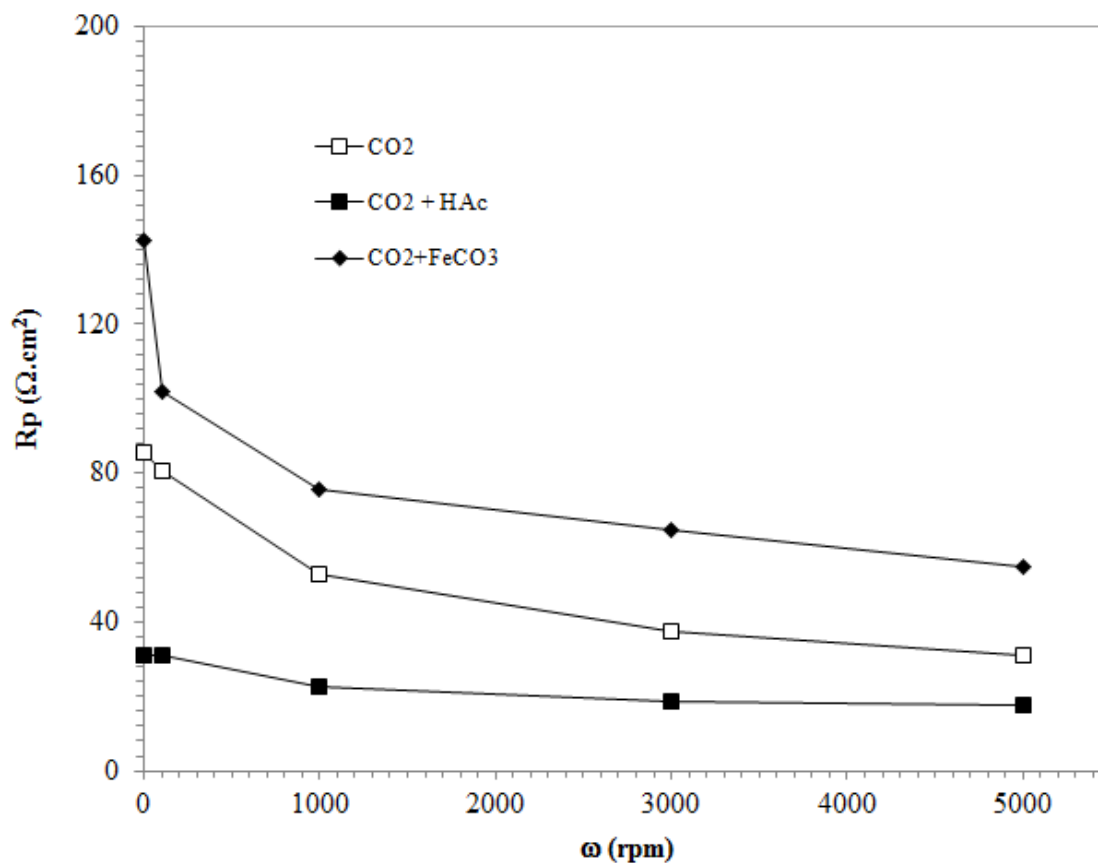


Figura C. 1 Gráfica de R_p en función de la velocidad de rotación. Acero API 5L X52 en un medio acuoso de NaCl al 3% en peso □) saturada con CO₂, ■) saturada con CO₂ y [HAc] = 100 ppm, ♦) saturada con CO₂ en presencia de una película de FeCO₃ depositada sobre la superficie metálica, T = 60 °C.

La tabla C.2 muestra los datos de las pruebas de R_p obtenidos en la etapa II. Las condiciones de evaluación se describen en el inciso 2.1.3.

Tabla C. 2 Resultados de las pruebas de R_p de la etapa II, a diferentes condiciones de evaluación.

rpm	CO ₂ + 2-MBI	CO ₂ + HAc + 2-MBI	CO ₂ + FeCO ₃ + 2-MBI
0	378.79	269	390.70
100	527.12	317.99	366.45
1000	848.51	464.32	451.30
3000	1270.60	611.39	564.54
5000	1618.45	770.20	551.12

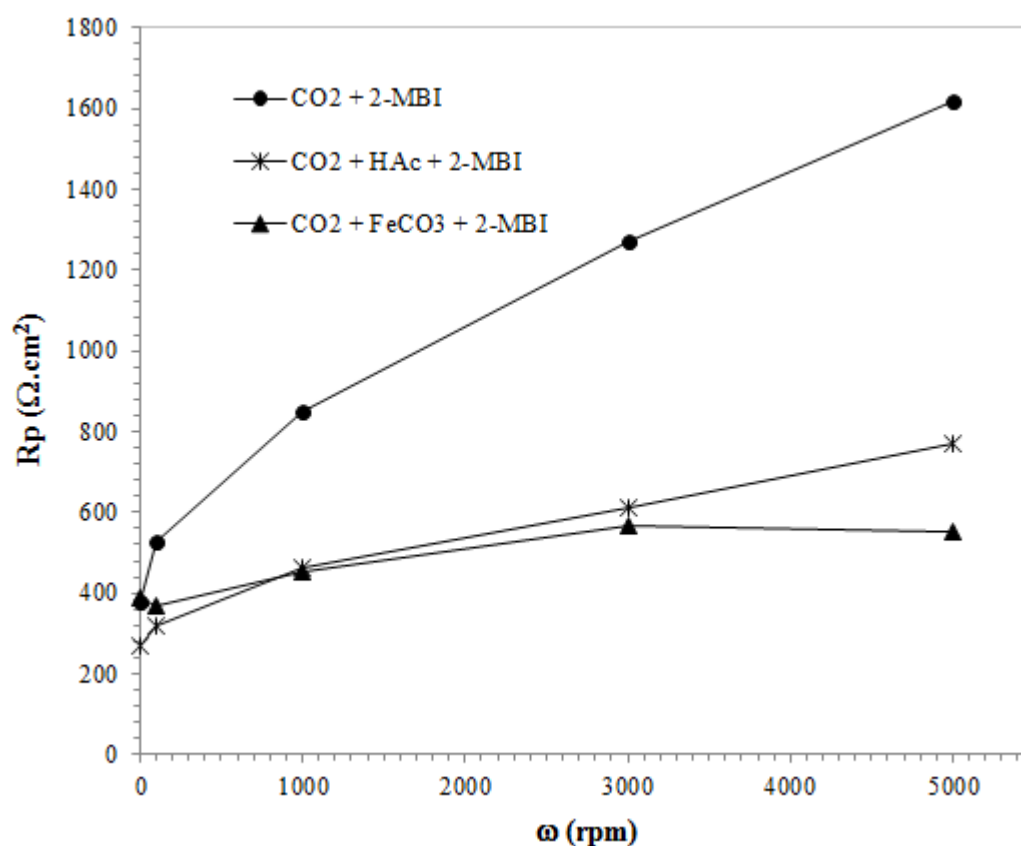


Figura C. 2 Gráfica de R_p en función de la velocidad de rotación. Acero API 5L X52 en un medio acuoso de NaCl al 3% en peso (●) saturada con CO₂ y [2-MBI] = 10 ppm, (*) saturada con CO₂, [HAc] = 100 ppm y [2-MBI] = 10 ppm y (▲) saturada con CO₂ en presencia de una película de FeCO₃ depositada sobre la superficie metálica y [2-MBI] = 10 ppm, T = 60 °C.

ANEXO D. Isotermas de adsorción

El cálculo de las isotermas de adsorción involucra la determinación de la fracción de superficie (θ) cubierta por el inhibidor. Este se relaciona con la eficiencia del inhibidor como se indica en la ecuación 81. La eficiencia del inhibidor (EI) expresada en porcentaje, fue determinada mediante la ecuación 128.

La eficiencia del inhibidor se determinó a diferentes velocidades de rotación, utilizando las concentraciones de 2-MBI mostradas en la tabla D.1.

Tabla D. 1 Concentración del inhibidor 2-Mercaptobenzimidazol.

C_{inh} (ppm)	5	10	25	40
C_{inh} (mol L⁻¹) 10⁻⁵	3.33	6.66	16.64	26.63

De todos los modelos de adsorción de isotermas descritos en la literatura, se utilizó el modelo de adsorción de Langmuir dado que fue la isoterma que se ajustó mejor a los datos obtenidos experimentalmente.

La ecuación 86 describe el modelo de Langmuir.

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Ecuación 86}$$

A fin de obtener las isotermas se calculó la fracción de superficie cubierta por el inhibidor (θ) a diferentes concentraciones. En donde la gráfica de θ vs C_{inh}/θ debe describir una relación lineal indicando que las moléculas de inhibidor se adsorben de acuerdo a lo descrito por Langmuir.

La figura D.1 muestra las isotermas de adsorción obtenidas a las velocidades de rotación estudiadas.

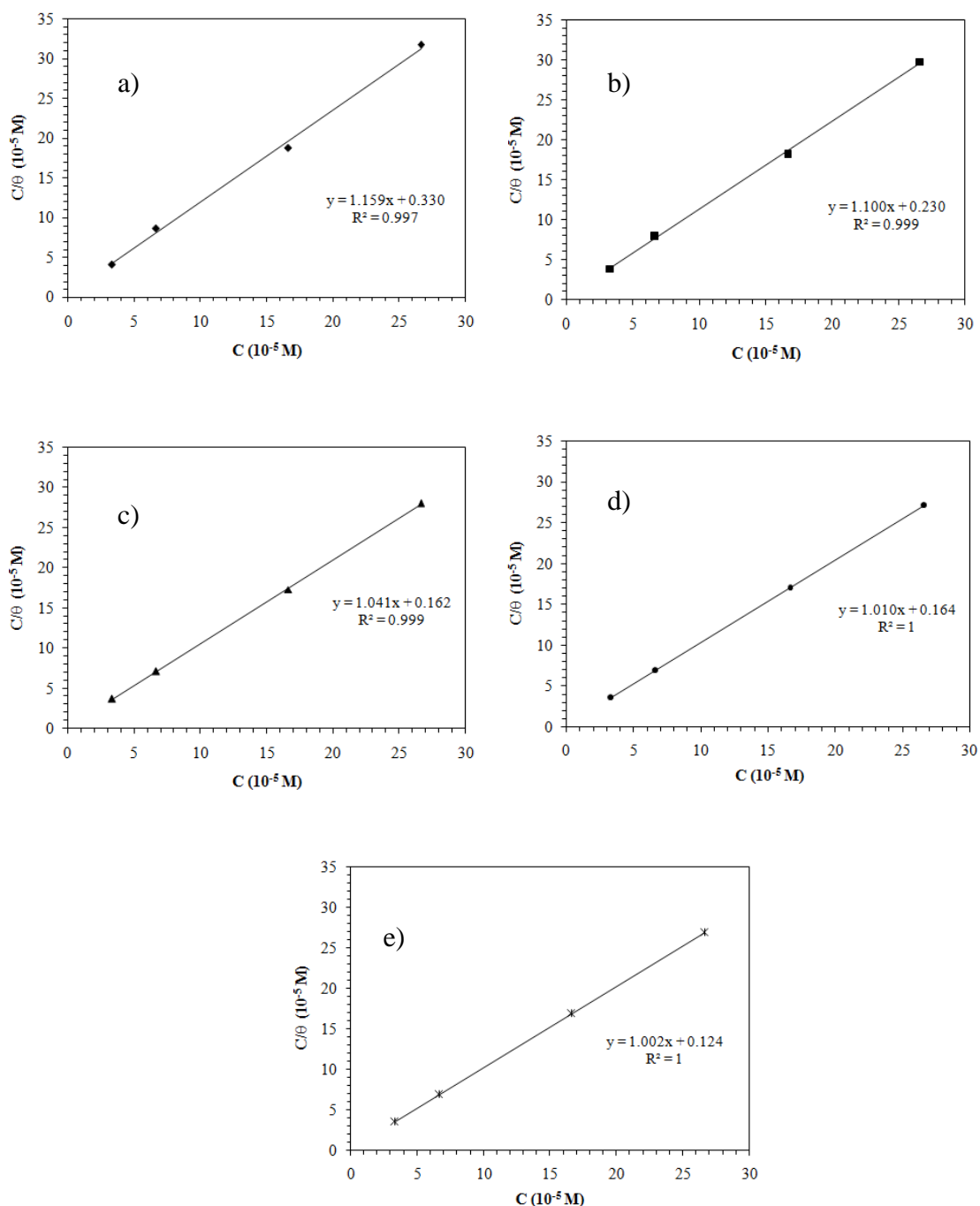


Figura D. 1 Isotermas de adsorción, obtenidas para el inhibidor 2-MBI sobre acero API 5L X52 en NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a 60 °C a diferentes velocidades de rotación del ECR. a) 0 rpm, b) 100 rpm, c) 1000 rpm, d) 3000 rpm y e) 5000 rpm.

El valor de la constante de equilibrio del proceso de adsorción (K_{ads}) es el inverso de la ordenada al origen cuando se gráfica C_{inh}/θ vs C_{inh} . El valor del ΔG°_{ads} se calculó mediante la ecuación 87.

La tabla D.2 muestra los parámetros termodinámicos obtenidos de las isothermas de adsorción para el sistema Acero - 2-MBI a 60 °C.

Tabla D. 2 Parámetros termodinámicos obtenidos de las isothermas de adsorción para el acero API 5L X52 en una solución de NaCl al 3% en peso saturada con CO₂ a T= 60 °C.

VELOCIDAD DE ROTACIÓN rpm	K_{ads} ($10^5 M^{-1}$)	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)
0	3.03	-46.06
100	4.35	-47.06
1000	6.17	-48.03
3000	6.10	-48.00
5000	8.06	-48.77

ANEXO E. Modelos de predicción para la corrosión por CO₂

E.1 Modelos de predicción para la corrosión por CO₂ utilizados en la industria petrolera

Diversas compañías e Institutos de investigación han desarrollado un gran número de modelos de predicción para la corrosión por CO₂ del acero al carbón. La mayoría de estos modelos son semi-empíricos o incluso totalmente empíricos con sólo un puñado de modelos más recientes basados en el modelado mecánico de los diferentes procesos (químicos, electroquímicos y de transporte) que envuelven la corrosión por CO₂.

La mayoría de los modelos utilizados en la industria petrolera utilizados para predecir la velocidad de corrosión por CO₂ se basan en el modelo del “worst case”.

Algunos modelos pueden presentar diferencias al predecir la velocidad de corrosión cuando se toman en cuenta otros parámetros más complejos en el modelo (formación de películas, agua entrampada/humectación, H₂S, flujo, etc.). La razón principal reside en las diferentes filosofías utilizadas y la naturaleza arbitraria de factores de corrección que son empleados para tomar en cuenta el efecto de estas variables [67, 107, 108, 109, 110].

La predicción de la corrosividad comenzó en los setenta y progreso significativamente con diferentes enfoques y direcciones. Los primeros modelos que se desarrollaron no consideraron la influencia del flujo multifásico, sin embargo poco a poco se ha visto reflejada en los modelos que se han desarrollado actualmente. La tabla E.1 muestra los principales modelos de predicción para la corrosión por CO₂ [109, 111-116, 127].

Tabla E. 1 Modelos de predicción para corrosión por CO₂.

MODELO	AÑO	PROCEDENCIA	TIPO DE MODELO	CONSIDERACIONES DE FLUJO
De Waard et al.	1975-1995	Shell	Semi-empírico	Flujo turbulento (Una fase y multifase)
LIPUCOR	1979-1996	Total	Empírico L + C	Flujo multifásico Líneas de gas/pozos, oleos
NORSOK M-506	1998	Statoil, Norsk Hydro, Saga Petroleum	Empírico L	Flujo turbulento (Una fase)
HYDROCOR	1995	Shell	Mecanístico	Extendido a flujo slug
KSC	1998	Institute for Energy Technology	Mecanístico	Flujo turbulento una fase
IFE	2000	Institute for Energy Technology	De Waard + NORSOK M-506	Extendido a flujo slug (utiliza el modelo OLGA para flujo en tres fases)
PREDICT	1996-	InterCorr	De Waard	Flujo multifase
TULSA	1995	Universidad de Tulsa	Mecanístico	Flujo turbulento (Una fase)
OHIO (Jepson, Multicorp, Freecorp)	1995-	Universidad de Ohio	Mecanístico y empírico	Flujo Multifase
USL (ULL)	1984-	Universidad de Louisiana	Mecanístico y empírico	Pozos de gas y condensados
DREAM	1996-	Universidad de Oklahoma	Mecanístico	Pozos de gas

...Continuación de la Tabla E.1

MODELO	AÑO	PROCEDENCIA	TIPO DE MODELO	CONSIDERACIONES DE FLUJO
OLI	2000	OLI Systems	Mecanístico	Flujo Multifase
CORMED	1989-	Elf Aquitaine	Empírico C	Pozos
CORPOS	1998-	CorrOcean	Norsok	Flujo Multifase
CORPLUS	2006-¿?	Total	Fusión Cormed + Lipucor	Flujo Multifase
ECE	2003-¿?	Intetech	De Waard 1995	Flujo Multifase
Cassandra	2001	British petroleum	De Waard	Flujo Multifase

L = datos de laboratorio

C = datos de campo

Un breve resumen de cada uno de ellos se proporciona a continuación.

De Waard et al.

De Waard y Milliams desarrollaron el primer modelo de predicción de la corrosión hace más de tres décadas y este ha sido la base para casi todos los modelos de predicción de hoy en día en la industria petrolera. Las limitaciones de este modelo incluyen la incapacidad de hacer frente cuando existen altas presiones y se presenta H₂S en el fluido [117].

El modelo fue desarrollado principalmente para calcular la velocidad de corrosión en ductos de gas húmedo. El trabajo original considera bajas temperaturas (hasta 60 °C)

y bajas presiones parciales de CO₂ (hasta 100 kPa) y no considera ningún efecto de flujo.

La primera versión fue publicada en 1975 y se basó únicamente en la dependencia de la temperatura y la presión parcial de CO₂. Esta versión se basó en experimentos de laboratorio en pequeña escala. El modelo ha sido revisado varias veces desde entonces, y otros factores de corrección se han añadido a la ecuación original. En 1991 se incluyeron factores de corrección para el efecto del pH y los productos de corrosión. Algunos de los factores fueron ajustados en la versión de 1993, donde también se propuso el marco para un nuevo modelo a partir de la velocidad del fluido. En la versión de 1995 se tomó en cuenta el transporte de masa, la velocidad del fluido y la composición del acero. La versión de 1995 representa el mejor ajuste para un gran número de datos de corrosión generados mediante la utilización de un “loop” en el IFE (Institute for Energy Technology).

El modelo utiliza un factor para tomar en cuenta los productos de corrosión, pero solo proporciona una estimación mínima de la protección del precipitado.

Los datos que considera el modelo son: la presión parcial de CO₂, temperatura, pH, velocidad del líquido y el corte de agua como entradas principales. Otros datos de entrada son: la presión total, el diámetro hidráulico, concentración de glicol, tipo de petróleo (crudo o condensado) y el tipo de agua (condensada o de formación) [109, 118, 119].

La relación encontrada por de Waard y Milliams entre la velocidad de corrosión y presión parcial de CO₂ ha formado la base de un gran número de ecuaciones y modelos de predicción para el acero al carbón [120].

La dependencia de la velocidad de corrosión con la T y p_{CO_2} puede leerse en un nomograma, el cual es una representación de la ecuación E.1. La última versión del nomograma se muestra en la figura E.1

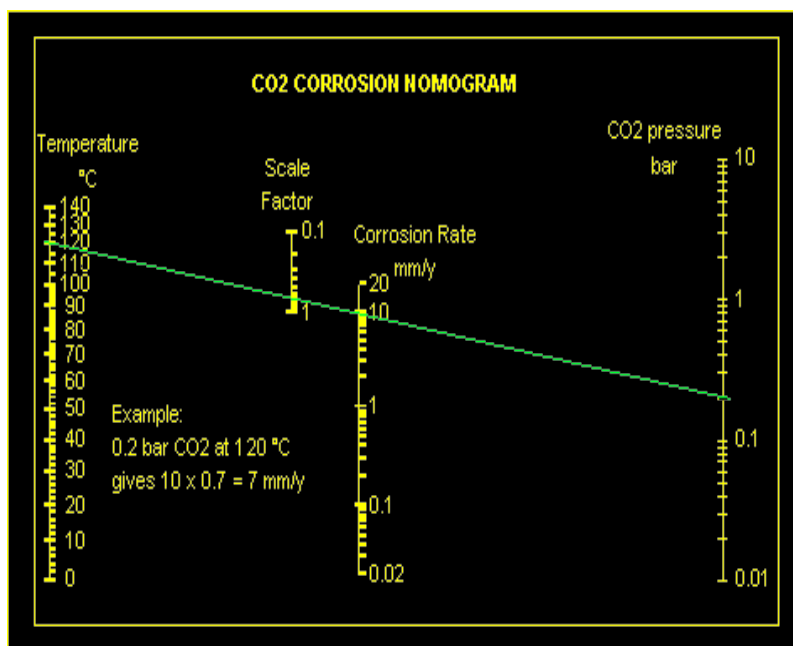


Figura E. 1 Nomograma para el cálculo de la velocidad de corrosión por CO₂ [121]

El uso del nomograma ha sido razonablemente exitoso para determinar la velocidad de corrosión por CO₂ para aceros al carbón desde su concepción hace aproximadamente 40 años, sin embargo aún existen severas limitaciones en cuanto a su aplicabilidad, ya que los datos utilizados para derivar la ecuación de velocidad de corrosión (del cual el nomograma es una representación) se obtuvieron a partir de datos de pérdida de peso de muestras cilíndricas en soluciones agitadas con CO₂. Esto ha causado algunas limitaciones para las cuales la ecuación E.1 es válida [121, 122].

$$\log V_{corr} = 5.8 - \frac{1710}{273 + T} + 0.67 \log p_{CO_2} \quad \text{Ecuación E. 1}$$

Todos los cambios a la ecuación original de de Waards-Milliams pueden considerarse como mejoras para la comprensión de la corrosión por CO₂, y por lo tanto las modificaciones a la ecuación contribuyen a reducir el nivel de incertidumbre en el cálculo de la velocidad de corrosión. Las ecuaciones E.2 a la E.4 muestran algunas de las modificaciones propuestas por de Waard, Lotz y Dugstad.

$$\text{Log}V_r = 4.93 - \frac{1119}{273+T} + 0.58 \log p_{CO_2} \quad \text{Ecuación E. 2}$$

$$V_m = 2.45 \frac{U^{0.8}}{d^{0.2}} p_{CO_2} \quad \text{Ecuación E. 3}$$

$$V_{corr} = \frac{1}{\frac{1}{V_r} + \frac{1}{V_m}} \quad \text{Ecuación E. 4}$$

Donde V_{corr} es la velocidad de corrosión (mm año⁻¹), V_m es la velocidad de transporte de masa, V_r es la velocidad cinética (transferencia de carga), T es la temperatura (°C), p_{CO_2} es la presión parcial del CO₂ (bar), U es la velocidad del fluido (m s⁻¹), y d es el diámetro hidráulico (m).

Las ecuaciones E.1 a la E.4 son semiempíricas ya que combinan pruebas de laboratorio de relativamente corta duración (bajo condiciones de estado estacionario y de flujo con velocidades de 3.1, 8.5 y 13 m s⁻¹, temperaturas entre 20 a 90 °C y presiones parciales de CO₂ de 0.3 a 20 bar) y modelado analítico [123, 124].

PREDICT

El modelo Predict fue desarrollado por Intercorr International (Anteriormente CLI International). La parte básica del modelo se basa en el modelo de de Waard junto con otros factores de corrección. El modelo incluye el efecto de la humectación del crudo y la película de corrosión, lo cual tiende a dar bajas velocidades de corrosión.

El modelo Predict combina datos de laboratorio y la experiencia en campo dentro de un marco de parámetros de control relevantes que son más importantes en la producción de gas y crudo. Si bien se han realizado diversos estudios centrados en el

mecanismo exacto de la disolución metálica en aguas que contienen CO₂, los esfuerzos de de Waard, Milliams y colaboradores, presentan un enfoque comúnmente aceptado donde la disolución anódica del hierro es un mecanismo dependiente del pH como el proporcionado por Bockris y el proceso catódico es dirigido por la reducción directa del ácido carbónico sin disociar.

La principal ventaja de este modelo es que incorpora la predicción de la corrosión en ambientes multifásicos de CO₂/H₂S, el efecto debido a los ácidos orgánicos e inhibidor, el cálculo de pH basado en la química del agua de formación. Incluye datos basados en la derivación de las correlaciones numéricas entre el esfuerzo de corte en la pared y la velocidad de corrosión. Incorpora datos en la lógica del programa e implementa un módulo de probabilidad de picaduras para dar al usuario la capacidad de evaluar el potencial de picaduras en los entornos de producción de gas y petróleo. Implementa un módulo de flujo mejorado que proporciona información clave en la comprensión de la contribución de los parámetros típicos para la corrosión inducida por flujo, incluyendo la capacidad de analizar ductos inclinados y la caracterización dinámica de fluidos multifásicos [109]. Continuamente el modelo se ha ido actualizando e implementando mejoras, siendo uno de los modelos más utilizados en la industria petrolera.

NORSOK M-506

Es un modelo empírico principalmente basado en datos de laboratorio a bajas temperaturas y una combinación de datos de laboratorio y campo a temperaturas arriba de 100 °C. El modelo fue desarrollado por la compañía petrolera noruega Statoil, Norsk Hydro y ha sido extendido como un estándar para la industria petrolera Noruega.

El software es abierto al usuario mediante una hoja de cálculo en Excel. El modelo calcula la velocidad de corrosión del acero al carbón en agua la cual contiene CO₂ a diferentes temperaturas, pH's, presiones parciales de CO₂ y esfuerzos de corte en la pared a temperaturas entre 5 a 160 °C. Toma en cuenta el efecto del glicol e inhibidor para el cálculo de la velocidad de corrosión. No incluye efectos adicionales debido a otros constituyentes los cuales pueden influenciar la corrosividad, tales como el O₂, H₂S, etc., Si tales constituyentes se encuentran presentes estos deben evaluarse por separado.

El modelo es considerablemente más sensible a la variación de pH que el modelo de de Waard. Los parámetros importantes que toma en cuenta para el cálculo de la velocidad de corrosión son: temperatura, presión total, contenido de CO₂, pH, esfuerzos de corte en la pared, eficiencia de inhibición y contenido de glicol. También contiene un módulo para calcular el pH a partir del contenido de bicarbonato y los esfuerzos de corte. Tres opciones para calcular el pH están disponibles. Para agua condensada sin productos de corrosión, el pH se calcula con la temperatura y la presión parcial de CO₂. El pH puede calcularse de aguas condensadas saturadas con carbonato de hierro producido por la corrosión del acero. Para aguas de formación el cálculo de pH se basa en el contenido de bicarbonato y la fuerza iónica de la solución a partir de datos de análisis químico del agua [109,119].

Las principales limitaciones de este modelo son [125]:

- El modelo no puede utilizarse para una relación entre la p_{CO_2} y p_{H_2S} menor que 20 y cuando la p_{H_2S} es mayor de 0.5 bar.
- No puede utilizarse cuando el contenido de ácidos orgánicos sea mayor a 100 ppm y cuando la p_{CO_2} sea menor a 0.5 bar.
- No puede utilizarse para la predicción de la velocidad de corrosión para sistemas en donde el pH se ha estabilizado (mediante el uso de hidróxido de sodio o aminas).

- No puede ser utilizado para predecir la corrosión en la parte superior de la línea.
- El modelo de Norsok, es un modelo puntual.

Cassandra

El modelo Cassandra es una implementación de BP a partir del modelo de De Waard en el cual se incluye la experiencia de BP. En este modelo se incluye un modelo para el cálculo de pH el cual se calcula a partir del contenido de CO₂, temperatura y la química del agua. El efecto de las películas protectoras puede ser incluida o excluida seleccionando la temperatura de precipitación. Arriba de la temperatura de precipitación la velocidad de corrosión se considera constante en lugar de considerarse que disminuye con un incremento en la temperatura como en el modelo de Waard. El efecto de humectación del crudo no se incluye en este modelo. Aunque el modelo no cubre cálculos, algunos aspectos prácticos son la disponibilidad de utilizar inhibidores de corrosión más que la eficiencia de inhibición y el uso de categorías de riesgo como una manera de cuantificar el riesgo por corrosión.

El modelo toma en cuenta el % mol de CO₂, la temperatura, la presión total, la velocidad del líquido y la química del agua como parámetros de entrada. Algunos otros parámetros que toma en cuenta son, el diámetro hidráulico, concentración de glicol, tipo de crudo (crudo o condensado) y tipo de agua (condensada o de formación). El acetato en el análisis del agua se considera que se encuentra presente como ácido acético. La presencia de ácido acético se considera importante debido al efecto del acético sobre la velocidad de corrosión y la posibilidad de sobrestimación del contenido de bicarbonato y pH del análisis de agua.

La tabla E. 2, muestra una comparación entre los parámetros considerados en el modelo de Norsok M-506 y el modelo Cassandra [126]

Tabla E. 2 Comparación de parámetros utilizados entre el Modelo Norsok y Cassandra.

Parámetro	Intervalo Norsok/Cassandra
Temperatura (°C)	5 a 150/30 a 150
Presión total (bar)	1000/2900
Flujo másico total (Kg m ⁻³)	Varios
Fugacidad del gas CO ₂ (bar o % Mol)	0 a 10/0.2 a 0.65
Esfuerzo de corte en la pared o velocidad (Pa)	1 a 150/1.5 a 13 m s ⁻¹
pH	3.5 a 6.5
Concentración de Glicol (% peso)	0 a 100
Eficiencia de inhibidor (%)	0 a 100

HYDROCOR

El modelo Hydrocor fue desarrollado por Shell para combinar la corrosión y el modelado de flujo de fluidos y es la herramienta preferida de Shell para la predicción de la corrosión por CO₂ en las líneas de transporte de hidrocarburos. Diferentes modelos de corrosión por CO₂ se acoplan a modelos para flujo multifásico, cálculo de pH y precipitación del FeCO₃. Esto hace posible el cálculo de la velocidad de corrosión sobre el perfil de un ducto. Se utiliza un factor de humectación de crudo. El factor de precipitación se aplica para casos de agua condensada, pero no para aguas de formación. El modelo también predice la corrosión en la parte superior de la línea (TOL). También se incluyen modelos simplificados de corrosión por H₂S y ácidos orgánicos.

El programa incluye un modelo de flujo de fluidos el cual calcula presión, temperatura y perfiles de flujo a lo largo del ducto los cuales son utilizados para la predicción de la velocidad de corrosión a lo largo del ducto. Los parámetros principales de entrada

son: la presión, la temperatura, el % mol de CO₂ y H₂S, el contenido de bicarbonato, glicol, los ácidos orgánicos, el diámetro del ducto y la velocidad de producción. El modelo pregunta si se trata de aguas de formación o condensadas, y si el hidrocarburo es gas o crudo.

El cálculo de pH toma en cuenta la producción de hierro y bicarbonato debido a la corrosión y precipitación del FeCO₃ dando un incremento del pH a lo largo del ducto. El modelo toma en cuenta relativamente pequeños efectos de las películas protectoras y tiene poca sensibilidad a las variaciones de pH. El objetivo es la predicción de forma conservadora de tal manera que evita predecir bajas velocidades de corrosión en sistemas donde pueden ocurrir fallas por corrosión.

OLI

El modelo de corrosión desarrollado por Sistemas OLI, combina un modelo termodinámico para la concentración de especies iónicas y moleculares de sistemas acuosos con un modelo de corrosión electroquímico y un modelo para la formación y disolución de precipitados de carbonato de hierro o sulfuros. El modelo se basa en el modelado mecanístico detallado del comportamiento de las fases y las diversas reacciones químicas y electroquímicas. Los parámetros de entrada principal son: la temperatura, la presión, la velocidad del fluido y la composición molar del medio corrosivo. Se pone mayor énfasis en el cálculo termodinámico del equilibrio de fases y la concentración de las diferentes especies en el sistema. La protección debida a los productos de corrosión se modela asumiendo que las reacciones electroquímicas solo ocurren sobre las partes desnudas de la superficie metálica. Los parámetros de formación de los productos de corrosión han sido calibrados contra datos de laboratorio. El modelo no toma en cuenta ningún efecto de humectación debida al crudo [109, 114, 115].

CORMED

El modelo Cormed es una herramienta de predicción desarrollada para pozos por Elf. Este modelo se basa en el análisis detallado de la experiencia en campo de Elf Aquitaine sobre la corrosión por CO₂. Predice la corrosividad de pozos en términos de riesgo y los clasifica como riesgo bajo, medio o alto. Riesgo alto significa que se ha reportado en campo velocidades de corrosión arriba de 1 mm año⁻¹.

El ácido acético libre se identifica como un parámetro importante para la predicción de la corrosión y se establece que una severa corrosión, debida a CO₂, no ocurre a bajos niveles a menos que se encuentren presentes los ácidos orgánicos.

Cormed ha sido muy utilizado para cálculos de pH para aguas de formación. Este modelo no incluye ningún efecto de humectación debida al crudo o la velocidad del líquido, los datos de la química del agua se consideran más importantes para la corrosión por CO₂ que los efectos del flujo.

El valor de pH y el potencial de corrosividad se calculan de la temperatura, la presión total, el contenido de CO₂, la cantidad de ácido acético libre y la química del agua. Los riesgos de corrosión se predicen de la presión parcial de CO₂, la concentración de ácido acético, el pH, la relación de Ca²⁺/bicarbonato y el potencial de corrosividad. El contenido de calcio y bicarbonato obtenido de la química del agua se checa contra la solubilidad del carbonato de calcio y si es necesario el contenido de bicarbonato se reduce para evitar la supersaturación del carbonato de calcio. Este efecto puede dar bajos valores de pH que los calculados mediante otros modelos para las aguas de formación con altos contenidos de calcio. Se debe recordar que este modelo no es válido en presencia de H₂S, debido a la formación de películas protectoras de sulfuro, las cuales pueden ser susceptibles a rompimiento localizado de la película bajo exposiciones prolongadas [109, 114, 115, 120].

LIPUCOR

El modelo de predicción Lipucor fue desarrollado por Total y se basa tanto en resultados de laboratorio y una gran cantidad de datos de campo. Más de 90 casos históricos fueron utilizados en el desarrollo del modelo. El modelo se desarrolló en dos versiones, el modelo de punto el cual calcula el régimen de flujo en un punto en el ducto o pozo y una versión acoplada a un modelo de flujo de fluidos desarrollado por Total, Elf y el instituto Francés del petróleo. El modelo fue actualizado para incluir la predicción de la corrosión en la parte superior de la línea (TOL).

Los parámetros de entrada del modelo son: el % mol del CO₂ y H₂S, la temperatura, la presión total, la química del agua, la velocidad de producción y el diámetro del ducto. Otros datos de entrada considerados son: la densidad del crudo, el peso molecular del gas y la composición del acero. El modelo calcula el valor de pH de la temperatura, el contenido de CO₂ y la química del agua, pero la predicción de la corrosión tiene poca dependencia del pH. El modelo indica si la corrosión será general o localizada y proporciona una evaluación de la severidad de la corrosión esperada. El modelo incluye un fuerte efecto debida a la humectación del crudo y la correlación de los datos de campo hace a este modelo considerablemente menos conservador que los modelos de laboratorio donde los efectos del crudo no son incluidos. El modelo calcula una velocidad crítica para el agua atrapada en el crudo antes de utilizar un factor de humectación por agua. Esta velocidad crítica es a menudo alrededor de 0.5 m s⁻¹ y para velocidades de líquido arriba de este valor se predicen bajas velocidades de corrosión [109, 114, 115].

KSC

El modelo KSC (Kjeller Sweet Corrosion) es un modelo mecanístico para la corrosión por CO₂ desarrollado en el Instituto de Tecnología y Energía dentro del proyecto industrial Kjeller “Sweet Corrosion V”. KSC se basa en un modelo electroquímico y de transporte.

El modelo simula reacciones electroquímicas en la superficie del acero, reacciones químicas en la fase líquida, difusión de especies a y del seno de la solución, difusión a través de películas de corrosión porosas y precipitación de FeCO₃. Las propiedades de la película de corrosión se correlacionan con un gran número de experimentos. El modelo calcula el perfil de concentración y flujo de diferentes especies y la velocidad de corrosión.

El modelo calcula una velocidad de corrosión sin la presencia de una película protectora, una velocidad de corrosión con una película protectora y un riesgo de corrosión tipo mesa. La velocidad de corrosión sin película es el dato preferido, pero cuando el riesgo por ataque mesa es alto, la velocidad de corrosión sin una película debe ser utilizada. Los parámetros de entrada que el modelo utiliza son la presión total, la presión parcial de CO₂, el pH y la velocidad del fluido. El modelo tiene un módulo para calcular el pH con el contenido de bicarbonato y la fuerza iónica como entradas principales. El modelo es sensible al pH y temperatura, y tiende a predecir bajas velocidades de corrosión para valores altos de pH y temperatura [109, 114, 115].

TULSA

El modelo de corrosión por CO₂ para ductos bajo condiciones de flujo desarrollado por la Universidad de Tulsa, es un modelo mecanístico de flujo de una sola fase con un detallado modelo de la cinética de las reacciones electroquímicas y de transferencia de masa. El modelo pone mucho énfasis en el modelado para flujo y puede utilizarse en ductos rectos o codos. El modelo calcula la velocidad de corrosión en presencia de FeCO₃.

SWEETCOR

La herramienta de predicción SweetCor fue desarrollada por Shell para el análisis de la corrosión por CO₂ mediante la administración de una extensa base de datos de experimentos de laboratorio y datos de campo. El enfoque fue agrupar datos por intervalo de temperatura y presión parcial o por productos de corrosión estable. El análisis estadístico de los datos agrupados se utiliza para hacer correlaciones para predecir la velocidad de corrosión para condiciones específicas.

La predicción de la corrosión puede hacerse utilizando estas correlaciones o filtrando la base de datos para condiciones cercanas a las condiciones de interés en términos de temperatura, presión parcial de CO₂ con /sin condiciones de flujo, y con/sin inhibidor.

Cuando la base de datos se filtra para seleccionar las condiciones de interés, la temperatura, la presión parcial de CO₂, las condiciones de flujo y la presencia o ausencia de inhibidor se toman como entrada principal.

El método es sensitivo a la temperatura y la presión parcial de CO₂ y no considera el valor de pH. La velocidad de corrosión resultado de este método es el promedio de los

datos que satisfacen el criterio de entrada. El modelo incluye solo un débil efecto de los productos de corrosión y no toma en cuenta ningún efecto de humectación. El valor de pH se calcula suponiendo un contenido de bicarbonato en el agua correspondiente a un agua saturada con productos de corrosión, pero la velocidad de corrosión predicha por el modelo, es poco dependiente del pH [109, 128].

CORPOS

Corpos es una programa de computo desarrollada por CorrOcen para predecir la velocidad de corrosión y pH en función de la posición a lo largo de cualquier línea que transporte algún hidrocarburo corrosivo. El modelo combina teoría experimentación y modelos de diferentes áreas. El propósito del modelo es asistir en la determinación de la localización óptima para el monitoreo de la corrosión en cualquier ducto que transporte hidrocarburos [129].

Corpos combina dos modelos de corrosión dentro de su programa. El primero es el modelo desarrollado por Shell en su última versión, el segundo es el modelo de Norsok. Ambos modelos son llamados modelos de corrosión puntual, en el sentido de que ellos proporcionan un valor único para la velocidad de corrosión el cual se basa en datos de entrada tales como T, presión, pH, esfuerzos de corte, glicol, inhibidor, etc. [130].

OHIO

La universidad de Ohio ha desarrollado una colección de modelos para predecir velocidades de corrosión en flujo multifase. El modelo Jepson incorpora la química del agua, la transferencia de masa y la cinética electroquímica y se acopla con un módulo para el cálculo del pH de la solución. Los parámetros de entrada del modelo son: la temperatura, la presión, el contenido de CO₂, la química del agua, el diámetro del ducto y la velocidad del flujo. El valor de pH se puede tomar como dato de entrada o se puede calcular de la química del agua. Un dato adicional es la inclinación del ducto y la densidad y viscosidad de las fases. Existe un módulo para la corrosión sin películas y otro tomando en cuenta la presencia de películas de productos de corrosión.

El modelo Multicorp es un modelo mecanístico, desarrollado por la universidad de Ohio y se basa en el modelo KSC. El modelo se desarrolló para considerar flujo multifásico, precipitación de los productos de corrosión y efectos de humectación de crudo [109, 114, 115]. Diversas actualizaciones se han desarrollado para ofrecer nuevas funciones y mejoras, que permiten al usuario ampliar significativamente el alcance de los análisis de la corrosión interior en los ductos.

El modelo Freecorp es un modelo simple de corrosión basado en la teoría. Este modelo es capaz de predecir la corrosión uniforme del acero al carbón en un ambiente que contiene dióxido de carbono, ácido acético, oxígeno, y/o ácido sulfhídrico. La formación de una película de carbonato de hierro (FeCO₃), se simula utilizando una correlación empírica para mejorar la precisión de la velocidad de corrosión.

Se puede determinar la contribución a la corrosión de diversas especies. Además, se puede desplegar la curva de polarización para cada reacción electroquímica involucrada en el proceso. El usuario también tiene la opción de realizar el análisis si se adiciona o elimina especies del modelo calculado. El resultado de los cálculos de la

velocidad de corrosión y la curva de polarización correspondiente se pueden guardar en un archivo de Excel.

ULL

El modelo de corrosión ULL consiste de un paquete de programas desarrollado para pozos de gas por la Universidad de Louisiana en Lafayette (ULL). Anteriormente la Universidad del Suroeste de Louisiana (USL). El modelo USL fue desarrollado originalmente en 1984 y se ha modificado continuamente. El modelo ULL (USL) calcula perfiles de presión y temperatura, equilibrio de fases, velocidad y régimen de flujo y posteriormente calcula el perfil de pH y predice la velocidad de corrosión a lo largo del pozo. El modelo pone mucho énfasis en el cálculo del régimen de flujo y la ubicación para la condensación de agua e hidrocarburos en el pozo.

Los principales parámetros de entrada son: la velocidad de producción del agua y del condensado, la composición del gas, la densidad del condensado, la profundidad del pozo, el diámetro de la tubería, temperatura del cabezal y separador, la presión y la química del agua [109, 114, 115, 131].

DREAM

El modelo Dream desarrollado por la Universidad del estado de Oklahoma es un modelo para la predicción de la corrosión en pozos de gas con flujo anular. El modelo calcula equilibrio de fases, caídas de presión, régimen de flujo y transferencia de masa en la capa de película turbulenta. Este modelo se utiliza para predecir el perfil de velocidad de corrosión a lo largo del pozo.

Los parámetros principales de entrada son: la velocidad de producción del gas y agua, la composición del gas, la profundidad del pozo, el diámetro de la tubería, la temperatura del cabezal y del separador, la presión y la química del agua.

El modelo toma en cuenta un fuerte efecto de las películas de corrosión que son protectoras. No incluye condensados de hidrocarburo en los cálculos y aplica principalmente a pozos de gas sin condensación de hidrocarburos en la tubería [109, 114, 115].

ECE

El modelo ECE (Electronic Corrosion Engineer) desarrollado por Intetech se basa en el modelo de Waard (versión 1995) pero con un módulo para el cálculo de pH a partir de la química del agua y nuevas correlaciones para tomar en cuenta el efecto de la humectación del crudo. El factor de humectación debida al crudo depende de la densidad del crudo, la velocidad de flujo del líquido y la inclinación del ducto.

El modelo también incluye el efecto de pequeñas concentraciones de H₂S y ácido acético. Pequeñas cantidades de H₂S pueden llevar a una disminución considerable en la predicción de la velocidad de corrosión [109, 113-115].

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES
a	Constante en la ecuación 25	
a_i	Actividad de las especies iónicas	
a_1	Orden de reacción para el ion hidróxido	
a_2	Orden de reacción para el CO ₂	
$a_{CO_3^{2-}}$	Actividad del ion carbonato (CO_3^{2-})	
$a_{Fe^{2+}}$	Actividad del ion ferroso (Fe^{2+})	
a_{oxid}	Actividad de las especies oxidadas	
a_{red}	Actividad de las especies reducidas	
A	Área de la muestra	m ²
b_a	Pendiente de Tafel anódica	V dec ⁻¹
b_c	Pendiente de Tafel catódica	V dec ⁻¹
B	Constante de Stern-Geary	
C	Concentración de equilibrio de las especies.	mol m ⁻³
C_{b,Z^+}	Concentración de la especie Z^+ en el seno de la solución	mol m ⁻³ , mol L ⁻¹
C_{b,H_2CO_3}	Concentración de H ₂ CO ₃ en el seno de la solución.	mol m ⁻³
C_{CO_2}	Concentración de CO ₂ disuelto en el seno de la solución	mol m ⁻³
$C_{CO_3^{2-}}$	Concentración de iones CO ₃ ²⁻ en el seno de la solución	mol m ⁻³
$C_{Fe^{2+}}$	Concentración de iones ferrosos (Fe^{2+})	mol m ⁻³
C_{H^+}	Concentración de iones hidrógeno en el seno de la solución	mol m ⁻³
$C_{HCO_3^-}$	Concentración de iones HCO ₃ ⁻ en el seno de la solución	mol m ⁻³
C_{HAc}	Concentración de ácido acético (HAc) en el seno de la solución	mol m ⁻³

C_{inh}	Concentración de inhibidor	mol L^{-1}
C_{s,Z^+}	Concentración de la especie Z^+ en la superficie del electrodo	mol L^{-1}
d	Diámetro	m
d_{ECR}	Diámetro del electrodo de cilindro rotatorio	m
d_{tubo}	Diámetro del tubo	m
D	Coefficiente de difusión de una especie	m s^{-1}
D_{CO_2}	Coefficiente de difusión del CO_2	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{H^+}	Coefficiente de difusión del ion H^+	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{H_2CO_3}$	Coefficiente de difusión del H_2CO_3	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{HAc}	Coefficiente de difusión del HAc	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_z	Coefficiente de difusión de la especie Z	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Potencial de electrodo	V
E_{eq}	Potencial de equilibrio	V
$E_{eq,Z}$	Potencial de equilibrio para la especie Z	V
E°	Potencial de equilibrio estándar para una reacción	V
E_{M/M^+}	Potencial de equilibrio de la reacción de oxidación	V
$E_{Z^{n+}/Z}$	Potencial de equilibrio de la reacción de reducción	V
E_{corr}	Potencial de corrosión	V
EI	Eficiencia de inhibición o del inhibidor	$\%$
f_{im}	Constante de interacción molecular	
f	Factor influenciado por el flujo	
F	Constante de Faraday	C mol^{-1}
ΔG	Energía libre	kJ mol^{-1}
ΔG_{ads}°	Energía libre estándar del proceso de adsorción	kJ mol^{-1}
i	Densidad de corriente	A m^{-2}
i_0	Densidad de corriente de intercambio	A m^{-2}
$i_{0,Z}$	Densidad de corriente de intercambio para la especie Z	A m^{-2}

i_a	Densidad de corriente anódica	A m ⁻²
$i_{a,Z}$	Densidad de corriente anódica para la especie Z	A m ⁻²
$i_{a,M}$	Densidad de corriente anódica para un metal	A m ⁻²
Σi_a	Sumatoria de las densidades de corriente anódica	A m ⁻²
i_c	Densidad de corriente catódica	A m ⁻²
$i_{c,Z}$	Densidad de corriente catódica para la especie Z	A m ⁻²
$i_{c,M}$	Densidad de corriente catódica para un metal	A m ⁻²
Σi_c	Sumatoria de las densidades de corriente catódica	A m ⁻²
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión	A m ⁻²
i_{corr}°	Densidad de corriente de corrosión sin inhibidor	A m ⁻²
i_{corr}^i	Densidad de corriente de corrosión con inhibidor	A m ⁻²
i_{lim}	Densidad de corriente límite	A m ⁻²
$i_{lim,dif}$	Densidad de corriente límite, asociada a la difusión de las especies catódicas	A m ⁻²
$i'_{lim,dif}$	Densidad de corriente límite calculada, asociada a la difusión de especies	A m ⁻²
i_{lim,CO_2}	Densidad de corriente límite total, medida experimentalmente en soluciones con CO ₂	A m ⁻²
i'_{lim,CO_2}	Densidad de corriente límite total, calculada en soluciones con CO ₂	A m ⁻²
$i_{lim,CO_2,HAc}$	Densidad de corriente límite total medida experimentalmente, asociada a la reducción de los iones H ⁺ en un medio con CO ₂ y HAc	A m ⁻²
$i''_{lim,CO_2,HAc}$	Densidad de corriente límite total calculada, asociada a la reducción de los iones H ⁺ en un medio con CO ₂ y HAc	A m ⁻²
i'_{lim,H^+}	Densidad de corriente límite calculada, asociada a la difusión de los iones H ⁺ en un medio con CO ₂	A m ⁻²
i''_{lim,H^+}	Densidad de corriente límite calculada, asociada a la difusión de los iones H ⁺ generados por la disociación del H ₂ CO ₃ y HAc	A m ⁻²

$i'_{lim,HAc}$	Densidad de corriente límite calculada, asociada a la difusión del HAc	$A m^{-2}$
i'_{lim,H_2CO_3}	Densidad de corriente límite calculada, asociada a la difusión del H_2CO_3	$A m^{-2}$
$i'_{lim,R}$	Densidad de corriente límite, asociada a una reacción química	$A m^{-2}$
i'_{lim,R,H_2CO_2}	Densidad de corriente límite calculada, asociada a la reacción química de hidratación del CO_2	$A m^{-2}$
i_{lim,O_2}	Densidad de corriente límite asociada a la difusión del oxígeno	$A m^{-2}$
i_{neta}	Densidad de corriente neta	$A m^{-2}$
i'_{neta}	Densidad de corriente neta para un proceso de corrosión	$A m^{-2}$
I	Fuerza iónica de la solución	$kmol m^{-3}$
k	Coefficiente de transferencia de masa	$m s^{-1}$
k_b	Constante de velocidad de deshidratación del H_2CO_3	s^{-1}
k_f	Constante de velocidad de hidratación del CO_2	s^{-1}
k_r	Constante cinética o de reacción	
K_{ads}	Constante de equilibrio del proceso de adsorción del inhibidor,	M^{-1}
K_{ca}	Constante de equilibrio para la disociación del ácido carbónico (H_2CO_3)	$kmol m^{-3}$
K_{bi}	Constante de equilibrio para la disociación del ion bicarbonato (HCO_3^-)	$kmol m^{-3}$
K_{HAc}	Constante de equilibrio de disociación del HAc	$kmol m^{-3}$
K_{hyd}	Constante de equilibrio de hidratación del CO_2	2.28E-3
k_m	Coefficiente de transferencia de masa	
K_{sol,CO_2}	Constante de equilibrio de solubilidad del CO_2	$kmol m^{-3} bar^{-1}$
$K_{ps,FeCO_3}$	Constante de solubilidad del Carbonato de hierro	
K_{2-MBI}	Constante de equilibrio ácido-base del compuesto 2-MBI	
n	Número de electrones que participan en una reacción electroquímica	

n_M	Número de electrones que participan en la reacción de oxidación de una especie metálica	
n_Z	Número de electrones que participan en la reacción de reducción de la especie Z	
l	Longitud característica	m
Org_{sol}	Especies orgánicas en el seno de la solución	
Org_{ads}	Especies orgánicas adsorbidas en el electrodo	
p_{CO_2}	Presión parcial de la fase gas de CO ₂	Bar
pK_a	Constante de disociación de un ácido.	
PR	Velocidad de precipitación	
r	Orden de reacción	
r_{ECR}	Radio del electrodo de cilindro rotatorio (ECR)	M
R	Constante Universal de los gases	J K ⁻¹ mol ⁻¹
R_p	Resistencia a la polarización	Ω.cm ²
R_p°	Resistencia a la polarización en presencia de un inhibidor	Ω cm ⁻²
Re	Reynolds	
Re_{ECR}	Reynolds para un ECR	
Re_{tubo}	Reynolds para un tubo	
Sc	Número de Schmidt	
Sh	Número de Sherwood	
Sh_{ECR}	Número de Sherwood para un electrodo de cilindro rotatorio	
Sh_{tubo}	Número de Sherwood para un tubo	
SS	Supersaturación	
T	Temperatura	
T_C	Temperatura en grados Centígrados	°C
T_f	Temperatura en grados Fahrenheit	°F
T_K	Temperatura en grados Kelvin	K
u	Velocidad promedio	m s ⁻¹

u_{ECR}	Velocidad periférica del electrodo de cilindro rotatorio	$m s^{-1}$
u_{tubo}	Velocidad del fluido en un tubo	$m s^{-1}$
V_{corr}	Velocidad de corrosión	$mm y^{-1}/mpy$
V_{sol}	Volumen de la solución	m^3
x	Número de moléculas de agua desplazadas	
α	Factor de simetría	
α_Z	Factor de simetría para la reacción de reducción	
α_M	Factor de simetría para la reacción de oxidación	
δ	Espesor de la capa límite de difusión	m
ζ	Potencial zeta	V
η	Sobrepotencial	V
η'	Sobrepotencial definido en la ecuación de Wagner y Traud	V
θ	Fracción de superficie cubierta	
μ	Viscosidad dinámica	$Kg m^{-1} s^{-1}$
ν	Viscosidad cinemática	$m^2 s^{-1}$
ρ	Densidad del medio	$g mL^{-1}$
σ	Fuerza motriz	
τ	Esfuerzo de corte en la pared	$N m^{-2}$
τ_{ECR}	Esfuerzo de corte en la pared de un ECR	$N m^{-2}$
τ_{tubo}	Esfuerzo de corte en la pared de un tubo	$N m^{-2}$
ω	Velocidad de rotación angular	$rad s^{-1}$

Recomendaciones para trabajos futuros

El presente trabajo determinó el efecto de diversos parámetros (Flujo, FeCO_3 , HAc e inhibidor) sobre la cinética electroquímica del acero API en un medio con CO_2 . Sin embargo en la investigación no se consideraron tiempos prolongados de exposición. Trabajos futuros, podrían considerar el comportamiento de películas de productos de corrosión (FeCO_3) con tiempos prolongados de exposición bajo condiciones de flujo turbulento.

En presencia de CO_2 disuelto, la velocidad de corrosión de los aceros a menudo disminuye con el tiempo de inmersión. Esta disminución se explica generalmente por el crecimiento de un depósito protector (FeCO_3) en la superficie de los aceros. Sin embargo, en algunos casos, después de una fase inicial de descenso, se observa un aumento de la velocidad de corrosión con el tiempo.

Además se ha encontrado [1, 2, 3] que las películas formadas sobre superficies metálicas son susceptibles a sufrir corrosión localizada debido a daños químicos o mecánicos sobre la película, por lo que a fin de investigar este fenómeno, es necesario desarrollar un diseño experimental para evaluar la corrosión localizada sobre superficies cubiertas con productos de corrosión.

Similar investigación debe considerarse cuando se evalúa los inhibidores de corrosión. Es bien conocido el uso de inhibidores para mitigar los problemas de corrosión de los ductos que transportan gas y/o crudo. Las condiciones cada vez más agresivas que tienen que soportar los materiales hace necesaria una adecuada evaluación y selección de los inhibidores a fin de optimizar la utilización de estos compuestos.

Mención aparte merece considerar y analizar la presencia de HAc en las aguas de formación y su impacto en los inhibidores de incrustación.

Por otra parte, se ha encontrado que los ductos que transportan crudo existe la presencia de partículas sólidas que provocan serios problemas de erosión. Aunado a esto, si existe un medio agresivo presente, entonces el daño al material por el efecto combinado puede ser más perjudicial al material. Sin embargo pocas investigaciones [4, 5] han tratado de diseñar experimentos a fin de evaluar el impacto combinado (daño mecánico y ambiente agresivo) sobre la superficie metálica.

Numerosos mecanismos se han propuesto en los cuales se involucra la reducción de una especie carbónica como responsable del aumento en la corriente catódica. Recientes publicaciones consideran un efecto buffer como responsable del incremento en la cinética catódica de soluciones con CO₂ disuelto. Trabajos futuros deben considerar un diseño experimental adecuado, a fin de verificar la más reciente explicación (Efecto buffer) al aumento en la corriente catódica debida a la presencia de CO₂.