



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

EFFECTO DE LA PRESENCIA DE  $\text{NpAg}$  Y  $\text{Ag}^+$  SOBRE EL PROCESO DE INHIBICIÓN  
DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AL CARBÓN EN MEDIO DULCE.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

ADRIÁN RICARDO HIPÓLITO NÁJERA

TUTOR

DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ

INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS.

MÉXICO, D. F. AGOSTO, 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro

Vocal: Dr. Jesús Porcayo Calderón

Vocal: Julio César Aguilar Cordero

Vocal: Maura Casales Díaz.

Secretario: María del Rosario Moya Hernández

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Ciencias Físicas, Cuernavaca, Morelos

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Lorenzo Martínez Gómez

Parte de este trabajo se presentó en el congreso QuimiUNAM llevado a cabo los días 22, 23 y 24 de abril de 2015 en Ciudad Universitaria. Cartel de título: *Evaluación de la corrosión de nanopartículas de plata en sistemas acuosos y sus interacciones con inhibidores de la corrosión.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco principalmente a la Universidad Nacional Autónoma de México, por que gracias a sus académicos e instalaciones, permitieron que este trabajo pudiera lograrse de manera adecuada. Agradezco a mi tutor Lorenzo Martínez Gómez por todo su apoyo a lo largo de estos 2 años que desde el principio, a pesar de no conocerme; me permitió entrar a su grupo de trabajo y contestar todas mis preguntas que nunca quedaron sin respuesta. Agradeciendo también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo brindado, con número de becario 300687. Además de agradecer principalmente a la Dra. Maura Casales Díaz por su apoyo que me brindo desde el primer día que me presenté con ella, así como al Dr. Jesús Porcayo Calderón que me mostró los mejores caminos para el desarrollo de mis experimentos y una buena presentación de los mismos, así también a la estudiante de doctorado Lisset Rivera Grau. De igual manera agradezco a los jurados de este trabajo por sus recomendaciones para la mejor presentación de este escrito, Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, Dr. Julio César Aguilar Cordero y Dra. María del Rosario Moya Hernández. Una agradecimiento especial a Jorge Núñez por sus correcciones de ortografía y redacción.

A mi madre María del Carmen Nájera Baños y a mi abuela Alicia Baños Ortiz.

# RESUMEN

Los problemas industriales, ambientales, económicos y sociales que trae consigo la corrosión microbiana en la industria petroquímica, demanda la investigación y aplicación de sustancias o compuestos que permitan el control de estos fenómenos. Además de la corrosión microbiana se observan otros tipos de corrosión debida a  $\text{CO}_2$  (corrosión dulce) y  $\text{H}_2\text{S}$  (corrosión amarga) de los fluidos producidos y corrosión por oxígeno de los sistemas de inyección de agua; que son por mucho las formas de ataque prevalentes encontradas en la obtención de petróleo y gas<sup>1</sup>.

En muchos casos la utilización de biocidas para la corrosión microbiana es eficiente, así como usar inhibidores de corrosión para corrosión interior, sin embargo, muchas veces no se tiene cuidado a la hora de analizar la compatibilidad en su gran mayoría de estos químicos. Los biocidas; como las nanopartículas de plata, son sustancias encargadas de impedir la acción sobre cualquier organismo nocivo por medios químicos o biológicos<sup>2</sup>. Las nanopartículas de plata, por sus antecedentes antimicrobianos, son de gran interés para su estudio como biocidas en presencia de biocorrosión, sin embargo, se desconoce el comportamiento que puedan tener en los medios acuosos en condiciones abióticas y sus interacciones con otros aditivos.

Para realizar este trabajo se utilizaron probetas de acero al carbón 1018 y se analizó el efecto de la corrosión a la adición de diferentes analitos principalmente la adición de Nanopartículas de Plata y  $\text{AgNO}_3$ , además de  $\text{NaCl}$  al 3%,  $\text{CO}_2$ , Diesel y un inhibidor oleoso a base de coco. Las técnicas electroquímicas permitieron analizar diferentes propiedades de la superficie como son estabilidad de los productos de corrosión, el transporte de las especies en el electrodo, pendientes de Tafel,  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ ,  $R_p$ ,  $R_{tc}$ ,  $R_s$  y  $R_n$  gracias al uso de las siguientes técnicas: PC, LPR, EIS, ECN. Los datos obtenidos se analizaron para determinar el efecto de  $\text{NpAgPVP}$  y  $\text{Ag}^+$  en el proceso inhibición de la corrosión de un acero al carbón en medio dulce y observar los efectos debido a cada analito y las posibles interacciones que puedan llevarse a cabo.

## ÍNDICE

|  |            |
|--|------------|
| <b>CAPÍTULO 1</b> .....                                      | <b>9</b>   |
| HIPÓTESIS Y OBJETIVOS. ....                                  | 9          |
| <b>CAPÍTULO 2</b> .....                                      | <b>11</b>  |
| HISTORIA Y FUNDAMENTOS. ....                                 | 11         |
| <i>Historia de electroquímica y corrosión.</i> .....         | 12         |
| <i>Fundamentos de electroquímica y corrosión.</i> .....      | 25         |
| <i>Experimentos electroquímicos de corrosión.</i> .....      | 30         |
| <i>Polarización.</i> .....                                   | 31         |
| <i>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.</i> .....    | 36         |
| <i>Ruido Electroquímico.</i> .....                           | 42         |
| <i>Inhibidores de la corrosión.</i> .....                    | 46         |
| Clasificación de los inhibidores .....                       | 50         |
| Aplicación Industrial. ....                                  | 54         |
| <i>Nanopartículas de Plata.</i> .....                        | 55         |
| <b>CAPÍTULO 3.</b> .....                                     | <b>59</b>  |
| METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....                               | 59         |
| <i>Materiales</i> .....                                      | 60         |
| <i>Material de Prueba.</i> .....                             | 60         |
| <i>Soluciones y Reactivos</i> .....                          | 60         |
| <i>Mediciones Electroquímicas</i> .....                      | 64         |
| <b>CAPÍTULO 4.</b> .....                                     | <b>66</b>  |
| RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS. ....                    | 66         |
| <i>Curvas de Polarización.</i> .....                         | 67         |
| <i>Resistencia a la polarización lineal.</i> .....           | 78         |
| <i>Potencial de corrosión (<math>E_{corr}</math>).</i> ..... | 85         |
| <i>Impedancia Electroquímica</i> .....                       | 104        |
| <i>Comentarios Finales</i> .....                             | 130        |
| <b>CAPÍTULO 5.</b> .....                                     | <b>134</b> |
| CONCLUSIONES. ....   | 134        |
| <b>BIBLIOGRAFÍA.</b> .....                                   | <b>136</b> |

# Capítulo 1

## **Hipótesis y Objetivos.**

**Hipótesis:**

Las nanopartículas de plata en PVP y los iones Ag<sup>+</sup> no participarán en el proceso de corrosión y serán candidatos para aplicación como biocidas, por lo que las respuestas de las pruebas electroquímicas sólo se deberán a los aditivos principales en un medio simulado de inhibición de la corrosión de un acero al carbón a 50 °C en medio dulce y a las interacciones de estos aditivos.

**Objetivo General:**

- Evaluar y comparar el efecto de la adición de NpAg y Ag<sup>+</sup> en el proceso de corrosión de un acero al carbón en medio dulce mediante el uso de técnicas electroquímicas (Curvas de Polarización, Resistencia a la Polarización Lineal, Ruido Electroquímico, Impedancia Electroquímica)

**Objetivos Particulares:**

- Evaluar y comparar el efecto de los aditivos (Agua, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>, Diesel e inhibidor a base de aceite de coco) y sus interacciones en el proceso de corrosión.
- Evaluar el efecto de la corrosión de nanopartículas de plata y iones plata en el proceso de corrosión de un acero al carbón en medio dulce.
- Determinar los parámetros necesarios para la evaluación de la corrosión con la ayuda de las técnicas electroquímicas: Curvas de Polarización, Resistencia a la Polarización Lineal, Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico.
- Contrastar los resultados obtenidos para cada medio y en cada prueba para entender la posible manera en la que se lleva a cabo el proceso de corrosión.

Determinar, con los resultados obtenidos; los aditivos que aceleren o retrasen la corrosión y determinar si hay efectos combinados y de que manera se llevan a cabo

# Capítulo 2

## Historia y Fundamentos.

## Historia de electroquímica y corrosión.

Desde tiempos antiguos la corrosión ha afectado no sólo la calidad de vida de las personas sino también su progreso técnico. Filósofos, escritores y científicos a través del tiempo, han registrado sus observaciones sobre la corrosión. Un ejemplo, es Plinio el viejo (23-79 a. C.) con su ensayo *Ferrum Corrupitar* (Fig. 2.1). Pero se tenía poca curiosidad sobre el mecanismo y las causas de la corrosión hasta el escrito de Robert Boyle (1627-1691) *Mechanical Origin of Corrosiveness* de 1675<sup>1,2</sup>.

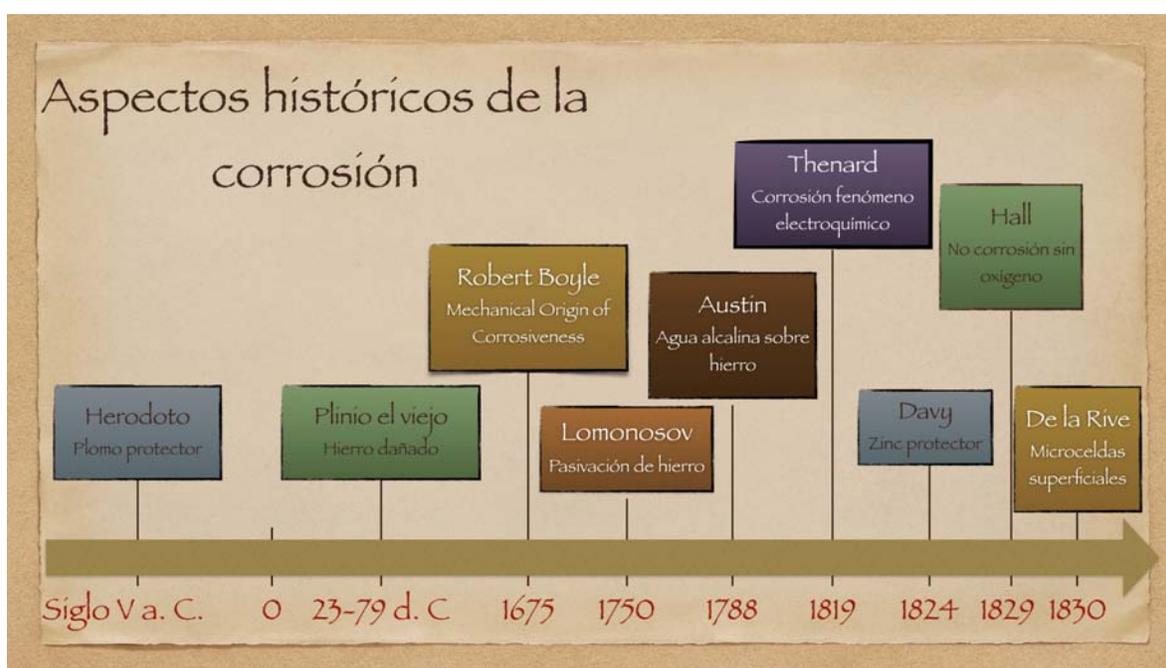


Fig. 2.1. Algunos aspectos históricos de la corrosión. Los datos se tomaron de la referencia 17.

La corrosión como ciencia ha tenido dos periodos de rápido avance. El primero, en el periodo de 1800-1850, resultado del interés científico intenso, el despertar de la batería galvánica y la controversia sobre la naturaleza de la corriente galvánica. El segundo en el periodo de 1900-1950, estimulado por el crecimiento de los costos económicos de la corrosión en el desarrollo tan rápido de la era industrial<sup>3</sup>.

A continuación se examinarán aspectos históricos del primer periodo de desarrollo de la corrosión el cual coincide con el inicio de lo que hoy se conoce como electroquímica (Fig.

2.2). Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745-1827) en 1800<sup>4,5</sup> inventó la pila eléctrica en base posiblemente a los estudios de 1780 de Luigi Galvani (1737-1798) del contacto de dos metales diferentes con el músculo de una pierna de rana<sup>4</sup>. La unidad SI del potencial eléctrico y fuerza electromotriz es el voltio en honor de Volta<sup>6</sup>. Basándose en el trabajo de Volta y en el mismo año, Anthony Carlisle y William Nicholson descubrieron que existe una relación entre acción química y electricidad al descomponer agua por una celda galvánica<sup>7</sup>. También en ese mismo año Sir Humphrey Davy (1778-1829) establece las conexiones íntimas entre los efectos eléctricos y los cambios químicos que ocurren en la batería y traza la conclusión de la dependencia de uno sobre otro<sup>8</sup>, publica los resultados de sus investigaciones sobre electrólisis entre 1806 y 1808 fue jefe y mentor de Michael Faraday. En 1801 William Hyde Wollaston (1766-1828) dijo que es probable que la formación de gas hidrógeno dependa del intercambio eléctrico entre el fluido y el metal; y que cuando está disuelto el cobre, el hierro es capaz de utilizar la electricidad y precipitarlo<sup>9</sup>. Más tarde Johan Wilhelm Ritter (1776-1810) mejora los experimentos de Carlisle y Nicholson, obteniendo oxígeno e hidrógeno separadamente e inventa la electrodeposición o galvanoplastia. Por 1803 Smithson Tennant (1761-1815) descubre el iridio y el osmio; y W. H. Wollaston descubre el paladio y en 1804 el rodio, ambos químicos descubrieron todos estos elementos al intentar purificar platino con electroquímica. La develación de la técnica de electrodeposición la dio Luigi Brugnatelli (1759-1828) en 1805.

Otros descubrimientos trascendentales en paralelo fueron, por ejemplo, el de Hans Christian Ørsted (1777-1851) quien observó el efecto magnético de la corriente en 1820, formulado matemáticamente por André-Marie Ampère (1775-1836). También se encuentra el de Thomas Johann Seebeck (1770-1831) que descubrió la termoelectricidad en 1821<sup>4</sup>. Michael Faraday (1791-1867) uno de los más grandes científicos de la historia, en 1821, poco después de Ørsted; construyó dos dispositivos que producían lo que él denominó como *rotación electromagnética*, que convertía la electricidad en movimiento mecánico utilizando un imán<sup>10</sup>. Descubrió el benceno en 1825, y en 1831 descubrió la inducción electromagnética. Publicó las leyes de Faraday de la electrolisis en 1834, la primera y segunda ley son las bases para el cálculo de velocidades de corrosión de los metales,

estableció una relación cuantitativa entre acción química y corriente eléctrica<sup>2</sup>; y popularizó los términos ion, ánodo, cátodo y electrodo, términos creados en gran medida por William Whewell (1794-1866)<sup>11</sup>. En 1845 descubrió el efecto Faraday o diamagnetismo. La unidad SI de la capacitancia es el faradio y la constante de Faraday se nombró después de su muerte. Para 1827 George Ohm (1789-1854) formuló la ley de Ohm, la cual conecta voltaje, corriente y resistencia, hasta 1833 su ley adquiere reconocimiento en el análisis de circuitos eléctricos.

Louis Jacques Thénard (1777-1857) sugirió<sup>2,3</sup> que la corrosión es un fenómeno electroquímico en 1819. Por otra parte, H. Davy en 1824 dio los principios de la protección catódica del zinc y en 1826 dijo que en la corrosión el hierro, el óxido formado por el contacto de humedad vuelve la superficie negativa y la corrosión se extiende en círculos<sup>12</sup>. En 1829, Marshall Hall demostró la necesidad de oxígeno disuelto para la corrosión apreciable del hierro en agua a temperaturas ordinarias. En este mismo año, Antoine César Becquerel (1788-1878) construyó una celda (ácido-álcali) que liberaba corriente constante por una hora, la cual fue precursora de la celda de Daniell, dos años antes mostró que una celda puede ser producida por un solo metal y un solo fluido de dos diferentes concentraciones<sup>13</sup>. Más tarde en 1830 Auguste Arthur de la Rive (1801-1873) en un artículo a la *Society of Physics and Natural History of Geneva*<sup>14</sup> describió el hecho de que el zinc impuro se ataca más rápidamente por corrientes eléctricas producidas por parejas galvánicas locales formadas entre el zinc y sus impurezas, describiendo experimentos convincentes para justificarlo. Este artículo puede ser considerado como el comienzo de la teoría moderna de la electroquímica de la corrosión<sup>3</sup>. En este mismo año, William Sturgeon (1783-1850) trabajó en producir otra batería de vida más larga que la de Volta con zinc amalgamado, encontró que el mercurio mejoraba la polarización, evitando un proceso por el cual una capa delgada de hidrógeno se forma sobre el electrodo positivo que lleva a una alta resistencia en la pila de Volta, resultando en un flujo de corriente reducida. Más adelante, en 1832, construyó un motor eléctrico. En este mismo año y basándose en los principios de Faraday, Hippolyte Pixii (1808-1835), construye el primer dinamo. Para 1836, John Frederic Daniell (1790-1845), devela la batería de 2 fluidos, la primera en proveer una fuente constante y confiable de corriente sobre tiempo prolongado.

## HISTORIA DE LA ELECTROQUÍMICA



1800

1900

1950

Fig. 2.2. Historia de la electroquímica. Datos tomados de la referencia 4.

En este mismo año Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) mostró que el hierro podía pasivarse<sup>2</sup>. En 1838, Boris Jakobi (1801-1874) introdujo su técnica de galvanoplastia. Sir William Robert Grove (1811-1896) inventó la primer celda de combustible en 1839. En este mismo año Alexandre Edmond Becquerel (1820-1891), hijo de Antoine César

Becquerel; muestra que una luz incidente sobre un electrodo inmerso en una solución conductora crea una corriente eléctrica<sup>4</sup>.

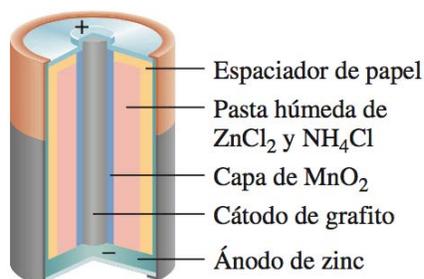
Robert Mallet (1810-1881) en 1840 utilizó el descubrimiento de A. C. Becquerel para explicar la corrosión del hierro al sumergir éste en la desembocadura de un río a una profundidad considerable, debido a la formación de dos estratos (agua de río arriba y agua de mar debajo) debido a sus distintas densidades<sup>15</sup>. Por 1841, Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811-1899) llevó a la gran explotación de celdas de combustible, remplazando el platino costoso en la celda de Grove con un electrodo de carbono. Durante 1842 y 1843, George Gabriel Stokes (1819-1903) publicó una serie de artículos sobre el movimiento de fluidos incompresibles, dando los fundamentos de disoluciones de electrolitos. Adolph Wilhelm Herman Kolbe (1818-1884), fue el primero en aplicar metódicamente electrólisis para síntesis orgánica al convertir disulfuro de carbono (compuesto inorgánico) en ácido acético (compuesto orgánico) por los años de 1843 a 1845. Por este mismo periodo Gustav Robert George Kirchoff (1824-1887) formuló las leyes de Kirchoff que ayudan a calcular corrientes, voltajes y resistencias en redes eléctricas múltiples. Estas leyes incorporan el principio de conservación de carga y energía. En 1847 Richard Adie reportó experimentos sobre celdas de concentración de oxígeno<sup>16</sup>. En uno de sus experimentos colocó dos piezas de zinc o hierro cortadas de una misma hoja a cada lado de un río, uno opuesto al flujo rápido del río y otro en un lugar calmado en la orilla. Cuando se conectaron con un galvanómetro, la pieza de la parte de flujo rápido actuaba como una placa negativa o cátodo. Cuando ambas placas se colocaron en la parte calmada del río y un tubo lleno de oxígeno sobre una, el efecto fue el mismo. Cuando una placa de hierro se expuso a agua y oxígeno, su superficie tuvo diferencias locales las cuales actuaron de la misma manera como si el hierro hubiera estado en 2 mitades y colocadas en el flujo del río de la manera antes descrita<sup>3</sup>.

El avance de la corrosión localizada fue evidente en experimentos antes de 1850 por Becquerel, de la Rive, Faraday, Grove, Adie y otros, pero la importancia de las variaciones en la concentración de oxígeno fue comprendida parcialmente y entonces olvidada<sup>3</sup>.

Para el periodo de 1850 a 1900 los logros en el campo de la corrosión fueron relativamente infructuosos, pero ricos en avances relacionados. Se discutió la veracidad de la teoría ácida de la corrosión y demás teorías; y se desarrollaron las teorías de la fuerza electromotriz, ionización y sobrepotencial en base a la termodinámica de disoluciones. Al estar disponibles estas herramientas el tratamiento cuantitativo de la corrosión se facilitó<sup>3</sup>.

Por otra parte, los fundamentos y los avances de la electroquímica siguieron desarrollándose como lo demuestran los siguientes acontecimientos. En 1853, Johann Wilhelm Hittorf (1824-1914) notó que algunos iones viajan más rápidamente que otros al aplicar una corriente entre dos electrodos. En 1855, Adolph Fick (1829-1901) basándose en la teoría de Fourier del equilibrio térmico, desarrolló un concepto matemático en el cual se muestra que la difusión es proporcional al gradiente de concentración aunque las pruebas experimentales de sus leyes de Fick no fueron establecidas sino hasta 25 años después. En 1857 se aplicó la electrodeposición a la bisutería. Entre 1858 y 1860 Isaak Adams, Jr. (1836-1911) desarrolló la técnica de deposición de níquel. En 1859 Gastón Planté (1834-1889) inventó una batería de ácido-plomo que revolucionó el mundo de la energía portátil. Siete años después en 1866, George Leclanché (1839-1882) patentó una batería primaria con un recipiente poroso conteniendo dióxido de manganeso y carbono como ánodo con un cable de zinc como cátodo. Esta celda húmeda fue la precursora de la celda seca de zinc-carbón (Fig. 2.3). Josiah Latimer Clark (1822-1898) inventó la primer celda con electrodos de amalgama de zinc y mercurio en una solución saturada de sulfato de zinc, usada para medir la fuerza electromotriz estándar (hoy se usa la celda de cadmio de Weston<sup>4</sup>). También, en este mismo año, Gabriel Lippman (1845-1921), inventó un electrómetro capilar usado más tarde para medir electrocardiogramas. William Grylls Adams (1836-1915) y su estudiante Richard Evans Day descubren en 1876 un proceso que reconocemos hoy como efecto fotoeléctrico. Entre 1875 y 1879, Frederich Wilhelm George Kohlrausch (1840-1910) desarrolló la ley de migración independiente de iones, fue el primero en aplicar corriente alterna para investigaciones electroquímicas y demostró que la conductividad iónica incrementa con la dilución<sup>4</sup>. Por este mismo periodo Edwin Herbert Hall (1855-1938) descubrió el efecto Hall que se usa actualmente en circuitos primarios de sistemas de ignición electrónica. En 1881 Camille Alphonse Faure (1840-1898) reemplazó

los platos de plomo sólido de la batería de G. Planté con una pasta de óxido de plomo, lo cual llevó a una formación cinética más rápida y mejoró su eficiencia.



**Fig. 2.3. Sección interior de una celda seca de zinc-carbón moderna. En realidad, la celda no está completamente seca ya que contiene una pasta de electrolitos húmeda. Imagen tomada de la referencia 17.**

El crecimiento de la electroquímica estuvo marcada por la relación con la termodinámica. Esto lo llevó a cabo Josiah Willard Gibbs (1839-1903) basándose en los conceptos de Johannes Diderik van der Waals (1837-1923). En 1881 Herman von Helmholtz (1821-1894) en base a las Leyes de Faraday, argumentó que la existencia de átomos implicaba la naturaleza particular de la electricidad.

En 1884 Svante August Arrhenius (1859-1927) sugirió que los electrolitos disueltos en agua resultan en grados variables de disociación de los electrolitos en iones (entre más alta la concentración menor la disociación). El descubrimiento de las ondas de radio por Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894) ayudó a cimentar las teorías de Faraday en 1886<sup>18</sup>. En este mismo año Paul Louis Héroult (1863-1914) y Charles Martin Hall (1863-1914, mismos años que Héroult) trabajando separadamente, desarrollaron casi al mismo tiempo un proceso de obtención de aluminio por vía electroquímica.

Friederich Wilhelm Ostwald (1853-1932) extendió la teoría de Arrhenius a la conductividad y a la disociación de ácidos orgánicos, Ostwald expresó el comportamiento descrito por Arrhenius en términos cuantitativos, en lo que se ha llamado ley de dilución en 1888<sup>19</sup>. En este mismo año, también en base al trabajo de Arrhenius, Walther Nernst (1864-1914) presentó una teoría que conecta la fuerza electromotriz de una celda electroquímica a la energía libre de las reacciones químicas que producen la corriente y en 1889 formulo la

ley de Nernst. En este mismo año, Ludwing Mond (1839-1909), junto a su asistente Carl Langer, desarrollan una celda de combustible de hidrógeno y oxígeno con electrodos delgados y perforados de platino. Herbert Henry Dow (1866-1930), en 1890, desarrolló un método electrolítico para la producción de bromo partiendo de salmuera. En 1893, Edward Weston (1850-1936) desarrollo una celda que se convirtió en el estándar internacional para la calibración de voltímetros.

Es sorprendente el desarrollo tan grande que se había logrado hasta este momento a pesar de que la electricidad aún estaba *en su infancia* y apenas se llevaba a cabo la identificación del electrón, la cual logró J. J. Thomson (1856-1940) en 1897<sup>20</sup>. Fritz Haber (1868-1934), basado en su trabajo sobre la electrólisis, en 1898 mostró que se pueden obtener productos diferentes manteniendo el potencial del electrodo a diferentes valores, explicando sus descubrimientos con la molécula de nitrobenceno. Se le acredita la invención del electrodo de vidrio junto con Cremer. En el mismo año, Julius Tafel (1862-1918) demostró el uso de plomo como electrodo para la reducción de compuestos orgánicos. Estableció la ecuación de Tafel que conecta las velocidades de las reacciones electroquímicas y el sobrepotencial; esta ecuación fue única por que podía ser aplicada a reacciones electroquímicas que no podían ser descritas por termodinámica. Por este periodo, Thomas Alva Edison (1847-1931) develó el acumulador de níquel-hierro, que fue modificado por Waldemar Jungner (1869-1924), reemplazando el electrodo de hierro con uno más eficiente de cadmio en 1899, año en el cual el record mundial de velocidad fue impuesto por un vehículo eléctrico.

Como ya se ha mencionado el segundo periodo importante de la corrosión fue en la primer parte del siglo XX, ya que un número de teorías y hechos establecidos en la primer época de la corrosión, fueron elaborados y redescubiertos. Como ejemplo se tiene a Tycho Emanuel Ericson Aurén (1870-1955) y W. Palmaer que desarrollaron en 1901, una ecuación para las velocidades de disolución de zinc en ácidos diluidos, basándose en las teorías de la Rive de elementos galvánicos locales<sup>21</sup>, en la fórmula de Nernst para fuerza electromotriz y en las medidas de Caspari de sobrevoltajes; calculando valores de velocidad de disolución que se ajustaban muy bien con aquellas obtenidas experimentalmente.

Mientras en electroquímica; Julius Bernstein (1839-1917), marcó el inicio de la llamada bioelectroquímica, demostrando que la acción del potencial eléctrico en los nervios es el resultado de un cambio en las propiedades iónicas de la membrana del nervio. Propuso sus hipótesis de membranas en dos partes, la primera en 1902 y la segunda en 1912. En 1904, Hans Wilhelm Carl Friedenthal (1870-1942) sugirió el uso de concentraciones de ion hidrógeno. Probablemente fue el inicio del concepto de pH, el cual fue introducido cinco años después por Søren Peder Lauritz Sørensen (1868-1939). En 1903, Willis Rodney Whitney (1868-1958) aparentemente redescubrió la teoría de la corrosión electroquímica. Whitney no presentó nuevas ideas, pero sus artículos fueron de importancia práctica considerable. Él aplicó la teoría de la corrosión al hierro y acero en la época cuando el costo debido al desperdicio de este material estructural estaba adquiriendo proporciones inquietantes, por esta razón, sus contribuciones recibieron considerable atención y fue un estímulo para un progreso mayor. De manera similar, los beneficios prácticos de la aplicación de celdas de concentración a la corrosión metálica no se produjeron hasta la promoción de la necesidad industrial.

En 1910, Robert Andrews Millikan (1868-1953) determinó la carga del electrón por su famoso experimento de la gota de aceite. El siguiente año, Frederick George Donnan (1870-1956) estableció las condiciones para el equilibrio entre dos soluciones electrolíticas separadas por una membrana semipermeable. En 1916, Petrus Josephus Wilhelm Debye (1884-1966) mostró que los estudios de difracción de rayos X se podían realizar con muestras en polvo, eliminando en el proceso la necesidad de preparar buenos cristales.

El beneficio práctico del entendimiento de los factores ambientales y fundamentales de la corrosión desarrollados en el siglo XIX no continuaron hasta que fueron observados y estudiados por Aston, McKay, Evans, Bengough, y otros desde 1916 en adelante<sup>3</sup>; además de los pioneros en corrosión moderna Uhlig y Fontana<sup>2</sup>. Durante este periodo, la importancia de los productos de corrosión insolubles como determinantes en las velocidades de reacción, fue propiamente recalada. En 1916, se desarrollaron las celdas de concentración de oxígeno por J. Aston cuando las aplicó a la corrosión localizada de hierro y el desarrollo de las celdas de concentración de ion metálico en 1922 se debe a Robert

James McKay por su aplicación en la corrosión localizada de monel (níquel-cobre 2:1 en peso)<sup>3</sup>.

En el año de 1922, Jaroslav Heyrovsky (1890-1967), el 10 de Febrero de ese año, registró una curva de voltaje-corriente, ( $E-i$ ), para una solución de hidróxido de sodio usando un electrodo de gota de mercurio (Fig. 2.4) obteniendo un salto de corriente entre -1.9 y 2.0 V atribuyéndolo a la deposición de iones sodio sobre el mercurio. Esto marcó el inicio de la polarografía y la introducción de Heyrovsky dentro del trabajo de electrodos líquidos que proveen una superficie continua y renovable, debido al desarrollo de esta técnica Heyrovsky fue merecedor del premio nobel en 1959<sup>4</sup>. Heyrovsky en equipo con Masuzo Shikata (1895-1964), diseñó el primer polarógrafo de registro. En 1923, Francis Thomas Bacon (1904-1992) introdujo el uso de un electrolito alcalino y un electrodo de níquel barato en celdas de combustible. En este año, Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947) y Thomas Martin Lowry (1874-1936) propusieron independiente, una teoría de los ácidos y las bases. Este mismo año, fue testigo de cómo Petrus Josephus Wilhelm Debye y Erich Armand Arthur Joseph Hückel (1896-1980) elucidaron las teorías fundamentales relativas al comportamiento de las soluciones de electrolitos fuertes, ya que la desviación del comportamiento ideal se debe a las atracciones ion-ion. Por esta época, Alexander Naumovich Frumkin (1895-1976) hizo contribuciones a los fundamentos de las reacciones del electrodo particularmente sobre la influencia de la interfase electrodo-electrolito sobre la velocidad de transferencia electrónica a través de ésta. Propuso una isoterma que lleva su nombre e introdujo el concepto de potencial de carga cero<sup>22</sup>. John Alfred Valentine Butler (1899-1977) tiene el crédito por conectar la termodinámica electroquímica y cinética, en 1924 y Max Volmer (1885-1965) junto a Erdey-Gruz Tibor (1902-1976), plantó las semillas de las bases fenomenológicas de la cinética electroquímica en 1930. La ecuación de Butler-Volmer es un producto de su contribución a la electroquímica teórica.

Las medidas cuantitativas de corrosión electroquímica se establecieron con una publicación de 1932 de Thomas Percy Hoare (1907-1978) y Ulick Richardson Evans (1889-1980). Evans estableció los fundamentos de la naturaleza electroquímica de la corrosión. Su libro *Metallic Corrosion, Passivity, and Protection* de 1937 es un libro muy completo sobre la

ciencia de la corrosión. En 1933, Thomas Percy Hoare (1907-1978) mostró como los potenciales de equilibrio pueden determinarse de las curvas de Tafel. Dionyz Ilkovic (1907-1980), un investigador asistente de Heyrovsky, fue uno de los co-fundadores de la polarografía y derivó una ecuación básica para esta técnica en 1934 la cual lleva su nombre. En 1937, Arne Wilhelm Kaurin Tiselius (1902-1971) cambió otra página en la historia de la electroquímica con su trabajo sobre la frontera móvil, la cual después se convirtió en electroforesis de zona. Al año siguiente, Hendrik Wade Bode (1905-1982) tuvo un impacto en electroquímica a través de los gráficos de Bode, los cuales se usan extensivamente en análisis de impedancia electroquímica de sistemas electroquímicos. En este mismo año, Marcel Pourbaix (1904-1998) construyó sus famosos diagramas de potencial-pH, también llamado diagramas de Pourbaix. Su trabajo apuntala la importancia de termodinámica en la ciencia de corrosión, refinado electroquímico, baterías, electrodeposición y electrocatálisis. Otro aporte importante en este año, fue el que realizaron Von Carl Wagner (1901-1977) y Wilhelm Traud quienes establecieron *la teoría del potencial mixto*, la cual postula que inclusive sin la suposición de la existencia de ánodos y cátodos locales, uno puede explicar las reacciones de corrosión asumiendo que las reacciones parciales catódicas y anódicas ocurren en la fase límite metal/electrolito en cambio constante y al azar tanto en ubicación como en tiempo<sup>23</sup>.

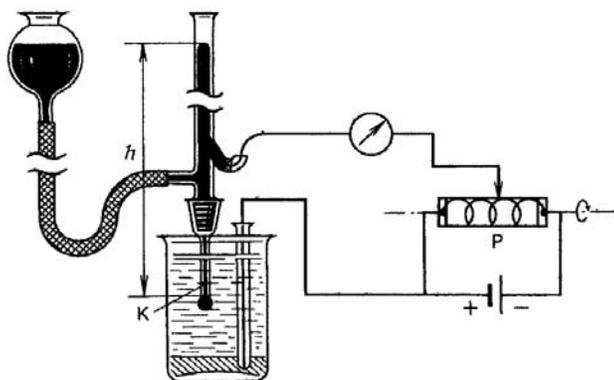


Fig. 2.4 Electrodo de gota de mercurio. Imagen tomada de la Referencia 24.

Carl Wagner en 1943, formuló el mecanismo de conducción iónica en zirconia dopada, el cual fue el fundamento para el campo de iónicos de estado sólido. Sus contribuciones a la corrosión fueron fundamentales para el entendimiento del crecimiento de óxidos sobre

metales que limitan la difusión a altas temperaturas así como otros aspectos diversos tales como acción de celda, pasividad, oxidación de aleaciones y protección catódica. En 1947 John Edward Brough Randles (1912-1988) trabajó sobre el polarógrafo de rayo catódico (oscilopolarógrafo) marcando el inicio de voltamperometría de barrido lineal, dando la solución a la corriente de pico que viene a través de la famosa ecuación de Randles-Sevcik. El mismo año Randles publicó un análisis de un circuito de impedancia que contenía difusión y transferencia electrónica interfacial, la cual abrió un método para estudiar reacciones de electrodo rápidas. El circuito equivalente usado en el análisis es conocido como el circuito equivalente Randles, pero con toda equidad, debería llamarse circuito Randles-Ershler, por Dolin y Ershler que habían publicado resultados similares en la Unión Soviética en 1940, los cuales, sin embargo; no estuvieron fácilmente disponibles al oeste debido a la segunda guerra mundial.

En 1950 Paul Delahay introdujo la cronopotenciometría. En 1951, Butler trabajó junto a R. W. Gurney (1898-1953) e introdujeron el concepto de niveles de energía en cálculos electroquímicos<sup>25</sup>. En 1952, Pourbaix, fundó la comisión de electroquímica de la IUPAC, la cual estableció las reglas que gobiernan los signos de los potenciales de electrodo. En este mismo año, Hans Wenking (1923-2007), hizo su contribución a la electroquímica a través del potencióstato que hasta 1957 sólo se usaba en el Instituto Max Planck para estudios de corrosión.

Una colaboración de Frumkin con Veniam Grigorevich Levich (1917-1987) en asociación con Lev Davidovich Landau (1908-1968) llevó entre 1958 y 1959 al desarrollo del electrodo de disco rotatorio y al análisis cuantitativo del máximo polarográfico<sup>26</sup>. Francis Thomas Bacon (1904-1992) en 1959 mostró una celda de combustible práctica de 5 kW. A finales de 1950, las técnicas electroanalíticas llegaron a un alto desarrollo con electrodo de gota suspendida de mercurio por Wiktor Kemula (1902-1985). En 1960 y 1961, Heinz Gerischer (1919-1994) realizó un análisis matemático de reacciones redox en electrodos de metal y semiconductores, por el cual mostró que la transferencia electrónica a través de la interface electrodo-electrolito ocurre por efecto túnel. En 1968 Warren P. Iverson hizo medidas de voltaje transiente (fluctuaciones) en metales y aleaciones que se corroen<sup>27</sup>.

Después de mediados del siglo XX, surgieron colaboraciones entre estudiantes y maestros en electroquímica como es el caso de Brian Evans Conway (1927-2005) y John O'Mara Bockris (1923-2013) que presentaron un monumental multi-volumen *Modern Aspects of Electrochemistry*. Además incidentalmente Amulya K. N. Reddy ayudó a traer la electroquímica en primer plano por compilar los cursos de Bockris en el libro clásico de dos volúmenes *Modern Electrochemistry*. Karl V. Kordesch (1922-2011) fue inventor de la celda primaria alcalina (que reemplazó en gran medida a las celdas de zinc-carbón en linternas), en 1960 y se convirtió en el primero en desarrollar la celda de combustible Apollo, una celda alcalina de combustible con un electrolito circulante. Este también fue el tiempo cuando la electroquímica cuántica fue tomando raíces con las investigaciones de Revaz Dogonadze (1931-1985), él fue el primero en reconocer los procesos de transferencia electrónica como transiciones mecánicas entre dos estados electrónicos. Rudolph Marcus (1923-) ganó en 1992 el premio nobel en química por su teoría de transferencia electrónica en sistemas químicos.

El también llamado renacimiento de la electroquímica se dio a través de la combinación de la instrumentación electrónica moderna y el desarrollo de una teoría más pragmática implementada con el procesamiento de datos y el poder computacional. Con esto junto a el área de la fisicoquímica se han logrado numerosos estudios termodinámicos de intermediarios de reacción, de procesos de transferencia electrónica en medios acuosos y no acuosos, además la caracterización electroquímica de fenómenos de adsorción ha sido de enorme beneficio para entender los procesos catalíticos. Por lo que algunas de las aplicaciones más emocionantes de la electroquímica han ocurrido en las áreas de química orgánica, inorgánica y bioquímica. Estos estudios van desde estudios mecanísticos hasta síntesis de especies inestables o exóticas. El control de un proceso de oxidación o reducción se vuelve más preciso que con reactivos químicos. Dentro de la química inorgánica, la electroquímica ha sido especialmente útil para la determinación de fórmulas de complejos de coordinación y la estequiometría de transferencia electrónica en los compuestos organometálicos<sup>28</sup>.

## **Fundamentos de electroquímica y corrosión.**

La electroquímica es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química<sup>17</sup>. Los procesos electroquímicos son reacciones de oxidación-reducción (redox) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad (Baterías, celdas de combustible, procesos de corrosión: fuentes de poder electroquímicas) o donde la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química no espontánea (electrolisis)<sup>17,28</sup>. Es una ciencia interdisciplinaria, que tiene sus raíces principalmente en química y física; sin embargo, también se unen a la ingeniería y a la bioquímica/biología. De acuerdo a estos traslapes, no se puede dar una definición simple y depende mucho del punto de vista en que se incluya.

De tal manera la electroquímica se entiende como parte de la fisicoquímica, pero puede ser subdividida de acuerdo a la química implicada:

- Electroquímica fundamental (fisicoelectroquímica, incluyendo electroquímica teórica o cuántica);

  - Electroquímica inorgánica y orgánica;

  - Bioelectroquímica

  - Electroquímica técnica o industrial.

Otra manera de subdividir es de acuerdo al lugar físico del proceso:

- Electroquímica en la interface (electródica, excluyendo de la interfase al vacío);

- Electroquímica de los procesos de transporte de iones (difusión, migración, convección) dentro de las fases (iónica), y estructura de las soluciones electrolito y sales fundidas.

Una subdivisión muy general es:

- Termodinámica de la electroquímica

- Cinética de la electroquímica.

También se subdivide frecuentemente de acuerdo al estado de sus objetos.

Electroquímica de solución;

Electroquímica de estado sólido;

Electroquímica de plasma y de fase gas<sup>29</sup>.

La electroquímica, además, aborda los fenómenos asociados con la separación y la transferencia de la carga, la cual ocurre homogéneamente en solución y heterogéneamente en las interfaces electrodo/solución.

La electroquímica es entonces la ciencia de la transferencia de electrones a través de una interfase electrodo/solución. En el cátodo los iones o moléculas se transforman dentro de la interfase por medio de una reacción con electrones (del electrodo) para producir moléculas o iones reducidos. Por ejemplo:



En el ánodo las moléculas o iones (de la solución) se transforman dentro de la interfase para producir electrones (en la superficie del electrodo) y oxidarse. Por ejemplo;



Los electrones resultantes se mueven desde el ánodo al cátodo en una celda galvánica a través de los cables del circuito externo como corriente electrónica (amperes; coulomb por segundo). La diferencia entre electroquímica y electrónica es debida a la limitación de la corriente iónica en la fase de la solución (entre el ánodo y el cátodo), la cual se produce por la incompatibilidad de los electrones y la solución electrolítica<sup>30</sup>.

La corrosión es un fenómeno electroquímico indeseable conocido comúnmente como herrumbre<sup>2,17</sup>, es un fenómeno indeseable el cual destruye el brillo y belleza de los objetos además de que acortan su vida.

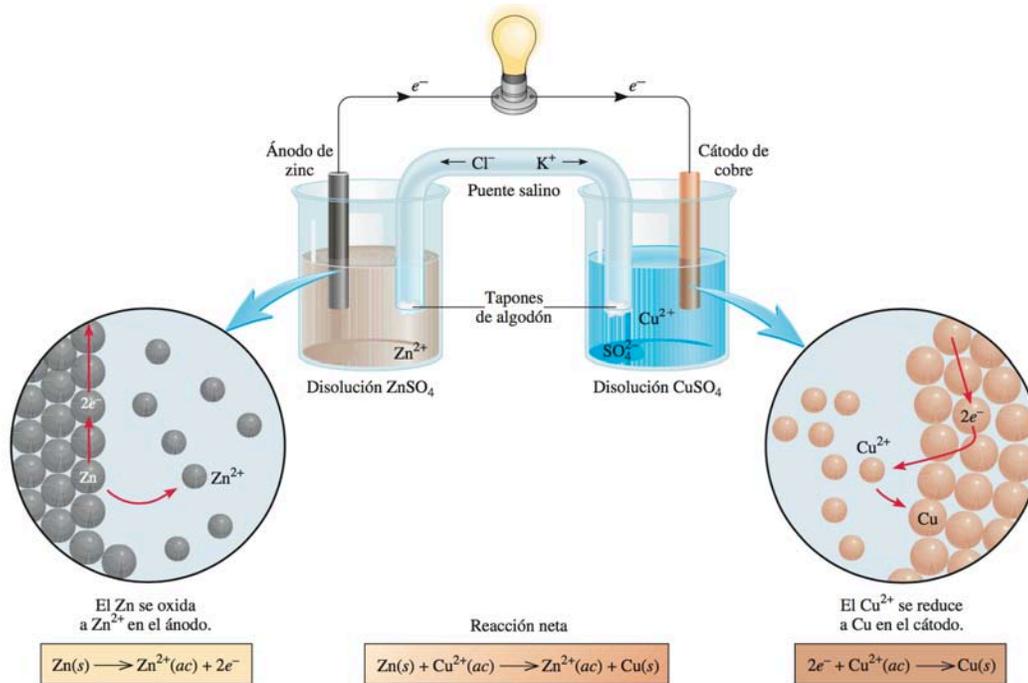


Fig. 2.5. Celda galvánica. Los electrones fluyen del electrodo de Zn (ánodo) al electrodo de Cu (cátodo). Imagen tomada de la referencia 17.

La corrosión requiere ánodos y cátodos en contacto eléctrico, así como un paso de conducción iónica a través de un electrolito. Los electrones que fluyen entre las áreas anódicas y catódicas cuantifican las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción. Cuando los ánodos están físicamente separados de los cátodos, la corriente puede ser fácilmente medida al reemplazar el contacto eléctrico directo con un amperímetro de resistencia cero. La conversión de la velocidad de reacción por unidad de área,  $J$ , de unidades de mol/cm<sup>2</sup>·s a densidad de corriente,  $i$  (A/cm<sup>2</sup>) se realiza con la constante de Faraday,  $F$ , y conociendo el número de los electrones transferidos para completar la reacción electroquímica una sola vez,  $n$

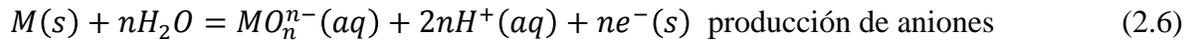
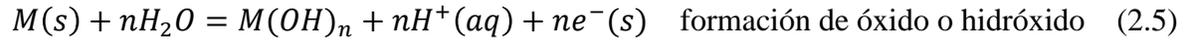
$$i = nFJ \quad (2.3)$$

donde

$n$  = número de electrones transferidos, equivalentes/mol, y

ADRIÁN RICARDO HIPÓLITO NÁJERA

$F = N_A \cdot e$ ; constante de Faraday, coulomb/equivalente; donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $e$  es la carga del electrón.



En todos los casos, los átomos metálicos en el estado metálico sólido (s, en el conductor electrónico) se convierten en un estado oxidado. Estas especies permanecen en la superficie metálica o expulsadas a la solución acuosa (aq) (la fase iónica conductora). Las reacciones catódicas típicas de media celda involucran la reducción del oxígeno, protones y agua en la interface entre las fases conductoras metálica y iónica. Este proceso involucra el consumo de electrones liberados durante la oxidación:



La ecuación de Nernst describe el electrodo reversible o potencial de equilibrio,  $E_{eq}$ , asociado con la tendencia termodinámica para una reacción electroquímica de media celda para ocurrir espontáneamente. A potenciales mayores que el potencial de equilibrio asociado con una reacción electroquímica de media celda, la oxidación procede espontáneamente, mientras que a potenciales menores, ocurre la reducción. La forma de la ecuación de Nernst para las reacciones de oxidación dadas en las ecuaciones 2.4 a 2.9 son, respectivamente,

$$E_{eq} = E_o + 2.303 \frac{RT}{nF} \log(M^{n+}) \quad (2.11)$$

y

$$E_{eq} = E_o - 2.303 \frac{RT}{F} (pH) \quad (2.12)$$

donde

R = constante del gas ideal, cal/mol-K,

T = temperatura, K,

n = el número de electrones para completar la reacción de media celda, y

$E_o$  = el potencial específico estándar de media celda para la reacción citada de actividad = 1 para especies disueltas y 1 de fugacidad atmosférica para sustancias gaseosas a 25°C. El potencial estándar de media celda para la reacción  $2H^+ + 2e^- = H_2$  se define como 0.0 V contra el electrodo normal de hidrógeno (NHE) a 25°C.

Con respecto a la corrosión en medio acuoso, las reacciones de oxidación del metal (ver ecuaciones 2.4-2.6) con potenciales de Nernst o redox más bajos que los potenciales de Nernst o redox asociados con reacciones catódicas típicas que se dan por las ecuaciones 2.7-2.10, ocurrirán espontáneamente.

Las velocidades de reacción para cualquier proceso de reducción individual son funciones del sobrepotencial  $E-E_{eq}$ , donde  $E$  es el potencial aplicado. Para una reacción redox individual de transferencia de carga controlada,  $i_{net}$  se describe por:

$$i_{net} = i_{ex} \left[ e^{\frac{\alpha_a F(E-E_{eq})}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c F(E-E_{eq})}{RT}} \right] \quad (2.13)$$

donde la densidad de corriente de intercambio,  $i_{ex} = i_o$ , describe la velocidad no cero a la cual las reacciones hacia delante (oxidación) y reversa (reducción) ocurren igualmente a  $E_{eq}$ . Debido a que  $E_{eq}$  representa una condición de equilibrio, las velocidades hacia delante y reversa de la reacción deben ser iguales. El símbolo  $\alpha$  representa al factor de simetría (tal que  $\alpha_c = 1 - \alpha_a$ ) en el caso de procesos de transferencia electrónica de un solo paso representando un proceso de reducción oxidación. El símbolo  $\alpha$ , representa un coeficiente de transferencia para procesos de reacción multipasos (en este caso,  $\alpha_c + \alpha_a \neq 1$ ). El factor  $2.303RT/\alpha_a F$  es igual a la pendiente de Tafel anódica,  $\beta_a$ . De igual manera, el factor  $2.303RT/\alpha_c F$  es igual a la pendiente de Tafel catódica,  $\beta_c$ . Si  $E-E_{eq}$  es un voltaje grande  $> 0$  (tal que el término  $[\alpha_a F(E-E_{eq})/RT]$ ) sea mayor que 2.303 ó  $(E-E_{eq})/\beta_a > 1$ , entonces la

siguiente simplificación conocida como aproximación de Tafel aplica para un proceso controlado de transferencia de carga:

$$i_{ox} = i_{ex} \left[ e^{\frac{\alpha_a F (E - E_{eq})}{RT}} \right] \quad (2.14)$$

De igual manera, cuando  $E - E_{eq}$  es un número muy pequeño  $< 0$  (tal que  $(E - E_{eq})/\beta_c > 1$ ), otra simplificación análoga aplica en el caso de una reacción catódica individual:

$$i_{ox} = i_{ex} \left[ e^{\frac{\alpha_c F (E - E_{eq})}{RT}} \right] \quad (2.15)$$

Los procesos de corrosión típica ocurren bajo condiciones de corrosión libre incluyendo al menos una reacción catódica y una anódica. La termodinámica discutida dicta las circunstancias cuando estas reacciones procederán espontáneamente<sup>31</sup>.

### Experimentos electroquímicos de corrosión.

Los experimentos de corrosión pueden ser divididos dentro de los siguientes 6 grupos:

1. Potenciodinámicos,  $I = f(E)$ , donde el potencial de electrodo varia en función del tiempo, de acuerdo a un programa determinado. La intensidad de la corriente de electrolisis (intensidad de la corriente de la reacción general) se registra como función del potencial de electrodo.
2. Galvanodinámicos,  $E = f(I)$ , donde la intensidad de la corriente de electrolisis varía en función del tiempo, de acuerdo a un programa dado. El potencial de electrodo se registra en función del tiempo.
3. Potenciostáticos,  $E = Cte.$ ,  $I = f(t)$ , donde el potencial de electrodo se mantiene y se registra la evolución temporal de la intensidad de la corriente de electrolisis.

4. Galvanostáticos,  $I = Cte.$ ,  $E = f(t)$ , donde la intensidad de la corriente de electrólisis es fija y se registra la evolución del potencial de electrodo.
5. Resistencia a la Polarización, donde una diferencia de potencial,  $\Delta E$  (0-10 mV) se aplica entre un electrodo de trabajo y uno auxiliar; y una medida se toma de la intensidad de la corriente resultante. De dónde se deduce  $i_{corr}$  de acuerdo a la ecuación 2.21 de Stern y Geary.
6. Corriente de intensidad global cero,  $I = 0$ , donde el potencial de electrodo se registra sin polarización impuesta desde fuera con una fuente corriente continua o alterna<sup>32</sup>.

### **Polarización.**

En 1938 Wagner y Traud desarrollaron la teoría del potencial mixto para las reacciones electroquímicas e indicaron que la pendiente de la curva de polarización en el potencial mixto era proporcional a la velocidad de reacción<sup>33</sup>. En 1951, Bonhoeffer & Jena acuñaron el termino resistencia a la polarización,  $R_p$ , el cual ellos usaban para describir la pendiente de la curva de polarización,  $\Delta E/\Delta I$ , en el potencial de corrosión. Algunos años después Simmons reportó sobre la relación cuantitativa entre resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión del hierro en mezclas de petróleo crudo/sal conteniendo solventes orgánicos polares. Más tarde, Skold y Larson encontraron que, para la corrosión de hierro en aguas naturales, las medidas de resistencia a la polarización incrementaban como la velocidad de corrosión, y al determinar por datos de perdidas de peso, decrecía. En 1957, Stern y Geary colocaron estos resultados observados experimentales sobre bases más cuantitativas cuando ellos desarrollaron una relación en base a la teoría de potencial mixto para un electrodo en corrosión. Esta relación, conocida comúnmente como ecuación de Stern-Geary (Ec. 2.21), predice que la pendiente de la curva de polarización (PC, por sus siglas en inglés) en la vecindad del potencial de corrosión, e. g.,

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right)_{\Delta E \rightarrow 0} \quad (2.16)$$

esta cuantitativamente relacionada a la corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , a través de las pendientes de Tafel,  $\beta_a$  para la reacción anódica y  $\beta_c$  para la reacción catódica, de la reacción de corrosión<sup>34</sup>. El símbolo  $\Delta E$  es el sobrepotencial aplicado ( $E-E_{corr}$ ) y  $\Delta I$  es la corriente medida  $i_{app}$ .

Para examinar el comportamiento de la corrosión de un metal se determina la relación  $E-i_{app}$  llevando a cabo experimentos de polarización. La siguiente relación  $E-i_{app}$  se observa a menudo experimentalmente entre corriente aplicada y potencial. La expresión es aplicable a los procesos de corrosión controlada de transferencia de carga, independientemente de los números exactos de reacciones controladas de transferencia de carga o pasos de reacción. Esto provee las bases para la técnica de polarización electroquímica<sup>35,36,37,38</sup>.

$$i_{app} = i_{corr} \left[ e^{\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_a}} - e^{-\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_c}} \right] + C \frac{\partial E}{\partial t} \quad (2.17)$$

donde

$C$  = capacitancia interfacial asociada con la doble capa electroquímica<sup>35,39</sup>,

$\beta_a$  y  $\beta_c$  = pendientes anódica y catódica de Tafel  $\partial E / \partial \log i_{app}$  dadas por las pendientes de las curvas de polarización en los regímenes anódicos y catódicos de Tafel, respectivamente,

$\partial E / \partial t$  = el cambio de la velocidad del tiempo en el potencial aplicado, o velocidad de barrido de voltaje

El segundo termino de la expresión ( $C\partial E/\partial t$ ) tiende a cero a valores de velocidad de barrido de voltaje bajos  $dE/dt$ . El estado estacionario es deseable, debido a que la meta es obtener  $i_{corr}$  a  $E_{corr}$ . Notar que  $i_{app}$  se vuelve aproximadamente igual tanto para  $i_{ox}$  ó  $i_{red}$  a  $\eta$  grande, donde  $\eta = (E-E_{corr})$ . La densidad de corriente medida durante un experimento de polarización,  $i_{app}$ , incluyendo una reacción de oxidación individual de transferencia de

carga controlada y una de reducción individual de transferencia de carga controlada es la ecuación 2.18:

$$i_{app} = i_{corr} \left[ e^{\frac{\alpha_a F (E - E_{corr})}{RT}} - e^{\frac{\alpha_c F (E - E_{corr})}{RT}} \right] \quad (2.18)$$

El potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , es un potencial mixto determinado cinética y termodinámicamente dado por la intercepción de las líneas, describiendo las velocidades de reacción anódica y catódica. A  $E_{corr}$ ,  $i_{ox} = i_{red}$  y  $i_{corr}$  se describe por la magnitud de  $i_{ox}$  a  $E_{corr}$  como se muestra en la Fig. 2.6. Las reacciones podrían convertirse en transporte limitado de masa bajo ciertas circunstancias, en cuyo caso las ecuaciones 2.14, 2.15 y 2.18 no aplican.

A grandes sobrepotenciales, la ecuación 2.17 puede ser arreglada en la forma de la expresión de Tafel<sup>35,36,38,39,40,41,42</sup>

$$\eta_a = \beta_a \log \left( \frac{i_{app}}{i_{corr}} \right) \quad (2.19)$$

$$\eta_c = \beta_c \log \left( \frac{i_{app}}{i_{corr}} \right)$$

donde:

$\eta_a$  y  $\eta_c$  = sobrepotenciales anódico y catódico, respectivamente.

Las ecuaciones 2.19 son validas estrictamente para reacciones anódicas o catódicas únicas, respectivamente, aunque se observa aproximadamente un comportamiento lineal a pesar de presentarse varias reacciones. La porción lineal de las líneas sólidas descritas por  $E-i_{app}$  en la Fig. 2.6 a valores de  $E$  por arriba y debajo de  $E_{corr}$  describen a la reacción anódica y la catódica, respectivamente que pueden ser descritas por las ecuaciones 2.19.

El valor de  $i_{corr}$  puede determinarse por extrapolación de  $i_{app}$  de ambas regiones de Tafel anódica o catódica al potencial de circuito abierto. La Fig. 2.6 ilustra el método. El método

es potencialmente perjudicial para el metal que se corroe, debido a la aplicación de sobrepotenciales altos. Esto es parcialmente verdadero en el caso de polarización anódica, en la cual la superficie está cambiando debido a la corrosión y/o pasivación del metal. No existen un estándar ASTM para este método.

Para un electrodo que se corroe, existe una región de dependencia lineal entre la corriente y el potencial aplicado sobre un pequeño intervalo al potencial de corrosión libre. El potencial de corrosión libre es el potencial medido cuando no fluye corriente a través del electrodo. Esta respuesta lineal potencial-corriente ( $E-i$ ) se debe a la relación exponencial de la corriente anódica y catódica de un electrodo en corrosión al potencial, derivado de la ecuación de Butler-Volmer. Sobre un intervalo pequeño de potencial ( $< 20$  mV), la diferencia entre curvas exponenciales catódicas y anódicas es casi lineal, la dependencia lineal se deriva por la ecuación de Stern y Geary.

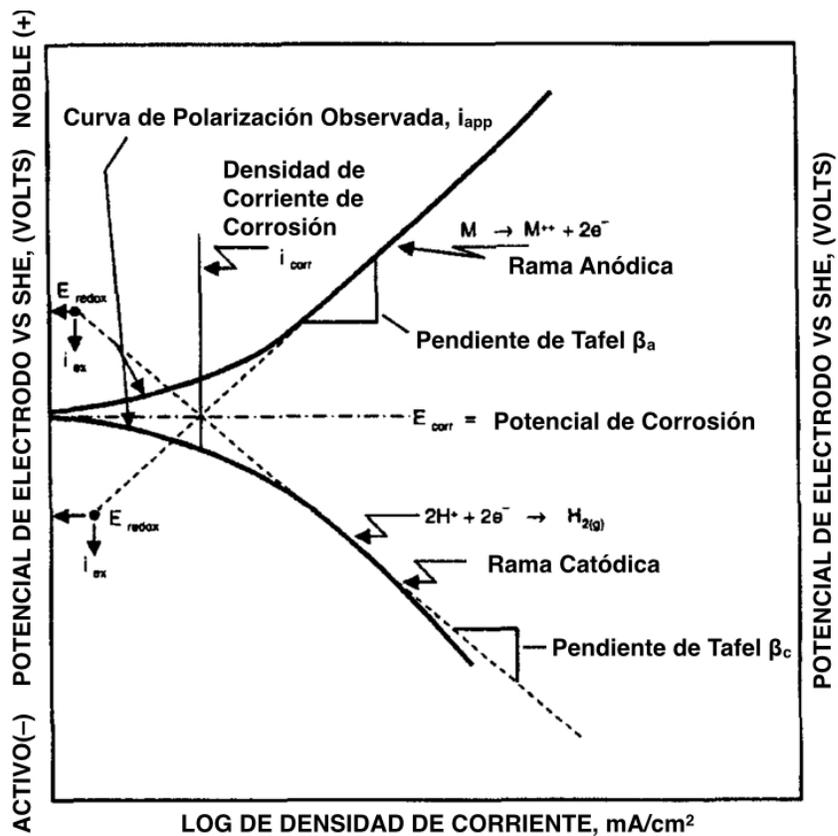


Fig. 2.6. Aplicación de la teoría del potencial mixto mostrando la relación electroquímica potencial-corriente para un sistema que se corroe que consiste en una reacción catódica y anódica individuales de transferencia de carga controlada.  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes de Tafel. Imagen tomada de la referencia 35.

La técnica de resistencia a la polarización lineal (*LPR*, por sus siglas en inglés) es un método no destructivo (el potencial aplicado a la muestra es muy pequeño) usado para calcular la resistencia a la polarización la cual se usa para calcular la velocidad de corrosión. El cálculo de velocidad de corrosión usando la técnica de *LPR* se basa sobre varios supuestos fundamentales, tales como que la velocidad de corrosión es uniforme, las reacciones catódicas y anódicas están bajo control de activación (control cinético), una resistencia de la solución despreciable y lo más importante valores conocidos de pendientes de Tafel.

La ventaja de la técnica de *LPR* es que la adquisición de los datos se pueden obtener rápidamente en comparación a otros métodos electroquímicos. La desventaja es que es necesario los datos de Tafel para el cálculo de velocidad de corrosión, los cuales deben ser obtenidos de la literatura o de otros experimentos<sup>43</sup>.

Como ya se mencionó antes Stern and Geary simplificaron la expresión cinética que describe reacciones de transferencia de carga controlada para el caso de sobrepotenciales pequeños con respecto a  $E_{corr}$ . La Ecuación 2.17 puede linealizarse cuando  $\eta/\beta < 0.1$  y la corriente capacitiva,  $C(\partial E/\partial t)$ , es despreciable. Esta relación simplificada tiene la siguiente forma:

$$i_{corr} = \left( \frac{\Delta i_{app}}{2.3\Delta E} \right) \left( \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \quad (2.20)$$

reordenando

$$i_{corr} = \left( \frac{1}{2.3R_p} \right) \left( \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (2.21)$$

donde  $R_p$  es la resistencia a la polarización en  $\Omega\text{-cm}^2$  dado por  $\partial E/\partial i$  a  $t = \infty$ ,  $\Delta E = 0$ , y  $B$  es una contante dada por los términos constantes de la Ec. 2.21. La resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

### **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.**

Los fundamentos de la espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*, por sus siglas en inglés) comenzaron en el marco de tiempo de 1880 hasta 1900 a través del extraordinario trabajo de Oliver Heaviside (matemático inglés que abordó la telegrafía y la teoría de circuitos eléctricos)<sup>44</sup>.

Desde la perspectiva de la aplicación para sistemas físicos, sin embargo, la historia de la espectroscopia de impedancia comienza en 1894 con el trabajo de Nernst, aplicando el puente eléctrico inventado por Wheatstone a las medidas de las constantes dieléctricas para electrolitos acuosos y diferentes fluidos orgánicos. El acercamiento de Nernst fue empleado por otros para medidas de propiedades dieléctricas y la resistencia de celdas galvánicas. Finkelstein aplicó la técnica al análisis de la respuesta dieléctrica de óxidos. Warburg desarrolló expresiones para la respuesta de impedancia asociada con las leyes de difusión, desarrolladas casi 50 años antes de Fick, e introduciendo un sistema eléctrico análogo para sistemas en las cuales la capacitancia y la resistencia eran funciones de frecuencia. El concepto de impedancia de difusión fue aplicado por Krüger a la respuesta capacitiva de los electrodos de mercurio. La respuesta de impedancia asociada con difusión en un dominio infinito y en una capa sólida fue desarrollada a principios del siglo XX. En 1920, la impedancia fue aplicada a sistemas biológicos, incluyendo la resistencia y capacitancia de células de vegetales y la respuesta dieléctrica de suspensiones sanguíneas. La impedancia también fue aplicada a fibras musculares, tejidos de piel, y otras membranas biológicas. La capacitancia de las células de las membranas se encontró como funciones de la frecuencia, Fricke observó una relación entre el exponente de frecuencia de la impedancia y el ángulo de fase constante observado. En 1941, los hermanos Cole y Cole mostraron que la constante dieléctrica compleja dependiente de la frecuencia puede ser representada como un semicírculo deprimido en una gráfica de plano complejo de admitancia y una fórmula sugerida, consistente con la ley de Fricke, ahora conocida como elemento de fase constante<sup>45</sup>.

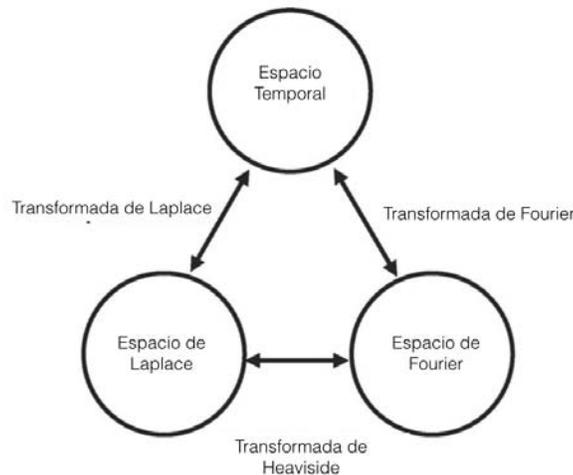
En 1940, Frumkin exploró las relaciones entre la estructura de la doble capa sobre electrodos de mercurio, a la capacitancia medida por el uso de puentes de Wheatstone, y a la tensión superficial, siguiendo las bases teóricas de la ecuación de Lippman. Grahame expandió este tratamiento del electrodo de mercurio, proveyendo un entendimiento fundamental de la estructura de la doble capa eléctrica. Dolin y Ershler aplicaron el concepto de un circuito equivalente a la cinética electroquímica para la cual los elementos del circuito eran independientes de la frecuencia<sup>45</sup>. Randles en 1947 desarrolló un circuito equivalente para un electrodo de mercurio idealmente polarizable que representaba la cinética de las reacciones de adsorción. En esta década se introdujo el potenciostato electrónico<sup>44</sup>.

En 1950, la impedancia comenzó a aplicarse a sistemas de reacción más complicadas, se comenzó a usar para estudios de disolución anódica<sup>45</sup>. En años subsecuentes Epelboin y Loric abordaron el rol de los intermediarios de reacción que causan bucles inductivos en bajas frecuencias, se desarrollaron modelos que representaban reacciones heterogéneas e intermediarios adsorbidos; de Levie desarrolló modelos lineales para las respuestas de impedancia y electrodos ásperos y porosos<sup>44</sup> en la década de 1960, Newman mostró que la distribución de corriente y potencial no uniforme de los electrodos de disco puede resultar en dispersión de constantes de tiempo de altas frecuencias. Levart y Schuhmann desarrollaron un modelo para la impedancia de difusión de un disco rotatorio consideraron la influencia de reacciones químicas homogéneas. Las consideraciones de modelos cinéticos para intermediarios de reacción fueron abordadas en gran detalle en publicaciones de Armstrong *et al.* y Epelboin *et al.*<sup>45</sup>

Las técnicas de regresión no lineal compleja, desarrolladas a principios de la década de 1970 se aplicaron a datos de impedancia por Macdonald *et al.* y Boukamp. Los enfoques de regresión se basaron en el uso de circuitos eléctricos equivalentes, los cuales se volvieron métodos predominantes para la interpretación de datos de impedancia. Las investigaciones experimentales se volvieron cada vez más hacia aquellos asociados con aplicaciones técnicas, tales como electrodeposición y corrosión. Gabrielli *et al.* introdujo el concepto de función de transferencia generalizada para la espectroscopia de impedancia. Durante este

periodo, las relaciones de Kramer-Kroning, se desarrollaron en la década de 1920, las cuales fueron aplicadas para la validación de datos de impedancia electroquímica. Aganval *et al.* describió un enfoque que eliminaba problemas asociados con la integración directa de las ecuaciones integrales de Kramers-Kroning y representados en forma explícita para errores estocásticos en las medidas de impedancia. En esta década se desarrollaron los analizadores de respuesta de frecuencia (*FRAs*) que permiten medir datos de impedancia a frecuencia por debajo de 1 mHz<sup>44</sup>.

Varios autores han descrito métodos para la deconvolución generalizada para datos de impedancia. Stoynov *et al.* desarrollaron un método robusto en el cual los cálculos de las derivadas locales de la impedancia con respecto a la frecuencia permitieron la visualización de la distribución de las constantes de tiempo para un espectro dado sin suposiciones *a priori* de una función de distribución. Stoynov y Savova-Stoynov describieron un método gráfico de estimación instantánea de proyecciones de impedancia de series consecutivas de diagramas de impedancia obtenidas durante el tiempo de evolución del sistema<sup>44</sup>.



**Fig. 2.7. Interrelación entre espacio temporal y los espacios de Fourier y Laplace. Imagen tomada de la referencia 44.**

Las primeras aplicaciones de lo que conocemos hoy como *EIS* se enfocaron a las propiedades dieléctricas de los fluidos y de óxidos metálicos. La técnica experimental usaba puentes de Wheatstone los cuales se basan sobre una técnica de anulación que requiere la manipulación de un resistor y capacitor ajustable en cada frecuencia para obtener una resistencia y capacitancia efectiva de frecuencia dependiente de la celda, de la

cual, se puede derivar una impedancia. Las medidas de impedancia se realizaban sobre electrodos de mercurio enfatizando el desarrollo de un entendimiento fundamental de la interfase entre el electrodo y el electrolito. Los electrodos de gota de mercurio eran ideales para este propósito debido a que proveían una interfase fácilmente renovable, que podría ser considerada idealmente polarizable sobre un amplio intervalo de potencial. La técnica de impedancia se usaba para identificar una capacitancia interfacial que podría ser comparada a las teorías para doble capas eléctricas difusas<sup>45</sup>.

La *EIS* se ha establecido como una herramienta poderosa para investigar los mecanismos de reacciones electroquímicas, para medir las propiedades dieléctricas y de transporte, para explorar las propiedades porosas de los electrodos y para investigar superficies pasivas.

El poder de la técnica se fundamenta en: (i) es una técnica lineal y por lo tanto los resultados son fácilmente interpretados en términos de la Teoría de Sistemas Lineales (Linear Systems Theory, *LST*); (ii) Si se mide sobre un rango infinito de frecuencias, la impedancia (o admitancia) contiene toda la información que puede ser obtenida desde los sistemas por técnicas de perturbación/respuesta eléctrica lineal; (iii) la eficiencia experimental (la cantidad de información transferida al observador en comparación a la cantidad producida por el experimento) es extraordinariamente alta; (iv) la validez de los datos es fácilmente determinada usando técnicas de transformada integral (transformadas de Kramers-Kroning) que son independientes de los procesos físicos involucrados. Macdonald dice que el potencial de *EIS* se ha alcanzado parcialmente, debido ha que ha sido considerada como una técnica de especialidad requiriendo equipo caro, pero mas importante debido a la interpretación efectiva de los datos de *EIS* que requiere un nivel de habilidades matemáticas, que no son manejadas por electroquímicos y científicos de la corrosión<sup>44</sup>.

Por su aplicación de la transformada de Laplace a las respuestas transitorias de los circuitos eléctricos, Oliver Heaviside creó los fundamentos de *EIS*, al realizar dos extraordinarias transformaciones de operadores, es decir  $s = d/dt$ ,  $1/s = \int dt$ , donde  $s$  es la frecuencia de Laplace. Heaviside acuñó las palabras inductancia, capacitancia e impedancia e introdujo

estos conceptos al tratamiento de circuitos eléctricos, ya que estas transformaciones permitieron la conversión de ecuaciones integro-diferenciales describiendo el flujo de la corriente en circuitos que contienen resistores, capacitores e inductores en simples (simultaneas) ecuaciones algebraicas en variables dependientes e independientes de la transformada de Laplace (e.g. Corriente y Voltaje). Una vez que las ecuaciones se resuelven para variables dependientes, las transformaciones inversas producen las cantidades correspondientes en el espacio temporal. Este proceso para resolver ecuaciones integro-diferenciales fue fuertemente criticado en la última parte del siglo XIX y demostrado matemáticamente hasta el siglo XX. Heaveside además definió la impedancia operacional como:

$$Z(s) = \frac{\bar{V}(s)}{\bar{I}(s)} \quad (2.22)$$

Donde  $\bar{V}(s)$  y  $\bar{I}(s)$  son las transformadas del voltaje y corriente, respectivamente. Una transformación subsecuente de Heaviside,  $s=j\omega$ , transforma el dominio de Laplace en dominio de Fourier, el parámetro  $j$  es  $\sqrt{-1}$ ,  $\omega$  es frecuencia angular y  $s$  es frecuencia de Laplace, como se ilustra en la Fig. 2.7. Es importante reconocer que la impedancia (dominio de Laplace o Fourier) sólo se define para el estado estacionario; la impedancia no tiene bases en sistemas dependientes del tiempo, como aquellos en los cuales se someten a corrosión por picadura. En cualquier evento, la impedancia en el dominio de Fourier se ha convertido en la norma para *EIS*.

La impedancia en el dominio de Fourier se expresa como un número complejo

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \quad (2.23)$$

donde  $Z'$  es el componente real y  $Z''$  es el componente imaginario<sup>46</sup>. El parámetro  $j$  es  $\sqrt{-1}$ . La impedancia puede ser expresada en una forma alterna como

$$Z(j\omega) = |Z|e^{j\phi} \quad (2.24)$$

donde  $|Z|$  es la magnitud de la impedancia

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.25)$$

y  $\Phi$  es el ángulo de fase

$$\tan \Phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (2.26)$$

La ecuación 2.23 y 2.24 forman la base de los 2 métodos de presentar datos de impedancia,  $Z''$  contra  $Z'$ , Diagramas de Nyquist;  $\log |Z|$  contra  $\log(\omega)$  y  $\Phi$  contra  $\log(\omega)$ , planos de Bode (Fig. 2.8). Se usan todos los diagramas ya que muestran diferentes características del experimento.

Warburg desde 1899, fue capaz de resolver las ecuaciones de transporte (difusión) que produjeron una función de impedancia, en su forma moderna, como

$$Z(j\omega) = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - \frac{j\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (2.27)$$

donde  $\sigma$  está dado por

$$\sigma = \frac{\left(\frac{\partial I}{\partial C_O}\right)_{E,C_R}}{\eta F A D_O^{\frac{1}{2}} 2^{\frac{1}{2}} (\partial I / \partial E)_{C_O,C_R}} + \frac{\left(\frac{\partial I}{\partial C_R}\right)_{E,C_O}}{\eta F A D_R^{\frac{1}{2}} 2^{\frac{1}{2}} (\partial I / \partial E)_{C_O,C_R}} \quad (2.28)$$

$D_O$  y  $D_R$  son las difusividades de Oxidante y Reductor, respectivamente,  $A$  es el área del electrodo,  $\eta$  es el sobrepotencial y  $F$  es la constante de Faraday. Las diferenciales  $(\partial I / \partial C_O)_{E,C_R}$ ,  $(\partial I / \partial C_R)_{E,C_O}$  y  $(\partial I / \partial E)_{C_O,C_R}$  son fácilmente evaluadas de la estequiometría de la reacción y los ordenes cinéticos con respecto a  $C_O$  y  $C_R$ . La ecuación de impedancia de Warburg aplica estrictamente para difusión semi-infinita en una superficie plana. Si el sistema no es inactivo, la impedancia asume una forma diferente.

$$Z(j\omega) = R_{ct} \left[ 1 + \frac{k_f \operatorname{th}\left(\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_O}}\right)}{(j\omega D_O)^{\frac{1}{2}}} + \frac{k_b \operatorname{th}\left(\delta_N \sqrt{\frac{j\omega}{D_R}}\right)}{(j\omega D_R)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (2.29)$$

donde  $R_{ct}$  es la resistencia a la transferencia de carga,  $\operatorname{th}$  es el operador de tangente hiperbólica,  $\delta_N$  el grosor ideal de la capa de difusión de Nernst,  $k_f$  y  $k_b$  son las constantes de velocidad para la reacción en las direcciones adelante (*forward*) y regreso (*backward*). La impedancia es de una forma que a veces se confunde por un semicírculo deprimido (Fig. 2.8)<sup>44</sup>.

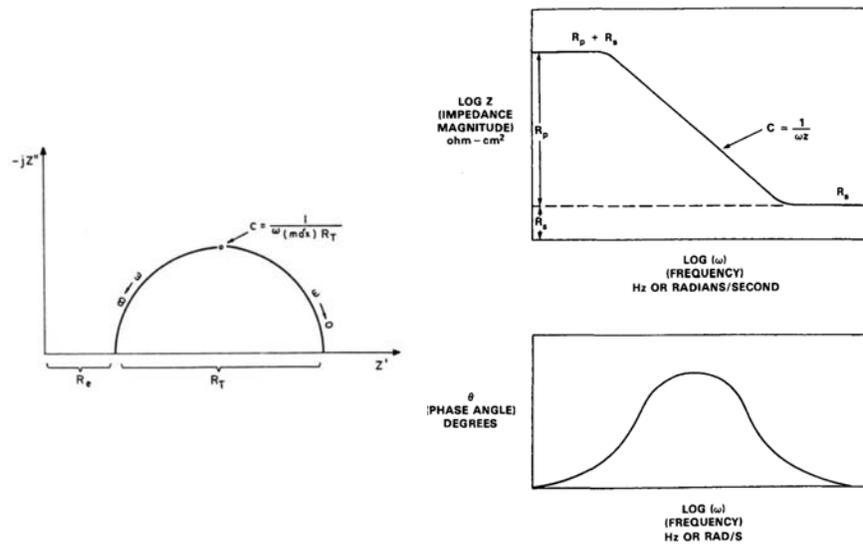


Fig. 2.8. Representación de Nyquist, y de Bode (modulo impedancia vs.  $\log \omega$  y ángulo de fase vs.  $\log \omega$ ). Tomadas de la referencia 31.

### Ruido Electroquímico.

Las fluctuaciones del potencial o de la corriente de un electrodo en corrosión son bien conocidas y son un fenómeno fácilmente observable. En 1961, Hagyard y Williams reportaron grandes fluctuaciones (excediendo 800 mV) sobre el potencial de corrosión de pequeños electrodos de aluminio en soluciones de cloruro acuoso, medido con respecto a un electrodo de referencia<sup>47</sup>.

Antes de 1970, el Ruido Electroquímico (*ECN*, por sus siglas en inglés) era considerado como una fuente de sesgo y error que comprometía las medidas electroquímicas más allá de una fuente rica de información. El uso de medidas de ruido en el potencial como una herramienta de investigación se ha incrementado de manera constante desde el artículo de Iverson en 1968, el cual registró fluctuaciones de potencial entre electrodos de prueba de corrosión de varios metales, aleaciones y un electrodo de platino<sup>48</sup>. Él encontró que la amplitud y frecuencia de las fluctuaciones de voltaje eran características para el comportamiento de los materiales de prueba. Subsecuentemente, otros investigadores se dieron cuenta que las fluctuaciones de corriente podían ser estudiadas.

Las medidas de *ECN* de corriente entre electrodos acoplados combinada con las medidas de *ECN* de potencial fue establecido como un método de monitoreo industrial viable por investigadores en la Universidad de Manchester a principios de 1980. El uso de la tecnología ha crecido en laboratorios y plantas industriales alrededor del mundo, por lo cual al final de la década había sido llamado *la técnica de los noventas*. En 1987, Eden *et al.* presentó una patente describiendo una técnica para las medidas simultáneas de fluctuaciones de potencial y corriente. Esta combinación fue más poderosa que las medidas individuales y consecuentemente el método de resistencia al ruido electroquímico ( $R_n$ ) descrito por Eden se convirtió en una técnica electroquímica ampliamente utilizada.

Eden y Skerry fueron los primeros en aplicar medidas de ruido electroquímico (Electrochemical Noise Measurements, *ENM*) al estudio de recubrimientos orgánicos y pronto se les unieron otros laboratorios. Se encontró que los cambios de la resistencia al ruido con el tiempo estaban en general de acuerdo con el desempeño conocido de varios sistemas de recubrimiento. Sin embargo, Mansfeld e investigadores asociados enfatizaron la necesidad de analizar los datos de ruido, no sólo en el dominio de tiempo, si no también en el dominio de frecuencia, con el fin de obtener información mecanística. Por lo tanto, se introdujeron los espectros de resistencia al ruido de corriente y potencial, obtenidos a través de Transformada de Fourier Rápida (*FFT* por sus siglas en inglés). Este método permitió no sólo la evaluación de la frecuencia dependiente de los datos de ruido, si no también

permitió una comparación directa con los módulos de impedancia obtenidos con *EIS*. Esta práctica ha sido exitosamente aplicada por varios investigadores. La técnica de *ECN* y métodos relacionados han comenzado a madurar y muchos artículos sugieren que esta técnica parece muy prometedora para el estudio de recubrimientos orgánicos<sup>49</sup>. El comité G-1 de la *ASTM* consideró el desarrollo de estándares que describieran instrumentos y métodos para hacer y analizar medidas sobre *ECN* en 1991 y formar un grupo de tareas sobre los temas<sup>50</sup>.

*ECN* se refiere a las fluctuaciones de potencial y corriente como resultado de las reacciones electroquímicas. En contraste con *EIS*, donde perturbaciones externas bien definidas de frecuencias conocidas se aplican, *ECN* implica las medidas de estas fluctuaciones autogeneradas con el fin de obtener información del sistema en medición.

Debido a que los sistemas medidos con *ECN* no se comportan como Sistemas Lineales Invariante del Tiempo (*LTI*, por sus siglas en inglés), se puede obtener información útil por métodos de análisis estadísticos<sup>49</sup>.

El análisis de *ECN* puede proveer un parámetro llamado resistencia de ruido electroquímico,  $R_n$  que es la desviación estándar del ruido del voltaje ( $\sigma_E$ ) dividido por la desviación estándar del ruido de corriente ( $\sigma_i$ ) (por analogía con la ley de Ohm) se obtiene un parámetro con las unidades de resistencia (ó  $\Omega\text{-cm}^2$  cuando se corrige por el área). Es deseable utilizar este parámetro en una manera análoga a la resistencia a la polarización,  $R_p$ . El parámetro  $R_n$  incorpora fluctuaciones de la resistencia de la solución, a pesar de que no se aplica una corriente a la celda. Por lo tanto, se puede obtener en soluciones de alta resistividad<sup>51-58</sup>.

La configuración del experimento es de un electrodo que permite mediciones que implican conectarlo a un amperímetro de resistencia cero entre 2 electrodos a corrosión idénticos nominalmente sumergidos en la misma solución. Un tercer electrodo nominalmente idéntico puede ser sumergido en solución y conectado a los dos primeros usando un voltímetro de alta impedancia. Este electrodo sirve como un electrodo de pseudoreferencia de *ruido*. De tal manera que el ruido de potencial ocurre entre el electrodo de trabajo y el

electrodo de referencia debido a los cambios en el estado termodinámico del electrodo de trabajo, y el ruido de corriente ocurre entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar debido a los cambios en el estado cinético del proceso de corrosión del electrodo de trabajo<sup>59</sup>. Este enfoque es atractivo en el campo de aplicación debido a la naturaleza más rugosa de los electrodos metálicos comparados con electrodos de laboratorio, pero complica el análisis debido a dos fuentes de potenciales no correlacionadas (*i. e.*, de la pareja a la pseudoreferencia) medidos en la recopilación del potencial ruido,  $V_n$ . Debido a que  $V_{n(\text{medido})} = (V_{n(\text{pareja})} + V_{n(\text{pseudo-ref})})^{1/2}$ ,  $V_{n(\text{medido})}$  debe ser dividido en dos para dar  $V_{n(\text{pareja})}$ . Otra alternativa es un arreglo de 4 electrodos donde el primer par es acoplado a través de un amperímetro de resistencia cero para monitorear corriente, y el segundo par se conecta con un voltímetro de alta impedancia para muestrear un  $V_{n(\text{pareja})}$  no correlacionado. De manera alternativa, un electrodo de referencia menos ruidoso puede ser utilizado en un arreglo de tres electrodos. En este caso  $V_{n(\text{medido})}$  y  $I_{n(\text{medido})}$  se correlacionan. El ruido del electrodo de referencia puede definirse separadamente como el ruido del voltaje electroquímico entre dos electrodos de referencia idénticos. Si el ruido del electrodo de referencia es bajo, entonces el factor de corrección de dividir por dos, no se necesita. En ambos casos, el tercer electrodo (electrodo de referencia) se conecta a los primeros pares a través de un voltímetro de alta impedancia. Estos arreglos permiten registros simultáneos de la corriente galvánica con el tiempo y el potencial galvánico de pareja contra el tiempo<sup>57,60,61,62</sup>.

Cuando la señal de ruido cambia, a menudo se toma como indicación que las condiciones son favorables a que ocurra el inicio de picado. Debido a que típicamente las fluctuaciones de la señal son el aspecto más importante, más allá del valor absoluto del potencial, se ha vuelto popular el uso de un electrodo nominalmente idéntico al electrodo de trabajo, esto es; que las medidas se realizan por el paso de corriente entre dos electrodos de la misma composición expuestos al mismo medio y conectados a través de un amperímetro de resistencia cero.

Los métodos estadísticos son las técnicas más populares para el análisis de *ECN*. Las señales obtenidas de potencial y corriente monitoreadas con el tiempo, se tratan como

fluctuaciones estadísticas sobre un valor medio. Las amplitudes se calculan como las desviaciones estándar de la raíz cuadrada media (*rms* por sus siglas en inglés) de la varianza de acuerdo a (para el ruido de potencial):

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{\sum_i (E_i)^2}{N-1}} \quad (2.30)$$

siendo  $E_i$  la  $i$ ésima medición de potencial realizada y  $N$  el número total de mediciones. De igual manera para corriente se realiza la misma metodología para obtener  $\sigma_i$ .

La varianza de una señal depende del rango de frecuencia de ésta, y corresponde a la potencia del ruido. Se espera que la varianza de la corriente aumente a medida que la velocidad de corrosión se incremente; así como también la corrosión se haga más localizada. En contraste la varianza del potencial disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que el ataque se hace más localizado. La desviación estándar es simplemente la raíz cuadrada de la varianza, y su cálculo e interpretación son básicamente los mismos<sup>63</sup>.

### **Inhibidores de la corrosión.**

Se ha evidenciado el uso de inhibidores desde los inicios del siglo XIX. Las primeras aplicaciones involucraron la adición de químicos inorgánicos a agua potable y de enfriamiento, y químicos orgánicos adicionados a ácidos de decapado<sup>31,64</sup>.

Como resultado de sus experimentos en agua salada, Sir Humphry Davy reportó en 1824 que el cobre podía protegerse con éxito contra la corrosión acoplándolo con hierro o zinc. Él recomendó la protección catódica de barcos con recubrimiento de cobre, empleando bloques de hierro unidos al casco en la proporción de hierro a cobre en la superficie de 1:100. En práctica, la velocidad de corrosión del revestimiento fue apreciablemente reducido, como Davy había predicho; pero desafortunadamente, el cobre protegido catódicamente está sujeto a ensuciamiento por organismos marinos, contrario a el comportamiento del cobre sin proteger, el cual suministra una concentración suficiente de iones de cobre para envenenar organismos contaminantes. Debido a que el ensuciamiento

reduce la velocidad de los barcos bajo navegación, el ministerio de marina Británica decidió en contra de la idea. Después de la muerte de Davy en 1829, su primo, Edmund Davy (profesor de química de la Real Universidad de Dublín), exitosamente protegió el hierro de trabajo de las boyas uniendo bloques de zinc, y Robert Mallet, en 1840, produciendo una aleación de zinc particularmente utilizado como ánodo de sacrificio. Cuando los cascos de madera fueron reemplazados por acero, se volvió tradicional colocar losas de zinc sobre todos los buques del ministerio de marina. Estas losas proveen protección localizada, especialmente contra los efectos galvánicos de las propelas de bronce, pero la protección catódica total de los buques de navegación marítima no fue explorada hasta 1950, hasta este tiempo por la armada canadiense.

La protección catódica fue incidental al mecanismo de protección de hojas de acero recubierto por inmersión de zinc fundido (galvanización), un método patentado por primera vez en Francia en 1836 y en Inglaterra en 1837. Sin embargo, la práctica de recubrimiento de acero con zinc fue aparentemente descrito en Francia desde 1742. La primer aplicación de administrar corriente eléctrica para la protección de estructuras subterráneas se llevó a cabo en Inglaterra y Estados Unidos por 1910-1912<sup>65</sup>.

En la década de 1930 y poco después de la segunda guerra mundial, la inhibición de la corrosión surgió como una ciencia separada. En 1930 fue la primera vez que se usó como inhibidor de la corrosión un producto natural<sup>66</sup>, extraído de *Chelidonium majus* (Celadine) en baños ácidos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Es bien conocido que la adición de ciertas sustancias (sales inorgánicas, moléculas orgánicas) a la solución en la cual un metal se corroe puede reducir substancialmente la velocidad de corrosión y que se puede unir el poder de una molécula orgánica a varias propiedades electroquímicas para inhibir la corrosión. En 1936, T. P. Hoar, quien co-descubrió con U. R. Evans, los factores básicos sobre los mecanismos electroquímicos de la corrosión (que llevaron a la teoría seminal de Wagner y Traud), cuenta un episodio de sus primeros días como consultor de corrosión; contratado para crear un inhibidor para un asunto automotriz y detener averías angustiantes del radiador de un automóvil de 1930, él

se ocupó en su laboratorio por un fin de semana creando un inhibidor orgánico potente. El cliente quería darle un pago atractivo. Pero Hoar sabiamente templo su entusiasmo y humildemente pidió sólo unos pocos centavos por cada vez que el inhibidor se usara, dándole un ingreso por más de una década<sup>67</sup>.

En la década de 1950 y 1960, hubo avances significativos en el desarrollo de tecnología de los inhibidores de la corrosión como la aplicación de la electroquímica para evaluar inhibidores de corrosión<sup>64,68</sup>. Existe una literatura vasta y bastantes recopilaciones sobre este tema. Por mencionar algunas de las más importantes, está la publicada por J. I. Bregman en 1963, la de NACE en 1973 sobre el uso de inhibidores de corrosión en un amplio espectro de industrias y la publicación de la Federación de la Corrosión en 1994<sup>69,70,71</sup>.

Con el advenimiento de instrumentación electrónica, los métodos de medida se volvieron más sofisticados. Las caracterizaciones electroquímicas y superficiales cuantitativas se volvieron las herramientas más utilizadas. Desafortunadamente, el énfasis fue sobre la parte *electro-* mientras que la parte *-química* algunas veces fue muy descuidada<sup>31</sup>.

Estudios recientes estiman que la demanda en estados unidos para inhibidores de la corrosión aumentará a 4.1% por año (USD\$2.5 billones) en 2017. En 2012 también se estimó que la demanda en el mercado de los inhibidores se dividió en: 26.6% para el refinamiento de petróleo, 16.9% en utilidades, 16.7% en producción de gas y petróleo, 15.3% químicos, 9.5% metales, 7.1% pulpa y papel y 8.0% otros<sup>72</sup>.

Los cromatos como inhibidores activos se han reemplazado por otros componentes como compuestos de molibdato y sales de metales de tierras raras, como cloruro de cerio. Se han impuesto leyes muy estrictas en contra del uso de arsénico, cromatos y fosfatos, por su alta toxicidad que ocasiona problemas de salud y de medio ambiente, fomentando el desarrollo de nuevos inhibidores<sup>73</sup>. Recientemente se han publicado artículos con la intención de desarrollar inhibidores de la corrosión amigables con el medio ambiente, así como el

aumento de investigación en inhibidores verdes y productos naturales, como extractos de plantas, compuestos purificados y aceites esenciales<sup>74</sup>.

Desde una perspectiva lejana, se puede ver que la corrosión de los metales lleva algunas similitudes al envejecimiento de los sistemas biológicos. Ahora, tal como, en recientes años, se ha afirmado que el envejecimiento biológico puede ser retardado por el consumo de suplementos dietéticos tales como vitamina E y Dehidroepiandrosterona (DHEA), por lo que hay varias maneras incluyendo la adición de sustancias orgánicas a la solución en contacto con el metal, para retardar (en algunos casos, en alto grado) la disolución espontánea electroquímica conocida como corrosión. Existen principalmente dos enfoques a este importante tema. Si el objeto (como con el casco de un barco) está en contacto con una cantidad ilimitada de solución acuosa, la adición de químicos a la solución no es factible. Para este tipo de situaciones hay dos enfoques electroquímicos: protección anódica y catódica. Sin embargo, a menudo (como con tubos de petróleo) si el líquido corrosivo (*e.g.* agua de mar) está al menos parcialmente confinado, entonces hay un gran valor en desarrollar moléculas orgánicas que se adsorban sobre el metal y reduzcan la velocidad de disolución anódica. Además se dice que hay más inhibidores que pueden ser utilizados además de la protección catódica y anódica, y de los inhibidores orgánicos, que son; pasivadores, que son sustancias inorgánicas oxidantes (cromatos, nitratos y molibdatos) e inhibidores fase vapor (compuestos con baja presión de vapor usados para proteger partes críticas de máquinas y contra oxidación por humedad durante envíos o almacenamiento)<sup>65</sup>.

Un inhibidor de la corrosión es una sustancia química que cuando se adiciona en pequeñas concentraciones a un medioambiente, minimiza o previene la corrosión. Los inhibidores se usan para proteger metales de la corrosión, incluyendo protección temporal durante el almacenamiento o el transporte, así como para protección localizada que podría resultar de acumulación de pequeñas cantidades de una fase agresiva. Un ejemplo es la salmuera, en una fase no agresiva como petróleo. Un inhibidor eficiente es compatible con el medio ambiente, es económico para su aplicación, y produce el efecto deseado cuando se presenta en pequeñas concentraciones<sup>75,76,77</sup>.

### *Clasificación de los inhibidores*

Los inhibidores pueden ser químicos sintéticos o naturales y se pueden clasificar (Fig. 2.9) por:

- la naturaleza química como orgánicos o inorgánicos;
- el mecanismo de acción como anódicos, catódicos o mixtos catódicos-anódicos y por acción de adsorción.

### *Inhibidores Inorgánicos.*

#### **inhibidores Anódicos.**

Los inhibidores Anódicos (también llamado inhibidores de pasivación) actúan por reducción de reacción anódica, lo cual soporta la reacción de pasivación de superficie del metal. En general, los inhibidores reaccionan con los productos de corrosión, inicialmente formados, resultando en una capa cohesiva e insoluble sobre la superficie del metal.

Los inhibidores anódicos reaccionan con iones metálicos  $Me^{n+}$  producidos sobre el ánodo, formando generalmente, hidróxidos insolubles los cuales se depositan sobre la superficie del metal como capa insoluble e impermeable a iones metálicos. Cuando las concentraciones del inhibidor aumentan, la densidad de corriente en el potencial de pasivación primaria se vuelve más alto que la densidad de corriente crítica anódica y cambia el potencial a valores más grandes y consecuentemente el metal se pasiva<sup>78</sup>.

Se debe asegurar una cantidad apropiada del inhibidor ya que de lo contrario el inhibidor afectará la formación de la capa de protección, lo que provocará que el metal no se cubra completamente, dejando sitios del metal expuestos, por lo que causará corrosión localizada. En general puede causar picaduras, debida a la reducción en el área anódica relativa a la catódica, o puede acelerar la corrosión, como corrosión localizada debida a la ruptura de la pasividad.

Algunos ejemplos de inhibidores inorgánicos anódicos son nitratos, molibdatos, cromatos de sodio, fosfatos, hidróxidos y silicatos.

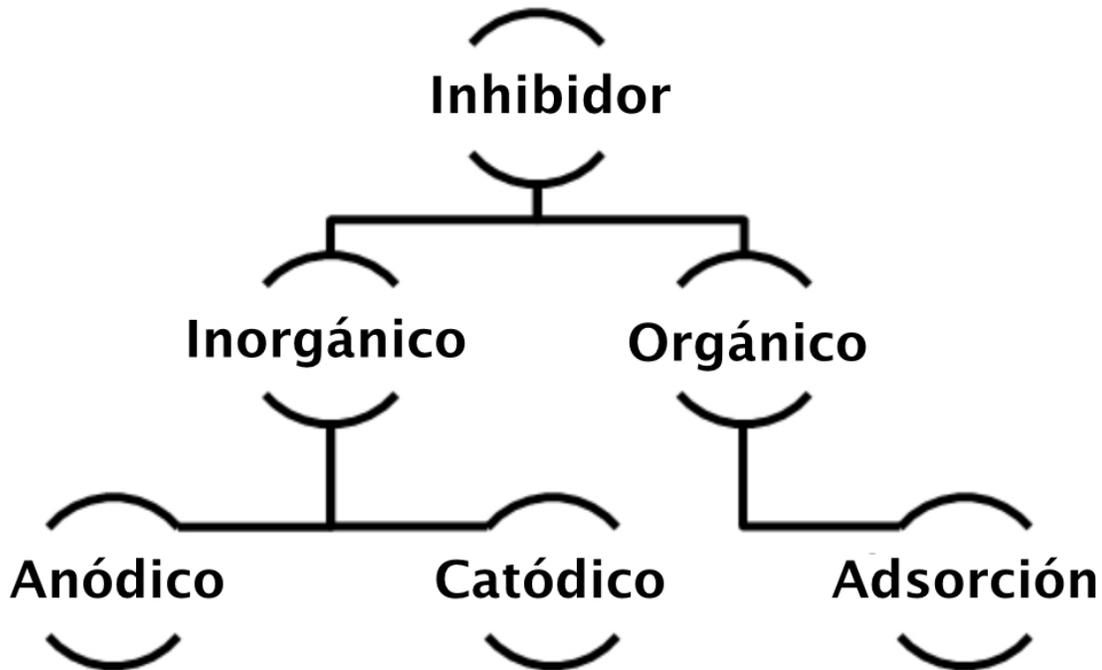


Fig.2.9. Clasificación de los inhibidores. Imagen tomada de la referencia 64.

### Inhibidores Catódicos

Los inhibidores catódicos de corrosión previenen la aparición de la reacción catódica del metal. Estos inhibidores tienen iones metálicos capaces de producir una reacción debida a la alcalinidad, por lo que se producen compuestos que precipitan selectivamente sobre sitios catódicos. Se deposita sobre el metal una capa compacta y adherente, restringiendo la difusión de especies reducibles, esto es, la difusión de oxígeno y electrones conductores en estas áreas, además se incrementa la impedancia de la superficie. Cuando la reacción catódica se afecta por corrosión el potencial cambia a valores más pequeños. En resumen se restringe el contacto del metal con el medio ambiente, inclusive si está completamente inmerso, previniendo la aparición de la reacción de la corrosión. Debido a esto el inhibidor catódico es independiente de la concentración, por lo que es considerablemente más seguro que un inhibidor anódico.

Algunos ejemplos de inhibidores inorgánicos catódicos son los iones de magnesio, zinc, y níquel que reaccionan con los iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) del agua formando hidróxidos insolubles como Mg(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub> ó Ni(OH)<sub>2</sub> que son los que se depositan en los sitios

catódicos de la superficie del metal, protegiéndolo. También pueden citarse fosfatos, fosfonatos, taninos, lignanos y sales de calcio los cuales presentan el mismo mecanismo de reacción.

Se ha visto en las aguas duras un tipo de este mecanismo de inhibición, debido al efecto del magnesio o bicarbonato de calcio. El flujo de agua dura sobre el metal ayuda a la nucleación de carbonatos, permitiendo las reacciones cercanas al equilibrio y formando precipitados sobre la superficie del metal. Estos precipitados, como CaCO<sub>3</sub>, cubren el área catódica y protegen al metal. Convirtiéndose en inhibidores catódicos que sólo dependen de la química del agua, y no de la composición del metal, por lo tanto, son aplicables a todo los metales<sup>79</sup>.

Otros inhibidores catódicos son los óxidos y sales de antimonio, arsénico y bismuto, los cuales se depositan sobre la región catódica en soluciones ácidas. Estos inhibidores catódicos minimizan la liberación de iones hidrógeno ( $H^+$ ) debido al fenómeno que puede dificultar la descarga del hidrógeno, llamado sobrepotencial.

### **Inhibidores Orgánicos.**

Los compuestos orgánicos usados como inhibidores, ocasionalmente, actúan como inhibidores catódicos, anódicos o ambos, sin embargo, como regla general actúan a través de un proceso de adsorción en la superficie, formando películas de inhibidor. Naturalmente las moléculas que exhiben una fuerte afinidad por los compuestos de la superficie del metal muestran una buena eficiencia de inhibición y un bajo riesgo por el medio ambiente. Estos inhibidores construyen una capa hidrofóbica protectora de moléculas adsorbidas sobre la superficie del metal, el cual provee una barrera a la disolución del metal en el electrolito. Estos deben ser solubles o dispersables en el medio alrededor del metal.

La eficiencia de un inhibidor orgánico depende de:

- estructura química, como el tamaño de la molécula orgánica;
- aromaticidad y/o enlaces conjugados, como la longitud de la cadena de carbonos
- tipo y número de átomos o grupos enlazados con la molécula (tanto  $\pi$  o  $\sigma$ );

- naturaleza y carga de la superficie del metal del modo de adsorción como fuerza de enlace al sustrato metálico;
- capacidad de una capa para volverse compacta o reticulada,
- capacidad para formar un complejo con los átomos como un sólido dentro de la red metálica;
- tipo de solución electrolítica<sup>80</sup>.

La eficiencia de estos inhibidores de corrosión orgánicos se relaciona con la presencia de grupos funcionales con átomos de S, O ó N en la molécula, compuestos heterocíclicos y electrones  $\pi$ , generalmente tienen partes ionizables hidrofílicas o hidrofóbicas. Las funciones polares se consideran usualmente como centros de reacción para el establecimiento del proceso de adsorción.

El inhibidor ácido orgánico que contiene oxígeno, nitrógeno y/o azufre se adsorbe sobre la superficie metálica bloqueando los sitios activos de corrosión. Aunque los más efectivos y eficiente, además de presentar enlaces  $\pi$ , presentan toxicidad biológica y características que perjudican al medio ambiente<sup>81</sup>.

Debido a que la superficie metálica cubierta es proporcional a los concentrados de inhibidor, la concentración del inhibidor en el medio es crítica<sup>82</sup>.

Algunos ejemplos de inhibidores orgánicos son: aminas, urea, mercaptobenzotriazol (MBT), benzotriazol y tolitriazol, aldehídos, compuestos heterocíclicos nitrogenados, compuestos que contienen azufre y compuestos acetilénicos y también ácido ascórbico, ácido succínico, trimptamina, caféina y extractos naturales<sup>79,83,84,86</sup>.

Existen aún algunos inhibidores orgánicos que actúan en fase vapor (inhibidores de corrosión volátiles). Algunos ejemplos son: benzoato de dicitclohexilamonio, benzoato o nitrito de diisopropilamonio, benzoato o carbonato de etanolamina y también la combinación de urea y nitrito de sodio<sup>85</sup>.

### *Aplicación Industrial.*

*Decapado ácido:* Previene el ataque en el metal debido a la solución ácida en el cual el metal se limpia de la cascarilla de laminación (corteza de laminación), y también previene la evolución consecuente de hidrógeno cuando se adiciona inhibidor, típicamente orgánico, debe ser soluble o dispersado. Ejemplos: tiourea, aminas y sus derivados, alcohol propargílico.

*Petróleo Industrial:* Los carbonatos de sodio o aminas orgánicas complejas se emplean para reducir el efecto corrosivo del CO<sub>2</sub> (corrosión dulce), H<sub>2</sub>S (corrosión amarga) y ácidos orgánicos, habilitando el uso de materiales más baratos y menos resistentes a la corrosión en pozos de extracción de petróleo crudo. Las pipas de gasolina y keroseno emplean aceites sulfonados y nitrito de sodio. Los pozos de petróleo utilizan aminas grasas, imidazolinas y sales de amonio cuaternarias. La corrosión interna de tubería ocurre en transporte de gas húmedo debido a la condensación del agua que contiene gases corrosivos disueltos. La corrosión es causada por la disolución de gases corrosivos, tales como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S así como condensación de vapores ácidos.

*Sistemas de transmisión y distribución de agua:* se usan inhibidores de la corrosión en combinación con ajustadores de pH y controles de alcalinidad hacia una protección más eficiente. Los inhibidores más comunes son fosfatos, aminas volátiles (ciclohexilamina y morfina).

*Concreto:* Para mejorar la durabilidad de estructuras de concreto reforzadas, las cuales se deterioran debido a alta alcalinidad, se usan inhibidores de la corrosión mezclados con el cemento o pasta de concreto. Un ejemplo es el ion fosfato<sup>87</sup>.

*Caldera:* Uso termoeléctrico, en general; amonio, ciclohexilamina, alcohol y morfina como inhibidores en varios procesos de las calderas. Los inhibidores, también se adicionan por el uso de ácido clorhídrico para la solubilización de cal para prevenir el ataque en las tuberías.

El inhibidor utilizado en este trabajo es del tipo imidazolina sintetizado a partir de aceite de coco, de acuerdo a las siguientes reacciones:

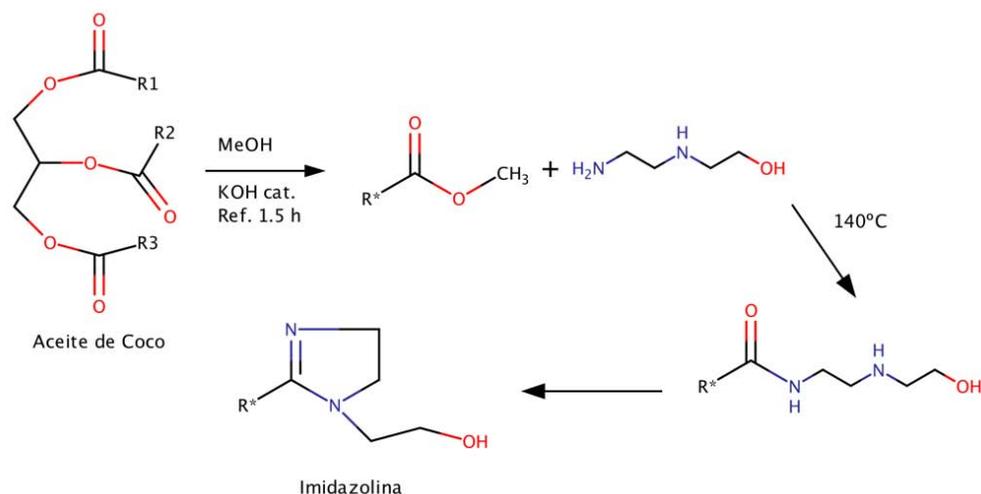


Fig. 2.10. Síntesis del Inhibidor a base de aceite de coco. R\* que no es específica a una cadena hidrocarbonada en particular. Las cadenas hidrocarbonadas R1, R2 y R3 dependen de los ácidos grasos presentes en el aceite de coco.

### Nanopartículas de Plata.

En general, las nanopartículas están definidas como partículas que se encuentran en un rango de 1-100 nm, formando ramificaciones entre 20 y 15000 átomos que presentan un comportamiento que se debate entre la física clásica y la cuántica<sup>88,89</sup>. Las nanopartículas se pueden obtener a partir de diferentes materiales y en diversas formas como esferas, barras, alambres y tubos<sup>90</sup>. De igual manera, es posible controlar las condiciones de reacción y el método de síntesis que permita la obtención de diversas estructuras nanométricas, entre ellas, nanopartículas poliméricas, dendrímeros, nanopartículas metálicas, liposomas y otros tipos de nanomateriales dependiendo en gran medida de la aplicación específica para la cual se deseen implementar<sup>91</sup>.

La plata ha sido empleada durante miles de años como metal precioso y ha tenido diversas aplicaciones como: joyería, utensilios, moneda, fotografía o explosivos. De todos estos

usos, uno de los más importantes es su empleo como agente desinfectante con fines higiénicos y médicos<sup>92</sup>. En la antigüedad, se empleaban vasijas de plata para almacenar agua o vino, ya que se consideraba que preservaba las condiciones de los líquidos. Hipócrates, padre de la medicina moderna, describió el empleo de polvo de plata para su aplicación en la curación de heridas y en el tratamiento de úlceras. En los siglos XVII y XVIII se empleó nitrato de plata para el tratamiento de úlceras y su actividad antimicrobiana se estableció en el siglo XIX. Sin embargo, después de la introducción de los antibióticos en 1940 el uso de las sales de plata disminuyó. Posteriormente, se han empleado sales y compuestos de plata en diferentes campos biomédicos, especialmente en el tratamiento de quemaduras<sup>92</sup>. El renacimiento del interés en la plata y en las nanopartículas de plata ha sido motivado por la aparición desenfrenada de bacterias resistentes a antibióticos y la creciente prevalencia de las infecciones nosocomiales bacterianas. El uso de la plata se ha visto seriamente limitado por la toxicidad de los iones de plata para los seres humanos; sin embargo, la nanotecnología ha permitido la producción de pequeñas partículas de plata con una superficie cada vez mayor de área por volumen, mayor eficacia contra las bacterias y, lo más importante, menor toxicidad para los seres humanos<sup>88</sup>. El gran potencial de las nanopartículas de plata (*NpAg*) se ve reflejado en las múltiples aplicaciones en diversas áreas tanto de las ciencias puras y aplicadas como en la industria.

Las ventajas de la utilización de nanopartículas se fundamentan en que pueden exhibir tanto propiedades macro como microscópicas, lo que le confiere características únicas. Se han propuesto como materiales útiles en la industria textil, electrónica, y para monitoreo de aguas en preservación del medio ambiente. Así mismo las *NpAg* han tenido auge en la ingeniería médica, pues se han empleado como recubrimiento en sondas uretrales, endoprótesis vasculares, tubos endotraqueales, dispositivos de diálisis peritoneal, instrumentos quirúrgicos, entre otros<sup>89,90,93</sup>.

La nanotecnología y la química sintética moderna se utilizan para desarrollar diferentes métodos de síntesis de *NpAg*. Los parámetros que están influenciados por el método de síntesis incluyen el diámetro promedio de *NpAg* y el tamaño, la distribución de tamaño, la

forma, adición de agentes estabilizantes, rendimiento de la reacción, química de la reacción, y la presencia de impurezas<sup>90</sup>. Mediante el control de las condiciones experimentales (por ejemplo la temperatura, la concentración, la presencia de agentes estabilizantes), se puede controlar la cinética de la reacción de tal manera que los átomos de plata formen agrupaciones de dimensiones nanométricas. La estrategia más común es la protección de las nanopartículas con agentes protectores que pueden ser absorbidos o unirse a la superficie de las nanopartículas, para así evitar su aglomeración<sup>94,95</sup>.

Los métodos frecuentemente usados son: reducción química, reduciendo complejos con iones Ag<sup>+</sup> seguida por la asociación con grupos oligoméricos, este mecanismo tiene 2 etapas diferentes: nucleación y crecimiento<sup>97,98,99</sup>.

Otros métodos de obtención de *NpAg* son: a) fotorreducción, iniciada por radiación UV que desintegra las *NpAg* en tamaños más pequeños con un único modo de distribución homogénea estable y de tamaño uniforme, depende fuertemente de la longitud de onda de excitación<sup>99,100</sup>; b) microemulsión, que se basa en la formación de dos fases inmiscibles (precursor de metal y agente reductor) en donde la velocidad de interacción entre las dos fases se controla por la interfase, las *NpAg* se estabilizan debido al recubrimiento de su superficie con estabilizantes en la fase no polar y transferido al medio orgánico, por un transportador generalmente una sal cuaternaria de amonio<sup>101</sup>; c) biosíntesis, donde se emplea química verde usando reductores biológicos naturales como polisacáridos, bacterias y extractos<sup>100</sup>.

A escala nano, las partículas presentan diferentes propiedades físicas, ópticas, químicas y antimicrobianas, que difieren en gran medida a las propiedades que presentan los mismos materiales pero en escala de milímetros o metros. Entre estas propiedades se encuentran: incremento de la polarizabilidad óptica, aumento de la conductividad eléctrica, propiedades electromagnéticas y catalíticas, y actividad antimicrobiana de amplio espectro. Generalmente, estas propiedades dependen del material, tamaño y forma de las nanopartículas<sup>102-104</sup>.

Las nanopartículas metálicas presentan fuertes bandas de absorción en la región ultravioleta y visible (UV-Vis) del espectro electromagnético que proporcionan información acerca del tamaño, forma, concentración y propiedades dieléctricas<sup>104-106</sup>.

La actividad antibacteriana de la plata es bien conocida, se acepta que la plata y las *NpAg* en una solución acuosa producen la liberación de iones de plata, los cuales son biológicamente activos y con efecto bactericida. Un estudio comparativo entre *NpAg*, nitrato de plata y cloruro de plata, reveló que las *NpAg* tienen mayor actividad antibacteriana que los iones de plata libre<sup>107,109</sup>.

**Tabla 2.1. Efectos antibacterianos de las Nanopartículas de Plata frente a diferentes bacterias. Tabla tomada de la referencia 90.**

| MICROORGANISMOSPROBADOS   | AÑO  | RESULTADOS  | REFERENCIAS               |
|---|------|---|---------------------------|
| <i>E. coli</i> , <i>Vibrio cholera</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>Salmonella typhi</i>                             | 2005 | El efecto bactericida de las AgNPs es dependiente del tamaño y entre menor sea éste, mayor será su actividad.   | Morones <i>et al.</i>     |
| <i>S. aureus</i> , <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. epidermidis</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i>     | 2006 | Diferentes sacáridos se emplearon como agentes reductores y se obtuvieron AgNPs de varios tamaños, corroborando lo propuesto por Morones <i>et al.</i>  | Panacek <i>et al.</i>     |
| <i>E. coli</i> , <i>S. typhi</i> , <i>S. aureus</i>   | 2007 | El efecto antibacteriano fue dependiente de la dosis de AgNPs aplicado. La actividad fue mayor contra las bacterias Gram-negativas evaluadas que frente a las Gram-positivas.   | Shrivastava <i>et al.</i> |
| <i>E. coli</i> (4 strains), <i>Bacillus subtilis</i> (3 strains), <i>S. aureus</i> (3 strains)                      | 2008 | Para este estudio se encontró que el efecto bactericida fue mayor para bacterias Gram-positivas que para Gram-negativas, probablemente debido a que se evaluaron múltiples cepas de la misma bacteria en lugar de una sola. | Ruparelia <i>et al.</i>   |
| <i>S. aureus</i> resistente a Meticilina (SARM), <i>S. aureus</i> no resistente                                     | 2009 | Para AgNPs de 10 nm se reportó inhibición de 90% contra SARM bajo concentraciones no citotóxicas.   | Ayala-Nuñez <i>et al.</i> |
| <i>E. coli</i> , <i>E. coli</i> O157:H7, <i>P. aeruginosa</i> , <i>Salmonella entérica</i> , <i>Bacillus cereus</i> | 2011 | Encontraron CMI desde 34 µg/mL para <i>E. coli</i> patógena empleando AgNPs, mientras que al evaluar nanopartículas de Ag-SiO <sub>2</sub> se requirieron 100 µg/mL.  | Rastogi <i>et al.</i>     |

Se ha propuesto como mecanismo alternativo que las *NpAg* interactúan con la pared celular de la bacteria, provocando lisis de la misma. Este hecho conlleva con una mayor permeabilidad en la pared celular dejando a la célula bacteriana incapaz de la regulación del transporte a través de la membrana plasmática, lo que culmina con la muerte celular<sup>106-109</sup>. Las *NpAg* presentan efectos antibacterianos frente a un gran número de especies bacterianas Tabla 2.1<sup>90</sup>.

a

# Capítulo 3

## **Metodología Experimental.**

## Materiales

- ❖ Parrillas con agitación magnética
- ❖ Agitadores magnéticos
- ❖ Termómetro
- ❖ Matraces de bola con 5 bocas de 500mL
- ❖ Electrodo de acero 1018
- ❖ Lijas del 200 al 600
- ❖ Micropipeta de 1000 µL
- ❖ Puntas para micropipetas
- ❖ Mangueras
- ❖ Electrodo Luggin
- ❖ Electrodo de Calomel Saturado, *ECS*.
- ❖ Potenciostato Gill ACM (LPR, ECN, PC) y una PC que mide EIS (Gamry Instruments DHC1),
- ❖ Vasos de precipitados.
- ❖ Tapones de Hule
- ❖ Balanza Analítica
- ❖ Espátula

## Material de Prueba.

Se usaron electrodos cilíndricos o “probetas” fabricadas de acero al carbón 1018. Con un diámetro de 0.6 cm y longitud de 4.8 cm, con un área aproximada de 9.3-9.4 cm<sup>2</sup>. Antes de los ensayos los electrodos fueron pulidos con papel lija de carburo de silicio grano 120 a 600 haciendo girar los electrodos a 2400 rpm para desbaste, después enjuagando con agua destilada, alcohol y acetona.

## Soluciones y Reactivos

- Agua Destilada
- Nitrato de Plata, AgNO<sub>3</sub> pureza 99-100%, J. T. Baker.
- Cloruro de Sodio, NaCl; pureza 99-100 % J. T. Baker
- Etanol, pureza 99-100% J. T. Baker
- Acetona, pureza 99-100%, J. T. Baker

- Dióxido de Carbono, Cilindro, INFRA
- Diesel. Gasóleo derivado del petróleo está compuesto aproximadamente de un 75% de hidrocarburos saturados (principalmente parafinas incluyendo isoparafinas y cicloparafinas) y un 25% de hidrocarburos aromáticos. La fórmula química general del gasóleo común es C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>, incluyendo cantidades pequeñas de otros hidrocarburos cuyas fórmulas van desde C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> a C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>.
- Inhibidor con cabeza no polar a base de aceite coco de 10000 ppm.
- Solución de NaCl al 3% (Se pesan 30 g de NaCl se disuelven y se llevan a un matraz aforado de 1000 mL con agua destilada.)
- Solución de Nanopartículas de Plata, 20 ppm. (Solución comercial: NanoXact™ *Silver Nanoparticles*, Nanopartículas de plata coloidales. Ingredientes: Plata (0.002% masa), Polivinilpirrolidona (trazas), Agua (>99% en masa)
- Solución de AgNO<sub>3</sub> para [Ag<sup>+</sup>]= 20 ppm (Se pesan 0.0078 g. de AgNO<sub>3</sub>, se disuelven y se llevan a un matraz aforado de 250 mL con agua destilada).

### **Preparación de Soluciones para Medios de Prueba.**

#### ***Blanco***

En un matraz de 5 bocas de 500 mL se vierten 400 mL de agua destilada y un agitador magnético, en una de las bocas se coloca un termómetro y en las demás tapones de hule, se coloca en la parrilla con agitación hasta alcanzar 50 °C. Se sumergen los electrodos de prueba limpios y secos.

#### ***NaCl***

De la solución de NaCl 3% se toman 400 mL, se vierten en un matraz bola de fondo plano de 5 bocas de 500 mL, se sumerge un agitador magnético, en una de las bocas se coloca un termómetro y en las demás tapones de hule, se calienta en una parrilla con agitación hasta 50 °C. Se sumergen los electrodos de prueba limpios y secos.

#### ***CO<sub>2</sub>***

En un matraz de bola de fondo plano con 5 bocas de 500 mL se vierten 400 mL de agua

destilada, sumergiendo un agitador magnético, se coloca en una parrilla y se comienza a calentar, mientras en una de las bocas se coloca una manguera con un extremo conectado a un tanque de CO<sub>2</sub> gas y el otro extremo hasta el fondo del matraz, en otra boca se coloca el termómetro y en las demás bocas se colocan tapones de hule; se comienza la saturación burbujeando y procurando la salida de gas, dejar pasar 2 h hasta que se alcancen los 50 °C. Sumergir los electrodos de prueba limpios y secos para precorrosión de 1 h. El burbujeo se mantiene durante todo el ensayo para garantizar la saturación de la solución.

### *Diesel*

En una matraz bola de fondo plano se vierten 360 mL de agua destilada, se sumerge un agitador magnético, en una de las bocas se coloca un termómetro y en las demás tapones de hule y se calienta en una parrilla con agitación hasta 50 °C. Se sumergen los electrodos de prueba limpios y secos, por último se adicionan 40 mL de diesel.

### *NaCl-CO<sub>2</sub>*

En un matraz de bola de fondo plano con 5 bocas de 500 mL se vierten 400 mL de solución de NaCl al 3% y se sumerge un agitador magnético, se coloca en una parrilla con agitación y se comienza a calentar, mientras en una de las bocas se coloca una manguera para burbujear CO<sub>2</sub> gas procurando colocarla en el fondo del matraz, se coloca el termómetro en otra boca y tapones de hule en las demás bocas, se comienza la saturación, burbujeando y procurando la salida del CO<sub>2</sub>, dejar pasar 2 h hasta que se alcancen los 50 °C. Se sumergen los electrodos de prueba para precorrosión de 1 h. El burbujeo se mantiene durante todo el ensayo para garantizar la saturación de la solución.

### *NaCl-Diesel*

En una matraz bola de fondo plano se vierten 360 mL de solución de NaCl al 3% y se sumerge un agitador magnético, en una de las bocas se coloca un termómetro y en las demás tapones de hule; se calienta en una parrilla con agitación hasta 50°C. Se sumergen los electrodos de prueba limpios y secos a precorrosión de 1 h, por último adicionar 40 mL de diesel.

### *CO<sub>2</sub>-Diesel*

En una matraz bola de fondo plano se vierten 360 mL de agua destilada y se sumerge un agitador magnético, se coloca en una parrilla con agitación y se comienza a calentar, mientras en una de las bocas se coloca una manguera para burbujear CO<sub>2</sub> gas procurando colocarla en el fondo del matraz, se coloca un termómetro en otra boca y tapones de hule en las demás bocas, se comienza la saturación burbujeando y procurando la salida de gas, dejar pasar 2 h hasta que se alcancen los 50 °C. Se sumergen los electrodos limpios y secos para precorrosión de 1 h por último se adicionan 40 mL de diesel. El burbujeo se mantiene durante todo el ensayo para garantizar la saturación de la solución.

### *NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel*

En una matraz bola de fondo plano se vierten 360 mL de solución de NaCl al 3%, se sumerge un agitador magnético, se coloca en una parrilla con agitación y se comienza a calentar, mientras en una de las bocas se coloca una manguera para burbujear CO<sub>2</sub> gas procurando colocarla en el fondo del matraz, se colocan tapones de hule en las demás bocas, se comienza la saturación, burbujeando y procurando la salida de gas, dejar pasar 2 h hasta que se alcancen los 50 °C. Se sumergen los electrodos de prueba para precorrosión de 1 h después adicionar 40 mL de diesel. El burbujeo se mantiene durante todo el ensayo para garantizar la saturación de la solución.

### *NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP*

En una matraz bola de fondo plano se vierten 360 mL de solución de NaCl al 3%, se sumerge un agitador magnético, se coloca en una parrilla con agitación y se comienza a calentar, mientras en una de las bocas se coloca una manguera para burbujear CO<sub>2</sub> gas procurando colocarla en el fondo del matraz, se colocan tapones de hule en las demás bocas, se comienza la saturación, burbujeando y procurando la salida de gas, dejar pasar 2 h hasta que se alcancen los 50 °C. Se sumergen los electrodos limpios y secos para precorrosión por 1 h y se adicionan 40 mL de diesel. Después se adiciona 1 mL de la disolución de Nanopartículas de Plata estabilizadas con PVP (NpAgPVP), evitando el contacto con el diesel, para una concentración de 0.05 ppm de NpAgPVP en el medio. El burbujeo se mantiene durante todo el ensayo para garantizar la saturación de la solución.

### *NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub>*

En una matraz bola de fondo plano se vierten 360 mL de solución de NaCl al 3% y se sumerge un agitador magnético, se coloca en una parrilla con agitación y se comienza a calentar, mientras en una de las bocas se coloca una manguera para burbujear CO<sub>2</sub> gas procurando colocarla en el fondo del matraz, se colocan tapones de hule en las demás bocas, se comienza la saturación, burbujeadando y procurando la salida de gas, dejar pasar 2 h hasta que se alcancen los 50 °C. Se sumergen los electrodos para precorrosión por 1 h después se adicionan 40 mL de diesel. Se adiciona 1 mL de disolución de AgNO<sub>3</sub>, evitando el contacto con diesel, para una concentración de 0.05 ppm de Ag<sup>+</sup>. El burbujeo se mantiene durante todo el ensayo para garantizar la saturación de la solución.

### **Adición de inhibidor.**

La adición de inhibidor se realizó para todos los medios adicionando 400 µL de la solución de inhibidor de 10000 ppm para una concentración total de 10 ppm de inhibidor en cada experimento realizado.

### **Mediciones Electroquímicas**

Las mediciones electroquímicas se realizaron usando una celda convencional de vidrio (matraz de bola de fondo plano de 5 bocas de 500 mL) usando un contraelectrodo de las mismas características del electrodo de trabajo, con una varilla de grafito como electrodo auxiliar y un electrodo de calomel saturado (*SCE*) como referencia con un puente capilar Lugging, colocados simétricamente y separados unos con otros, en los casos con CO<sub>2</sub> la adición del gas se mantenía por una de las bocas hasta el termino de la prueba. (Fig. 3.1 ).

### *Curvas de Polarización (PC)*

Estas pruebas se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 60 mV/s, y en un rango de escaneo de -300 a +300 mV; con un Potenciostato Gamry GillAC controlado por una computadora de escritorio con programación automática.

### ***Resistencia a la Polarización Lineal (LPR)***

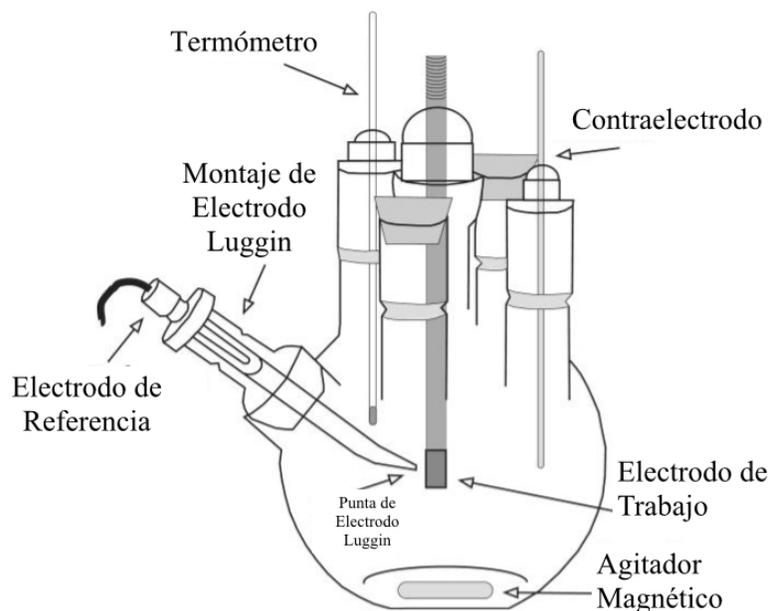
Estas pruebas se llevaron a cabo al polarizar los electrodos de -30 a 30 mV a una velocidad de barrido de 10 mV/min, con un Potenciostato Gamry GillAC controlado por una computadora de escritorio con programación automática para realizar mediciones a las 0, 2, 4, 6, 12 y 18 h.

### ***Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)***

Estas pruebas se llevaron a cabo en un intervalo de frecuencia de 100 kHz a 0.01 Hz con 10 puntos por década con una amplitud de 10 mV se uso un instrumento Gamry DHC1, realizando mediciones cada 0, 2, 4, 6 12 y 18 h.

### ***Ruido Electroquímico (ECN)***

Estas pruebas se realizaron tomando las lecturas de las fluctuaciones de potencial y corriente de la muestra obteniendo 1 punto por segundo por 1024 segundos. Con un Potenciostato Gamry GillAC controlado por una computadora de escritorio con programación automática para realizar mediciones a las 0, 2, 4, 6, 12 y 18 h.



**Fig. 3.1. Diagrama de la celda electroquímica usada para los diferentes ensayos.**

# Capítulo 4

## **Resultados y Análisis de Resultados.**

### Curvas de Polarización.

Para conocer el comportamiento de las reacciones catódica y anódica se puede graficar el potencial ( $E$ ) o sobre potencial medido, contra el  $\log(i_{app})$  o densidad de corriente, sobre un rango suficiente y determinar  $i_{corr}$  (ó  $I_{corr}$ ) por la extrapolación de las ramas catódicas y anódicas al potencial de circuito abierto o  $E_{corr}$ . La Fig. 2.6 ilustra la determinación de cada uno de los parámetros electroquímicos para esta sección de resultados.

En la Fig. 4.1 se muestran las curvas de polarización obtenidas para acero al carbón en cada una de los medios estudiados sin adicionar inhibidor y en la Tabla 4.1 se muestran los parámetros electroquímicos de las curvas de la Fig. 4.1, de estos resultados se puede decir que:

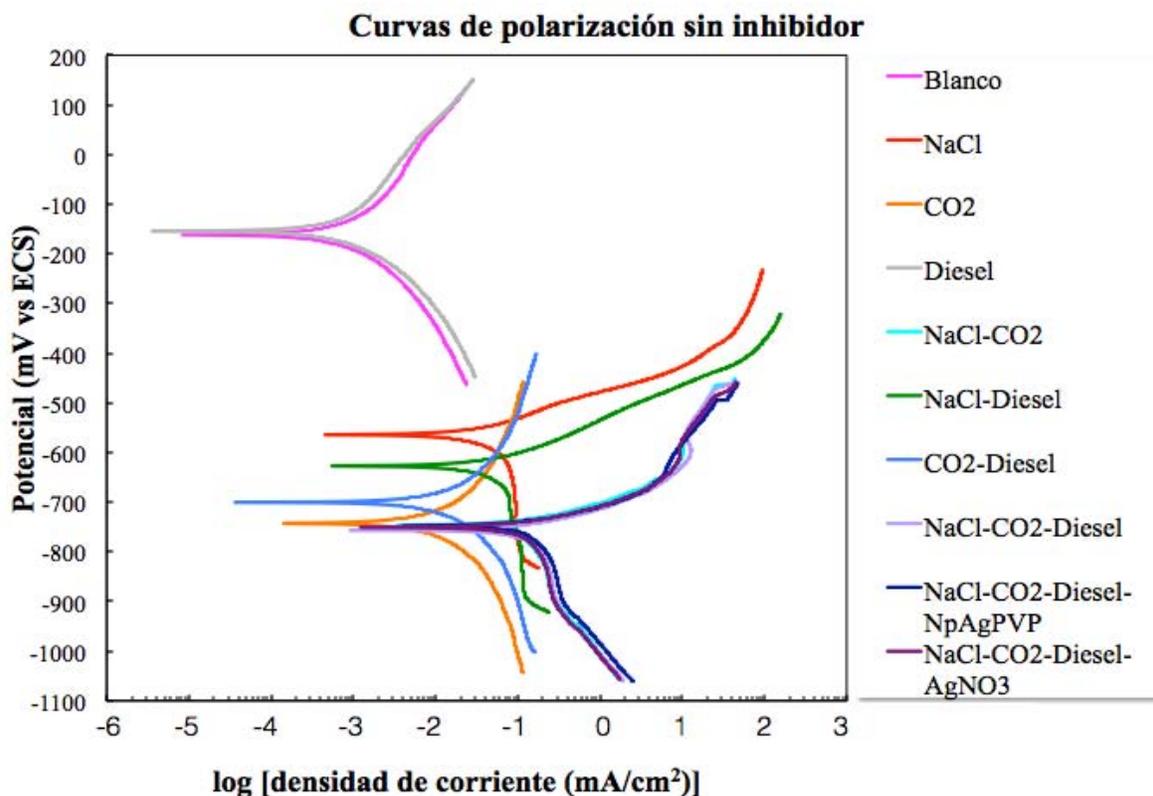


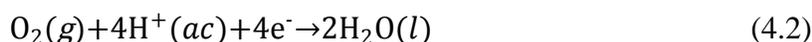
Fig. 4.1. Curvas de polarización sin inhibidor para cada uno de los medios estudiados.

Tabla 4.1. Valores para las pendientes de Tafel anódica, catódica ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ , respectivamente),  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  para los medios sin inhibidor.

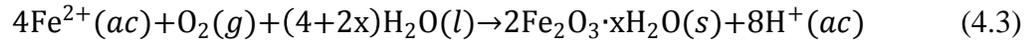
| Medio  | Pendientes de Tafel |                | $I_{corr}$<br>$\times 10^{-4}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $E_{corr}$<br>(mV) |
|--|---------------------|----------------|---|--------------------|
|  | $\beta_a$ (mV)      | $\beta_c$ (mV) |   |                    |
| <b>Blanco</b>                                      | 147.47              | 124.34         | 7   | -161.65            |
| <b>NaCl</b>  | 54.76               | 112.98         | 261   | -563.81            |
| <b>CO<sub>2</sub></b>                              | 139.06              | 142.27         | 87  | -743.28            |
| <b>Diesel</b>                                      | 190.91              | 112.87         | 7   | -155.35            |
| <b>NaCl-CO<sub>2</sub></b>                         | 40.74               | 189.46         | 879   | -747.11            |
| <b>NaCl-Diesel</b>                                 | 52.07               | 123.05         | 308   | -627.49            |
| <b>CO<sub>2</sub>-Diesel</b>                       | 134.66              | 144.00         | 116   | -701.89            |
| <b>NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel</b>                  | 35.09               | 125.65         | 649   | -757.37            |
| <b>NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP</b>          | 41.31               | 167.16         | 807   | -749.90            |
| <b>NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub></b> | 32.26               | 72.15          | 617   | -750.00            |

Las curvas de las muestras con Diesel y Blanco mostraron los  $E_{corr}$  más grandes siendo de  $-155.35$  y  $-161.65$  mV respectivamente, así como las  $I_{corr}$  más bajas de todas las condiciones experimentales ( $7 \times 10^{-4}$  y  $7 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente) con cambios en las pendientes de Tafel que son más pronunciados en la pendiente anódica. Se puede observar el control mixto en ambas reacciones anódica y catódica.

La adición de NaCl al Blanco hace que el  $E_{corr}$  se vuelve más pequeño desplazándose a  $-563.81$  mV, se observa una corriente límite en la rama catódica, que puede ser debida a que se disminuye la concentración de las especies a reducir cerca de la superficie metálica<sup>1</sup> y en la rama anódica un proceso de disolución más pequeño ya que la pendiente es más pequeña. Esto indica que la presencia de NaCl incrementa la velocidad de corrosión del acero; con una  $I_{corr}$  con un valor de  $261 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>, significativamente mayor a la del Blanco. Se sabe que el hierro se corroe más rápidamente en soluciones de NaCl ya que más oxígeno disuelto alcanza áreas catódicas<sup>2</sup>. Se espera que en los medios con NaCl, Blanco y Diesel ocurran las siguientes reacciones<sup>3</sup>:

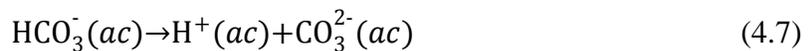
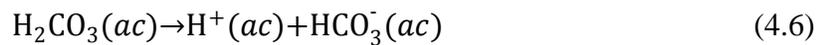
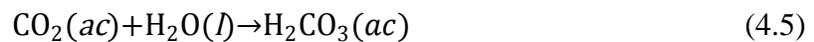
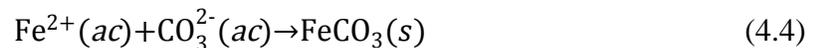


Los iones Fe<sup>2+</sup> se oxidan gracias al oxígeno obteniéndose lo que es llamada herrumbre:



Además que con el aumento de un soluto como NaCl existe una mayor migración de electrones y iones explicando la oxidación tan rápida en agua salada.

En presencia sólo de CO<sub>2</sub>;  $E_{corr}$  se hace más pequeño (-743.28 mV) e  $I_{corr}$  más pequeña,  $87 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>, con respecto a la curva de NaCl; se observa un incremento en la pendiente de la rama anódica lo cual indicaría un mecanismo de protección del material; no se observan efectos de capas de pasivación en la rama anódica, además es conocido que la principal reacción anódica es la disolución del hierro (Ec. 4.1), favoreciendo la formación de FeCO<sub>3</sub> (Ec. 4.4); un producto de corrosión insoluble, el cual puede precipitarse como película/capa/incrustación protectora a una temperatura mínima de 50 °C<sup>4,5,6</sup>. Las reacciones químicas responsables en el proceso de corrosión por CO<sub>2</sub> son la reacción de CO<sub>2</sub> disuelto con agua (Ec. 4.5), la disociación de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Ec. 4.6 y 4.7) y las reacciones electroquímicas que (además de la disolución del hierro) son las reacciones catódicas de reducción del H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Ec. 4.8 y 4.9) que ocurre principalmente entre valores de  $4 < \text{pH} < 6$ <sup>7,8,9</sup>. Siendo estas las condiciones del experimento presentado.



ADRIÁN RICARDO HIPÓLITO NÁJERA



La presencia de NaCl-CO<sub>2</sub> provoca una disminución en el  $E_{corr}$  con respecto a los experimentos de NaCl y CO<sub>2</sub> por separado (-747.11 mV), además se observa una  $I_{corr}$  mayor ( $879 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>) con respecto a las curvas de NaCl y CO<sub>2</sub>; se observan cambios de pendiente en la rama catódica y anódica además de la formación de una capa pasiva a potenciales cercanos a -600 mV por lo que se puede decir que se incrementa la agresividad del medio. Además de una corriente límite por difusión en la rama catódica que deja de mostrarse a valores más bajos de -900 mV. Las reacciones que se dan en este medio son parecidas a las del medio con CO<sub>2</sub> pero que evidentemente se ven afectadas por las condiciones del medio y los productos de corrosión.

Con la presencia de NaCl-Diesel se observa una  $I_{corr}$  de  $308 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> mayor al de la curva de NaCl indicando que la solución aumenta la velocidad de corrosión además también en  $E_{corr}$  (-627.49 mV) es 63.68 mV más pequeño que NaCl. Se observa aquí un efecto debido al Diesel haciendo un medio más propenso a la corrosión. Las reacciones son las mismas que para el medio de NaCl.

La presencia de CO<sub>2</sub>-Diesel muestra valores de  $E_{corr}$  de -701.89 mV y de  $I_{corr}$  de  $116 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> los cuales difieren en comparación a la curva de CO<sub>2</sub> que tiene un valor de potencial de -743.28 mV y de  $I_{corr}$  de  $87 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> además de valores de pendientes  $\beta_a$  y  $\beta_c$  muy cercanos, lo que nos indica que la adición de Diesel al medio de CO<sub>2</sub> vuelve el  $E_{corr}$  más grande y aumenta la  $I_{corr}$ , pero no modifica significativamente las pendientes, lo que indica que las reacciones posiblemente sean las mismas con y sin Diesel al saturar con CO<sub>2</sub>. En este medio se observa que el Diesel hace que el medio sea menos agresivo.

Con la presencia de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel se observa un  $E_{corr}$  de -757.37 mV y una  $I_{corr}$  de  $649 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> su comportamiento es muy similar a la curva de NaCl-CO<sub>2</sub> por lo que se puede decir que la adición de Diesel modifica principalmente a la rama catódica y tiene un leve efecto en la rama anódica, produce un cambio a un  $E_{corr}$  más grande y disminución de la  $I_{corr}$ , lo que indica que la fracción soluble en agua del Diesel parece conferirle cierta protección al acero. Se ha reportado que la fase oleosa provee protección al acero

posiblemente debido a la formación de una emulsión aceite-agua que en la superficie del acero protege o limita la difusión de iones agresivos, también se piensa que la fase oleosa es capaz de absorberse en la superficie del metal y reducir la velocidad de corrosión afectando el proceso de transferencia de masa<sup>10,4</sup>.

En la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP, se tiene un valor de  $E_{corr}$  de  $-749.90$  mV aumenta con respecto a la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel y de  $I_{corr}$  de  $807 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> el comportamiento es muy similar al de la curva de NaCl-CO<sub>2</sub> con  $I_{corr}$  más pequeña debido al Diesel además de que la curva es similar también a NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel. Esto puede sugerir que la adición de la suspensión de NpAgPVP tiene poca influencia en el proceso de corrosión del acero al carbón.

En la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> el  $E_{corr}$  es muy similar al observado al medio adicionado con NpAgPVP; teniendo un valor de  $-750.00$  mV y un valor de  $I_{corr}$  de  $617 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>. De nueva cuenta la curva es muy similar a la observada en presencia de NaCl-CO<sub>2</sub> y NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, indicando que la adición de iones plata tiene poca influencia en el proceso de corrosión del acero al carbón. Aquí también se observa una disminución de  $I_{corr}$  debida al Diesel.

Las 4 curvas de los medios que contiene NaCl-CO<sub>2</sub>, muestran un comportamiento casi idéntico con ligeros cambios en  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$  y cambios apenas visibles en las ramas catódicas y anódicas, que indican que las reacciones que se llevan en el electrodo son esencialmente las mismas. Sólo destacando la actividad del Diesel. La adición de NpAgPVP y de AgNO<sub>3</sub> no produce cambios considerables con respecto a las curvas de NaCl-CO<sub>2</sub> y NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel.

Estos resultados muestran que la adición de NaCl y CO<sub>2</sub> tiene el mayor impacto en las curvas de polarización. El adicionar NaCl (en comparación con aquellas curvas sin NaCl) tiene efectos marcados sobre las ramas anódica y catódica (el efecto es más marcado en la rama catódica), así como un desplazamiento a valores mayores de  $I_{corr}$  además de cambios significativos en las pendientes de Tafel. El adicionar CO<sub>2</sub> modifica tanto el  $E_{corr}$  como la

$I_{corr}$  en mayor y menor efecto, respectivamente; en comparación con la adición de sólo NaCl. Adicionar Diesel provoca un desplazamiento a valores más grandes de  $E_{corr}$  en el Blanco, al igual que con CO<sub>2</sub>; afecta a la mezclas de NaCl sólo en la disminución del  $E_{corr}$  a valores pequeños y ligeramente en las mezclas con NaCl y CO<sub>2</sub>. El adicionar una concentración de 0.05 ppm de especies de plata ya sea a partir de  $NpAg$  con PVP o solución de AgNO<sub>3</sub> no tiene efectos de consideración en las curvas de polarización sin inhibidor.

En la Fig. 4.2 se observan las curvas de polarización para cada medio adicionando 10 ppm de inhibidor a base de aceite de coco y la Tabla 4.2 muestra los parámetros electroquímicos de las curvas de la Fig. 4.2; de estos resultados se obtiene lo siguiente:

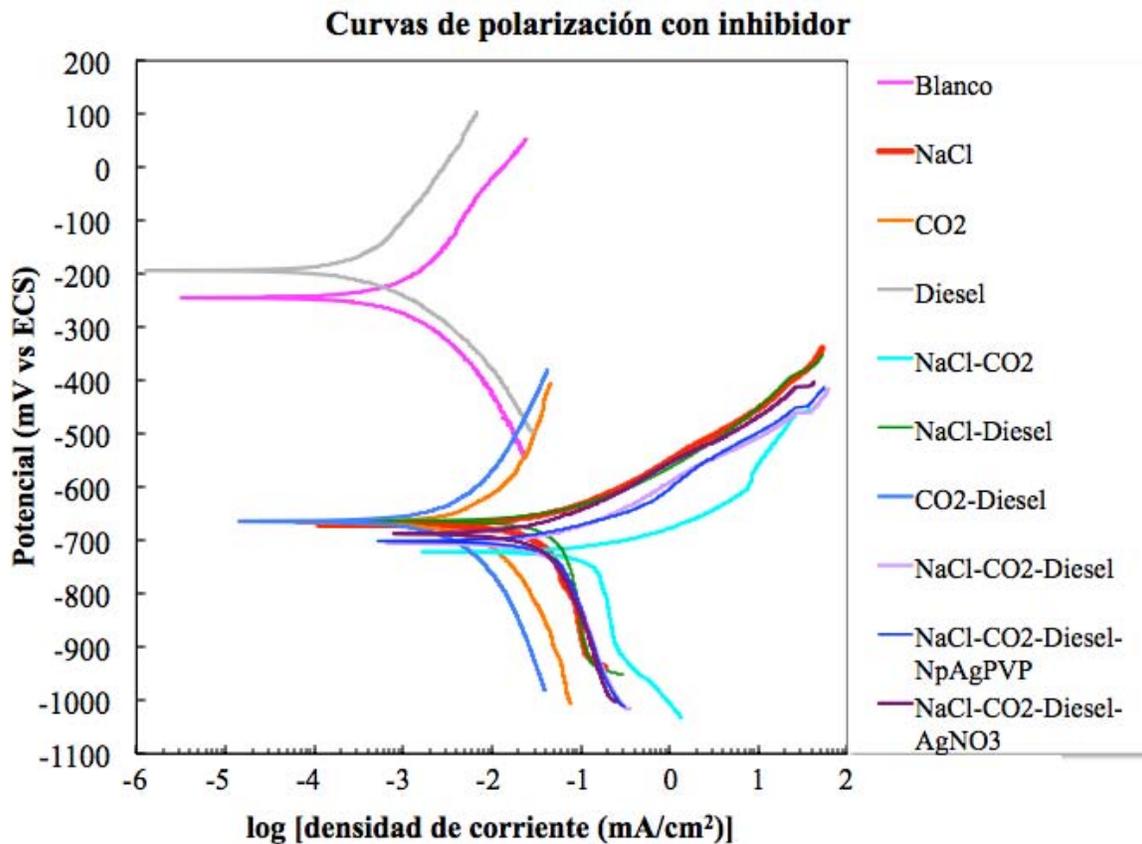


Fig. 4.2. Curvas de polarización para cada uno de los medios estudiados en presencia de 10 ppm de inhibidor.

Tabla. 4.2. Valores para las pendientes de Tafel anódica, catódica ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ , respectivamente),  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  para los medios en presencia de inhibidor.

| Medio  | Pendientes de Tafel |                | $I_{corr}$<br>$\times 10^{-4}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | $E_{corr}$<br>mV |
|--|---------------------|----------------|---|------------------|
|  | $\beta_a$ (mV)      | $\beta_c$ (mV) |   |                  |
| <b>Blanco</b>                                      | 86.99               | 83.82          | 10  | -243.53          |
| <b>NaCl</b>  | 54.36               | 127.16         | 186   | -671.37          |
| <b>CO<sub>2</sub></b>                              | 88.20               | 77.67          | 48  | -666.34          |
| <b>Diesel</b>                                      | 195.07              | 93.69          | 3   | -197.91          |
| <b>NaCl-CO<sub>2</sub></b>                         | 37.62               | 107.01         | 759   | -716.19          |
| <b>NaCl-Diesel</b>                                 | 48.51               | 122.76         | 242   | -652.45          |
| <b>CO<sub>2</sub>-Diesel</b>                       | 281.72              | 293.60         | 25  | -664.63          |
| <b>NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel</b>                  | 76.60               | 327.80         | 438   | -705.27          |
| <b>NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP</b>          | 67.96               | 426.36         | 508   | -701.57          |
| <b>NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub></b> | 94.82               | 392.76         | 417   | -686.76          |

Se observa que la curva de polarización del Blanco presenta un  $E_{corr}$  de  $-243.53$  mV y un  $I_{corr}$  de  $10 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> con pendientes de Tafel  $\beta_a$  y  $\beta_c$  de 86.99 y 83.82 mV, respectivamente, el  $E_{corr}$  es de los más grandes así como de los valores más bajos de corriente. Se espera que las reacciones sean 4.1, 4.2 y 4.3 además de que hay un control mixto.

Al adicionar NaCl se observa que el  $E_{corr}$  se vuelve más pequeños, con respecto del Blanco, a un valor de  $-671.37$  mV, y la  $I_{corr}$  aumenta hasta  $186 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> (velocidad de corrosión aumenta con respecto del Blanco) y las pendientes de Tafel se modifican considerablemente; en la rama catódica se observa la corriente límite que es representativa en este trabajo de medios con NaCl independientemente de la adición de inhibidor ya que también se observa en las curvas de NaCl de la Fig. 4.1 además de trabajos que han estudiado este medio<sup>11,12</sup>. Las reacciones esperadas son 4.1, 4.2 y 4.3.

Cuando se adiciona CO<sub>2</sub> se observa que  $E_{corr}$  se desplaza a valores más pequeños aproximadamente de  $-666.34$  mV y la  $I_{corr}$  de  $48 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> aumenta en comparación con la del Blanco. Con respecto a la curva donde se adiciona sólo NaCl; el  $E_{corr}$  es un poco más grande y de densidad de corriente es más pequeño. Los cambios en las pendientes de

Tafel son más marcados en la adición de NaCl que con CO<sub>2</sub>, indicando que las reacciones del electrodo no necesariamente son las mismas en cada caso, ya que en NaCl se permite oxígeno disuelto y con CO<sub>2</sub> no se permite, por lo cual las reacciones catódicas en este medio son las Ec. 4.6-4.9.

La adición de NaCl-CO<sub>2</sub> presenta el  $E_{corr}$  más pequeño de todas las curvas de polarización con inhibidor (-716.19 mV) además de la  $I_{corr}$  más alta de todas las curvas ( $759 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>), y una pendiente de Tafel anódica ( $\beta_a$ ) más baja de todas (37.62). En comparación a las curvas de Blanco, NaCl ó CO<sub>2</sub>, el potencial es mucho más pequeño y la  $I_{corr}$  es más baja, presenta la misma corriente límite característica en la rama anódica (sólo que a valores más grandes de Densidad de Corriente) y presenta una pasivación a valores cercanos de -600 mV en la rama catódica.

El adicionar NaCl-Diesel, provoca que el  $E_{corr}$  tenga un valor de -652.45 mV se observa que con respecto a la curva de NaCl, el  $E_{corr}$  se vuelve más grande, aumenta el valor de  $I_{corr}$  hasta  $242 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> y no hay cambios muy significativos en los valores de pendientes de Tafel, aquí el Diesel no ayuda a la protección del metal.

Adicionar Diesel-CO<sub>2</sub> da un cambio hacia valores más pequeños de densidad de corriente  $25 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>, pero no se ven cambios muy apreciables en el  $E_{corr}$  (-664.63 mV) con respecto a la solución sólo de CO<sub>2</sub>, las reacciones en las ramas parecen ser las mismas que las esperadas en las curvas sin inhibidor, pero las pendientes de Tafel se modifican drásticamente, indicando cambios en el transporte de las especies sobre el electrodo y la disminución de  $I_{corr}$  debidas al Diesel y posiblemente al inhibidor.

Adicionar Diesel al Blanco provoca un  $E_{corr}$  más grande (-197.91 mV); (este valor es el más bajo de todas las curvas). Así como disminución en  $I_{corr}$   $3 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>, (valor más bajo de todas las curvas) y cambios en las pendientes de Tafel los cuales son más marcados en la pendiente anódica, los cuales indican que las reacciones se modifican con la adición del Diesel que se observa en éste y en el medio con CO<sub>2</sub>, ayudando a que la corrosión disminuya.

Adicionar NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel hace que el  $E_{corr}$ , con respecto a NaCl-CO<sub>2</sub>, se vuelva más grande (-705.27 mV) y la  $I_{corr}$  disminuya ( $438 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>) además de que hay cambios muy drásticos en la pendiente catódica y anódica, indicando que las reacciones se modifican al adicionar Diesel y posiblemente también debido al inhibidor.

El adicionar NpAgPVP provoca cambios muy pequeños con respecto a la curva NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel en el  $E_{corr}$  a valores más grandes (-701.57 mV) y aumentando  $I_{corr}$  a  $508 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> con cambios pequeños en la pendiente catódica. Cuando se adiciona AgNO<sub>3</sub> el  $E_{corr}$  se vuelve más grande con respecto a la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel (-686.76 mV) y la  $I_{corr}$  disminuye ligeramente a  $417 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> con respecto a la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, no hay cambios tan marcado en las pendientes de Tafel.

Al comparar el efecto de la adición de inhibidor en cada medio en las curvas de las Fig. 4.1 y 4.2 podemos observar que:

En el Blanco hay modificaciones en el  $E_{corr}$  con una diferencia de 81.88 mV hacia valores más pequeños y un ligero aumento de  $3 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> en  $I_{corr}$ . Los valores de las pendientes bajan en las ramas catódicas y anódicas. Aquí no hay un efecto en la disminución de la corrosión debida al inhibidor.

Adicionar inhibidor al medio de NaCl produce cambios significativos en el  $E_{corr}$  (107.56 mV) hacía valores más pequeños y un cambio de  $75 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> de  $I_{corr}$  hacia valores más bajos, produce además cambios pequeños en las ramas y pendientes de Tafel. El inhibidor ayuda a disminuir la corrosión debido a la disminución de  $I_{corr}$ .

En el medio saturado con CO<sub>2</sub> el inhibidor lleva a un valor de  $E_{corr}$  de 37.35 mV más grande y disminuye la  $I_{corr}$   $62 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>, los valores de pendientes disminuyen para ambas ramas. El inhibidor ayuda a disminuir tanto  $E_{corr}$  como  $I_{corr}$ .

El adicionar inhibidor al medio de NaCl-CO<sub>2</sub> cambia el  $E_{corr}$  haciéndolo 30.92 mV más grande, baja  $120 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> la  $I_{corr}$ . En las pendientes de Tafel hay poco cambio en la rama anódica y sólo una leve disminución en la rama catódica.

En la curva de Diesel se observa una disminución del  $E_{corr}$  de 42.56 mV a valores más pequeños y una disminución de apenas  $4 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> de  $I_{corr}$  y ligeros cambios en las pendientes de Tafel, más marcados en la pendiente catódica. El efecto del inhibidor sólo ayuda ligeramente a disminuir  $I_{corr}$ .

Para el medio de NaCl-Diesel el inhibidor hace 24.96 mV más pequeño el  $E_{corr}$ , disminuyendo  $66 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> a la  $I_{corr}$  y sin modificar significativamente las pendientes de Tafel.

Para la mezcla CO<sub>2</sub>-Diesel el inhibidor hace el potencial 37.26 mV más grande, disminuye la  $I_{corr}$   $68 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>, hay aumentos significativos en las pendientes de las ramas anódica y catódica en proporciones aparentemente parecidas. No hay mucho cambio con respecto al medio CO<sub>2</sub> sin Diesel.

En el medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel al adicionar inhibidor; hay cambio en el  $E_{corr}$  haciéndolo 53.10 mV más grande, disminuye la  $I_{corr}$   $211 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> y modifica considerablemente las ramas anódica y catódica, siendo la rama catódica la más afectada (no se ve tan clara la corriente límite como en el medio sin inhibidor) así como en las pendientes de Tafel.

En el medio adicionado con *NpAgPVP* adicionar inhibidor provoca que el valor de  $E_{corr}$  se vuelva 48.33 mV más grande, y que  $I_{corr}$  disminuya  $299 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> además de que modifica las pendientes de Tafel; los cambios más marcados son en la rama catódica ya que la corriente límite no es tan marcada.

En el medio de AgNO<sub>3</sub> el inhibidor provoca que el  $E_{corr}$  se vuelva 63.24 mV mayor, disminuye la  $I_{corr}$   $200 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> y también modifica las ramas anódica y catódica, con

un cambio considerable en la pendiente de la rama catódica ya que la corriente límite ya no es tan marcada.

Debe notarse que el adicionar inhibidor los medios que presentan NaCl, CO<sub>2</sub> o la mezcla de éstos, se encuentran en un intervalo de potenciales de -662 a -728 mV.

En resumen se puede decir que el inhibidor modifica en mayor cantidad a los valores de  $E_{corr}$  en los medios del Blanco y del NaCl por arriba de 80 mV hacia valores pequeños, seguido de los medios de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, con *NpAgPVP* y AgNO<sub>3</sub>, con valores entre 63 y 48 mV hacia valores más grandes, y los medios restantes sólo tienen variaciones de 24 a 42 mV hacia valores menores o mayores. Los medios en donde el CO<sub>2</sub> está presente tienen cambios hacia valores grandes cuando se les adiciona inhibidor. Adicionar inhibidor disminuye en general los valores de  $I_{corr}$ , indicando que baja la velocidad de corrosión de todos los medios, con disminuciones considerables para los medios de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, con NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-*NpAgPVP* y NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub>, seguido de los medio (en este orden) NaCl-CO<sub>2</sub>, NaCl, CO<sub>2</sub>-Diesel, NaCl-Diesel, CO<sub>2</sub>, Diesel para el Blanco hay un aumento.

Como se puede observar las adiciones de disolución de *NpAgPVP* así como de AgNO<sub>3</sub> no interfieren con el comportamiento de las curvas de polarización, si se adiciona o no inhibidor.

**Resistencia a la polarización lineal.**

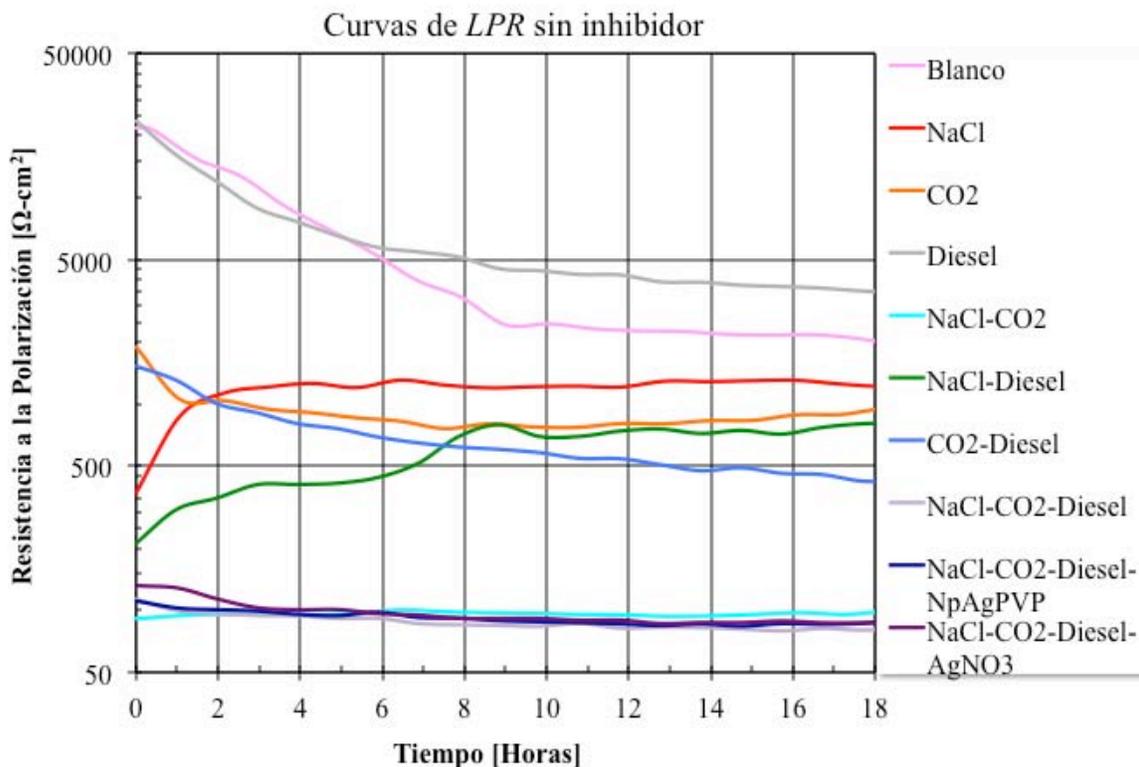


Fig. 4.3. Curvas de LPR para todos los medios evaluados, sin inhibidor.

En la curvas de *LPR* sin inhibidor de la Fig. 4.3.

Se puede ver que en el Blanco el valor de  $R_p$  disminuye constantemente a partir de la primer hora, al llegar a la hora 10 los valores dejan de bajar y se mantienen casi constantes, los valores  $R_p$  son de los más altos con respecto de las demás curvas.

Al adicionar NaCl se observa una respuesta del material a incrementar su valor de  $R_p$  en las 2 primeras horas de inmersión, tiempo en el cual llega a valores casi constantes. Los valores son más bajos que el Blanco indicando que el medio es menos resistivo y más propenso a corrosión.

Con la adición de CO<sub>2</sub> al Blanco el material muestra una disminución rápida en sus valores de  $R_p$  durante las primeras 2 horas de inmersión; posteriormente se aprecia una disminución

pero más lenta al paso del tiempo llegando a un mínimo a las 8 h para después mostrar un constante incremento en sus valores de  $R_p$  hasta el final del experimento. Este comportamiento puede estar asociado a la formación de una capa de productos de corrosión de carbonatos de hierro sobre la superficie del acero<sup>7,10</sup>

La curva de Diesel tiene una resistencia muy alta al inicio la cual disminuye rápidamente con el paso del tiempo aún así la resistencia es la más alta de todos los experimentos lo que indica que el medio no es tan corrosivo como el Blanco por lo que se puede observar claramente el efecto del Diesel al paso del tiempo a aumentar la  $R_p$  del material.

La adición conjunta de NaCl-CO<sub>2</sub> muestra valores de  $R_p$  sin cambios a lo largo del tiempo y más bajos que los observados con NaCl y CO<sub>2</sub> solos. Por lo que se puede inferir que el medio es muy corrosivo. Es importante señalar el efecto sinérgico del NaCl y CO<sub>2</sub> al incrementar la velocidad de corrosión del acero al carbón hasta en un orden de magnitud<sup>10</sup>.

Por otro lado, la adición conjunta de CO<sub>2</sub> y Diesel muestra en general valores de  $R_p$  menores a los observados con CO<sub>2</sub> solo. La tendencia observada muestra una disminución en los valores de  $R_p$  al paso del tiempo.

La adición de NaCl-Diesel muestra valores de  $R_p$  menores a los observados con NaCl solo. Sin embargo la tendencia observada indica un constante incremento en los valores de  $R_p$ .

La adición conjunta de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel muestra valores de  $R_p$  similares y ligeramente inferiores a las obtenidas en el medio de NaCl-CO<sub>2</sub>. Se observa que el medio confiere condiciones ligeramente agresivas al paso del tiempo en este caso se distingue el efecto protector del Diesel sólo al inicio del experimento.

La adición de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP muestra un comportamiento muy parecido al de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, observándose una disminución del valor de  $R_p$  al paso del tiempo. Esto nos indica que las NpAgPVP no afecta el valor de  $R_p$  cuando se adiciona al medio de interés.

La adición de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub>, en comparación al medio de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel se observa al inicio del experimento un aumento de  $R_p$  pero al paso del tiempo ya no hay cambio considerable en el comportamiento llegando a parecerse también al medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP. Lo que indica que la adición del AgNO<sub>3</sub> no tiene efecto en la corrosión de acero al carbón considerable.

En resumen hasta ahora la mezcla de NaCl-CO<sub>2</sub> hace que la resistencia baje drásticamente y se observa la disminución en todos los medio en el que está presente esta mezcla. Se observa además que la adición tanto de NpAgPVP y AgNO<sub>3</sub> al medio de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel no afecta la corrosividad del medio.

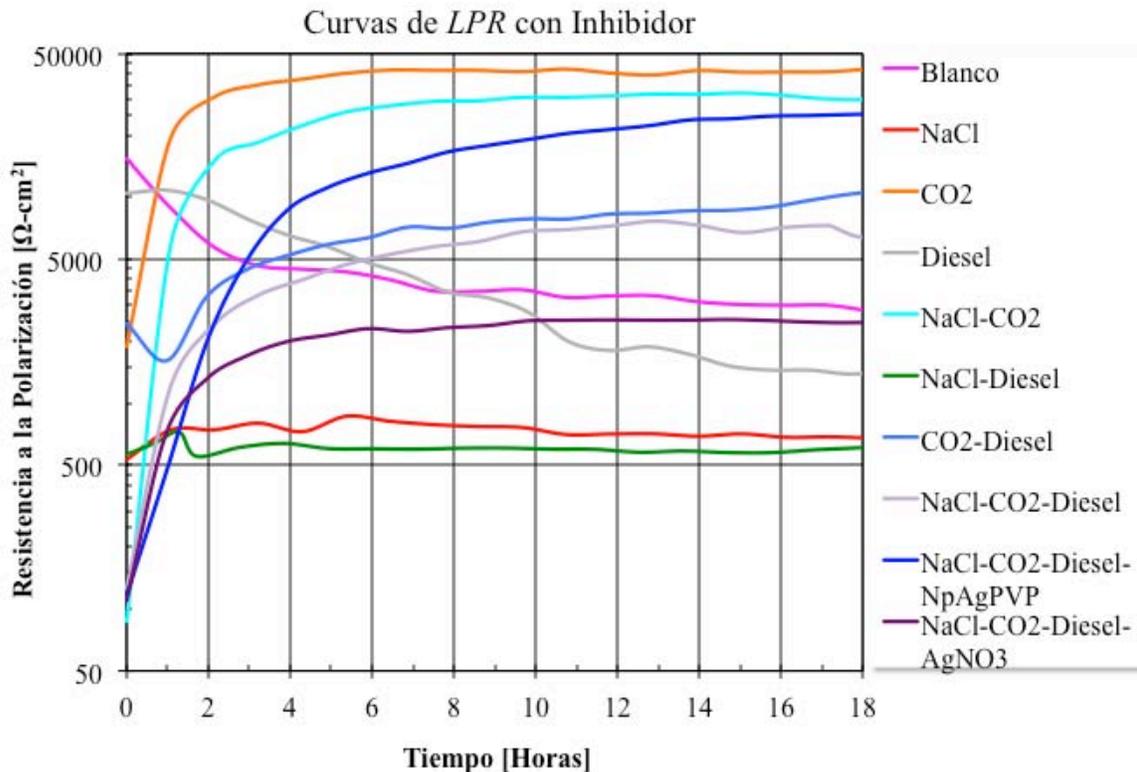


Fig. 4.4. Curvas de LPR para todos los medios evaluados en presencia de 10 ppm de inhibidor.

En las curvas con inhibidor de la Fig. 4.4 se observa que:

En la curva del Blanco se observa una disminución de los valores de  $R_p$  desde el inicio del ensayo, la disminución es drástica antes de las 2 h tiempo después la disminución parece que tiende a un valor constante la velocidad de corrosión aumenta al paso del tiempo. En comparación con la Fig. 4.3 la adición del inhibidor disminuye la  $R_p$  a las primer horas más rápido indicando que el medio se vuelve más corrosivo. Al paso del tiempo los valores adicionando inhibidor y sin adicionar son muy parecidos. El inhibidor no tiene ningún efecto sobre la corrosión del acero al carbón.

En presencia de NaCl la curva tiene valores mucho más bajos que el Blanco pero con comportamiento distinto ya que no presenta cambios de consideración a lo largo del tiempo, se observa un aumento de  $R_p$  a las 6 h pero vuelve a disminuir a valores un poco mayores del inicio. Este medio por lo tanto se corroe con más velocidad que el Blanco, pero con el paso del tiempo disminuye muy poco su velocidad de corrosión. En comparación a la curva sin inhibidor de la Fig. 4.3 los valores en general de  $R_p$  son más bajos adicionando inhibidor, no hay efecto positivo en la Inhibición de la corrosión posiblemente a que no hay adherencia del inhibidor en la superficie del metal debido a los productos de corrosión.

En presencia de CO<sub>2</sub> la curva presenta al inicio un valor entre el Blanco y NaCl que después de las 2 h aumenta drásticamente hasta valores muy por arriba del Blanco con tendencia a un valor constante esto indica que su velocidad de corrosión es la más bajas de todas después de las 2 h. En comparación a la curva sin inhibidor de la Fig. 4.3 el aumento es muy grande cuando pasan 2 h lo cual se puede adjudicar a que el inhibidor tiene más afinidad al acero en estas condiciones, posiblemente a los productos de corrosión, formándose una película protectora que evita el paso de especies agresivas. Esta capa se forma inmediatamente después de la adición de inhibidor.

En la curva de la adición de Diesel se observa que los valores de  $R_p$  disminuyen poco a poco haciendo que la velocidad de corrosión sea mayor al paso del tiempo. Con respecto al Blanco; el valor inicial es más pequeño, entre las 2 y 8 h se vuelve mayor indicando que hay protección del metal en este intervalo, a la hora 8 los valores de  $R_p$  son iguales, tiempo después se vuelven mucho menores indicando mayor velocidad de corrosión. Aunque no es

posible decir que este efecto es totalmente debido al Diesel ya que el inhibidor tiene una afinidad a disolverse en la fracción oleosa<sup>12</sup> y posiblemente también tenga un efecto de consideración en el comportamiento de la curva.

En presencia de NaCl-CO<sub>2</sub> se muestra un comportamiento similar al observado en el medio de CO<sub>2</sub>; un aumento drástico a las 2 h con tendencia a un valor constante, un comportamiento que sea ha reportado con anterioridad<sup>13</sup>. Con respecto al Blanco y a NaCl el valor es muy grande indicando menor velocidad de corrosión pero en comparación con CO<sub>2</sub> el medio tiene una velocidad de corrosión mayor. Esto indica, en comparación con el medio con CO<sub>2</sub>, que la presencia de NaCl incrementa la agresividad del electrolito y aumenta su velocidad de corrosión. En comparación a la Fig. 4.3 los valores de  $R_p$  son casi dos ordenes de magnitud mayores que los obtenidos en ausencia del inhibidor, indicando una acción muy efectiva del inhibidor debido a una capa protectora estable<sup>13</sup>.

En presencia de NaCl-Diesel, la curva presenta un comportamiento parecido a NaCl sólo que con valores menores, además que no hay cambios tan drásticos al paso del tiempo sólo pequeñas variaciones a las primeras 2 h, tiempo después la curva permanece casi constante. En comparación a las demás curvas tiene el valor más bajo de  $R_p$  indicando la velocidad de corrosión más alta. A diferencia de la Fig. 4.3 no se observa un efecto de aumento de  $R_p$  al paso del tiempo pero si una disminución en general en comparación a las curvas de NaCl (debida exclusivamente al Diesel). El inhibidor parece tener un efecto en disminuir los valores de  $R_p$  como en los medios de Blanco, Diesel y NaCl aunque en mucho menor medida.

En presencia de CO<sub>2</sub>-Diesel, la curva tiene aumentos en  $R_p$  al paso del tiempo. Tiene un comportamiento parecido a CO<sub>2</sub>, sin embargo la magnitud de los valores de  $R_p$  observados son casi de un orden de magnitud menores que la curva de CO<sub>2</sub>. Esto puede deberse posiblemente a que la presencia del Diesel emulsionó parte del inhibidor adicionado, de esta manera reduciendo la cantidad de inhibidor disponible para proteger la superficie del acero. Esto se puede observar al comparar las curvas de la Fig. 4.3 ya que sin inhibidor la curva disminuye al paso del tiempo mientras que con inhibidor el aumento se observa un

aumento progresivo sin llegar a valores altos a diferencia de CO<sub>2</sub> comprobando el efecto del Diesel en este medio.

En presencia de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel se observa al inicio valores pequeños de  $R_p$  que aumentan drásticamente con tendencia a un valor constante. En comparación a la curva de NaCl-CO<sub>2</sub> los valores son más pequeños lo que indica de nueva cuenta que el Diesel esta emulsionando al inhibidor impidiendo su actividad relativamente efectiva.

En presencia de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP se observa de nueva cuenta al inicio valores muy pequeños de  $R_p$  que al paso del tiempo aumentan con tendencia a valores constantes sin embargo a diferencia de NaCl-CO<sub>2</sub> presenta en general valores ligeramente pequeños, en comparación con la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel sus valores de  $R_p$  son mayores indicando que en este medio el Diesel no tiene un gran efecto por lo que posiblemente el Diesel no emulsificó al inhibidor y posiblemente hay un efecto debido a la molécula de PVP aunque esta información debe ser tomada con cuidado debido a que la concentración adicionada de NpAgPVP en realidad es muy pequeña (0.05 ppm de NpAgPVP).

En la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> se observa un comportamiento similar a NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP, NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-Diesel sin embargo los valores de  $R_p$  alcanzados al paso del tiempo en general son de los más bajos que la mayoría indicando que la presencia de iones plata que posiblemente forman AgCl(s) parecen tener un efecto sobre la  $R_p$  del medio. También se puede considerar que el Diesel está afectando mucho más la actividad del inhibidor mucho más que cualquier otro medio con la mezcla NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel.

Al comparar la adición de inhibidor se puede ver que:

1. Se observa un efecto más significativo en los medios que fueron saturados con CO<sub>2</sub> haciendo que su  $R_p$  sea mayor al final del experimento en comparación a los medios sin inhibidor.

ADRIÁN RICARDO HIPÓLITO NÁJERA

2. El inhibidor no parece tener un gran efecto en el Blanco, ni en el medio de NaCl, y en los medios de Blanco-Diesel y NaCl-Diesel la adición de inhibidor parece disminuir aún más los valores de  $R_p$ . Teniendo un aumento de velocidad de corrosión en estos medios.
3. Se observa que en los medios que tienen presente la mezcla NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel el inhibidor hace crecer su  $R_p$  desde las primeras horas, en menor medida en NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> y en mayor medida en NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel NpAgPVP.

**Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ).**

Este potencial es el voltaje del electrodo a corrosión medido a circuito abierto en un electrolito. El voltaje medido es relativo a un electrodo de referencia.

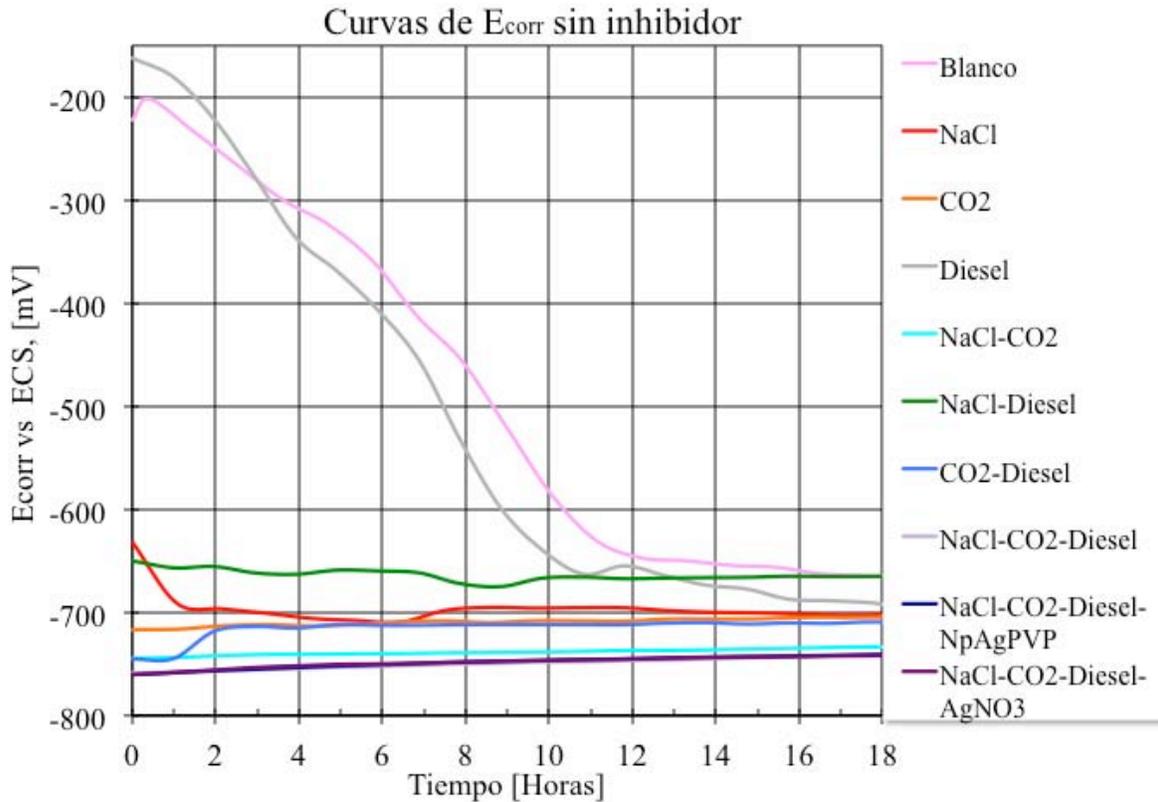


Fig. 4.5. Curvas de  $E_{corr}$  para todas las pruebas sin inhibidor hasta las 18 h.

La Fig. 4.5 muestra los gráficos de  $E_{corr}$  obtenidos para los diferentes medios estudiados sin adicionar inhibidor. De estos resultados se observa que:

El Blanco comienza en un valor cercano a -200 mV el cual disminuye constantemente al paso del tiempo, esto indica que el medio se vuelve más corrosivo al paso del tiempo, después de las 12 h la disminución en  $E_{corr}$  se vuelve más lenta llegando a valores constantes. Los valores de  $E_{corr}$  son de los más altos de todas las pruebas antes de las 12 h .

Al adicionar NaCl se observa que al inicio tiene un valor cercano a -640 mV aproximadamente, pero después de las 2 h alcanza valores de -700 mV que a lo largo del tiempo fluctúa cercano a este valor, quedando en valores ligeramente más negativos al final

de la prueba, indicado un aumento al medio corrosivo. Al final de la prueba la curva se vuelve constante y con valores más activos que el Blanco.

Al adicionar CO<sub>2</sub>  $E_{corr}$  comienza en -720 mV y aumenta constantemente hasta llegar a -700 mV a valores parecidos a NaCl indicando que al paso del tiempo el medio deja de ser corrosivo y se posiciona en valores más activos que el Blanco y NaCl esto indica, como ya se ha mencionado, la formación de productos de corrosión específicamente de FeCO<sub>3</sub> los cuales le brindan una protección al acero<sup>4,5,6</sup>.

Cuando se adiciona Diesel se observan valores mayores de -200 mV y al paso del tiempo disminuye constantemente hasta tener valores muy cercanos a -700 mV, por lo que el medio se vuelve más agresivo. Los valores son de los más altos, el valor final es más activo que el Blanco.

Cuando se adiciona NaCl-CO<sub>2</sub> se tienen valores bajos de  $E_{corr}$  a la hora 0 que aumenta ligera y constantemente hasta quedar muy por debajo de las 2 curvas de NaCl y CO<sub>2</sub>. Este curva es de las que presenta valores muy bajos de  $E_{corr}$  sin embargo se observa que al paso del tiempo se forman productos de corrosión que le brindan protección al metal principalmente de FeCO<sub>3</sub>.

Cuando se adiciona NaCl-Diesel los valores de  $E_{corr}$  se mantienen en valores altos y constantes a lo largo del tiempo, sus valores son los más altos de todos los experimentos, quedando al final de la prueba en valores muy cercanos al Blanco indicando que el medio se vuelve ligeramente más agresivo en comparación con NaCl los valores son mayores después de las 2 h indicando un medio menos agresivo.

Al adicionar CO<sub>2</sub>-Diesel el valor inicial es parecido al valor de NaCl-CO<sub>2</sub>, pero a las 2 h tiene un aumento repentino y después tiene un ligero aumento constante, quedando más bajo que el medio de NaCl y muy cercano CO<sub>2</sub>. Indicando que el Diesel no afecta significativamente los valores de  $E_{corr}$  en este caso.

En el medio adicionado con NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, el  $E_{corr}$  es uno de los más bajos por debajo de la curva de NaCl-CO<sub>2</sub> desde el inicio se observa un aumento constantemente, pero sin llegar a ser más alto que algún otra curva. De nueva cuenta se observa un aumento debido a los productos de corrosión que se forman en la superficie del metal. De igual manera en los medios adicionados con NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP y NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> tienen un comportamiento parecido a NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, teniendo igualmente ligeros aumentos a lo largo del tiempo indicando una disminución de la agresividad del medio.

El gráfico de  $E_{corr}$  con inhibidor en la Fig. 4.6 muestra:

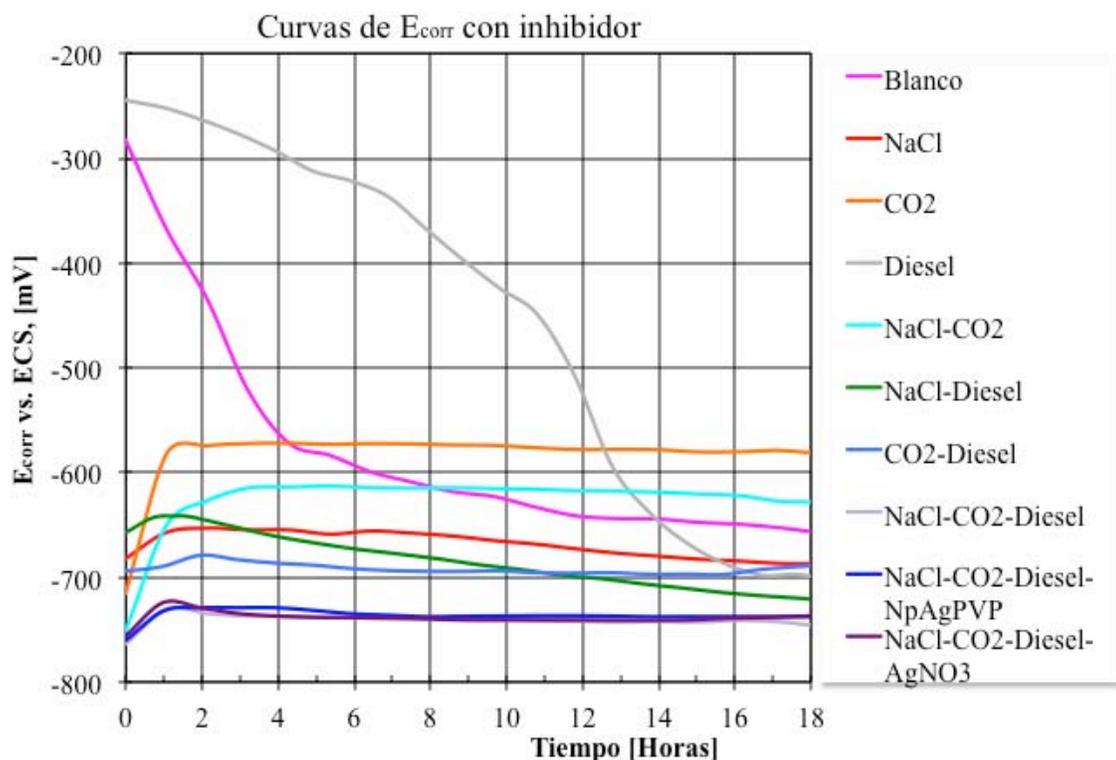


Fig. 4.6 Curvas de  $E_{corr}$  para todas las pruebas en presencia de 10 ppm de inhibidor.

La curva de Blanco tiene al principio un valor alto de  $E_{corr}$  cercano a -300 mV el cual disminuye rápidamente hasta las 4 h y después baja más lentamente hasta el fin de la prueba, sin llegar a un valor constante. Indicando un comportamiento similar con la curva del Blanco sin la adición de inhibidor Fig. 4.5 al inicio el inhibidor hace que el potencial

baje drásticamente a las primeras horas y después de las 12 h los valores son muy cercanos sólo que con inhibidor son ligeramente más nobles al final de la prueba.

En la curva de NaCl al inicio los valores de  $E_{corr}$  bajan con respecto del Blanco, su comportamiento es de un aumento ligero a  $E_{corr}$  más nobles a las primeras 8 h se mantiene constante y después disminuye con el paso del tiempo, quedando por debajo del Blanco. Al comparar esta curva con la de NaCl de la Fig. 4.5 se observa un comportamiento similar con valores que no tienen mucha variación sin embargo los  $E_{corr}$  de la Fig. 4.6 para NaCl son en general más nobles. Algo similar a lo que ocurre con las curvas del Blanco.

Adicionar CO<sub>2</sub> presenta un  $E_{corr}$  inicial más bajo que el Blanco y más bajo de NaCl, pero tiene un aumento repentino a las 2 h y que se mantiene con tendencia a un valor constante a lo largo del tiempo y después de las 6 h los valores son mayores que el Blanco y NaCl. Al comparar con la curva de CO<sub>2</sub> de la Fig. 4.5 hay un aumento en  $E_{corr}$  a valores más nobles de casi 100 mV al adicionar inhibidor. Se observa aquí como el inhibidor tiene un efecto considerable al mover el  $E_{corr}$  y por lo tanto hacer el medio menos agresivo para el acero al carbón.

Al adicionar Diesel los valores de  $E_{corr}$  son mas grandes que todos los demás medios y al paso del tiempo disminuye. Después de las 12 h y al final de la prueba los valores son más bajos que los medios del Blanco y de NaCl. Al comparar con la Fig. 4.5 se observa que el adicionar inhibidor provoca que los  $E_{corr}$  a las primeras horas disminuyan rápidamente, sin embargo a las 4 h los valores son muy parecidos a la curva sin inhibidor sólo que al igual que con las curvas de Blanco y NaCl los potenciales son ligeramente más nobles al final de la prueba. Con estos datos se puede decir que no hay un efecto considerable en el cambio de  $E_{corr}$  debido al inhibidor en este medio.

Cuando se adiciona NaCl-CO<sub>2</sub> el valor de  $E_{corr}$  inicial es menor que CO<sub>2</sub> y aumenta repentinamente a las 2 h, después se mantiene constante hasta el final de la prueba. Después de las 14 h sólo es más alto que los datos del Blanco y se mantiene por debajo de la curva de CO<sub>2</sub>. Indicando que el medio es uno de los menos agresivos. Por lo tanto al comparar

con la curva de NaCl-CO<sub>2</sub> de la Fig. 4.5 se puede observar una diferencia de un aumento en el valor de  $E_{corr}$  al añadir inhibidor Fig. 4.6 indicando que aumenta la protección del material.

Al adicionar NaCl-Diesel se observa que al inicio tiene un potencial inicial más bajo del Blanco, Diesel y más alto que NaCl y CO<sub>2</sub> después de las 2 h tiene una disminución constante que se mantiene hasta el final por debajo de la curva de todas las curvas antes mencionadas indicando que este medio se vuelve más corrosivo al paso del tiempo mucho más que cuando se adiciona sólo NaCl. Al comparar las curvas de las Fig. 4.5 y 4.6 para NaCl-Diesel posiblemente la adición de inhibidor es el que disminuye el  $E_{corr}$ .

Cuando se adiciona CO<sub>2</sub>-Diesel el valor inicial de  $E_{corr}$  es más noble que NaCl, CO<sub>2</sub> y más activo que NaCl-CO<sub>2</sub> y se mantiene sin cambios considerables a lo largo del tiempo, terminando en valores más nobles que NaCl-Diesel, muy cercano a NaCl y con valores más activos que CO<sub>2</sub>. Aquí se observa el efecto que tiene el Diesel en presencia de inhibidor evitando su acción efectiva debido posiblemente a que el Diesel emulsificó al inhibidor impidiendo su adherencia al acero<sup>10</sup>. Al comparar las curvas de la Fig. 4.5 y 4.6 para CO<sub>2</sub>-Diesel se observan en general valores más nobles de  $E_{corr}$  pero sin llegar a los valores tan nobles como en CO<sub>2</sub> con inhibidor.

Adicionar NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel tiene el  $E_{corr}$  más bajo de todos los medios al inicio y aumenta repentinamente (aunque no de manera considerable) a las 2 h y se mantiene con ligeros cambios a lo largo del resto de la prueba quedando con el valor más bajo de  $E_{corr}$  que la mayoría de los medios y por lo tanto uno de los medios más corrosivos. Al comparar las curvas de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel de las Fig. 4.5 y 4.6 se puede observar que no hay cambios considerables en los potenciales al adicionar inhibidor esto posiblemente a la adición de Diesel en el medio.

Las pruebas adicionadas con NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP y NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> tienen el mismo comportamiento de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, lo que indica que adicionar

NpAgPVP y AgNO<sub>3</sub> no modifica el comportamiento de las curvas inclusive si se compara la adición de inhibidor.

En general esta parte de  $E_{corr}$  se pueden entender mejor si comparamos los resultados con los diagramas de Pourbaix de los medios Fe-H<sub>2</sub>O y Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> los cuales nos indicarán de acuerdo al pH la zona donde predominará una especie con respecto de otra. De esta manera los pH de los medios de Blanco, NaCl, Diesel y NaCl-Diesel rondan los pH de 6-8 y los medios con CO<sub>2</sub> presentan ligeras variaciones entre pH 4-6<sup>10</sup>. Con inhibidor los medios Blanco, NaCl, Diesel y NaCl-Diesel el pH se encuentra arriba de 8<sup>10</sup> y disminuye al paso del tiempo hasta debajo de 7 a las 18 h. En los medios de CO<sub>2</sub> la adición de inhibidor no modifica considerablemente el pH<sup>10</sup>. En la Fig. 4.7 se muestra el diagrama de Pourbaix de Fe-H<sub>2</sub>O a 25°C la cual nos da una idea de las zonas de inmunidad, pasivación y corrosión; además de las especies presentes en el medio dependiendo del pH y del Potencial con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE por sus siglas en inglés). Los  $E_{corr}$  de las Fig. 4.5 y 4.6 están con respecto a un electrodo de calomel saturado (SCE por sus siglas en inglés). Para obtener valores con respecto al electrodo de calomel saturado, el valor de referido a SHE debe reducirse por 250 mV, de tal manera que el potencial de -620 mV vs SHE sería -620-250 = -0.87 mV vs SCE<sup>14</sup>. Los medios de Blanco, NaCl, Diesel y NaCl-Diesel se pueden describir por el diagrama de Pourbaix de la Fig. 4.7 lo que indica que la especie predominante es Fe<sup>2+</sup> en la zona de corrosión.

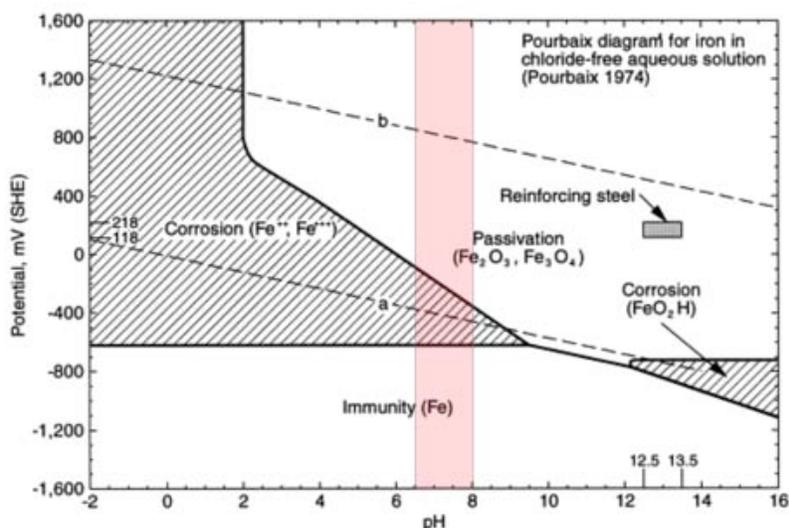


Fig. 4.7 Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25 °C. La zona roja indica el rango de pH de trabajo.

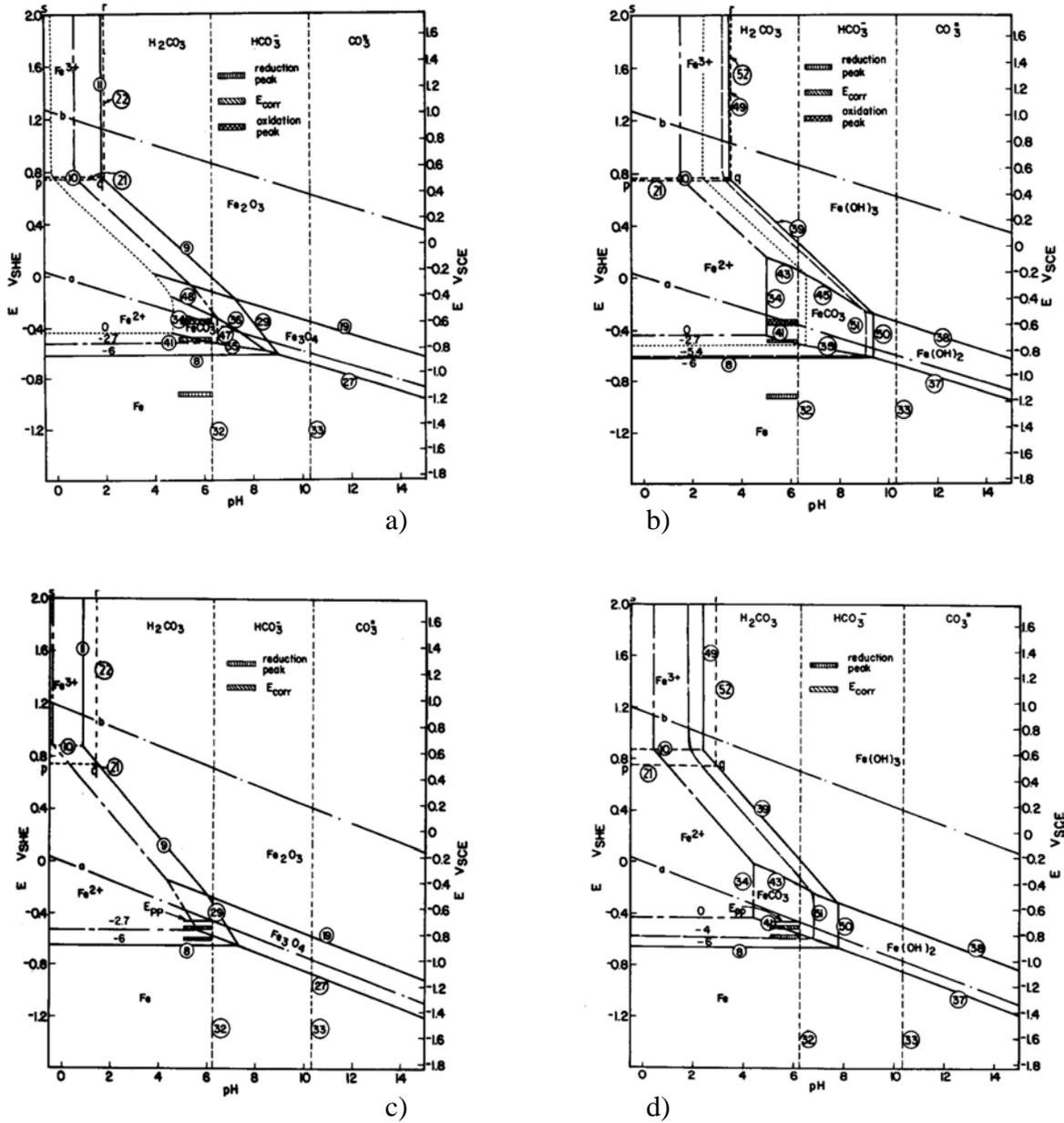


Fig. 4.8. Diagramas de Pourbaix para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> a) a 25 °C considerando Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) a 25 °C considerando Fe(OH)<sub>2</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>; c) a 95 °C considerando Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y d) a 95 °C considerando Fe(OH)<sub>2</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>. Imágenes tomadas de la referencia 15.

Los medios con CO<sub>2</sub> están por arriba de -700 mV y menores de -800 mV aproximadamente lo que se ha reportado que dentro de estos valores de potencial y pH coincide con las líneas de los equilibrios de la pareja FeCO<sub>3</sub>/Fe<sup>15</sup>. La desventaja de usar este análisis es que para tener resultados precisos es necesario conocer las concentraciones o actividades del catión

**EFFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE Ag Y Ag<sup>+</sup> SOBRE EL PROCESO DE  
INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AL CARBÓN EN MEDIO DULCE.**

**ADRIÁN RICARDO HIPÓLITO NÁJERA**

Fe<sup>2+</sup> que lamentablemente no fue posible realizar ni tampoco realizar los diagramas a las temperaturas de trabajo de 50°C, pero es una aproximación muy cercana a lo que se puede esperar en las condiciones presentadas en este trabajo.

### Ruido electroquímico.

En esta sección se analizarán diferentes parámetros estadísticos que pueden ser aplicados tanto a los registros de ruido de potencial como a los de ruido de corriente. Se obtuvieron datos de ruido de potencial y corriente para las 18 h de cada uno de los medios (no se muestran) y se aplicaron los parámetros estadísticos: desviación estándar de potencial, desviación estándar de corriente y resistencia al ruido  $R_n$ . En las Fig. 4.7 y 4.8 se muestran las respuestas de desviación estándar de potencial ( $\sigma_E$ ), la cual tiene la misma magnitud de estudio, volts<sup>22</sup>. Como ya se ha mencionado para analizar estos datos se utilizará en general que la  $\sigma_E$  disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que el ataque se hace más localizado.

De esta manera podemos observar que la curva de  $\sigma_E$  para el Blanco tiene un aumento a las 6 h indicando que la corrosión se vuelve más localizada indicando la posible formación de picaduras en el metal. En la Fig. 4.8 se observa una disminución brusca después del inicio del experimento y después de las 4 h se mantiene una disminución constante indicando una corrosión generalizada. Aquí se observa que el inhibidor parece disminuir la corrosión localizada que presentaba el medio sin inhibidor y la disminuye.

En la curva para NaCl se observa una disminución del valor de  $\sigma_E$  al paso del tiempo indicando que la corrosión es generalizada en su mayoría y que aumenta cuando el experimento llega a las 18 h. Cuando se adiciona inhibidor Fig. 4.8 se observa una disminución al paso del tiempo indicando que también existe un aumento en la corrosión generalizada. Sin embargo los valores en comparación a los de la Fig. 4.7 son en general más bajos sólo a las primeras horas ya que al paso del tiempo no se observan grandes diferencias en los valores con y sin inhibidor.

La curva de CO<sub>2</sub> muestra una disminución de  $\sigma_E$  indicando el aumento de corrosión generalizada con un comportamiento similar a NaCl después de las 2 h. Cuando se adiciona inhibidor se puede observar que hay una disminución en el valor de  $\sigma_E$  el cual aumenta después de las 8 h pero sin ser considerablemente grande y poder decir que hay más

corrosión localizada. Lo que se observa al adicionar inhibidor es una mayor variación de los valores en comparación de la curva sin la adición.

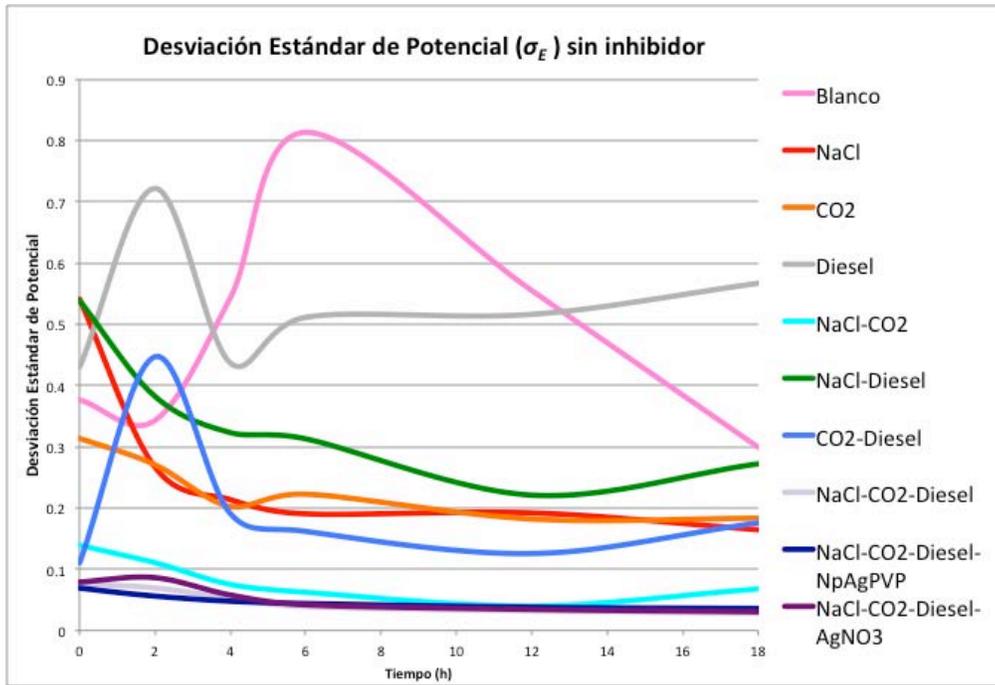


Fig. 4.7. Curvas de la  $\sigma_E$  para las pruebas sin inhibidor hasta las 18 h.

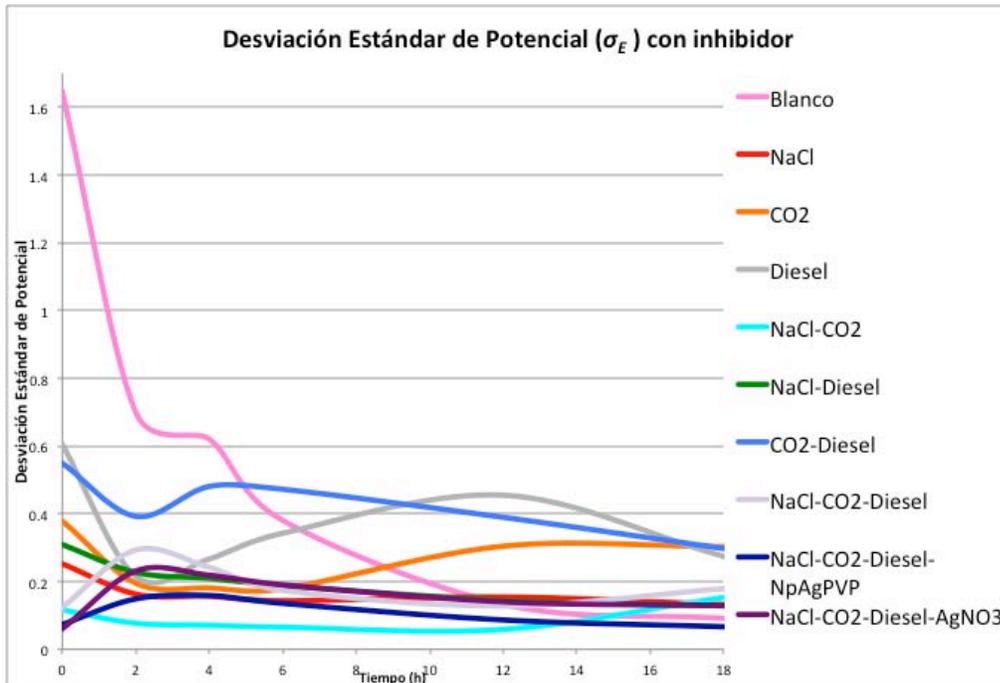


Fig. 4.8. Curvas de la  $\sigma_E$  para las pruebas con inhibidor hasta las 18 h.

Para Diesel se observa un aumento en la corrosión localizada en las 2 h sin embargo al paso del tiempo vuelve a verse una corrosión principalmente más generalizada y se mantiene sin cambios considerables después de las 6 h. En la Fig. 4.8 cuando se adiciona inhibidor al Diesel, toma un comportamiento muy distinto a la curva de la Fig. 4.7 ya que en vez de aumentar los valores tienen una disminución indicando un aumento en corrosión generalizada el cual se vuelve menos presente al paso del tiempo. El  $\sigma_E$  no alcanza valores constantes. Parece que el inhibidor disminuye los valores de  $\sigma_E$ .

En la curva de NaCl-Diesel se observa una disminución en los valores de  $\sigma_E$  indicando que el medio tiene principalmente una corrosión generalizada que aumenta al paso del tiempo. Cuando se adiciona inhibidor en el medio NaCl-Diesel, que se observa en la Fig. 4.8; los valores son más bajos que sin inhibidor, e igualmente disminuyen con el tiempo indicando un aumento de corrosión generalizada. El inhibidor no parece tener efecto en estas mediciones.

En el medio de CO<sub>2</sub>-Diesel de la Fig. 4.7 se observa un comportamiento similar al Diesel en el cual a las 2 h hay un aumento en los valores de  $\sigma_E$  en las primeras 2 h indicando un aumento en la corrosión localizada. Con el paso del tiempo se observa una disminución de los valores de  $\sigma_E$  y una corrosión generalizada se desarrolla al paso del tiempo sin observarse cambios de consideración. Cuando se adiciona inhibidor se observa una disminución drástica a las 2 h sin embargo a las 4 h aumenta y vuelve a tener una disminución constantes, esto indica que la corrosión es más generalizada. El inhibidor parece tener un efecto considerable en este medio disminuyendo la corrosión localizada.

En los gráficos de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel se observa a las 2 h un aumento a la corrosión localizada y después se mantiene con ligeros cambios no significantes al paso del tiempo. Al adicionar inhibidor este medio no parece tener una respuesta muy grande ya que se mantiene en valores muy bajos que tienden a bajar ligeramente al paso del tiempo esto es un posible indicativo de aumento de la corrosión generalizada.

En la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP se observa un comportamiento muy similar a NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel los cuales su corrosión generalizada aumenta al paso del tiempo. Cuando se adiciona inhibidor al medio este sólo tiene un aumento considerable a las 2 h tiempo después la curva presenta disminuciones al paso de tiempo y por lo tanto la corrosión generalizada aumenta. El inhibidor parece aumentar los valores de  $\sigma_E$  al inicio de la prueba

Por último en la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> sin inhibidor, se observa un aumento ligero las 2 h. Sin embargo al paso del tiempo este medio se vuelve muy parecido a los demás medios que contienen NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel. Con inhibidor este medio tiene un aumento en las primeras 2 h podemos decir que la corrosión localizada parece producir este comportamiento de la curva y al paso del tiempo disminuye muy poco, indicando el aumento de corrosión generalizada.

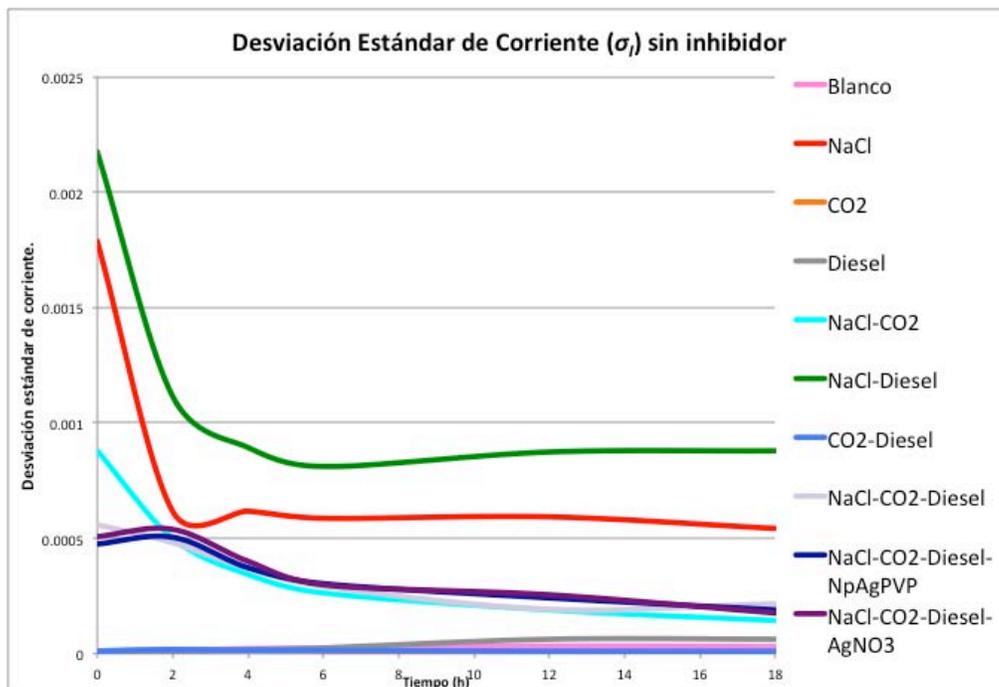


Fig. 4.9. Curvas de la  $\sigma_i$  para las pruebas sin inhibidor hasta las 18 h.

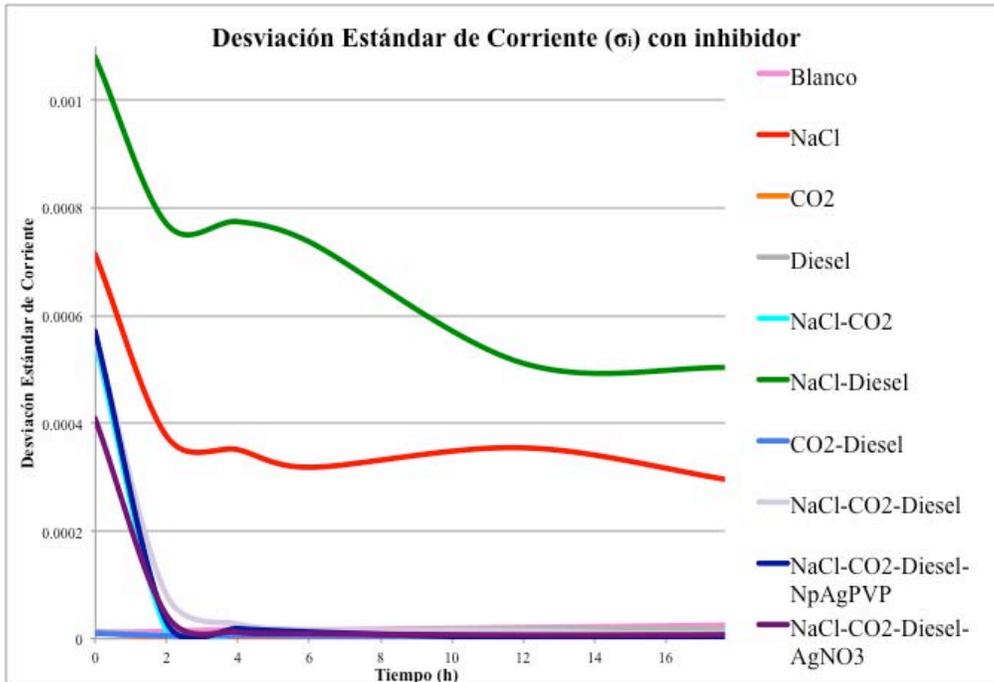


Fig. 4.10. Curvas de la  $\sigma_i$  para las pruebas sin inhibidor hasta las 18 h.

En la sección de  $\sigma_i$  se realizará el análisis de acuerdo a lo que ya se ha mencionado; si la  $\sigma_i$  aumenta indica que la velocidad de corrosión incrementa y se haga más localizada.

De tal manera podemos ver que para el Blanco al paso del tiempo la curva aumenta su valor constantemente indicando que la velocidad de corrosión aumenta con el paso del tiempo aunque en la Fig. 4.9 tiene valores muy bajos. Cuando se adiciona inhibidor (Fig. 4.10) se observa que la corrosión también aumenta con el paso del tiempo. Aquí el inhibidor no parece tener efecto para disminuir la corrosión.

Para NaCl se observa una disminución al paso del tiempo sin embargo son de los valores más grandes esto indica que aunque la corrosión disminuye al paso del tiempo la corrosión es más grande que la mayoría de los demás experimentos, la corrosión parece llegar a un valor constante después de las 4 h. Al adicionar inhibidor se observa un comportamiento similar, una disminución de la corrosión al paso del tiempo (Fig. 4.10) sin embargo presenta más variaciones que sin inhibidor.

En la curva de CO<sub>2</sub> de la Fig. 4.9 se observa un aumento a las 4 h en el aumento de  $\sigma_i$  indicando un aumento de la corrosión, sin embargo al paso del tiempo la corrosión se observa que disminuye. Sin embargo los valores son muy bajos. Al adicionar inhibidor Fig. 4.10 se observa una disminución a las 2 h, valores constantes hasta las 6 h y un aumento de las 12 a 18 h. Esto indica un aumento repentino de la corrosión o posiblemente corrosión localizada.

Para el medio de NaCl-CO<sub>2</sub> se observa una disminución al paso del tiempo indicando que a pesar de que la corrosión no aumenta con el paso del tiempo, tiene valores altos a los de la mayoría. Al adicionar inhibidor se observa una disminución mucho más drástica al paso del tiempo observando que el inhibidor tiene mayor efecto en la disminución de los valores de  $\sigma_i$ . Observando que aquí el inhibidor presenta un efecto considerable.

En la curva de Diesel se observa un aumento constante de  $\sigma_i$  al paso del tiempo indicando que la velocidad de corrosión aumenta. Cuando se adiciona inhibidor pareciera que a las 2 h disminuye la corrosión, sin embargo después de esta hora se vuelve a observar un aumento. El inhibidor en general no tiene gran influencia.

En el medio de NaCl-Diesel se observa que la corrosión disminuye al paso del tiempo sin embargo es el medio con valores más altos de todos y después de las 6 h se mantiene sin cambios. Cuando se adiciona inhibidor se mantiene por arriba de todos los valores y su comportamiento es de disminución al paso del tiempo, indicando que la corrosión disminuye. El inhibidor no parece tener un gran efecto en este medio.

En la curva de CO<sub>2</sub>-Diesel se observa que al paso del tiempo los valores de  $\sigma_i$  disminuyen, sin embargo sus valores son de los más pequeños que todos los medios, esto indica que el medio no es tan corrosivo y que al paso del tiempo se vuelve menos corrosivo. Al igual que con inhibidor se observa un comportamiento de disminución de los valores de  $\sigma_i$  que indican una disminución de la velocidad de corrosión.

En la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel se observa una disminución al paso del tiempo indicando una disminución de la corrosión. Tiene un comportamiento muy parecido al medio de NaCl-CO<sub>2</sub>. Cuando se adiciona inhibidor tiene un efecto al inicio parecido al medio de NaCl-CO<sub>2</sub> con una disminución después de la adición de inhibidor sin embargo no alcanza valores tan bajos como los medios de CO<sub>2</sub> ó CO<sub>2</sub>-Diesel. El inhibidor tiene un gran efecto en la disminución de la corrosión.

En la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP se observa un comportamiento muy parecido al de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel indicando que también tiene una disminución de la corrosión al paso del tiempo indicando que la NpAgPVP no tiene un efecto en el medio con esta prueba. Adicionando inhibidor se observa que tiene una disminución considerable de los valores de  $\sigma_i$  pero no se observa algún efecto parecido a NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, pero el efecto es parecido a NaCl-CO<sub>2</sub>. Se observan diferencias después de las 2 h ya que hasta las 8 h su valor de  $\sigma_i$  es mayor a NaCl-CO<sub>2</sub> y después de este tiempo disminuye mucho más que NaCl-CO<sub>2</sub>. Este efecto podría atribuirse a las capas de inhibidor o de productos de corrosión formados.

Al observar la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> sin inhibidor se observa un comportamiento similar a los dos medios descritos anteriormente indicando que no hay un efecto debido a AgNO<sub>3</sub> y que el comportamiento obtenido es debido sólo al medio de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel. Al adicionar inhibidor se observa una disminución muy grande después de la adición de inhibidor los cuales esta vez parece tener un efecto parecido a NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, ya que a las 4 h tienen valores muy parecidos indicando que no hay un efecto de consideración debido a la adición de AgNO<sub>3</sub>.

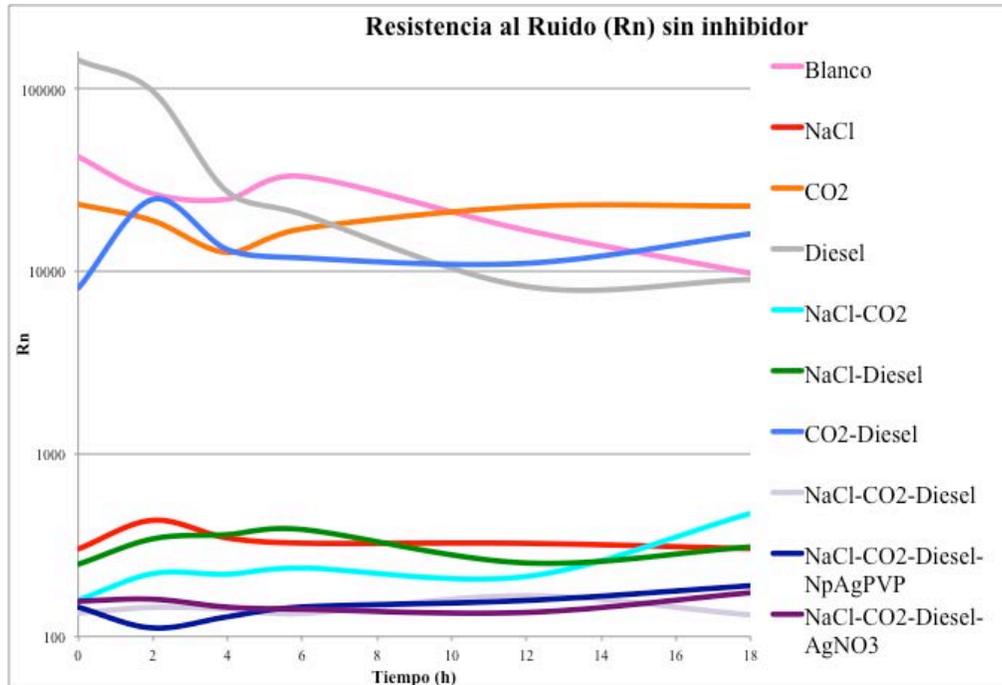


Fig. 4.11. Curvas de Resistencia al Ruido para las pruebas sin inhibidor hasta las 18 h.

Los gráficos de  $R_n$  se analizarán de manera similar que  $R_p$  en los experimentos de *LPR*.

En la curva del Blanco en la Fig. 4.11 se observan valores muy grandes de  $R_n$  indicando por lo tanto que este medio es poco corrosivo pero se vuelve más corrosivo al paso del tiempo. Cuando se adiciona inhibidor Fig. 4.12 aunque inicialmente se tienen valores grandes de  $R_n$  al paso del tiempo disminuye drásticamente indicando que la corrosión no es reducida por la adición del inhibidor.

En la curva de NaCl de la Fig. 4.11 se observan en general valores muy bajos de resistencia y que se mantienen constantes los valores por el resto de las 18 h indicando por lo tanto que este medio es muy agresivo y por lo tanto permite una baja resistencia a la corrosión haciendo más rápida la oxidación. Al adicionar inhibidor se observa un comportamiento similar indicando que el inhibidor no tiene efecto de consideración en la disminución de la corrosión.

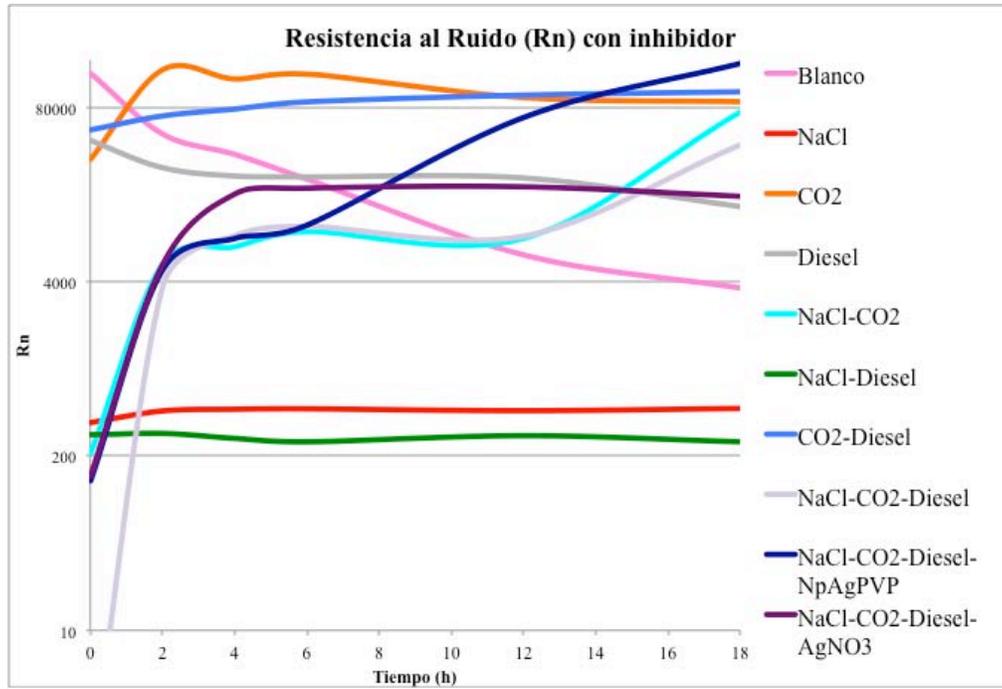


Fig. 4.12. Curvas de Resistencia al Ruido para las pruebas con inhibidor hasta las 18 h.

En la curva de CO<sub>2</sub> de la Fig. 4.11 se observa que el medio es muy resistivo y no permite la corrosión y se mantiene casi constante sólo con una disminución a las 4 h que no se mantiene después de este tiempo. Al adicionar inhibidor a este medio se observa un aumento en R<sub>n</sub> indicando que el material adquiere protección debido a la formación de capas protectoras tanto de óxido como de inhibidor y por lo tanto se evita la corrosión de tal manera que es el medio con los valores más grandes de R<sub>n</sub>; después de la adición de inhibidor y hasta antes de las 12 h.

En el medio de Diesel se observa una resistencia muy alta la cual disminuye al paso del tiempo indicando que hay poca corrosión del material sin embargo al paso del tiempo esta oxidación ocurre a mayor velocidad debido a que los valores de R<sub>n</sub> disminuyen muy rápido indicando que los óxidos formados son inestables al paso del tiempo. Cuando se adiciona inhibidor se observa que nuevamente hay una disminución, sin embargo no es tan drástica pero se encuentra en valores muy cercanos a los de la curva sin inhibidor eso indica que el inhibidor tiene un ligero efecto en no permitir alcanzar valores muy bajos de R<sub>n</sub>.

La curva de NaCl-CO<sub>2</sub> muestra valores mucho más bajos que el medio de NaCl indicando un medio muy corrosivo manteniéndose en valores constantes después de las 2 h y después de las 12 h aumenta debido a la formación de productos de corrosión un poco más estables. Al adicionar inhibidor tiene aumentos al paso del tiempo en los valores de R<sub>n</sub> el cual es más marcado después de las 12 h el aumento es más marcado indicando un aumento en la protección del material.

En la curva de NaCl-Diesel se observan valores parecidos al medio de NaCl indicando que este medio es al menos igual de corrosivo que NaCl teniendo ligeras variaciones al paso del tiempo sin embargo se mantiene en valores cercanos. Al adicionar inhibidor el comportamiento es muy similar a sin inhibidor indicando que no hay efecto al hacer la adición sin embargo esta curva tiene los valores más pequeños de R<sub>n</sub> Y por lo tanto es el medio más corrosivo. El inhibidor no afecta este medio.

La curva de CO<sub>2</sub>-Diesel muestra valores con ligera variación y después tiene valores estables y más bajos que el medio de CO<sub>2</sub> después de las 4 h y en las 18 h el medio es de los más altos en resistencia indicando la formación de productos de corrosión protectores. Cuando se adiciona inhibidor el aumento en los valores de R<sub>n</sub> es constante indicando que el inhibidor tiene un efecto considerable en evitar la corrosión de debida a CO<sub>2</sub> en presencia del Diesel sin embargo no es tan grande como en el medio con CO<sub>2</sub>, sólo es más grande después de las 12 h.

La curva del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel se observa una resistencia muy pequeña por lo cual es de los medio muy corrosivos teniendo valores sin variación al paso del tiempo. Cuando se adiciona inhibidor se observa un aumento en los valores hasta las 6 h donde se observa un ligero decremento que después de las 12 h aumenta con más velocidad indicando la formación de capas protectoras que tienen un gran parecido a la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>, con diferencias principalmente a las últimas horas en el que el medio adicionado con NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel presenta valores más bajos.

En la curva del medio de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP se observa un comportamiento muy parecido a los medios de NaCl-CO<sub>2</sub>, y NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel teniendo valores de R<sub>n</sub> muy bajos siendo de los medios más corrosivos y con variaciones muy insignificantes. Cuando se adiciona inhibidor nuevamente se observan parecidos a los NaCl-CO<sub>2</sub>, y NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel sin embargo el comportamiento de las curvas es diferente se observa un aumento por igual hasta las 6 h donde la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP despunta hasta valores mucho más altos de todas las curvas la cual indica la formación de productos de corrosión muy estables y muy protectores los cuales pueden indicar que la molécula de PVP podría funcionar como inhibidor.

En la curva de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> tiene también un comportamiento parecido a todos las curvas con la mezcla NaCl-CO<sub>2</sub> con valores muy bajos y por tanto mayor corrosión y con valores constantes. Cuando se adiciona inhibidor se observa aumentos parecidos a las mismas curvas que con inhibidor sin embargo a las 4 h despunta pero se mantiene en valores constantes lo cual indica que se establecen productos de corrosión muy estables y que no cambian con el tiempo. Aunque el mecanismo por el cual se observa la reducción de la R<sub>n</sub> es desconocido se podría adjudicar este comportamiento a la emulsificación del inhibidor debido al Diesel presente.

## Impedancia Electroquímica

### Medio: Blanco

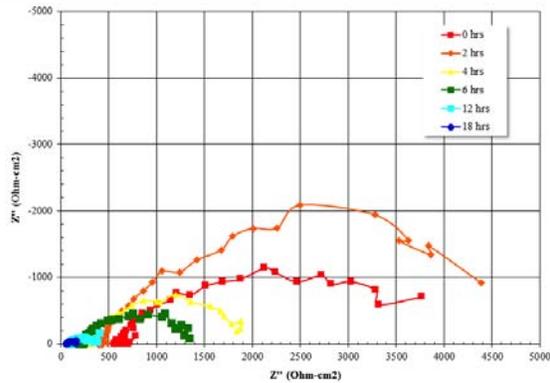


Fig. 4.13. Diagrama de Nyquist para el medio Blanco realizado a 18 h.

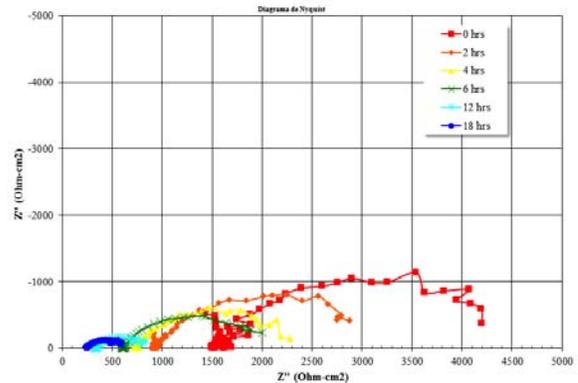


Fig. 4.14. Diagrama de Nyquist para el medio Blanco adicionando inhibidor realizado a 18 h.

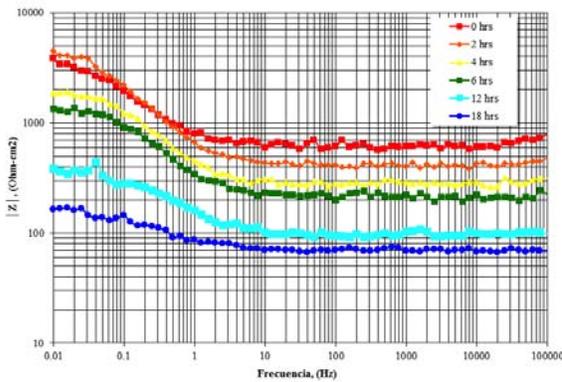


Fig. 4.15. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio

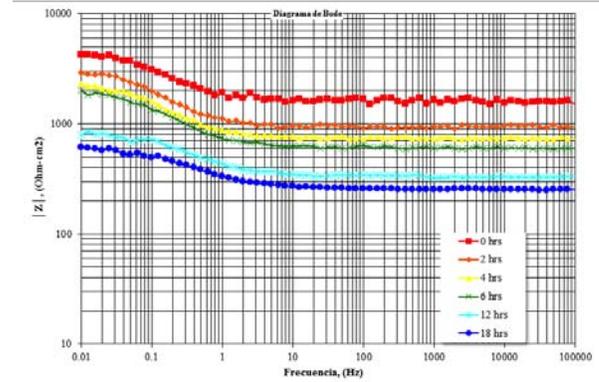


Fig. 4.16. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio Blanco adicionado con inhibidor.

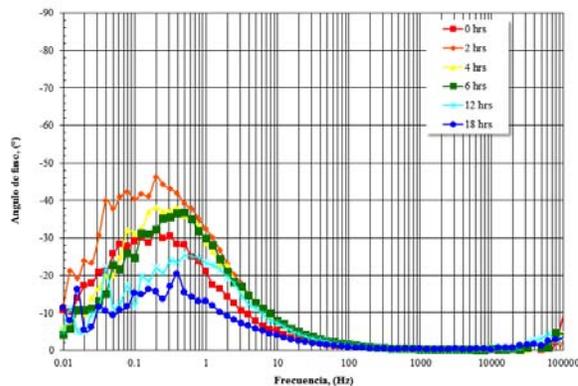


Fig. 4.17. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio Blanco.

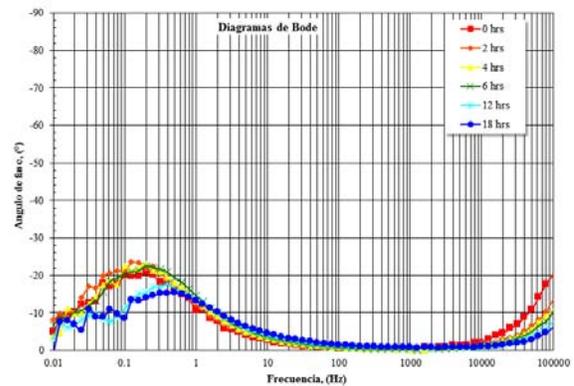


Fig. 4.18. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio Blanco adicionado con inhibidor.

Se puede observar en las curvas de Nyquist del Blanco Fig. 4.13 un solo semicírculo o un elemento de fase constante a las 0 h a un valor de  $Z''$  real de  $1000 \text{ Ohm-cm}^2$ . Se observa sólo un aumento a las 2 h en el radio del semicírculo pero el inicio o  $R_e$  es más bajo en  $Z''$  que las 0 h al paso del tiempo disminuye gradualmente tanto el radio del semicírculo como el valor del inicio de éste, hasta casi llegar a cero en  $Z''$  a las 18 h; esto indica que la Resistencia debida al electrolito ( $R_e$ ) disminuye así como el valor del diámetro del semicírculo correspondiente a la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) relacionada a el valor de Resistencia a la Polarización  $R$  por lo tanto inverso a  $I_{corr}$ . Al adicionar el inhibidor (Fig. 4.14) se observa la gráfica de Nyquist que a las 0 h el centro del semicírculo comienza arriba de  $1500 \text{ Ohm-cm}^2$  en el eje de  $Z''$  real, y al avance del tiempo disminuye el valor del centro y del radio de la misma manera que en el gráfico de Nyquist del Blanco sin inhibidor Fig. 4.13 indicando que también la  $R_E$  disminuye, así como  $R$ . Al comparar las dos Fig. 4.13 y 4.14;  $Z''$  imaginaria de la Fig. 4.13 es menor, pero a las 18 h el centro del semicírculo se queda más alejado del centro con inhibidor, en comparación al diagrama sin éste. El inhibidor no muestra efecto en la disminución de la velocidad de corrosión.

En el gráficos de Bode de modulo de impedancia  $|Z|$  vs. log frecuencia (Fig. 4.15) se observa un cambio de pendiente de 10 a 0.1 Hz en todas las curvas; además de que el comportamiento al paso del tiempo es de una disminución con el paso del tiempo en todo el intervalo de frecuencia; al mismo tiempo en Fig. 4.17 de ángulo de fase vs. log frecuencia, se observa el aumento de un ángulo de fase que al paso del tiempo después del aumento a las 2 h disminuye. Esto indica que la velocidad de corrosión aumenta con el paso del tiempo. Se observa un ligero aumento de  $R_E$  a altas frecuencias.

Cuando se adiciona inhibidor en los gráficos de Bode 4.16 y 4.18, se observa a medias y altas frecuencias un plato con valores más altos de  $|Z|$  que sin inhibidor, además de que los intervalos de la pendiente  $|Z|$ -log frecuencia son más pequeños que con inhibidor indicando al mismo tiempo en los diagramas de ángulo de fase, que también los ángulos son más pequeños que sin inhibidor indicando que la capa protectora con el inhibidor es menos protectora además que se observa un aumento en la  $R_E$  con inhibidor la cual disminuye al paso del tiempo coincidiendo con el comportamiento de los diagramas de Nyquist.

NaCl

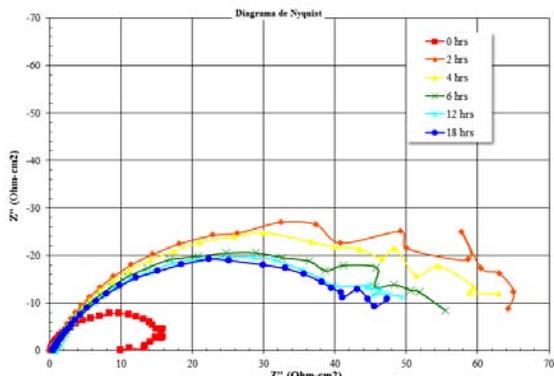


Fig. 4.19. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl realizado a 18 h.

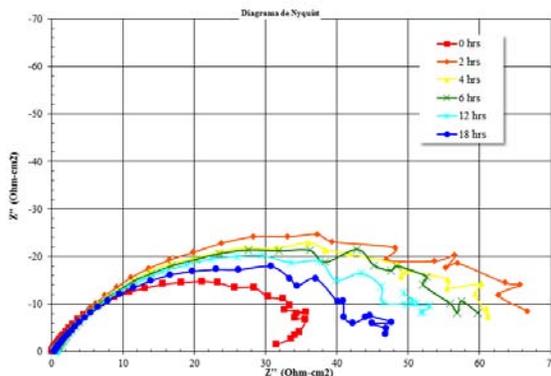


Fig. 4.20. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl adicionado con inhibidor realizado a 18 h.

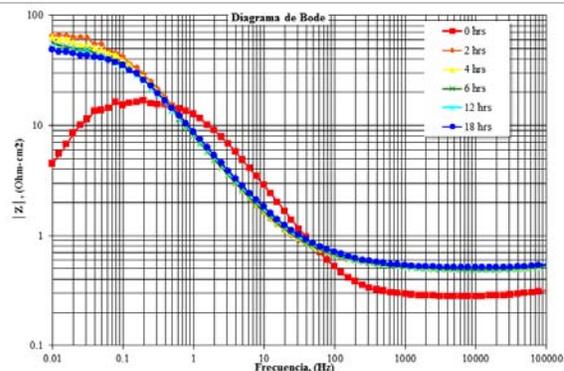


Fig. 4.21. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio

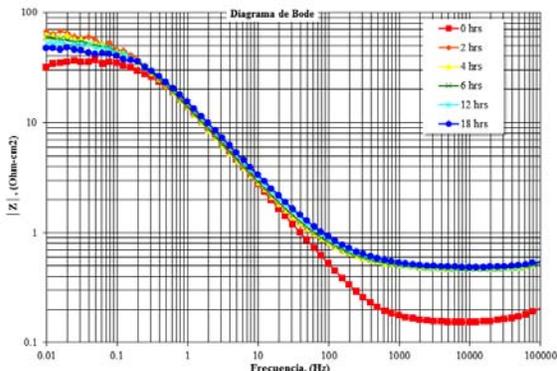


Fig. 4.22. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl adicionado con inhibidor.

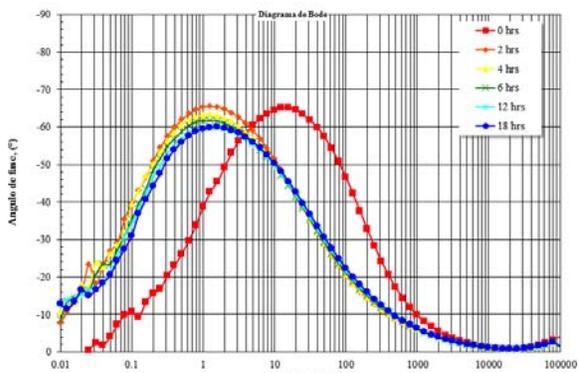


Fig. 4.23. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl.

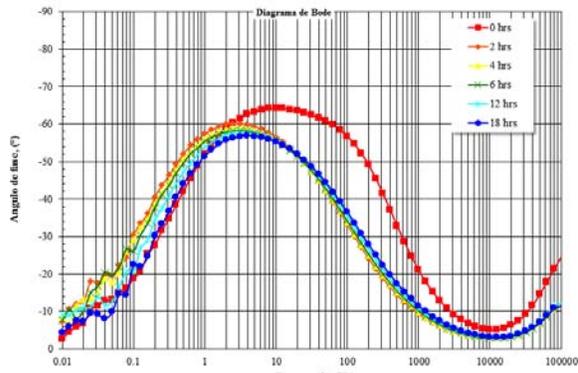


Fig. 4.24. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl adicionado con inhibidor.

Se observan comportamientos parecidos en los diagramas de Nyquist para el medio de NaCl sin inhibidor y con inhibidor (Fig. 4.19 y 4.20) pero tienen ligeras diferencias sólo en el gráfico a las 0 h, teniendo un radio menor sin inhibidor pero la forma es muy parecida.

Esto indica que el inhibidor no tiene un gran efecto en este medio. Se observa la diferencia en las 0 h debido a que es posible la formación de productos de corrosión que pudieron ser protectores en un tiempo muy corto sin embargo al paso del tiempo en los dos gráficos este recubrimiento ya no está presente. No hay efecto de la Resistencia debida al electrolito,  $R_E$ , por que el semicírculo comienza en el origen.

En los diagramas de Bode Fig. 4.21 y 4.23 sin inhibidor muestran que sólo hay cambios en el gráfico después de la primer medición a las 0 h se ve un plato a altas frecuencias pero a bajas frecuencias llega a un máximo que disminuye a valores  $<0.01$  Hz. Al paso del tiempo llega a formarse 2 platos a altas y bajas frecuencias indicando que; a altas frecuencias  $R_E$  aumento a las 2 h y no parece tener más cambios, sin embargo, en el plato a bajas frecuencias se observa una disminución al paso del tiempo. En esta región se detectan los procesos de transferencia de carga, los procesos de transferencia de masa u otros procesos de relajación que toman lugar en la interface capa-electrolito. Esto evidencia que no hay productos de corrosión de naturaleza protectora<sup>17</sup>. En el gráfico de ángulo de fase se observa un desplazamiento del ángulo a bajas frecuencias y disminución del ángulo indicando que posiblemente la capa protectora se adelgaza o se desprende al paso del tiempo.

En los diagramas de Bode 4.22 y 4.24 se observan 2 platos a altas y bajas frecuencias y una respuesta lineal entre  $|Z|$  vs.  $\log f$  en frecuencias medias; se observa un aumento a las 2 h en la  $R_E$  (altas frecuencias) que después no tiene cambios, además de que se observa a bajas frecuencias formación de productos de corrosión que después de las 2 h se adelgazan o se desprenden, en general el comportamiento con inhibidor no modifica sustancialmente el medio.

CO<sub>2</sub>

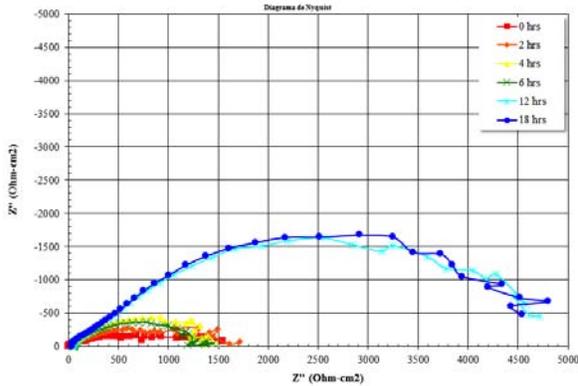


Fig. 4.25. Diagrama de Nyquist para el medio CO<sub>2</sub> realizado a 18 h.

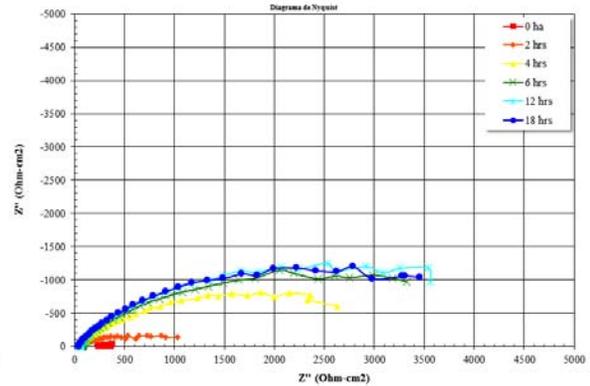


Fig. 4.26. Diagrama de Nyquist para el medio CO<sub>2</sub> adicionado con inhibidor realizado a 18 h.

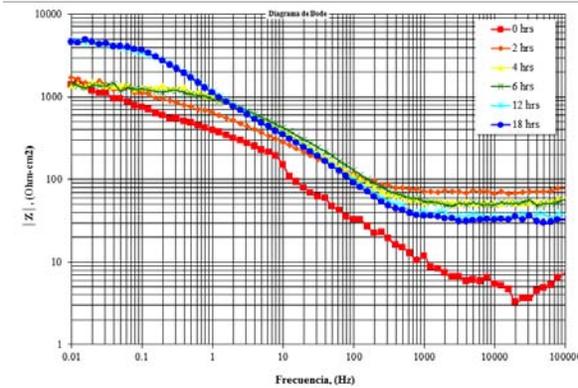


Fig. 4.27. Diagrama de Bode para las respuestas de  $|Z|$  contra frecuencia realizadas a 18 h del medio CO<sub>2</sub>.

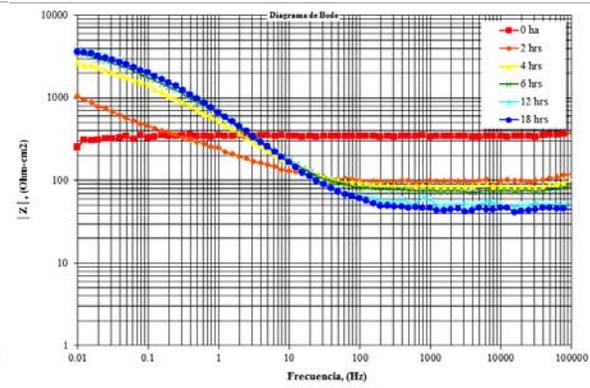


Fig. 4.28. Diagrama de Bode para las respuestas de  $|Z|$  contra frecuencia realizadas a 18 h del medio CO<sub>2</sub> adicionado con inhibidor.

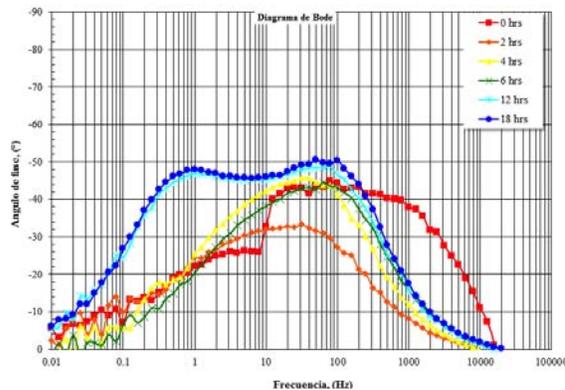


Fig. 4.29. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio CO<sub>2</sub>.

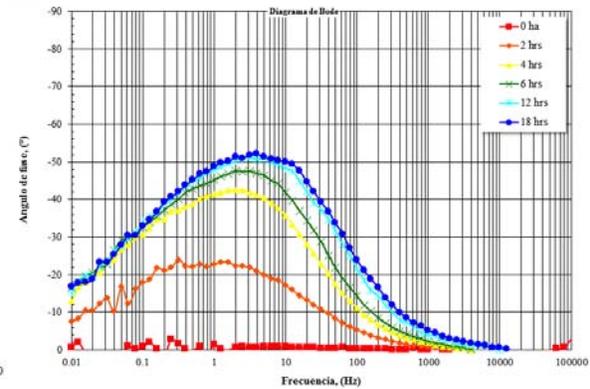


Fig. 4.30. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio CO<sub>2</sub> adicionado con inhibidor.

En los diagramas de Nyquist se observan diferencias entre el gráfico Sin inhibidor y Con inhibidor (Fig. 4.25 y 4.26), principalmente en la definición de los radios de los semicírculos, pues mientras que; sin inhibidor la forma es de un semicírculo, con inhibidor no permite una clara definición del semicírculo. Los semicírculos sin inhibidor se completan hasta casi cerrarse, mientras que con inhibidor sólo sucede en las primeras horas, después de las 4 h están muy abiertos. Los valores que se alcanzan en Z'' imaginaria y Z'' real son muy diferentes al adicionar inhibidor en los que después de 6 h se mantienen constantes y Con inhibidor después de 6 h da un salto muy grande de Z'' real. Esto nos indica que sin inhibidor no hay formación de capas protectoras (FeCO<sub>3</sub>, principalmente) hasta después de las 12 h, mientras que con inhibidor se muestra que posiblemente se forma una capa protectora después de las 2 h con aumentos constantes hasta las 18 h debido al aumento de R que indica que las velocidades de corrosión disminuyeron. Además de que R<sub>E</sub> toma valores muy pequeños.

En los diagramas de Bode de la Fig. 4.27 y 4.29 se observan inconsistencias a las 0 h en los dos gráficos, esto es; que sólo se observa una respuesta lineal que es más consistente a bajas frecuencias <10 Hz; conforme avanza el tiempo, comienzan a verse similitudes principalmente en la formación de los platos a altas frecuencias indicando que la R<sub>E</sub> adquiere valores estables y muy altos, que al paso del tiempo disminuye su valor. A bajas frecuencias el plato formado presenta un aumento en |Z| después de las 2 h; y a las 12 h los valores de |Z| de estos platos es muy parecidos, esto indica que hay formación de productos de corrosión que permiten que aumente el valor y que se mantenga estable a pesar del tiempo. El intervalo de frecuencias del la porción de linealidad en la curva (en donde los valores de frecuencia son directamente proporcionales a |Z|) se distingue mejor después de las 2 h. En el gráfico de ángulo de fase se observa que después de las 0 h el desarrollo de un ángulo de fase entre 10 y 100 Hz que llega a un valor máximo a las 18 h indicando un mayor efecto capacitivo de la capa desarrollada, de igual manera se observa un segundo ángulo de fase que se forma claramente a las 12 h indicando el incremento de la capa protectora de FeCO<sub>3</sub>.

ADRIÁN RICARDO HIPÓLITO NÁJERA

En los gráficos de Bode de las Fig. 4.28 y 4.30 se puede observar que a las 0 h a altas frecuencias un valor de  $R_E$  alto que se mantiene en todo el intervalo de frecuencias. Al paso del tiempo la  $R_E$  disminuye y se observa un comportamiento lineal a frecuencias intermedias sin embargo a bajas frecuencias no se observa claramente un 2° plato pero se observa el aumento a  $|Z|$  indicando que puede existir formación de una capa protectora. Al mismo tiempo en el gráfico de ángulo de fase se observa sólo el desarrollo de un ángulo después de las 2 h y con un ligero desplazamiento hacia valores altos de frecuencia. Esto indica que hay protección debida al inhibidor.

Diesel

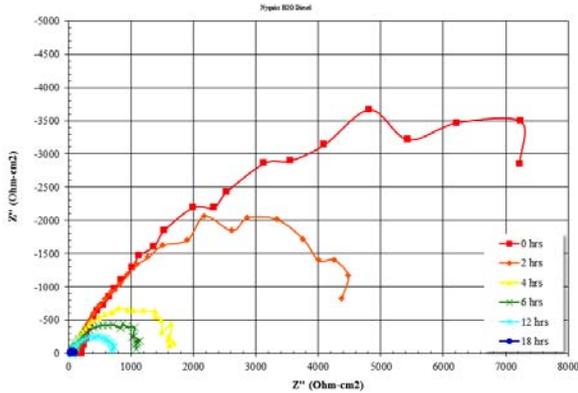


Fig. 4.31. Diagrama de Nyquist para el medio Diesel realizado a 18 h.

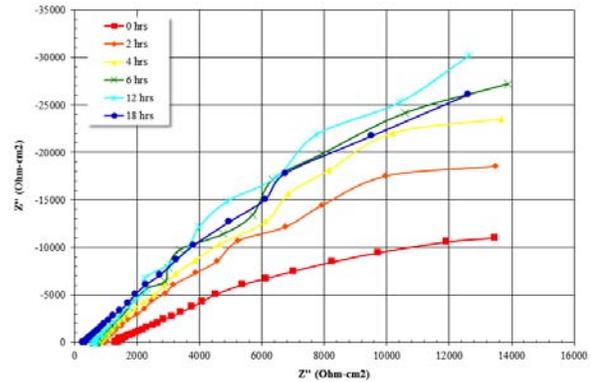


Fig. 4.32. Diagrama de Nyquist para el medio Diesel adicionado con inhibidor realizado a 18 h.

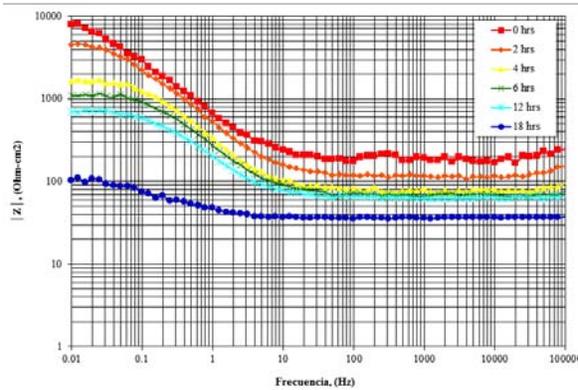


Fig. 4.33. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio Diesel.

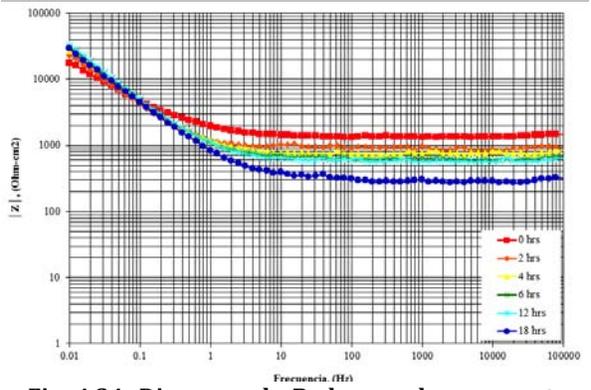


Fig. 4.34. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio Diesel adicionado con inhibidor.

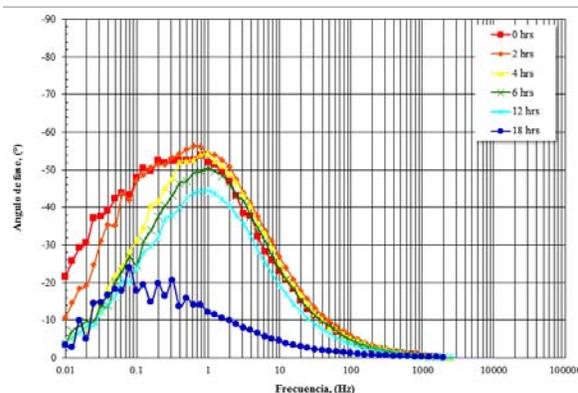


Fig. 4.35. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio Diesel.

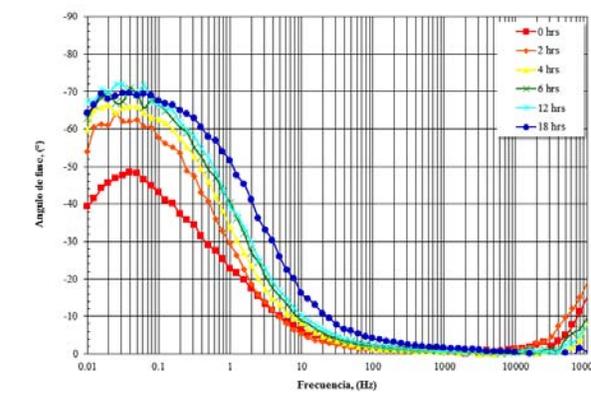


Fig. 4.36. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio Diesel adicionado con inhibidor.

En el medio Diesel se observan diferencias apreciables en los diagramas de Nyquist pues sin inhibidor Fig. 4.31 se observan semicírculos más completos que con el paso del tiempo

disminuyen indicando que aumenta la velocidad de corrosión, el origen inicialmente se encuentra alejado del origen, el cual se acerca a cero gradualmente hasta las 18 h indicando que  $R_E$  es menor al paso del tiempo; con inhibidor fig. 4.32 el inicio de los semicírculos se encuentra muy alejado de cero, que con el tiempo se acercan a este valor de la misma manera que la Fig. 4.27. Son semicírculos muy abiertos, que no alcanzan a cerrar; además de que con el paso del tiempo se modifican los valores de  $Z''$  imaginaria que alcanzan un máximo a las 12 h, mientras que  $Z''$  real no hay cambios apreciables debidos al paso del tiempo.

En los diagramas de la Fig. 4.33 y 4.35 sin inhibidor se observa al inicio del experimento sólo un plato a altas frecuencias con altos valores de  $R_E$  que al paso del tiempo disminuye, el segundo plato a bajas frecuencias es perceptible con claridad de las 4 a las 18 h y con el paso del tiempo disminuye, en frecuencias intermedias la relación lineal también muestra una disminución. Al mismo tiempo en el diagrama de ángulo de fase se observa un ángulo en 1 Hz el cual disminuye su valor al aumentar el tiempo y un desplazamiento a frecuencias más bajas. Esta información indica que los productos de corrosión no forman una capa protectora estable.

En los diagramas de Bode de la Fig. 4.34 y 4.36 se observa un plato con modulo de impedancia alto a altas frecuencias indicando una  $R_E$  muy alta que disminuye al paso del tiempo y una relación lineal menor que  $-1$  a bajas frecuencias que corresponde a que la capa de óxido no tiene una naturaleza capacitiva y que el proceso puede estar bajo control mixto (transferencia de carga y difusión)<sup>10</sup>. Sin embargo no se observa la formación de un segundo plato a bajas frecuencias. Pero se observa un aumento ligero en  $|Z|$  al paso del tiempo indicando una posible protección del metal. En el diagrama de ángulo de fase se observa que el máximo aumenta y se ensancha con el paso del tiempo indicando un comportamiento posiblemente protector.

NaCl-CO<sub>2</sub>

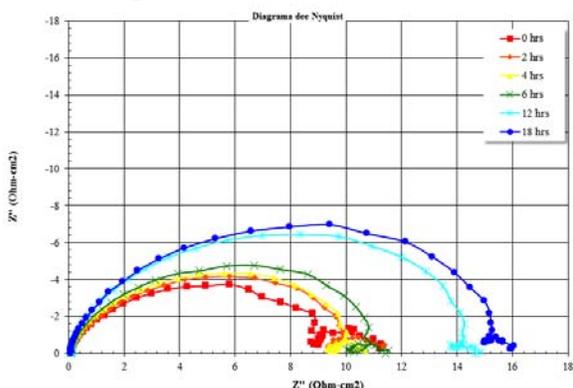


Fig. 4.37. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl-CO<sub>2</sub> realizado a 18 h.

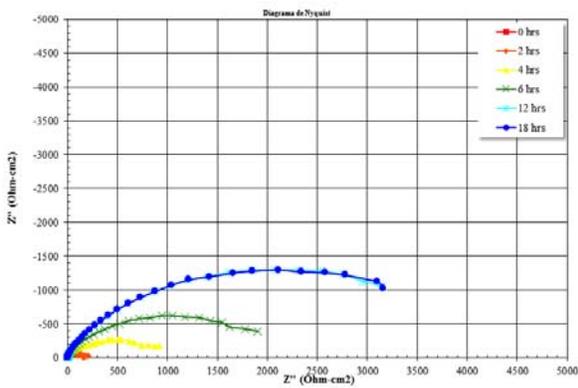


Fig. 4.38. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl-CO<sub>2</sub> adicionado con inhibidor realizado a 18 h.

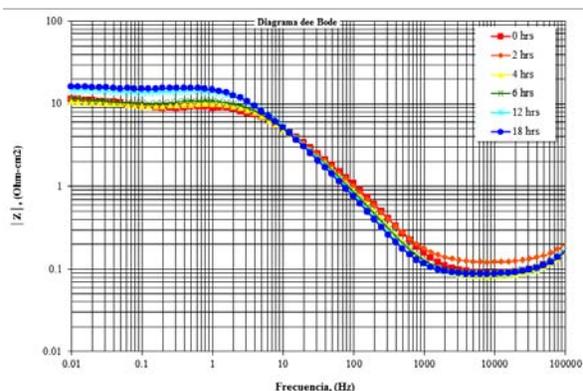


Fig. 4.39. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio

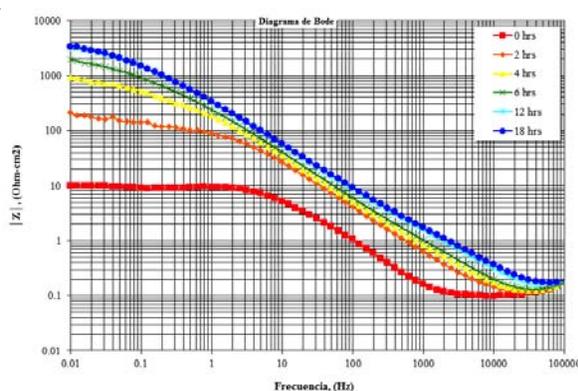


Fig. 4.40. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub> adicionado con inhibidor

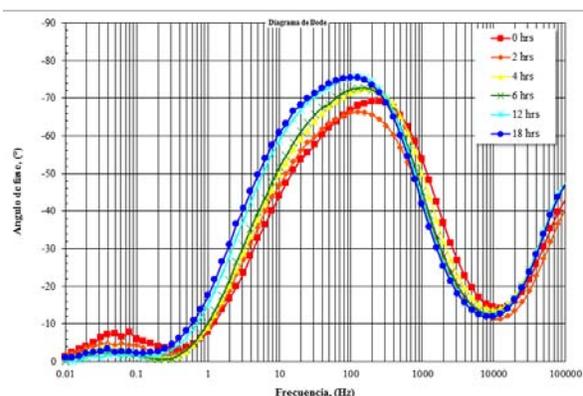


Fig. 4.41. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>.

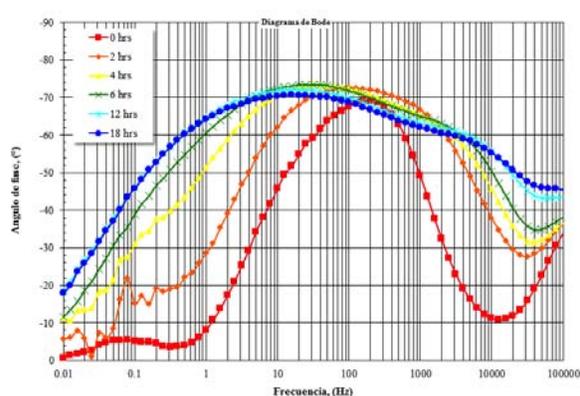


Fig. 4.42. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub> adicionado con inhibidor.

Se puede ver en los diagramas de Nyquist sin inhibidor Fig. 4.37, la formación de 2 semicírculos en los cuales el de bajas frecuencias comienza en cero y alcanza a cerrarse a

valores de  $Z''$  real de aproximadamente  $9 \text{ ohm-cm}^2$  punto en el cual comienza la formación de un nuevo semicírculo a altas frecuencias que alcanza a cerrarse a valores de  $11 \text{ ohm-cm}^2$  esto sólo en la curva de 0 h. Al avanzar el tiempo el semicírculo más grande aumenta su radio, esto indica una protección del material debido a los productos de corrosión formados y el semicírculo más pequeño disminuye su radio, este semicírculo pequeño puede ser atribuida fenómenos de adsorción de especies intermedias como FeOH debido a hidrólisis de Fe durante la disolución del metal<sup>18</sup>. Lo que se observa con inhibidor, Fig. 4.38 es que los semicírculos comienzan en cero y a pesar que en 0 h se observan 2 semicírculos de la misma manera que sin inhibidor, al avanzar el tiempo hay cambios muy grandes en el radio y el semicírculo pequeño desaparece hasta el punto que entre las 12 y 18 h ya no es perceptible un segundo semicírculo indicando que existe un mecanismo de protección del acero. Se puede observar que las resistencias con inhibidor Fig. 4.38 son muy grandes en comparación a las curvas sin inhibidor Fig. 4.37 indicando que el inhibidor forma una capa protectora. La  $R_E$  no parece tener un efecto muy grande en este medio.

En los diagramas de Bode de las Fig. 4.39 y 4.41 se puede observar que en módulo de Impedancia sin inhibidor están presentes 2 platos a altas y a bajas frecuencias; el de altas frecuencias tiene presenta un aumento en el extremo de la curva indicando que aumenta la  $R_E$  al paso del tiempo y que el plato no tiende a un valor constante, se observa una disminución del valor al paso del tiempo indicando menor resistencia del electrolito. En la región de frecuencias intermedias se observa una relación lineal entre  $\log |Z|$  y  $\log f$ , la pendiente es menor que  $-1$  esto indica que la capa de óxido formada no tiene una naturaleza capacitiva y que el proceso de corrosión puede estar bajo control mixto ( difusión y transferencia de carga)<sup>17</sup>. A altas frecuencias se observa un segundo plato el cual muestra la formación de un pequeño salto capacitivo que disminuye de magnitud al paso del tiempo siendo casi imperceptible después de las 18 h, esto indica de un posible efecto de la presencia de un proceso de superficie que confirma el control mixto. El aumento en el valor de  $\log |Z|$  indica la protección debida a la protección de los productos de corrosión que principalmente son los carbonatos de hierro,  $\text{FeCO}_3$ . En el diagrama de ángulo de fase se observa a frecuencias altas una respuesta debida al electrolito pero que no alcanza a completarse debido a que sale del intervalo de estudio, en las frecuencias intermedias se

observa un máximo de ángulo de fase el cual al paso del tiempo cambia hacia ángulos más grandes valores más y bajos de frecuencia indicando que puede ser posible que la capa de óxido se este desprendiendo o la capa protectora se adelgaza. A bajas frecuencias se observa un ángulo formado en las primeras horas del experimento que desaparece al paso del tiempo.

En los diagramas de Bode de las Fig. 4.40 y 4.42 muestran los resultados adicionando inhibidor. En el gráfico de modulo de impedancia tiene diferencia en forma y disminución de los valores, de esta manera se puede observar a altas frecuencias un efecto pequeño de la solución que no se modifica drásticamente al paso de tiempo, sin embargo la zona lineal presenta un aumento en sus valores y a bajas frecuencias se observa un plato sólo a las 0 h el cual comienza a desaparecer al paso del tiempo uniéndose a la parte lineal de  $\log |Z|$  con  $\log f$  indicando la formación de una capa protectora se ha sugerido que este tipo de comportamientos es debido a un proceso de difusión finito transmisivo indicando que el grosor de la capa de la superficie es finita<sup>19</sup>. Este comportamiento es debido a la presencia de una capa de inhibidor indicando que la cadena carbonada en imidazolinas es responsable de la capacidad para formar barreras contra iones agresivos de la solución. En el diagrama de ángulo de fase muestra la evolución de una nueva respuesta a altas frecuencias que incrementa con el tiempo, además de que se observa un ensanchamiento de la señal a frecuencias intermedias. La presencia de dos ángulos indica la formación de productos de corrosión protectores.

NaCl-Diesel

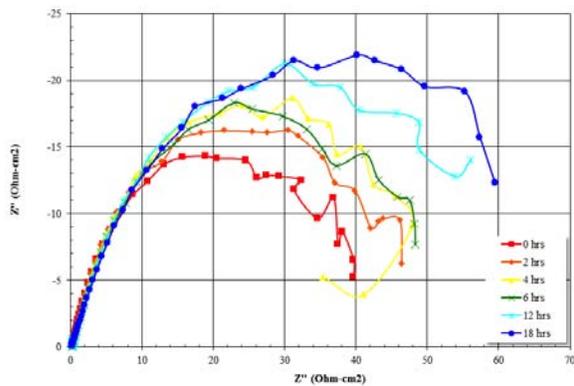


Fig. 4.43. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl-Diesel realizado a 18 h.

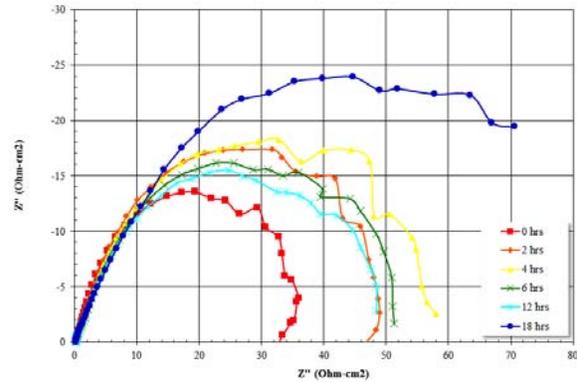


Fig. 4.44. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl-Diesel adicionado con inhibidor realizado a 18 h.

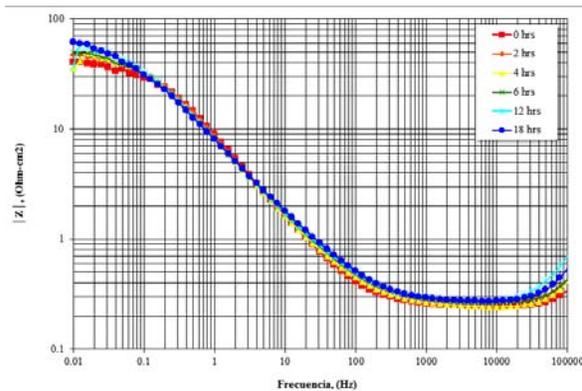


Fig. 4.45. Diagrama de Bode para las respuestas de  $|Z|$  contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-Diesel.

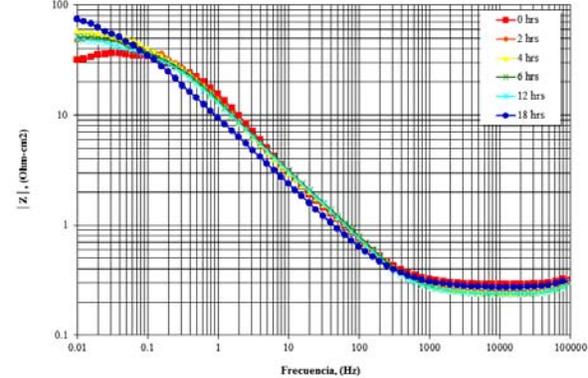


Fig. 4.46. Diagrama de Bode para las respuestas de  $|Z|$  contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-Diesel adicionado con inhibidor.

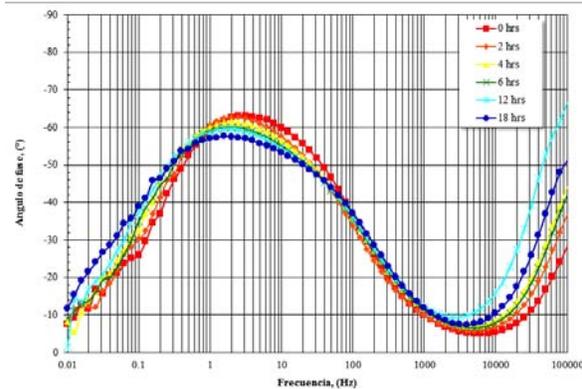


Fig. 4.47. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-Diesel.

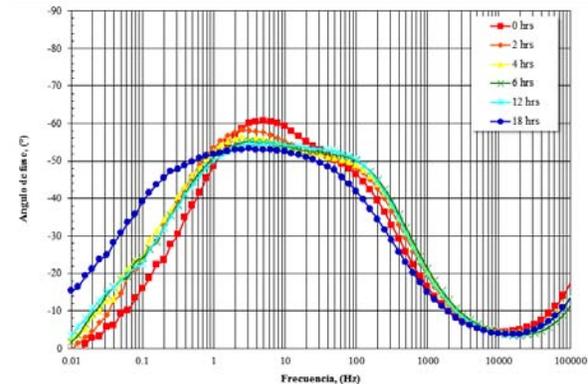


Fig. 4.48. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-Diesel adicionado con inhibidor.

El gráfico de Nyquist de la Fig. 4.43 muestra en general un aumento del radio del semicírculo al paso del tiempo indicando formación de capa protectora por lo tanto disminución en la velocidad de corrosión a pesar de que los semicírculos no se cierran completamente; presentan valores bajos. En la Fig. 4.44 se observa que los semicírculos tienen aumentos hasta las 4 h tiempo después disminuye hasta las 12 h y vuelve a aumentar a las 18 h esto indica que las capas que se forman de óxido no son tan estables como en la Fig. 4.43, además que después de las 2 h los semicírculos no cierran completamente. Al comparar los gráficos de Nyquist podemos observar que no hay muchas diferencias al adicionar inhibidor ya que se observa un aumento del radio del semicírculo en ambos gráficos al paso del tiempo siendo el más grande el de las 18 h pero con inhibidor los semicírculos se cierran más que sin inhibidor.

En los diagramas de Bode de las Fig. 4.45 y 4.47 en Módulo de impedancia se puede destacar que hay 2 cambios de pendiente principales a altas frecuencias y bajas frecuencias que en ninguno de los gráficos se observa la formación de un plato a que se mantenga a valores constantes, al paso del tiempo estos platos presentan una disminución en los valores de  $|Z|$ , indicando que las resistencias están disminuyendo. La parte de frecuencias intermedias indica que la corrosión se lleva bajo control mixto. Las diferencias son pocas, las formas y los valores son muy cercanos. En ángulo de fase se observa una respuesta a frecuencias intermedias con un valor menor de  $90^\circ$ , el cual al paso del tiempo disminuye y se mueve a valores menores de frecuencia indicando que la capa formada se hace más delgada o posiblemente se desprende<sup>20,21</sup>. Además de que a frecuencias altas se observa la formación de una nueva respuesta pero que no llega al máximo en el intervalo de frecuencias estudiadas.

En los diagramas de Bode de las Fig. 4.46 y 4.48 con inhibidor se muestra en el diagrama de  $\log |Z|$  dos cambios de pendiente a altas y bajas frecuencias; la de altas frecuencias llega a un valor constante a diferencia de la Fig. 4.45 del experimento sin inhibidor, indicando que posiblemente hay más estabilidad de  $R_E$ . A bajas frecuencias el plato alcanza brevemente a formarse y al paso del tiempo comienza a desaparecer, debido a que la parte lineal parece tener la formación de una nueva pendiente esto es consistente con lo

**EFFECTO DE LA PRESENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE Ag Y Ag<sup>+</sup> SOBRE EL PROCESO DE  
INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO AL CARBÓN EN MEDIO DULCE.**

**ADRIÁN RICARDO HIPÓLITO NÁJERA**

observado en el diagrama de bode de ángulo de fase en donde las respuesta de ángulos formados corresponde a un cambio de pendiente en la gráfica de modulo por lo que debido a que hay formación de ángulos de fase y por lo tanto de formación de capas protectoras lo que da al paso del tiempo en la formación de un pico muy ancho al final del experimento.

CO<sub>2</sub>-Diesel

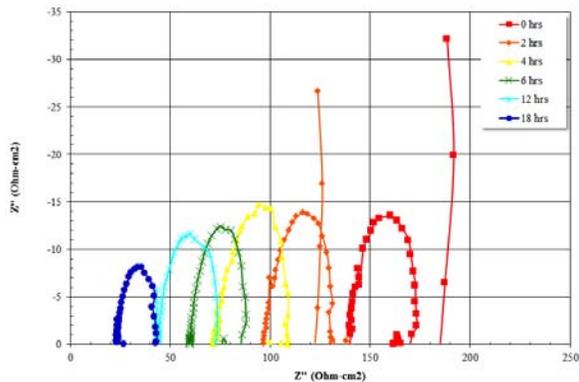


Fig. 4.49. Diagrama de Nyquist para el medio CO<sub>2</sub>-Diesel realizado a 18 h.

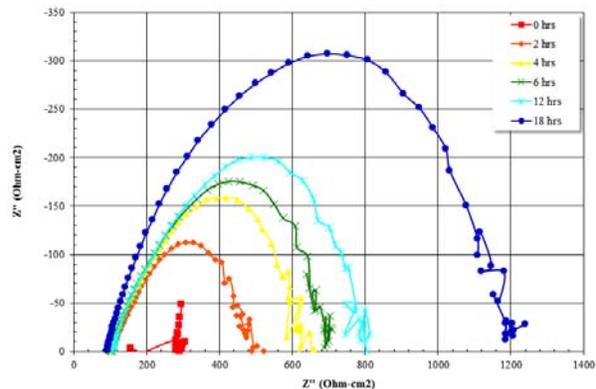


Fig. 4.50. Diagrama de Nyquist para el medio CO<sub>2</sub>-Diesel adicionado con inhibidor realizado a 18 h.

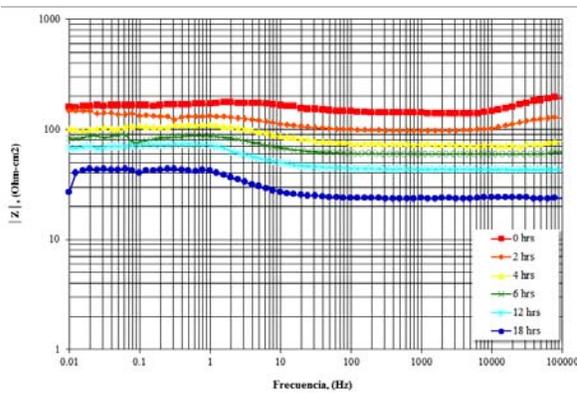


Fig. 4.51. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio CO<sub>2</sub>-Diesel.

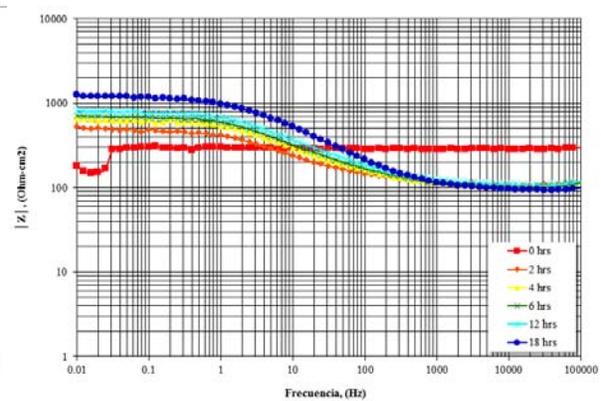


Fig. 4.52. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio CO<sub>2</sub>-Diesel adicionado con inhibidor.

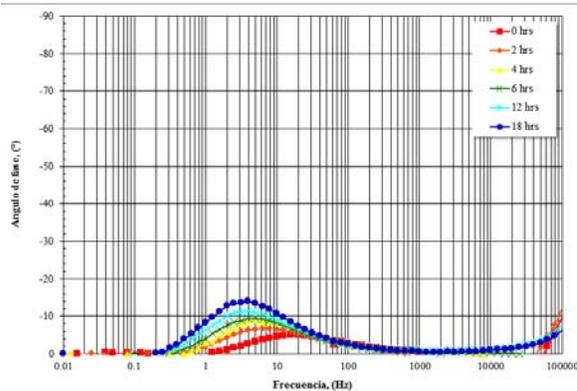


Fig. 4.53. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio CO<sub>2</sub>-Diesel.

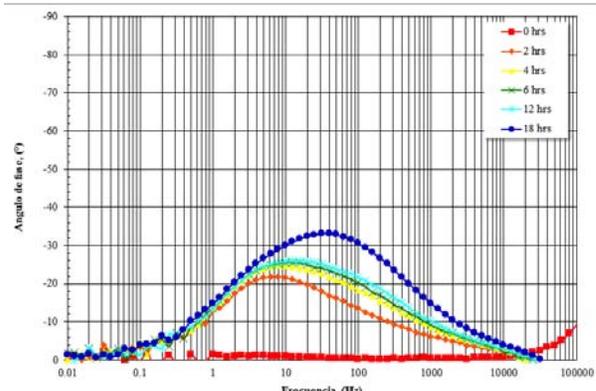


Fig. 4.54. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio CO<sub>2</sub>-Diesel adicionado con

En la Fig. 4.49 se pueden observar una serie de semicírculos que cierran completamente, se puede observar que debido a  $R_E$  el origen de cada semicírculo no comienza en cero y que a

lo largo de las 18 h los valores disminuyen.  $Z''$  imaginaria tiene valores más grande que los valores de  $Z''$  real de cada semicírculo a cada hora los cuales se ven disminuidos al pasar el tiempo esto indica que aumenta la velocidad de corrosión. En la Fig. 4.50 las curvas con inhibidor se observan que también los semicírculos comienzan alejados del origen de los ejes y después de las 2 h hay ligeras disminuciones con el tiempo, se puede observar que al paso del tiempo aumenta mayormente  $Z''$  real y  $Z''$  imaginaria indicando que al paso del tiempo se forman productos de corrosión que le adquieren protección al acero .

En los diagramas de Bode de las Fig. 4.51 y 4.53 sin inhibidor en módulo de impedancia las pendientes no son muy marcadas y parecieran no verse cambios en el rango de frecuencias, sin embargo al inicio de la prueba se observa que a altas frecuencias la  $R_E$  es muy grande y hay disminución de esta resistencia cuando disminuye la frecuencia, esto ocurre hasta las 2 h y después se forma un plato y la  $R_E$  disminuye, este comportamiento puede ser debido a que en las primeras horas no se forman productos de corrosión que protejan al metal y en bajas frecuencias los valores de  $\log |Z|$  son casi tan parecidos a los de la solución. Al paso del tiempo se puede observar que a pesar de que la  $R_E$  disminuye se comienzan a formar productos de corrosión lo que se puede comprobar observando la formación de un plato con valor constante a bajas frecuencias además de que la pendiente a frecuencias intermedias se distingue mejor. En el gráfico de ángulo de fase se observa que en altas frecuencias una respuesta debida a la resistencia del analito que se observa en las últimas horas de la prueba, además que en frecuencias intermedias se observa la formación de un ángulo de fase pero su valor es  $-90$  además que tiene un aumento y corrimiento hacia valores más bajos de frecuencia, esto indica que la capa de oxido formado no tiene una naturaleza capacitiva y que el proceso de corrosión puede estar bajo control mixto.

En los diagramas de Bode con inhibidor de las Fig. 4.52 y 4.54 se observa que en modulo de impedancia a las 0 h existe un comportamiento parecido cuando no se adiciona inhibidor con una  $R_E$  y un valor de  $|Z|$  a bajas frecuencias casi iguales, después de la adición del inhibidor se observa que la  $R_E$  se mantiene constante al paso del tiempo, en las frecuencias intermedias se observa el cambio de pendiente que junto a un aumento del plato a bajas frecuencias indica la formación de productos de corrosión que protegen al metal. En la

**ADRIÁN RICARDO HIPÓLITO NÁJERA**

curva de ángulo de fase se observa que al inicio de la prueba no hay respuestas de ángulo indicando por lo tanto que las resistencias tanto de la solución y de la transferencia de carga son parecidas, al paso del tiempo se puede observar la formación de un máximo el cual aumenta y se desplaza a valores mayores de frecuencia indicando que la capa de óxido protectora se hace más gruesa.

NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel

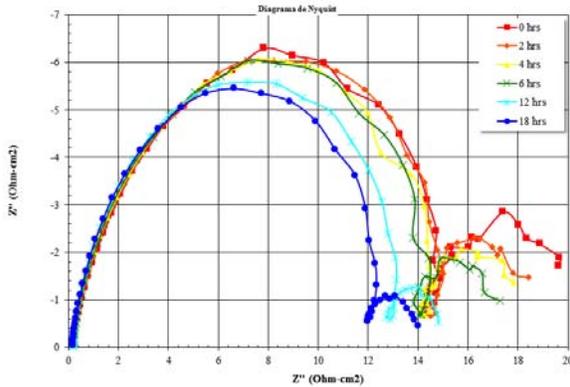


Fig. 4.55. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel realizado a 18 h.

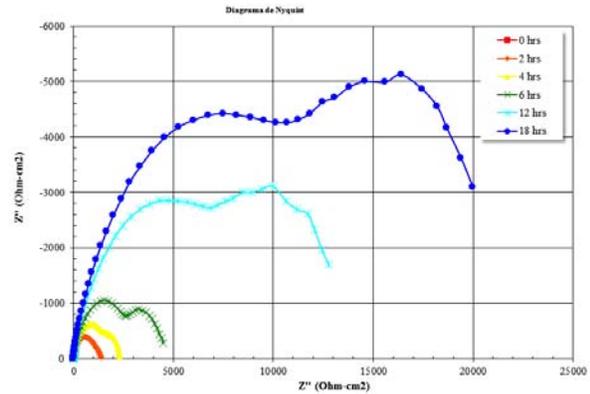


Fig. 4.56. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel adicionado con inhibidor realizado a 18 h.

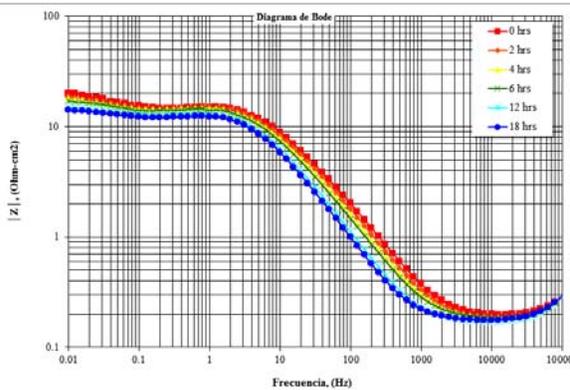


Fig. 4.57. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel.

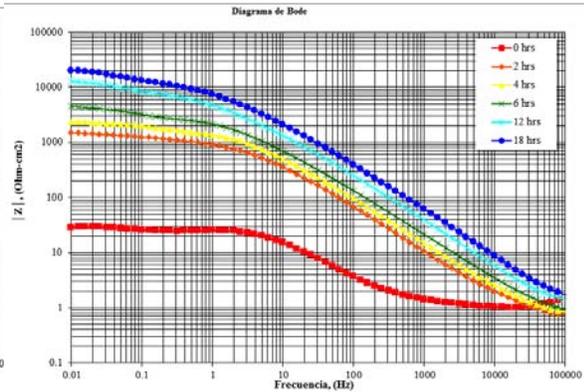


Fig. 4.58. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel adicionado con inhibidor.

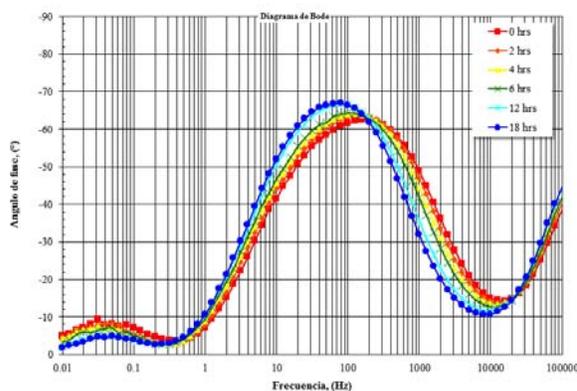


Fig. 4.59. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel.

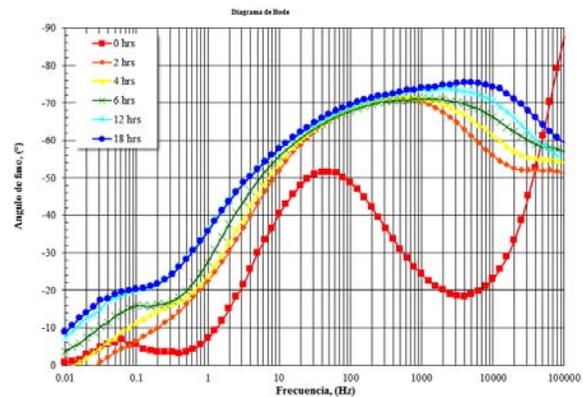


Fig. 4.60. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel adicionado con

En los gráficos de Nyquist sin inhibidor de la Fig. 4.55 se puede observar 2 semicírculos; el primer semicírculo comienza cercanos al origen de los ejes (bajas frecuencias), y el

segundo semicírculo comienza inmediatamente después de que el primero está a punto de cerrarse (altas frecuencias) y es más pequeño que el primer semicírculo. Ambos semicírculos disminuyen sus valores de  $Z''$  real e imaginaria gradualmente con el paso del tiempo, sin perder su forma, indicando que hay un aumento en la velocidad de corrosión además de que no hay efecto de  $R_E$ . En la Fig. 4.56 con inhibidor a las 0 h se puede ver que la curva tiene la misma forma que sin inhibidor, con la formación de un semicírculo grande a bajas frecuencias y otro más pequeño a altas, el semicírculo a altas frecuencias desaparece al adicionar inhibidor y (después de las 2 h) comienzan a verse aumentos muy grandes en  $Z''$  real e imaginaria, y después de las 4 h comienza a verse la formación de otro semicírculo más pequeño a bajas frecuencias después de las 6 h rebasa en  $Z''$  imaginaria al semicírculo de altas frecuencias, el semicírculo de altas frecuencias comienza en el origen y ninguno de los 2 semicírculos cierra completamente. El aumento tan drástico indica una capa muy protectora del metal que con el paso del tiempo no parece dejar de formarse.

En las curvas de la Fig. 4.57 de módulo de impedancia,  $|Z|$  contra  $\log f$  y Fig. 4.59 ángulo de fase contra  $\log f$  sin inhibidor se observan 2 zonas a bajas y altas frecuencias además de una tercer zona de frecuencias intermedias. En bajas frecuencias se presenta un valor alto de  $R_E$  que disminuye con el aumento de frecuencia indicando también un cambio en ángulo de fase. En las frecuencias intermedias hay una relación lineal entre  $|Z|$  y  $\log$  frecuencia, donde el valor de la pendiente es más bajo que -1 y ángulo de fase menor de  $90^\circ$ , indicando que la capa protectora no tiene naturaleza capacitiva y que el proceso de corrosión puede estar bajo control mixto (difusión y transferencia de carga)<sup>17</sup>. Un máximo en el ángulo de fase el cual sufre un desplazamiento ligeros a bajas frecuencias cuando el tiempo avanza y un ligero aumento del ángulo de fase además de una disminución de la pendiente de  $|Z|$ - $\log f$ , indica que posiblemente hay un desprendimiento o adelgazamiento de las capas protectoras ya que debido a que esta respuesta es característica de un comportamiento capacitivo de la superficie del electrodo y describe las propiedades dieléctricas de una capa superficial electrónicamente conductora<sup>20,21</sup>. A bajas frecuencias se observa que  $|Z|$  disminuye con el tiempo además se observa la disminución de un salto pequeño capacitivo evidenciando una naturaleza no protectora de los productos de corrosión. En las Fig. 4.58 y 4.60 se observan las curvas de módulo de impedancia,  $|Z|$  contra  $\log f$  y ángulo de fase

ADRIÁN RICARDO HIPÓLITO NÁJERA

contra  $\log f$  cuando se adiciona inhibidor, se observan que al inicio hay un gran efecto debido a la resistencia del electrolito ( $R_E$ ) a altas frecuencias al inicio de la prueba sin embargo al paso del tiempo y después de la adición de inhibidor se observa que el plato se va a formar a frecuencias  $>10000$  Hz. Al mismo tiempo un ángulo de fase nuevo se forma al paso del tiempo indicando un auto-ensamblaje de moléculas de inhibidor sobre la superficie del acero. Al revisar la bibliografía<sup>17</sup> el comportamiento de las curvas es muy similar a la adición de una amida esteárica.

NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP

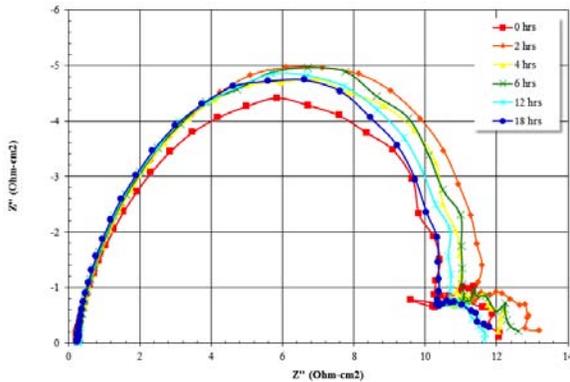


Fig. 4.61. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel- NpAgPVP realizado a 18 h.

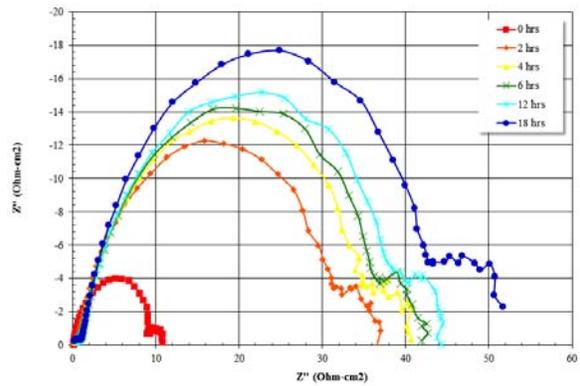


Fig. 4.62. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel- NpAgPVP adicionado con inhibidor realizado a 18 h.

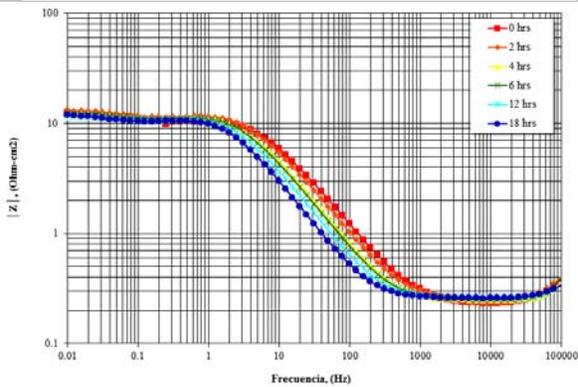


Fig. 4.63. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP.

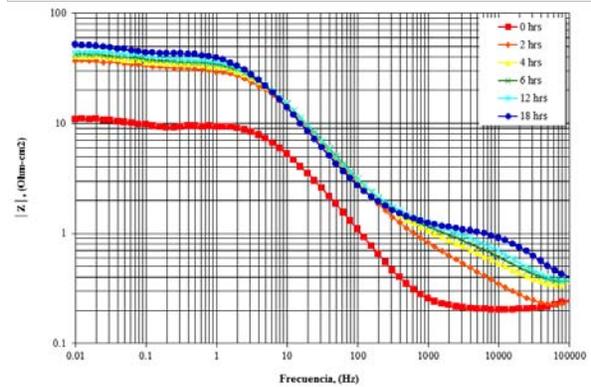


Fig. 4.64. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP.

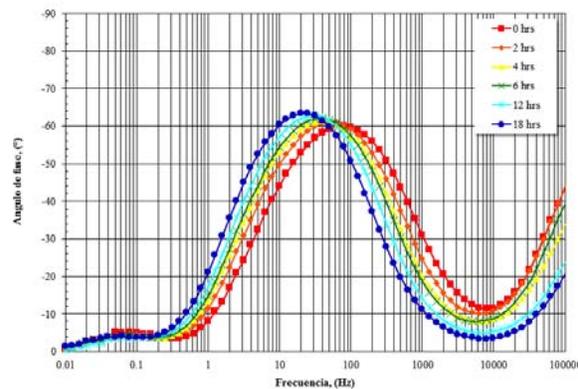


Fig. 4.65. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP.

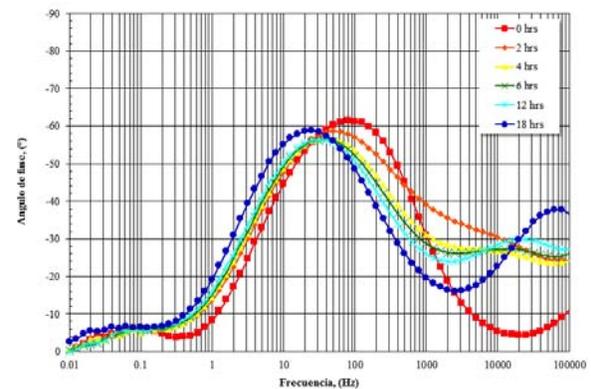


Fig. 4.66. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP.

En los diagramas de Nyquist de la Fig. 4.61 se puede observar un semicírculo a altas frecuencias que comienza en el origen alcanza un valor de  $Z''$  imaginaria de  $-5 \text{ ohm-cm}^2$  aproximadamente y se cierra hasta un valor de  $10 \text{ ohm-cm}^2$  en el eje de  $Z''$  real (no llega a cero en  $Z''$  imaginaria), punto en el cual comienza un nuevo semicírculo (bajas frecuencias) mucho más pequeño que tampoco llega a valores de  $Z''$  imaginaria de cero, los valores y la forma no tienen mucha variación; de hecho, la 0 h se mantiene parecido a las 18 h, tiene sólo un incremento a las 2 h que al paso del tiempo disminuye indicando que los productos de corrosión formados sobre el metal son inestables después de las 2 h de formación. En la Fig. 4.62 con inhibidor a las 0 h el gráfico parece muy parecido a sin inhibidor y en la medición de las 2 h se observa un incremento en  $Z''$  real y  $Z''$  imaginaria y gradualmente al paso del tiempo hay aumentos en cada uno de los ejes, modificando al semicírculo más grande el cual con el paso del tiempo su último valor se vuelve más negativos de  $Z''$  imaginaria. El semicírculo pequeño llega a valores de cero  $\text{ohm-cm}^2$  de  $Z''$  imaginaria y con el paso del tiempo deja de alcanzarlo. En comparación la Fig. 4.62 tiene resistencias más grandes indicando un medio más protector que al paso del tiempo la protección sigue aumentando. Las curvas están cerca del origen de los ejes indicando que  $R_E$  es muy pequeña en comparación a R.

En los diagramas de Bode de las Fig. 4.63 y 4.65 sin inhibidor se observan en módulo de impedancia 2 platos a altas y bajas frecuencias los cuales al paso del tiempo no tienen cambios de gran consideración, además se observa una relación lineal  $\log |Z|$  vs.  $\log f$  en frecuencias intermedias con valores menores a  $-1$ . Al mismo tiempo se observa en la curva de ángulo de fase un comportamiento a frecuencias altas un comportamiento que no tiende a cero debido a la  $R_E$ , en frecuencias intermedias se observa un máximo menor a  $90^\circ$  y a bajas frecuencias se percibe un pequeño salto. Todos estos comportamientos son muy parecidos a los de las Fig. 4.57 y 4.59 del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel por lo que se explican de la misma manera.

En los diagramas de Bode de las Fig. 4.64 y 4.66 con inhibidor se observa en módulo de impedancia inicio dos platos a bajas y altas frecuencias que describen el comportamiento de  $R_E$  y R, los cuales ambos tienen aumentos al paso del tiempo indicando el desarrollo de

capas de óxido protectoras, sin embargo a altas frecuencias comienza a formarse un nuevo cambio de pendiente indicando posiblemente una protección debida al inhibidor la cual no es muy significativa como se podría esperar para este inhibidor de imidazolina<sup>17</sup>. En el diagramas de ángulo de fase se observa el desarrollo de un nuevo ángulo a altas frecuencias después de las 2 h comprobando que la protección del inhibidor no es tan marcada como en el medio sin adición de NpAgPVP, el máximo a frecuencias medias tiene un cambio a frecuencias más bajas indicando un adelgazamiento o desprendimiento de la capa protectora y un valor menor de 90° indicando una cubierta no capacitiva y un posible control mixto.

NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub>

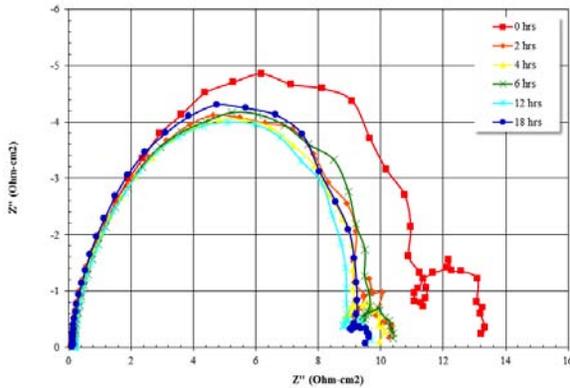


Fig. 4.67. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel- AgNO<sub>3</sub> realizado a 18 h.

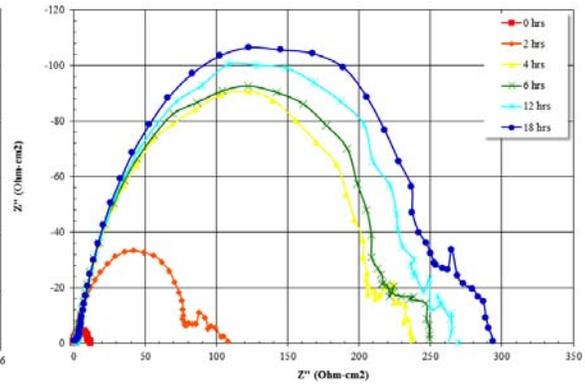


Fig. 4.68. Diagrama de Nyquist para el medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel- AgNO<sub>3</sub> realizado a 18 h.

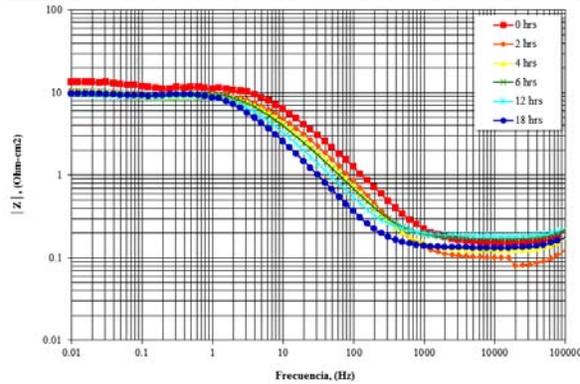


Fig. 4.69. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub>.

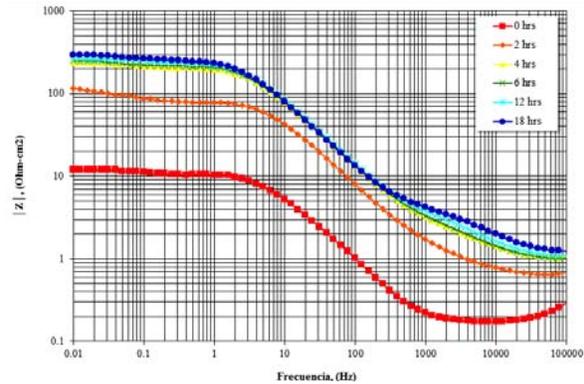


Fig. 4.70. Diagrama de Bode para las respuestas de |Z| contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> adicionado con inhibidor.

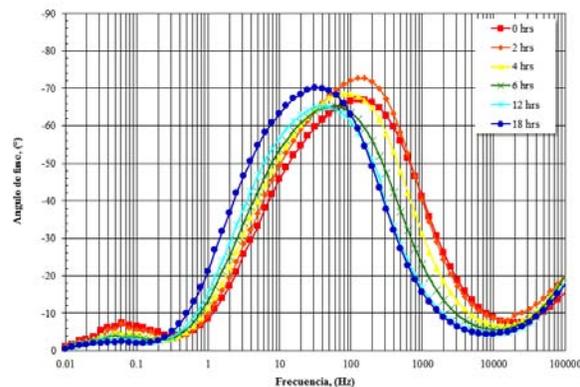


Fig. 4.71. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub>.

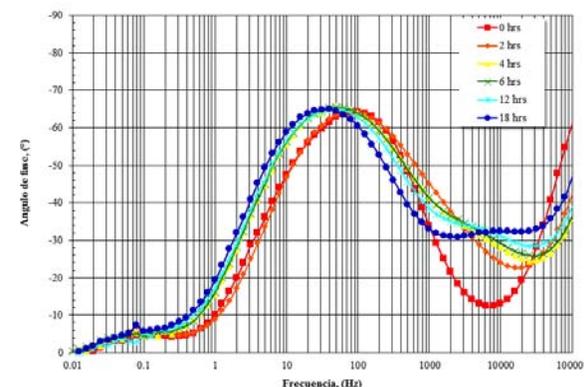


Fig. 4.72. Diagrama de Bode para las respuestas de ángulo de fase contra frecuencia realizadas a 18 h del medio NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> adicionado con inhibidor.

En los Diagramas de Nyquist se puede observar Sin inhibidor (Fig. 4.67) 2 semicírculos, , el primer semicírculo (altas frecuencias) comienza en el origen y cierra a valores mayores de  $10 \text{ ohm-cm}^2$  en  $Z''$  real y mayores de  $0 \text{ ohm-cm}^2$  en  $Z''$  imaginaria, el cual disminuye con el tiempo y llega a casi cerrarse en  $0 \text{ ohm-cm}^2$  de  $Z''$  imaginaria; donde termina el primer semicírculo, comienza a formarse un semicírculo más pequeño (bajas frecuencias) el cual a 18 h cierra en 0 de  $Z''$  imaginaria; además de que disminuye su radio. Todo esto indica que la velocidad de corrosión aumenta al paso del tiempo. En la Fig. 4.63 con inhibidor observamos la formación igualmente de 2 semicírculos, pero a diferencia de Sin inhibidor los semicírculos con el paso del tiempo aumentan drásticamente alcanzando valores de  $-100 \text{ ohm-cm}^2$  de  $Z''$  imaginaria en su punto más alto, el semicírculo a altas frecuencias cierra en cero de  $Z''$  imaginaria, pero el de bajas frecuencias llega a  $300 \text{ ohm-cm}^2$  de  $Z''$  real. Esto indica que la presencia de inhibidor permite el aumento a la resistencia del medio indicando la formación de una capa protectora.

En los gráficos de Bode de módulo de impedancia Fig. 4.69 se observan 2 platos a altas y bajas frecuencias y una pendiente negativa en frecuencias medias, no hay cambios significativos con el paso del tiempo en la forma de las curvas, sólo un desplazamiento a frecuencias pequeñas. Con inhibidor se puede observar que la curvas cambian al paso del tiempo desplazándose a valores más grandes de  $|Z|$  observándose cambios a altas frecuencias formándose un máximo con el paso del tiempo, la pendiente negativa cambia disminuye su intervalo de frecuencia.

En los gráficos de ángulo de fase (Fig. 4.71) se observan 2 máximos de los cuales el de altas frecuencias se forma desde la 0 h y no se modifica con el paso del tiempo; el de frecuencias medias aumenta levemente y se recorre a frecuencias más bajas y el de frecuencias bajas comienza a formarse después de las 2 h Hay un cambio de pendiente muy cercano a  $100000 \text{ Hz}$ . Con inhibidor (Fig. 4.72) se observa un comportamiento muy similar a sin inhibidor a bajas frecuencias, sin embargo a altas frecuencias se observa el crecimiento de un nuevo máximo después de las 2 h.

## Comentarios Finales

Las medidas electroquímicas mostraron satisfactoriamente el comportamiento de la corrosión de un acero al carbón 1018 en presencia de diferentes especies en solución. De todas estas pruebas se logró obtener una complementación para entender mejor el desarrollo del fenómeno ya que cada experimento brindó, dentro de sus posibilidades, una visión diferente de lo ocurrido.

Se puede comprobar que en todas las pruebas el medio de Blanco (agua destilada) presenta al inicio de las pruebas poca acción corrosiva ya que se pueden observar valores grandes de resistencias en general (en PC, LPR, ECN, EIS), lo que confirma que los productos corrosivos formados no son estables por lo que se observan respuestas que indican que la corrosión aumenta al paso del tiempo sin llegar a detenerse o ser constantes a las 18 h (LPR, ECN, EIS). Y se comprobó que en este medio el inhibidor no presenta efecto de consideración esto indica que en este medio y con los productos de corrosión formados no hay adherencia estable del inhibidor hasta las 18 h.

De igual manera en el medio de NaCl se observa que todas las pruebas indican que este medio es mucho más corrosivo que el Blanco (PC, LPR y ECN), además que el transporte está limitado por el transporte de materia en la reacción de reducción (revisar PC). Presenta resistencias intermedias entre los medios utilizados sin embargo permite que las reacciones sean más rápidas debido a los bajos valores de  $R_p$  pero los productos de corrosión no son estables (en LPR). Al adicionar inhibidor se observan valores muy parecidos indicando que en este medio no hay adherencias efectivas del inhibidor y por lo tanto el medio no presenta modificaciones debido a esta adición.

Gracias a las pruebas electroquímicas se logró obtener el comportamiento del fenómeno de corrosión debido a CO<sub>2</sub>. Se observa que este medio presenta gran efecto corrosivo en el medio a pesar de que los productos de corrosión que se forman le brindan una cierta protección al metal como ya se ha mencionado y que esto sólo es visible en que las resistencias a la corrosión son bajas y que no tienen variaciones con el tiempo. Se observa

control mixto en las reacciones redox (PC). Este medio es el que mejores resultados presenta cuando se adiciona inhibidor ya que todas las respuestas obtenidas tiene un gran efecto ya que aumenta considerablemente todas las resistencias obtenidas, aumenta el potencial de metal y muestra por lo tanto capas efectivamente protectoras y estables.

El medio del Diesel presenta resultados muy parecidos al Blanco en la mayoría de los parámetros obtenidos sin embargo la adición del Diesel no indica claramente si hay protección de la corrosión ya que en algunas pruebas se observa protección al menos en alguna parte del experimento sin embargo en otras pruebas no se observa esta protección lo que indica que esta protección es muy variable que no se pudo controlar adecuadamente en este trabajo. Al adicionar inhibidor se observan de igual manera similitudes con el medio Blanco y con el medio sin adición de inhibidor indicando que primeramente el inhibidor no muestra efecto significativo en el medio y que tampoco se logró controlar el efecto del Diesel. Es bien sabido que el Diesel no es un medio corrosivo, por lo tanto las medidas en las que pareciera aumentar la velocidad de corrosión posiblemente se deba a otras causas y no sólo a la adición de Diesel al medio.

El medio de NaCl-CO<sub>2</sub> es de los medios más corrosivos ya que presenta valores muy bajos de resistencias (LPR, ECN y EIS) y por lo tanto altos valores de velocidad de corrosión a pesar de que existe productos de corrosión, los cuales por lo tanto indican que no son muy protectores. Este medio al igual que CO<sub>2</sub> presenta disminución de la corrosión efectiva con la adición de inhibidor observándose que todas las respuestas muestran un cambio muy favorable (en resistencias) para indicar la protección del metal. Las razones de este aumento pueden ser posibles debido a la afinidad del inhibidor para formar productos estables de corrosión.

En la mezcla de NaCl-Diesel se observa en general que la corrosión se favorece lo que se observa en valores más pequeños de resistencias (LPR, ECN, EIS) y valores grande de velocidades de corrosión en comparación con la curva de NaCl. En este medio no se observa en ningún momento ni en ninguna prueba que Diesel tenga algún efecto protector considerable sin embargo se sabe que el Diesel no es corrosivo. La adición del inhibidor no

afecta a este medio y además se observan comportamientos en general similares a la curva de NaCl con inhibidor.

Para el medio de CO<sub>2</sub>-Diesel se observan resistencias más bajas y velocidades de corrosión más altas que el medio de CO<sub>2</sub> lo que indica primeramente que el medio es más corrosivo que el CO<sub>2</sub> por si solo y que el Diesel no presenta efecto de protección al material. Al adicionar inhibidor el comportamiento tiene cambios principalmente en las resistencias de todas las pruebas (LPR, ECN, EIS), a pesar de que por ejemplo  $E_{corr}$  no presenta cambios considerables al paso del tiempo. De nueva cuenta se observa que el inhibidor tiene un gran efecto en la formación de capas protectoras estables y muy protectoras, a pesar de un posible efecto del Diesel para no alcanzar valores más cercanos a CO<sub>2</sub>.

En el medio de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel se observan valores muy parecidos en NaCl-CO<sub>2</sub> en todas las pruebas con un ligero aumento en la velocidad de corrosión y disminución de resistencias, indicando un posible efecto debido al Diesel adicionado, con las pruebas de EIS se puede observar que NaCl-CO<sub>2</sub> y NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel tienen comportamientos muy parecidos. Cuando se adiciona inhibidor se observa de nueva cuenta como en todos los medios adicionados con CO<sub>2</sub> que la velocidad de corrosión y las resistencias disminuyen, sin embargo los valores de este medio no alcanzan a ser parecidos al medio de NaCl-CO<sub>2</sub> indicando que posiblemente el Diesel es el que evita esta protección por las razones de ya descritas de emulsificación del inhibidor.

Para las pruebas de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-NpAgPVP se observa de igual manera valores parecidos al medio de NaCl-CO<sub>2</sub> los cuales sólo tienen ligeras variaciones hacia condiciones más favorables a la corrosión debidas más probablemente al Diesel y no a las NpAgPVP, sólo el  $E_{corr}$  es el que no presenta cambios considerables. Cuando se adiciona inhibidor nuevamente se observa un gran efecto para la protección del metal debido a la formación de producto de corrosión estables y capas de inhibidor protectoras. Lo que es destacables es que en las resistencias, se alcanzan valores más grandes del intervalo de NaCl-CO<sub>2</sub> dando indicios que el Diesel no tuvo efecto en este medio y que posiblemente el

aumento se deba a la molécula de PVP que permitió la protección del metal, aunque el efecto es mínimo.

Los experimentos de NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel-AgNO<sub>3</sub> presentaron comportamiento muy similares en NaCl-CO<sub>2</sub>-Diesel, en todos las pruebas no se observan cambios drásticos debido a la adición de AgNO<sub>3</sub> indicando que este analito no tiene efectos de consideración. Sin embargo al adicionar inhibidor se observa que a pesar de tener un efecto considerable en la disminución de las velocidades corrosión con aumentos de resistencias, los valores no alcanzan valores tan cercanos a medios con protecciones más efectivas, indicando que el inhibidor no tuvo la adherencia necesaria para la protección del metal, esto se puede comprobar debido a que las pruebas de EIS muestran formación de capas al paso del tiempo sin embargo las demás pruebas indican que la protección no es muy efectiva.

Se observa en general que en todos los medios adicionados con CO<sub>2</sub> la adición de inhibidor es muy efectiva. Una posible explicación a esto es que el CO<sub>2</sub> en contacto con agua forma ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) el cual libera iones H<sup>+</sup> y disminuye el pH de la solución provocando que el inhibidor tenga un posible cambio en su composición principalmente en el anillo de la imidazolina. No es posible decir con exactitud si el cambio en la molécula al pH afecta a todas las moléculas individuales del inhibidor ya que se tienen mezclas de imidazolinas debido a los diferentes ácidos grasos de los que proviene el inhibidor, pero por los resultados obtenidos se observa que es a la gran mayoría. Es necesario hacer más experimentos para poder decir si los productos de corrosión debida a la mezcla de CO<sub>2</sub> con NaCl es determinante para una mayor protección.

# Capítulo 5. Conclusiones.

Se logró evaluar y comparar el efecto de los aditivos (Agua, NaCl al 3%, CO<sub>2</sub>, Diesel e inhibidor a base de aceite de coco) y sus interacciones en el proceso de corrosión con diferentes técnicas electroquímicas.

Se logró determinar y usar los parámetros necesarios para la evaluación de la corrosión con la ayuda de las técnicas electroquímicas: Curvas de Polarización, Resistencia a la Polarización Lineal, Impedancia Electroquímica y Ruido Electroquímico, observándose concordancia entre los parámetros.

Se lograron contrastar los resultados obtenidos para cada medio y en cada prueba para entender la manera en la que se lleva a cabo el proceso de corrosión.

Se determinó, con los resultados obtenidos, que los aditivos que aumentan la corrosión son: NaCl, CO<sub>2</sub>, la mezcla produce un mayor aumento a la corrosión. El aditivo que disminuye la corrosión es el inhibidor a base de coco el cual es necesario un medio saturado con gas CO<sub>2</sub>, esto debido a la disminución del pH a valores aproximados de 4.5 a 5.5. La adición de NpAgPVP no tiene un efecto sobre la corrosión. La adición de AgNO<sub>3</sub> no parece tener un efecto tan considerable en la corrosión pero un poco sobre el inhibidor. Es necesario realizar más experimentos con inhibidor. Los efectos combinados de NaCl, CO<sub>2</sub> son los de mayor relevancia en este estudio. Las NpAg y Ag<sup>+</sup> son buenos candidatos para su utilización como biocidas.

Mediante el uso de técnicas electroquímicas (Curvas de Polarización, Resistencia a la Polarización Lineal, Ruido Electroquímico, Impedancia Electroquímica) se logró evaluar y comparar el efecto de la adición de NpAg y Ag<sup>+</sup> en el proceso de corrosión de un acero al carbón en medio dulce.

# Bibliografía.

## Resumen

1. M.B. Kermani, A. Morshed, Corrosion 59 (8) (2003) 659. y L.M. Rivera-Grau, M. Casales, I. Regla, D.M. Ortega-Toledo, J.A. Ascencio-Gutierrez: International Journal of Electrochem Science. Vol.7(2012), P.12391-12403.
2. Pancorbo, F. J. (2011). *Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en la edificación*. Marcombo. Barcelona. pág. 559.

## Capítulo. 2.

1. Ghali, E., Sastri, V. S., & Elboudjaini M.. (2007). *Corrosion Prevention and Protection: Practical Solutions*. England: Wiley & Sons. p. 4
2. Ahmad, Z. (2006). *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Great Britain: Elsevier
3. Lynes, W. (1951). *Some Historical Developments Relating to Corrosion*. *Journal of the Electrochemical Society*, 98 (1), pp. 3C-10C.
4. Shukla A. K. and Kumar P. T., Pillars of Modern Electrochemistry, *Electrochem. Soc. Interface*, 17 (2008) 31.
5. Izutsu K. (2002). *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Germany: Wiley-VCH.
6. Diccionario de la lengua española (22.<sup>a</sup> edición), Real Academia Española, 2001, consultado el 21 de marzo de 2015
7. Nicholson W and a. Carlyle A. (1800) Nicholson's J., 4, 179
8. Davy, H. (1800), Nicholson's J., 4, 337
9. Wollaston W. H. (1801) Phil. Mag., 11, 206
10. Ouellette J. (2007). *Cuerpos negros y gatos cuánticos*. Nueva York: Norma. p. 106
11. Ehl R. G., Ihde, A. J. *Chem. Educ.*, 1954, 31 (5), p 226
12. Davy, H (1826) *Phil. Trans.*, 116, 383
13. Bequerel, A. C. (1827), *Ann. chim. et phys.*, 35, 113
14. De la Rive A. (1830) *Ann. chim. et phys.*, 43, 425
15. Mallet R. (1840). *Brit. Assoc. Advancement Sci. Rept.*, 9, 221

16. Adie, R. (1847) *Phil. Mag.*, 31, 351
17. Chang, R. (2010). Química. México: McGraw-Hill. p.838
18. Rubin J. (2013). the Discovery of Radio Waves. 27 Enero 2015, de Science Fair Project Resources: <http://www.julianrubin.com/bigten/hertzexperiment.html>
19. Izquierdo Sañudo, M.C; Peral Fernández, F.. (2013). *Evolución histórica de los principios de la química*. Madrid, España: UNED. p.372
20. Brown, Theodore L., LeMay, H. Eugene, Bursten, Bruce E. (2004). Química, la Ciencia Central, 9 ed. Pearson Educación, México
21. Ericson-Aurén T., & Palmaer, W. (1901) *Z. Physik. Chem.*, 39, 1
22. Bockris, J. O'M. y Reddy, A. K. N.. (2003). *Electroquímica Moderna. Volumen 2*. España: Reverté. pp. 964-966.
23. Mansfeld, F. (2006). *Corrosion*. 62, 10, 843-855.
24. Bagotsky V. S. (2006). *Fundamentals of Electrochemistry*. New Jersey, USA: Wiley & Sons.
25. Bockris, J. O'M. y Reddy, A. K. N. (2002). *Modern Electrochemistry. Volumen 2A. Fundamentals of Electrodeics*. New York, EU: Kluwer Academic. p. 1048
26. Galus, Z.; Olson, C., Lee, H Y., & Adams R. N. (1962). Rotating Disk Electrodes. *Anal. Chem.*, 34 (1), pp.164–166.
27. Iverson, W. P. (1968). Transient Voltage Changes Produced in Corroding Metals and Alloys. *Journal Electrochemical Society*, 115 (6), pp. 617-618
28. Sawyer, D. T., Sobkowiak, A., & Roberts, J. L.. (1995). *Electrochemistry for chemists*. USA: John Wiley & Sons. p. 1-2
29. Electrochemistry. Bard, A. J., (2012). *Electrochemical Dictionary*. Heidelberg, Alemania: Springer. p. 268
30. Castellan, G. W. (1983). *Physical Chemistry*. USA: Addison-Wesley.p.371
31. Corrosion Tests And Standards:Application and Interpretation–SecondEdition)
32. Muyllder J. V. (1981). *Thermodynamics of Corrosion*. In *Electrochemical Material Science* (pp.68-85). New York, USA.: Plenum Press p. 68
33. McCafferty E.. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. New York, USA: Springer. pp. 163-164

34. Moreland, P. J., & Rowlands J. C.. (1977). Technique and Instrumentation for Polarization. Br. Corros. J., 12 (2), pp. 72-79
35. Bockris, J. O'M and Reddy, A. K. N., *Modern Electrochemistry-2*, Plenum Press, New York, 1970
36. Gileadi, E., *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*, VCH Publishers, New York, 1993
37. Wagner, C. And Traud, W. Z., *Electrochem*, Vol. 44, 1938, p. 391....
38. Tafel, Z., *Physical Chemistry*, Vol. 50, 1904, p. 641.
39. Tomashov, N. D., *Theory of corrosion and Protection of Metals*, Mcmillan Publishing, New York, 1992
40. Fontana, M. G. and Greene, N. D., *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1978
41. Uhlig, H. H. and Revie, R. W., *Corrosion and corrosion control*, John Wiley & Sons, New York, 1985
42. France, W. D., Jr., *Controlled Potential Corrosion Tests. Their Application and Limitations*, *Materials Research Standardization*, Vol. 9, No. 8, 1969, p. 21.
43. Sridharan, V. (2009). Measurement of Carbon Dioxide Corrosion on Carbon Steel Using Electrochemical Frequency Modulation. Saskatoon, Canada: Thesis. p. 14
44. Macdonald, D. D. (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51, 1376-1388.
45. Orazem, M. E., & Tribollet B. (2008). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New Jersey, USA: Wiley & Sons.
46. UPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
47. Hagyard, T., J.R. Williams, *Potential of Aluminium in Aqueous Chloride Solutions, Part1*, *Transaction of the Faraday Society*, 57 (1961) 2288-2294
48. Iverson W.P., Transient Voltage Changes Produced in Corroding Metals, *Journal of the Electrochemical Society*, 115 (1968) 617-619

49. Wilhelmus, M. (2008). *Prediction of coating durability - Early detection using electrochemical methods*. Enschede, The Netherlands: Gildeprint drukkerijen B. V. p. 58-59.
50. Kearns, J. R...[et al.]. (1996). *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*. Philadelphia, USA: ASTM p. ix
51. Eden, D. A., Rothwell, A. N., Dawson, J. L., Paper 444 in proceedings of the Corrosion Conference, National Association of Corrosion Engineers, 1991.
52. Dawson, J. L., *Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Application*, ASTM STP 1277,
53. Eden, D. A., Hladky, K., John, D. G., and Dawson, J. L., Paper 276 in the Proceedings of the Corrosion Conference, National Association of Corrosion Engineers, 1986.
54. Eden, D. A. And Rothwell, A. N., Paper 292 in the Proceedings of the Corrosion Conference, National Association of Corrosion Engineers, 1986.
55. Rothwell, A. N. And Eden, D. A., Paper 223 in the Proceedings of the Corrosion Conference, National Association of Corrosion Engineers, 1992
56. Bertucci, U., *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277
57. J. Kearns, J. R. Scully, P. R. Roberge, D. L. Reichert, J. L. Dawson, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 1996, pp. 3-35, 39-58, 59-78, 79-89.
58. Bertucci, U. And Huet, F., *Corrosion*, Vol. 51, 1995, p. 131.
59. S. Campbell, V. Jovancicevic, M. Law, and S. Ramachandran, NACE inter., Sponsored by Baker Petrolite Corporation (a Baker Hughes Company), [www.bakerhughes.com/bakerpetrolite/newsbytes/NACE/New.htm](http://www.bakerhughes.com/bakerpetrolite/newsbytes/NACE/New.htm), (2002).
60. Reichert, D. L., In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277,
61. Searson, P.C. and Dawson, J. L., *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 135, No. 8, 1988, p. 1908.
62. Mansfeld, F. and Xiao, H, In *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277

63. *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, editor Juan Genesca Llongueras, México, D. F. : UNAM, Programa Universitario de Materiales, 2002.
64. Camila G. Dariva and Alexandre F. Galio (2014). Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, Developments in Corrosion Protection, Dr. M. Aliofkhazraei (Ed.), ISBN: 978-953-51-1223-5, InTech, DOI: 10.5772/57255. Available from: <http://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection/corrosion-inhibitors-principles-mechanisms-and-applications>
65. Revie, R. W., & Uhlig, H. H. (2008). Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering. USA: Wiley-Interscience.
66. Raja, P. B., & Sethuraman, M. G. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review. *materials letters*, 62(1), 113-116
67. Bockris, J. O'M. y Reddy, A. K. N.. (2004). Modern Electrochemistry. Volumen 2B. Electroics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science. USA: Kluwer Academic. p. 1689
68. M. Pourbaix. (1974). Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice. *Corrosion Science*, vol. 14, pp. 25-82.
69. Bregman, J. I. (1963). Corrosion Inhibitors. McMillan. New York.
70. Nathan, C. C. (1973). Corrosion Inhibitors. NACE Official Publication.
71. European Federation of Corrosion (*EFC*), Publication No. 11, 1994
72. P. Finishing, pfonline Finishing Industry, 03 06 2013. [Freedonia. (March 2013). Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. Enero 29 2015, de Freedonia Group Sitio web: <http://www.freedoniagroup.com/brochure/29xx/2994smwe.pdf>
73. Bribri A. E., Tabyaoui, M., Tabyaoui, B., Attari, H E., Bentiss, F. (2013), The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 141, issue 1, pp. 240-247
74. Znini, M., Majidi L., Bouyanzer, A., Paolini J., Desjobert, J. M., Costa J., & Hammouti B. (2012), Essential oil of *salvia aucheri mesatlantica* as a green inhibitor

- for the corrosion of steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Arabian Journal of Chemistry, 5 (4), pp. 467-474.
75. Papavinasam, S. (2000). Corrosion Inhibitors. En Uhlig's Corrosion Handbook (pp. 1089-1105). Canada: John Wiley & Sons
76. Garverick L. (1994). Corrosion in the Petrochemical Industry. USA: ASM International. p. 91
77. Ahmad, Z. (2006). Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. Great Britain: Elsevier
78. Dutra, A. C., & Nunes, L. D. P.. (2011). Proteção catódica técnicas de combate a corrosão. Rio de Janeiro: Interciências., Bardal, E., Corrosion and protection, London: Springer, 2004
79. Gentil, V.,(2003) Corrosão, 4a ed., Rio de Janeiro: LTC,. Dutra, A. C., & Nunes, L. D. P.. (2011). Proteção catódica técnicas de combate a corrosão. Rio de Janeiro: Interciências
80. Sanyal, B. (1981). "Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments - A review,". Progress in Organic Coatings, 9, pp. 165-236
81. El-Haddad, M. N., (2013) "Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium," International Journal of Biological Macromolecules, 55, pp 142-149
82. Roberge, P. R., (1999) Handbook of corrosion engineering, New York: Mc Graw Hill Hand
83. Sherif, E. M., (2006) "Effects of 2-amino-5-(ethylthio)-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in 3% NaCl solutions," Applied Surface Science, 252 (24), pp. 8615-8623
84. Yaro, A. S., Khadom, A. A.,& Wael, R. K., (2013) "Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid," Alexandria Engineering Journal, 52 (1), pp. 129-135
85. Ramanathan, L. V. (1990), Corrosão e seu Controle, Ed. Lemus, p. 220
86. Al-Otaibi, M. S., Al-Mayouf, A. M., Khan, M., Mousa, A. A., Al-Mazroa, S. A., & Al-khathlan, H Z., (2014) "Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the

- corrosion of mild steel in acidic media,” *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (3) pp. 340-346
87. Yohai, L., Vázquez, M., & Valcarce M. B. (2013), “Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride rich environments,” *Electrochimica Acta*, 102, pp. 88-96
88. Rai, M., Yadav, A., Gade, A.(2009). Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol Adv.*; 27, pp. 76-83;
89. Liu, W en. *Nanoparticles and Their Biological and Environmental Applications*. J Biosci Bioeng. 2006; 102(1), pp. 1-7
90. Paredes G., D. J.. (2011). Estudio del efecto antibacteriano de nanopartículas de plata sobre *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. pp. 16-20
91. Yang, C. (2010) *Cutting Edge Nanotechnology*; Chapter 20: Anti Silver Nanoparticle Bacteria. Publisher: InTech
92. García-Barrasa, J., López-de-Luzuriaga, J., & Monge, M. (2011) Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications. *Cent. Eur. J. Chem.*; 9 (1), pp. 7-19
93. Chen, X., & Schluesener, H. (2008). Nanosilver: A nanoproduct in medical application. *Toxicol. Lett.*; 176(1), 1-12.)
94. Oliveira, M., Ugarte, D., Zanchet, D., Zarbin, A. (2005) Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol stabilized silver nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*; 292, pp. 429–35
95. Bai, J., Li, Y., Du, J., Wang, S., Zheng, J., Yang, Q., & Chen, X. (2007) One-pot synthesis of polyacrylamide-gold nanocomposite. *Mater Chem. Phys.*; 106, pp. 412–15
96. Tao, A., Sinsermsuksakul, P., Yang, P., (2006) Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. *Angew. Chem. Int. Ed.*; 45, pp. 4597-4601
97. Lee, P. M., D.( 1982) Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols. *J. Phys. Chem.*; 86(17), pp. 3391-5.
98. Sondi, I., Goia, D. M. (2003) Preparation of highly concentrated stable dispersions of uniform silver nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.*; 260, pp. 75–81

99. Maillard, M., Huang, P., Brus, L., Silver Nanodisk (2003). Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag<sup>+</sup>]. *Nanoletters.*; 3(11), pp. 1611-15
100. Abou, K., Eftaiha, A., Al-Warthan, A., Ammar, R. (2010) Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian J. Chem.*; 3, pp. 135–140
101. Krutyakov, Y., Olenin, A., Kudrinskii, A., Dzhurik, P., Lisichkin, G. (2008) Aggregative stability and polydispersity of silver nanoparticles prepared using two-phase aqueous organic systems. *Nanotechnologies in Russia.*; 3 (5-6), pp. 303-310
102. Leff, D., Ohara, P., Heath, J., & Gelbart, W. (1995) Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory. *J Phys Chem.*; 99, pp. 7036-41
103. He, B., Tan, J., Liew, K., Liu, H (2004) Synthesis of size controlled Ag nanoparticles. *J. Mol. Catal. A.: Chem.*; 221, 121-26.
104. Seney, C., Gutzman, B., & Goddard, R. (2009) Correlation of Size and Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of Optical and Spectroscopic Properties for Silver Nanoparticles. *J Phys Chem C.*; 113(1), pp. 74-80
105. Evanoff, D., Chumanov, G., (2005) Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. *Chem. Phys. Chem.*; 6, pp. 1221–31.
106. Sondi, I., Salopek-Sondi, B. (2004) Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *J. Colloid Interface Sci.*; 275, 177-82.
107. Morones, J., Elechiguerra, J., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J., Ramirez, J., Yacaman, M. (2005) The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology.*; 16, pp. 2346-53.
108. Yamanaka, M. Hara, & K. Kudo, J. (2005) Bactericidal actions of a silver ion solution on Escherichia coli, studied by Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy and Proteomic Analysis. *Appl. Environ. Microbiol.*; 71(11), pp. 7589-93
109. Choi, O., Deng, K., Kim, N., Ross, L., Surampalli, R., Hu, Z. (2008) The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth *Water Res.*; 42, pp. 3066 – 74

Capítulo 4.

1. Villamizar W., Casales M., Martínez L. (2008). Effect of chemical structure of hydroxyethyl imidazolines inhibitors on the CO<sub>2</sub> corrosion in water–oil mixtures. *J. Solid State Electrochem.*, 12, pp. 193-201.
2. Uhlig, H., Winston, R. (2008). *Corrosion and corrosion control : an introduction to corrosion science and engineering*. USA: John Wiley & Sons.
3. Chang, R. (2010). *Química*. México: McGraw-Hill. p. 862.
4. Kermani M.B., Morshed A. (2003) *Corrosion* 59:659
5. K. Videm, A. Dugstad, *Mater. Perform.* 4 (1989): p. 46-50
6. Nešić S, Lee K-LJ. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films—part 3: film growth model. *Corrosion* 2003;59:616–28
7. Nazari. *Materials and Design* 31 (2010) 3559–3563
8. Bardal E. *Corrosion and protection*. 1st ed. New York: Springer; 2003.
9. Rivera-Grau, L.M.; Casales, M.; Regla, I. (2012). “Corrosion Inhibition by a Coconut Oil Modified Imidazoline for Carbon Steel Under the Combined Effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S”. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, pp. 12610-12620.
10. Porcayo-Calderon, J.; Casales-Diaz M.; Rivera-Grau, L. M. (2014). “Effect of the Diesel, Inhibitor, and CO<sub>2</sub> Additions on the Corrosion Performance of 1018 Carbon Steel in 3% NaCl Solution”. *Journal of Chemistry*, 2014, pp. 1-10.
11. Rivera-Grau, L. M.; Casales, M.; Regla, I. *et al.* (2013) “Effect of organic corrosion inhibitors on the corrosion performance of 1018 carbon steel in 3% NaCl solution,” *International Journal of Electrochemical Science*, 8, pp. 2491–2503.
12. Villamizar, W; Casales, M.; Gonzalez-Rodriguez, J. G.; Martinez, L. (2012). “CO<sub>2</sub> corrosion inhibition by hydroxyethyl, aminoethyl, and amidoethyl imidazolines in water-oil mix- tures,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 11, no. 5, pp. 619–629, 2007.
13. Rivera-Grau, L. M.; Casales, M.; Regla, I.; Ortega-Toledo, D. M.; *et al.* (2012). “CO<sub>2</sub> Cor- rosion inhibition by imidazoline derivatives based on coconut oil,” *International Journal of Electrochemical Science*, 7, pp. 13044–13057,.

14. Pourbaix, M. (1973). *Lectures on Electrochemical Corrosion*. London: Springer. p. 191
15. Ogundale G. I., White W. E. (1986), *Corrosion*. 42. p. 71
16. Dariva, C. G.; Galio, A. F. (2014). Corrosion Inhibitors – *Principles, Mechanisms and Applications, Developments in Corrosion Protection*, Dr. M. Aliofkhazraei (Ed.), ISBN: 978-953-51-1223-5, InTech, DOI: 10.5772/57255. Available from: <http://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection/corrosion-inhibitors-principles-mechanisms-and-applications>
17. Porcayo-Calderon, J.; Casales-Diaz M.; Rivera-Grau, L. M. (2015). “Effect of the Unsaturation of the Hydrocarbon Chain of Fatty-Amides on the CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel Using EIS and Real-Time Corrosion Measurement”. *Journal of Chemistry*, 2015, pp. 1-10.
18. D. M. Ortega-Sotelo, J. G. Gonzalez-Rodriguez, M. A. Neri- Flores, M. Casales, L. Martinez, and A. Martinez-Villafañe, “CO<sub>2</sub> corrosion inhibition of X-70 pipeline steel by carbox- yamido imidazoline,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 9, pp. 1997–2004, 2011.
19. F.Kuang,D.Zhang,Y.Li,Y.Wan,andB.Hou,“Electrochemical impedance spectroscopy analysis for oxygen reduction reaction in 3.5% NaCl solution,” *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 385–390, 2009.
20. L. M. Rivera-Grau, M. Casales, I. Regla et al., “Effect of organic corrosion inhibitors on the corrosion performance of 1018 carbon steel in 3% NaCl solution,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, no. 2, pp. 2491–2503, 2013.
21. J. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, L. M. Rivera-Grau, D. M. Ortega-Toledo, J. A. Ascencio-Gutierrez, and L. Martinez- Gomez, “Effect of the diesel, inhibitor and CO<sub>2</sub> additions on the corrosion performance of 1018 carbon steel in 3% NaCl solution,” *Journal of Chemistry*, vol. 2014, Article ID 940579, 10 pages, 2014.
22. Sánchez Amaya, J. M. (2006 ). *Análisis de ruido electroquímico mediante el exponente de hurst y ruido de disparo. Aplicaciones en corrosión*. Puerto Real: Universidad de Cádiz.

23. F.F. Eliyanand A. Alfantazi, “Electrochemical investigations on the corrosion behavior and corrosion natural inhibition of API- X100 pipeline steel in acetic acid and chloride-containing CO<sub>2</sub>- saturated media,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 42, no. 4, pp. 233–248, 2012.