



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Inhibición a la corrosión
empleando carbohidratos en
medio ácido**

TESINA

Que para obtener el título de
Ingeniero Químico Metalúrgico

P R E S E N T A

Oscar Eduardo Álvarez de la Cruz

DIRECTOR(A) DE TESINA

Araceli Espinoza Vázquez

Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2023





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: Prof. BALBINA OJEDA RAMÍREZ
Vocal: Prof. FLORES ÁLVAREZ JOSÉ FERNANDO
Secretario: Prof. ESPINOZA VÁZQUEZ ARACELI
Suplente 1: Prof. MAYÉN MONDRAGÓN RODRIGO
Suplente 2: Prof. LÓPEZ LEÓN SERGIO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA: ARACELI ESPINOZA VÁSQUEZ

SUSTENTANTE: ÓSCAR EDUARDO ÁLVAREZ DE LA CRUZ

ÍNDICE

Capítulo 1	8
1.1 Introducción	9
1.2 Objetivo general	10
1.2.1 Objetivos particulares	10
1.3 Justificación	10
Capítulo 2	12
2. Estado del arte.....	13
Capítulo 3	15
3. Marco teórico.....	16
3.1 La corrosión.....	16
3.1.1 Tipos de corrosión.....	17
3.1.1.1 Corrosión generalizada.....	17
3.1.1.2 Corrosión por grietas o fisuras (Crevice).....	18
3.1.1.3 Corrosión por picaduras (pitting).....	19
3.1.1.4 Corrosión bajo tensión (SCC).....	20
3.1.1.5 Corrosión intergranular.....	21
3.2. Problemas de corrosión en tuberías que transportan hidrocarburos.....	22
3.2.1 Corrosión por elementos orgánicos.....	22
3.2.1.1 Corrosión microbiana.....	22
3.2.2 Corrosión por elementos inorgánicos.....	26
3.2.2.1 Corrosión por dióxido de carbono (CO ₂).....	26
3.2.2.2 Corrosión por ácido sulfhídrico (H ₂ S).....	28

3.3 Aceros empleados para el transporte de hidrocarburos.....	30
3.3.1 Tubería de acero para recolección y transporte de hidrocarburos no amargos.....	30
3.3.2 Tubería de acero para recolección y transporte de hidrocarburos amargos.....	32
3.4 Inhibidores a la corrosión.....	34
3.4.1 Inhibidores de origen natural en la industria del petróleo.....	38
3.4.2 Carbohidratos.....	39
3.4.3 Carbohidratos como inhibidores a la corrosión.....	40
3.5 Técnicas para la evaluación de inhibidores.....	40
3.5.1 Método por diferencia de peso (gravimétrica).....	41
3.5.2 Método de extrapolación de Tafel.....	42
3.5.3 Método de resistencia a la polarización.....	43
3.5.4 Impedancia electroquímica (EIS).....	45
3.6 Caracterización de las superficies con y sin inhibidor.....	46
3.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	46
3.6.2 Espectroscopia de Infrarrojo.....	46
Capítulo 4.....	48
4. Resultados y discusión.....	49
Capítulo 5.....	55
5. Conclusiones.....	56
Capítulo 6.....	57
6. Referencias.....	58
Capítulo 7.....	64

7. Anexos.....65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Corrosión presente en un ducto que se encuentra expuesto al medio ambiente.....	16
Figura 3.2 Tuberías de acero sufriendo corrosión generalizada.....	17
Figura 3.3 Formación de corrosión tipo Crevice.....	18
Figura 3.4 Formación de picaduras por cloruros en ambientes corrosivos.....	19
Figura 3.5 Corrosión bajo tensión en una atmósfera de cloruros en acero de bajo carbono.....	20
Figura 3.6 Toma microscópica de superficie con corrosión intergranular en acero inoxidable.....	21
Figura 3.7 Diagrama de la instalación de los microorganismos y formación del biofilm sobre la superficie de un ducto metálico.....	23
Figura 3.8 Imagen donde se aprecia el daño generado en un acero al carbono por la acción de la corrosión por CO ₂	26
Figura 3.9 Diagrama del proceso de corrosión por H ₂ S.....	29
Figura 3.10 Mecanismo de adsorción- desorción.....	36
Figura 3.11 Representación de la capa difusa de Gouy-Chapman o doble capa difusa.....	37
Figura 3.12 Clasificación de carbohidratos en función de sus características estructurales y propiedades.....	40
Figura 3.13 Cupones empleados para la obtención de la velocidad de corrosión por el método gravimétrico.....	41
Figura 3.14 Estructura de la gráfica de Tafel.....	42
Figura 3.15 Estructura de una recta procedente de la técnica de resistencia a la polarización.....	43
Figura 4.1 Eficiencia de los inhibidores investigados en la literatura.....	51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Actividad comercial y productiva en el estado de Veracruz.....	9
Tabla 3.1 Microorganismos que son asociados regularmente con la corrosión microbiológica.....	25
Tabla 3.2 Composición química de los aceros empleados para la fabricación de tuberías para transporte de hidrocarburos no amargo.....	31
Tabla 3.3 Composición química de los aceros empleados para la fabricación de tuberías para transporte de hidrocarburos amargos.....	33
Tabla 3.4 Nivel de severidad de las inclusiones según la norma ASTM-E45.....	33
Tabla 3.5 Costo de los métodos de protección contra la corrosión.....	34
Tabla 3.6 Inhibidores de la corrosión de origen natural y sus propiedades.....	39
Tabla 4.1 Carbohidratos y sus propiedades inhibidoras en hierro dulce.....	50

Capítulo 1

1.1 Introducción.

En la industria petrolera se utilizan diferentes aceros al carbono para el transporte de hidrocarburos, la interacción entre ellos ocasiona la corrosión. Los daños por corrosión interna pueden efectuarse por diferentes medios, pero existen dos tipos de corrosión que ocurren en los oleoductos y gasoductos: uno es por la presencia de dióxido de carbono (corrosión dulce) y la otra por presencia de sulfuros, generando una severa corrosión uniforme.

La problemática de la corrosión es muy grave para la industria metalúrgica en general, ya que, impacta económicamente de manera severa, según la NACE International esta cuesta hasta un 3.1% del PIB mundial [1], específicamente en el sector petrolero el problema llega hasta los 26 800 millones /año [2]. En la tabla 1.1 se hace referencia a este hecho, donde se toman datos del estado de Veracruz, en él se encuentran la mayor parte de las actividades económicas de la industria petrolera, con lo anterior se hace hincapié de la importancia económica que conlleva este fenómeno a nivel nacional.

El uso de inhibidores de corrosión en el acero al carbono es, sin embargo, una alternativa más favorable y económica para reducir la corrosión de los ductos. Estos inhibidores tienen la característica de que al ser agregados en pequeñas concentraciones resultan ser muy eficientes.

Tabla 1.1 Actividad comercial y productiva en el estado de Veracruz (Gobierno del Estado de Veracruz, 2006).

Producción	%nacional*	Estimado de la corrosión**	Estimado en pesos x 10 ³
Generación de electricidad	Nuclear (3.8%)	0.10%	3,218,160
	Termoeléctrica (8.0%)	2.10%	48,272,400
Petróleo y gas	4.30%	14.00%	327,179,600
Forestal	1.80%	-----	-----
Ganadera	10.50%	-----	-----
Pesquera	11.20%	21.00%	489,720,000
Manufacturera	6.40%	6.00%	139,920,000
Comercio y turismo	6.60%	0.42%	9,677,800
Servicios	7.50%	25.00%	583,000,000
Superficie agrícola	1.00%	0.70%	17,723,200
Población	7.00%	30.00%	
(Carro-casa)	699600000		
PIB	4.40%		
Total	39.30%	99.50%	3,332,000,000

*Considerando un PIB de 6 billones de pesos.

**Con base en el presupuesto de Estado de Veracruz en 2006, la corrosión costó 5.82%

1.2 Objetivo general

Determinar el efecto de la estructura química sobre la eficiencia de inhibición de los carbohidratos, en función de la concentración de inhibidor.

1.2.1 Objetivos particulares

- Analizar los datos obtenidos a partir de publicaciones científicas para poder analizar los fragmentos que son responsables de la protección contra la corrosión.
- Hacer comparaciones de los carbohidratos, de sus eficiencias y sus concentraciones de aplicación.
- Emplear las normas vigentes de PEMEX (NRF-001-PEMEX-2000 y NRF-002-PEMEX-2001) para determinar la viabilidad de su empleo a nivel nacional.

1.3 Justificación

En tiempos recientes, se ha apoyado la investigación y desarrollo de nuevas sustancias sustentables, muchos de los inhibidores de corrosión utilizados tradicionalmente (cromato, metales pesados, aminas, imidazolinas, etc.) tienen un alto impacto en la toxicidad, en las cuestiones de riesgo la salud del medio ambiente y de causa. Por lo tanto, se han hecho recientemente grandes esfuerzos para desarrollar inhibidores de corrosión "verdes", inteligentes, seguros y multifuncionales, de esta manera, el presente trabajo intenta ahondar en este aspecto.

Apoyándose en la revisión bibliográfica, se visualiza que, si se desea que haya un suministro de sustancia activa a bajo costo y en cantidades grandes, la respuesta podría encontrarse en nuevos compuestos a base de carbohidratos. A partir de este comentario, se decidió hacer una revisión bibliográfica de nuevas sustancias, provenientes de carbohidratos como fragmento principal.

La metodología utilizada para la recolección de los diferentes recursos en Internet, fue definida, en base a los objetivos planteados y los criterios utilizados para el empleo de los buscadores, directorios y bases de datos especializadas de información, fueron definidos tomando como base los conceptos que se engloban en la presente investigación.

Hoy en día, gran parte de las búsquedas se realizan en Internet, en mayor medida por la situación en la que nos encontramos actualmente, por lo que la totalidad de búsquedas en este documento fueron realizadas por este medio.

Con fines de la investigación se realizaron búsquedas en línea con el motor de búsqueda de Google a través de palabras claves y frases relacionadas con la temática. El link del motor de búsqueda es el siguiente:

Google : www.google.com

Se revisaron fuentes científicas y fiables para que la información obtenida sea la más completa y confiable. Las páginas empleadas fueron en su mayoría:

ScienceDirect: www.sciencedirect.com

Pemex: www.pemex.com

SciHub: sci-hub.se

Capítulo 2

2.1 Estado del Arte

En el presente capítulo se manifiesta la relación de los artículos empleados con el eje principal de la investigación, con el fin de establecer las bases de cómo se relacionan los resultados de los diferentes autores con las propuestas de los nuevos inhibidores en investigación.

La información obtenida en los artículos fue empleada para la creación de una tabla de inhibidores a base de carbohidratos, la cual se pretende que sea una herramienta para realizar el análisis comparativo entre ellos y sus propiedades inhibitorias en medios altamente agresivos, aplicados en aceros.

En el artículo desarrollado por los investigadores, Xianghong Li, Shuduan Deng, Tong Lin, Xiaoguang Xie, Guanben Du, se emplea un copolímero ternario de almidón de yuca (CS-SAS-AAGC), que fue sintetizado químicamente mediante el injerto de dos monómeros de alil-sulfonato de sodio y acrilamida simultáneamente.

El rendimiento de inhibición del almidón de yuca modificado, en acero laminado en frío inmerso en una solución de HCl 1,0 M, fue estudiado experimentalmente mediante pérdida de peso, técnicas electroquímicas y análisis de superficie, además de que su adsorción se investigó teóricamente mediante cálculo químico cuántico y dinámica molecular de simulación.

Los resultados indican que el almidón de yuca modificado, muestra una eficiencia de inhibición óptima tan alta como 97,2% a 50 mg/L, y su capacidad inhibidora exhibe que el CS-SAS-AAGC, se comporta como un inhibidor de tipo mixto a través del efecto de bloqueo geométrico. Las imágenes SEM y AFM revelan claramente que CS-SAS-AAGC retarda eficazmente la corrosión de la superficie del acero laminado en frío.

Otra sustancia con una alta eficiencia de inhibición (89.3%), es la propuesta por María V.Fiori-Bimbi, Patricia Álvarez, Hugo Vaca, Claudio A. Gervasi, que se basa en el uso de pectina que es un heteropolisacárido, la cual fue aplicada sobre un acero de medio carbono, en una concentración de 2000 mg/L. El acero fue inmerso en una disolución de HCl 1M a una temperatura de 298 K por 6 días.

En un estudio realizado por Khalil Azzaoui, et al, en un medio altamente corrosivo como lo es el HCl, a una concentración 1 M aplicada sobre un ducto de acero API 5L X542, es la denominada goma arábiga, que es un polisacárido. La capacidad inhibitoria

de la goma arábica sobre el ducto inmerso en el medio agresivo a una concentración de 2 g/L, medida por espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización potenciodinámicas, muestran que la goma arábica tiene un rendimiento del 92%. Esta sigue el modelo de adsorción por lo que genera una capa protectora sobre el acero.

La eficiencia de la melamina incrementa con el aumento de la concentración hasta su máximo rendimiento de 94.88%, a una concentración de 100 mg/L⁻¹ (34.20×10^{-5} M), fue el resultado de la investigación realizada por Chandrabhan Verma, et al. La adsorción de la melamina sobre la superficie del metal obedece a la adsorción isoterma de Langmuir. La investigación realizada por polarización, demuestra que los inhibidores son de tipo mixto con una baja prevalencia catódica. Los análisis químicos y electroquímicos están respaldados por métodos de caracterización de superficie donde la suavidad en la superficie y morfología fue observada en imágenes por SEM y espectro AFM.

Mohammad Mobin, Irfan Ahmad, Megha Basik, Manilal Murmu, Priyabrata Banerjee realizaron una investigación acerca de las propiedades de la cáscara de almendras, considerado un inhibidor de la corrosión, económico y viable, fue probado en un medio de HCl 1M aplicado en un acero de mediano carbono.

Para determinar la eficiencia de la sustancia, se estudiaron variables como son la temperatura y la concentración y se determinó que, a una temperatura de 60 °C y una concentración de 300 ppm, el inhibidor obtuvo una eficiencia del 96.37%.

Al igual que la mayoría de las sustancias que han sido estudiadas en este documento, la cáscara de almendras, al aplicarse sobre el acero, se fija mediante la adsorción isotérma de Langmuir.

Finalmente, el trabajo realizado por Ambrish Singh, et al, se enfocó en el estudio de la goma guar modificado con etil acrilato fue empleado como un inhibidor aplicado en un acero P110 inmerso en un medio de HCl a concentración de 15%. De manera similar a los artículos anteriores, se emplearon técnicas de pérdida de peso y electroquímicas como espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica, para analizar el proceso de corrosión.

25Se destaca que la goma guar en estado natural sólo tiene un rendimiento de 77.5%, mientras que al ser sintetizado con etil acrilato mejora hasta un 92.3% a una concentración de 500 mg/L.

Capítulo 3

3. Marco teórico.

3.1 La corrosión.

La corrosión es definida como el daño a un material, generalmente metálico, dado por el efecto del deterioro producido por un ataque electroquímico causado por el ambiente que lo rodea. De forma más sencilla, puede explicarse cómo, la preferencia que tienen los materiales a buscar la forma de mayor estabilidad energética; de menor energía interna. Siempre que la corrosión sea originada por una reacción electroquímica (oxidación), la velocidad a la que se llevará a cabo tendrá que ver con la temperatura, las propiedades de los metales y el fluido que esté en contacto con el mismo, ya sea aire o alguna sustancia corrosiva. Los materiales no metálicos también se corroen, pero no bajo las mismas condiciones ni mecanismos. “El proceso de corrosión es natural y espontáneo” [3], como puede verse en la figura 3.1.

“La corrosión es un término que se utiliza para describir el proceso de deterioro de materiales metálicos (incluyendo tanto metales puros, como aleaciones de estos), mediante reacciones químicas y electroquímicas” [4] (Revie y Uhlig, 2008)

“El fenómeno de la corrosión ocurre debido a que, con el tiempo, dichos materiales tratan de alcanzar su estado natural, el cual constituye un estado energético de menor potencial, lo que les permite estabilizarse termodinámicamente” [7](Javaherdashti, 2008)



Figura 3.1. Corrosión presente en un ducto que se encuentra expuesto al medio ambiente [8]

3.1.1 Tipos de corrosión.

3.1.1.1 Corrosión generalizada.

La corrosión uniforme o generalizada se forma sobre toda la superficie del material de tal manera que se genera una capa homogénea de óxido, generando un deterioro completo del mismo. Es comúnmente presentada en aleaciones a base de hierro no aleado con elementos que generen capas pasivas, los cuales tienen aplicaciones en la industria de la construcción como varillas, vigas y otros tipos de materiales que son usualmente empleadas en este sector.

Este fenómeno es el proceso de corrosión más común en los metales y aleaciones de hierro. En la figura 3.2 se aprecia la corrosión presentada en tuberías de acero, al ser expuestas al medio ambiente sin ningún tipo de protección anticorrosiva.



Figura 3.2. Tuberías de acero sufriendo de corrosión generalizada [9]

Es posible que este tipo de corrosión se forme en ambientes altamente corrosivos como lo es una atmósfera alta en cloruros, un ejemplo de esto es el ambiente marino u otro tipo de atmósfera altamente oxidante. Cuando el metal entra en contacto con este ambiente, el material es degradado, formando como resultado una capa de óxido y con el tiempo ésta se engrosa, posteriormente, llega al punto que se vuelve tan gruesa que se desprende y esto da inicio a una nueva capa de óxido.

Una manera de medir este tipo de corrosión es determinando la velocidad de corrosión del material, un ejemplo de esto, es el caso de un acero al carbono desprotegido, que puede degradarse en un entorno altamente agresivo, como lo es el marino, cerca de 1 mm al año. “La pérdida de peso sufrida por una aleación en contacto con fluidos corrosivos, normalmente es medida en miligramos por centímetro cuadrado, de material expuesto por día”. [3]

3.1.1.2 Corrosión por grietas o fisuras (Crevice).

La corrosión por resquicios o huecos es un tipo de corrosión electroquímicamente localizada, que se presenta en forma de ranuras bajo superficies que se encuentran generalmente con líquidos estancados, la figura 3.3 ejemplifica mediante un diagrama, cómo se forma este fenómeno.

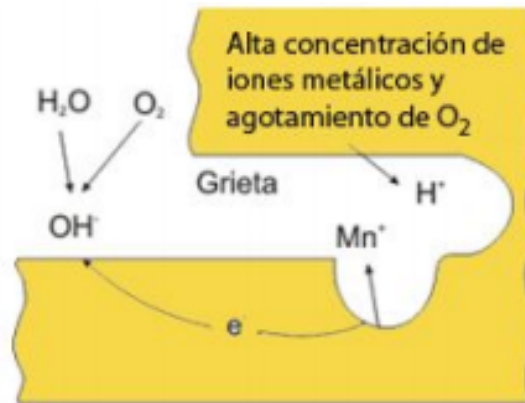


Figura 3.3 Formación de la corrosión tipo Crevice [3]

La corrosión por huecos tiene un impacto en la ingeniería de materiales, ya que, su presencia es constante en zonas debajo de remaches, tornillos y pernos, por debajo de depósitos porosos y similares. “La corrosión por grietas se produce en muchos sistemas de aleaciones como el acero inoxidable, aleaciones de titanio, aluminio y cobre” [3].

Para que este tipo de corrosión tenga lugar, la grieta tiene que cumplir con ciertas condiciones:

- i) Que el hueco sea lo suficientemente ancho para que el líquido se introduzca
- ii) Que al mismo tiempo el fluido se mantenga estancado.

Por consiguiente, este tipo de corrosión se producirá más frecuentemente en aberturas de unos pocos micrómetros o menos de anchura.

Las zonas fibrosas, son zonas ideales para que una disolución electrolítica se absorba y se mantenga en contacto con la superficie metálica y esto provoque un ambiente ideal para la corrosión por resquicios [5].

3.1.1.3 Corrosión por picaduras (pitting).

La corrosión por picaduras produce la formación de pequeñas cavidades o fisuras en la superficie del material, como se ejemplifica en la figura 3.4. “Aunque hace falta una minuciosa inspección visual para detectarlas, las fisuras pueden crecer hacia dentro lo suficiente como para perforar el material” [3].

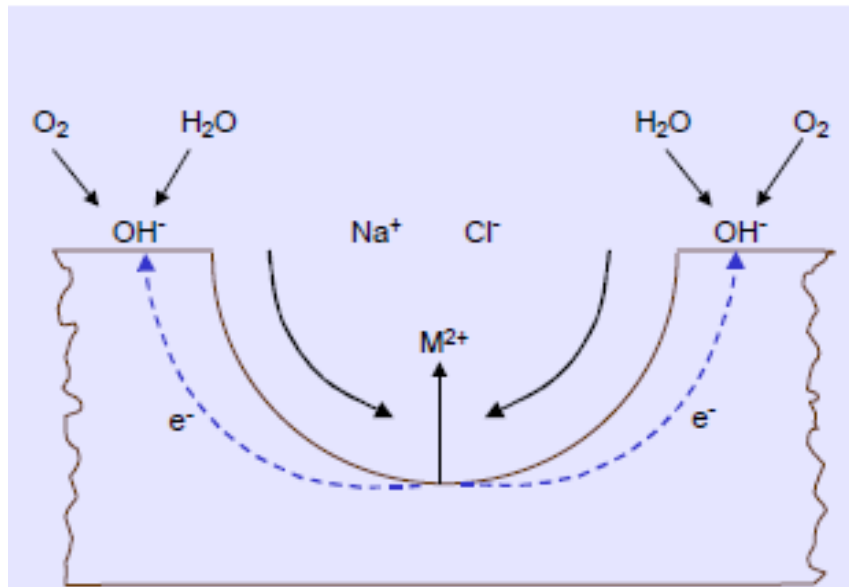


Figura 3.4. Formación de picaduras por cloruros en ambientes corrosivos [9]

La picadura se forma cuando la capa de óxido pasiva de la superficie del material se degrada, el metal se hace propenso a perder electrones, eso hace que el metal se convierta en una solución en el fondo (más anódico) de la fisura, se difunda hacia la parte superior y se oxide, dando lugar al óxido del metal o a la oxidación.

En el caso de materiales ferrosos, la concentración de la solución de cloruro de hierro en una fisura puede aumentar y acidificar, a medida que la fisura se hace más profunda. Esos cambios producen una aceleración del crecimiento de la fisura, como perforación de las paredes del material y finalmente, fugas [3].

3.1.1.4 Corrosión bajo tensión (SCC).

La corrosión bajo tensión o SCC ("stress corrosion cracking"), es un fenómeno importante de estudiar ya que el material puede ser destruido por esfuerzos por debajo de la resistencia a la tracción del mismo [3]. En la figura 3.5 se ilustra este fenómeno.

Los factores que generan la corrosión bajo estrés pueden ser resultado de esfuerzos térmicos introducidos por enfriamientos desiguales, diseños mecánicos defectuosos, fases incompletas por trabajo en frío o por errores en la soldadura. "En presencia de iones cloruro, los aceros inoxidable austeníticos son propensos al SCC" [3]. Por la presencia de iones y cómo éstos interactúan con el material en zonas en las cuales existe la formación de grietas, donde el esfuerzo es máximo, se da el crecimiento de la misma. Ésta es difícil de detectar mientras se está desarrollando, por lo que la falla se puede producir de manera repentina.

La corrosión bajo tensión, se forma por la susceptibilidad del material, las condiciones ambientales deben ser favorables, como la temperatura y el esfuerzo de tracción debe de estar por encima del nivel crítico.

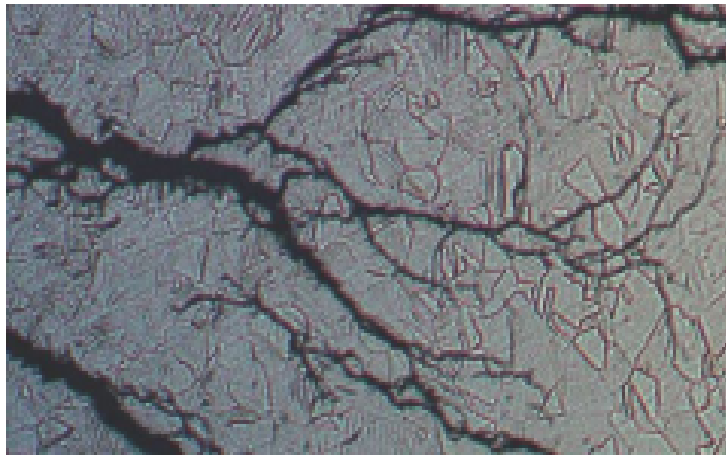


Figura 3.5. Corrosión bajo tensión en una atmósfera de cloruros en acero de bajo carbono [3].

3.1.1.5 Corrosión intergranular.

La corrosión intergranular o ataque intergranular (por sus siglas en inglés IGG y IGA) es una forma de corrosión que está presente en diversas aleaciones, es característico que haya disolución del metal en el borde de grano o cerca del mismo. Generalmente se produce en materiales que forman capas pasivas, entre estas aleaciones, se encuentran los aceros inoxidable, en estos, se forman carburos de cromo en los bordes de grano, los cuales provocan un empobrecimiento de cromo en la zona, lo que genera que haya un descenso en la cantidad de la capa pasiva que le protege del ambiente.

En la figura 3.6 se aprecia una estructura de un acero inoxidable que ha sido afectada por este fenómeno, se observa la formación de carburos de cromo en la microestructura y en los límites de grano la precipitación del mismo.

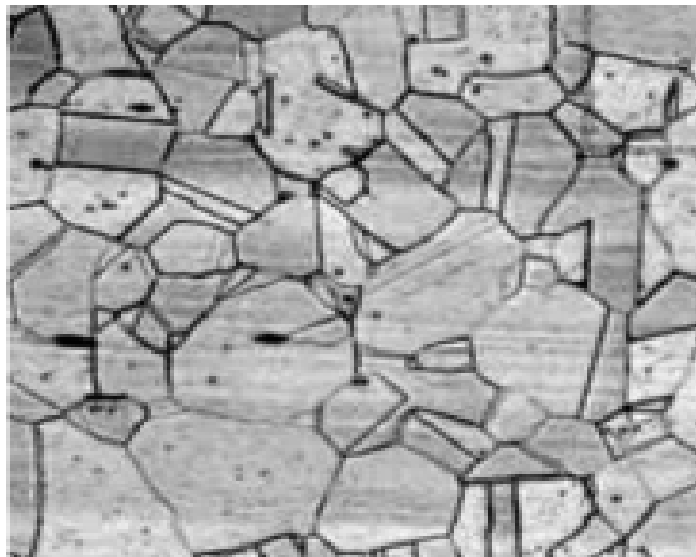


Figura 3.6. Toma microscópica de superficie con corrosión intergranular en acero inoxidable [3].

3.2 Problemas de corrosión en tuberías que transportan hidrocarburos.

Los fenómenos que afectan a los oleoductos, son de especial interés en el desarrollo de esta investigación, ya que, aunque todos los tipos de corrosión anteriormente expuestos afectan a las tuberías, esta sección es relevante, dado que es la base del estudio en curso, debido a que los fenómenos de corrosión a nivel mundial, son el 63 % de las fallas en las tuberías de transporte de gas natural y/o crudo [8] .

A continuación se describe de manera breve la problemática a la que se hace frente, de manera cotidiana en la industria petrolera a causa de los fenómenos de corrosión.

3.2.1 Corrosión por elementos orgánicos.

La corrosión por elementos orgánicos, afecta ampliamente a los ductos que transportan hidrocarburos, comprende en gran parte los problemas de corrosión que tienen lugar en la industria petrolera. Generalmente se da por microorganismos que se adhieren en las paredes de los ductos, esta se denomina corrosión microbiológica, la cuál se detalla a continuación.

3.2.1.1 Corrosión microbiológica.

La corrosión microbiológica o corrosión inducida microbiológicamente, es un proceso en el que un material metálico es deteriorado por un mecanismo electroquímico, acelerado por microorganismos, cuando este fenómeno se lleva a cabo dentro de un oleoducto, se produce cierta turbidez por efecto del metabolismo microbiano, esto se observa en el combustible, lo que genera contaminación y daños en los tanques de almacenamiento y tubos. Una gran parte de la corrosión en los ductos es causada por la presencia de numerosos microorganismos. Las cepas microbianas presentes cerca de la superficie del metal pueden generar productos metabólicos que son altamente corrosivos para los metales.

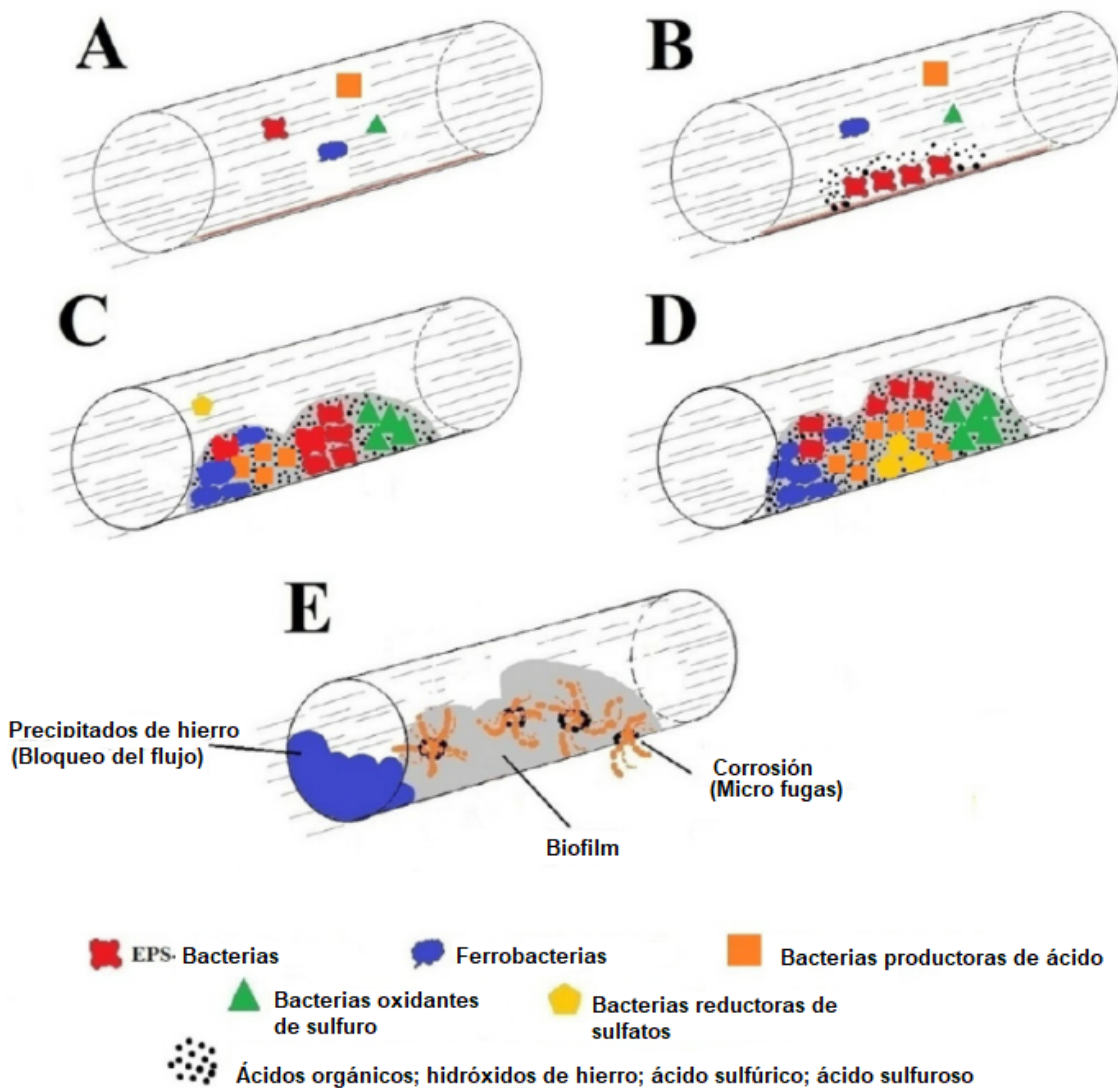


Figura 3.7. Diagrama de la instalación de los microorganismos y formación del biofilm sobre la superficie de un ducto metálico [10].

El proceso de corrosión microbiológica es realizado por una amplia variedad de bacterias, en la figura 3.7, es descrita la forma en la que se desarrolla este proceso. El paso (A) es la corrosión aeróbica por bacterias que viene de agua corriente, agua marina, sistemas industriales o tanques estacionarios de agua. (B) Las bacterias productoras de EPS se fijan en la pared del ducto y producen un medio favorable para la adhesión de otros microorganismos. (C) Se suscita la adhesión de otros grupos de bacterias corrosivas a las paredes del ducto, que harán sus reacciones metabólicas desarrollando microcolonias, consumiendo el oxígeno disponible. La oxidación del hierro por la acción de la bacteria resulta en la acumulación de precipitados de hierro que bloquean el paso del flujo, además de la producción de ácido sulfúrico, lo que acidifica el medio. (D) Por la baja cantidad de oxígeno y los ácidos orgánicos liberados

por la producción ácida, se genera la producción de H₂S, que acelera el proceso de corrosión reduciendo el pH. (E) La tubería bloqueada por los precipitados, genera la contaminación del fluido por acción del biofilm.

Entre los factores que afectan la agresividad de las bacterias corrosivas están [11]:

- i) Forma y velocidad del flujo.
- ii) Existencia de inhibidores o algún tratamiento en la superficie metálica.
- iii) Oxígeno presente.
- iv) Temperatura del sistema.
- v) Concentraciones de carbono orgánico, amoníaco y nitrógeno.
- vi) pH del sistema.

Tipos de microorganismos.

Existen una variedad de bacterias que pueden ocasionar daños a las estructuras metálicas, unas de las más importantes son las siguientes:

Ferrobacterias.

Desarrollan depósitos de hierro como producto de la actividad metabólica (hematites, goethita). Emplean el hierro dentro de su metabolismo para formar depósitos extracelulares (vainas, filamentos, tallos).

Las más comunes son: *Gallionella*, *Sphaerotilus* y *Leptothrix*. Estas bacterias son anaerobias y emplean la oxidación del hierro para generar la energía necesaria en su metabolismo [12].

Bacterias reductoras de sulfatos.

La bacteria más común de este tipo es la *Desulfovibrio desulfuricans*. Obtiene su energía a partir de la respiración anaerobia reaccionando los sulfatos hacia ácido sulfúrico [12].

La corrosión bacteriana puede ser identificada por la aparición de cráteres, donde se llevan reacciones dentro del mismo intersticio por la presencia de estos microorganismos que degradan el material por la acción de liberación de H₂S.

Tabla 3.1. Microorganismos que son asociados regularmente con la corrosión microbológica [13].

Género o especie	pH	Temp. (°C)	Requerimiento de oxígeno
Disulfovibrio desulficans	4-8	10-40	Anaerobia
Desulfotomaculum	6-8	10-40	Anaerobia
Nigrificans		45-75	Anaerobia
(Clostridium)	...	10-40	Anaerobia
Desulfomonas	0.5-8	10-40	Aerobia
Thiobacillus thiooxidans	1-7	10-40	Aerobia
Thiobacillus ferrooxidans	7-10	20-40	Aerobia
Gallionella	7-10	20-40	Aerobia
Sphaerotillus	4-9	20-40	Aerobia
Pseudomonas	4-8	20-40	Aerobia
P.Aeruginosa	3-7	10-45	Aerobia
Cladosporium resinae			

En general las bacterias propician que otros tipos de corrosión como las picaduras sean llevadas a cabo en la superficie del ducto, dañándolo, produciendo grietas y fugas, además de ensuciar y contaminar el fluido que transporta el mismo, todo esto con consecuencias económicas.

3.2.2 Corrosión por elementos inorgánicos.

La mayor parte de la corrosión dentro de los ductos empleados en la industria petrolera, se debe a la presencia de la fase acuosa, las salmueras que están disueltas en esta misma, son transportadas junto con el hidrocarburo; la corrosividad de este se ve incrementada por la presencia de gases, como son el dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico. El flujo, la temperatura y los sedimentos son factores que pueden favorecer diferentes escenarios de corrosión, los cuales pueden estar presentes al mismo tiempo, en una zona determinada en el mismo ducto [3].

3.2.2.1 Corrosión por dióxido de carbono (CO₂).

La corrosión por dióxido de carbono o también denominada corrosión dulce, es un tipo de mecanismo que afecta de manera considerable a la industria petrolera, y es una de las más estudiadas, por las afectaciones y problemas que pueden llegar a producir, en las líneas de transporte.

Dada la alta solubilidad del gas y la propiedad ácida que tiene al estar en disolución, el CO₂ es altamente agresivo con el metal (figura 3.8), los iones disueltos reaccionan con éste, de diversas maneras por lo que su capacidad corrosiva es más alta que otros ácidos minerales, evaluados a la misma molaridad en condiciones similares [5].

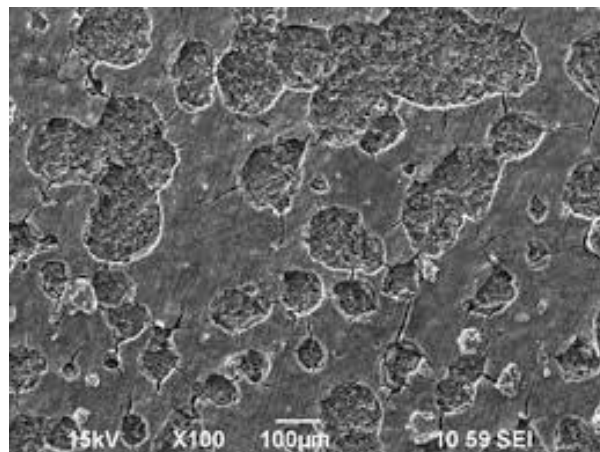
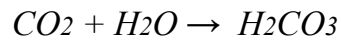


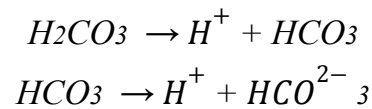
Figura 3.8. Imagen donde se aprecia el daño generado en un acero al carbono por la acción de la corrosión por CO₂ [14].

El mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso de corrosión por CO₂, incluye una variedad de reacciones que se describen a continuación:

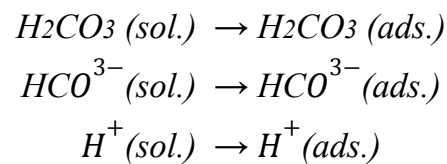
El primer paso es la hidratación del dióxido de carbono para la producción de ácido carbónico (H_2CO_3).



El ácido se disocia dando como resultado, se da la formación de iones carbonato y bicarbonato.

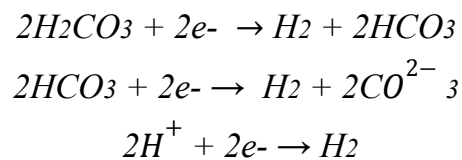


Se da el transporte de masa de la solución de ácido carbónico hacia la superficie del metal.

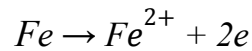


De manera análoga a esta etapa ocurren dos reacciones electroquímicas en la superficie metálica.

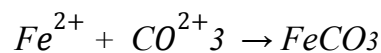
Reacción Catódica: La reacción de reducción de los iones disociados de H^+ se lleva a cabo en esta etapa.



Reacción Anódica: La oxidación del hierro se lleva a cabo en esta reacción.



Reaccionan las sustancias en disolución para la formación de carbonato de hierro ($FeCO_3$).



Los fenómenos de corrosión por CO_2 han sido ampliamente estudiados por lo que existen parámetros y criterios con los cuales es posible tener el conocimiento si un sistema será afectado por este tipo de corrosión, unos de estos son los criterios de corrosividad con base a la presión parcial de CO_2 , señalan que:

- La presión es menor a 7 psi el pozo no es corrosivo.
- La presión se encuentra entre 7 y 30 psi la corrosión puede suceder.
- Se encuentra una presión mayor a 30 psi es alta la probabilidad de corrosión dentro del sistema.
- La presión es mayor a 100 psi, es necesaria la utilización de aleaciones especiales o recubrimientos ya que, se espera una corrosión severa [15].

3.2.2.2 Corrosión por ácido sulfhídrico (H_2S).

Este tipo de corrosión, también conocida como corrosión amarga, genera daños y problemas en la producción, almacenamiento y refinamiento del petróleo. Este ácido al igual que el producto de la solubilización del CO_2 , producen ácidos débiles que pueden ser altamente dañinos para el metal, generalmente estos procesos se llevan a cabo de manera simultánea.

Se puede apreciar la presencia del ácido sulfhídrico sobre la superficie del metal por la pérdida de metal y la aparición de hendiduras o picaduras, con lo cual, se genera la producción de sulfuro de hierro, que actúa como un cátodo en la superficie y este no forma una capa pasiva.

La presencia de oxígeno aumenta la velocidad de la reacción actuando como un catalizador de ésta, eso genera que el sulfuro de hierro reaccione, liberando azufre en estado elemental. La característica de la corrosión por sulfuro de hidrógeno es, la aparición de picaduras de forma circular y pequeñas, siendo estas dañinas para el material porque causan tensiones dentro del mismo.

La corrosión devenida por H₂S se desarrolla a causa de la disolución de la fase líquida, por lo que se producen una amplia variedad de sustancias que pasarán a formar parte en la reacción catódica, como se observa en la figura 3.9. Entre las especies que se obtienen son el ácido sulfhídrico, ácido carbónico, iones bicarbonato, iones carbonato, iones sulfuro, iones hidrosulfato e iones H⁺, las cuales son las que generan la transferencia electrónica en la interfaz metálica [16,17,18]. La reacción de la parte anódica es la disolución del hierro metálico (Fe⁰) para la formación del Fe²⁺ [16,17,18].

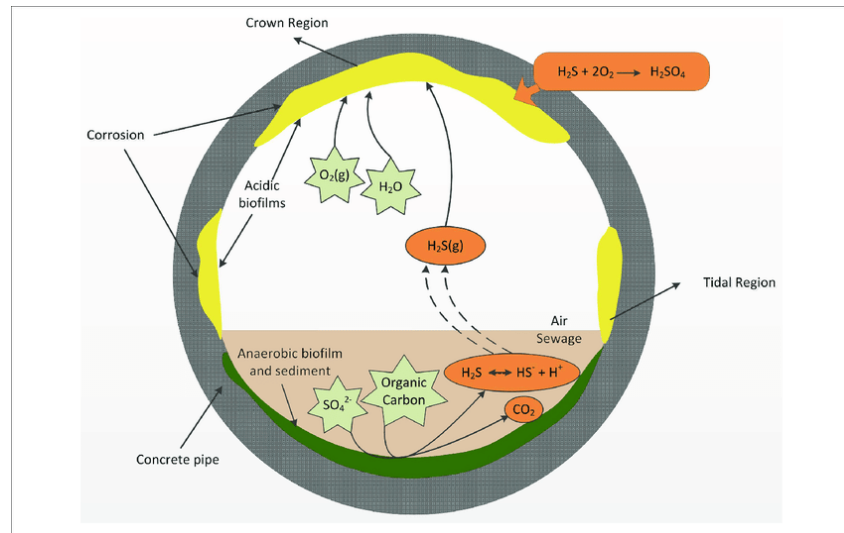
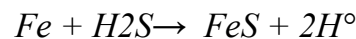


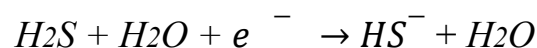
Figura 3.9. Diagrama del proceso de corrosión por H₂S [19]

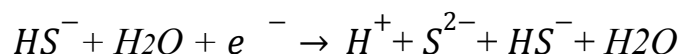
“La formación de incrustaciones sobre la superficie del material es uno de los factores que rigen la velocidad de corrosión de este tipo” [5].

La reacción que ocurre en la corrosión por H₂S es la siguiente:

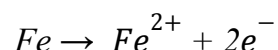


Se disocia doblemente el sulfuro de hidrógeno, lo que forma iones hidrosulfuros en la primera disociación, (HS⁻); posteriormente en la segunda disociación estos se vuelven iones sulfuro (S²⁺).

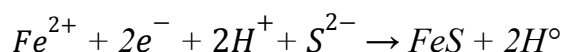




Se produce la reacción de oxidación del hierro, lo que genera iones ferrosos (Fe^{2+})



El ácido sulfhídrico al disociarse genera azufre, el cuál reacciona con el hierro, obteniéndose sulfuro de hierro, éste se instaura en la superficie del metal.



3.3. Aceros empleados para el transporte de hidrocarburos.

Según las normas del Comité de normalización de petróleos mexicanos y organismos subsidiarios en sus normas **NRF-002-PEMEX-2001** y **NRF-001-PEMEX-2000**, existen dos tipos principales de hidrocarburos que son transportados, para cada uno de ellos existe un método de fabricación y composición química, estos son mencionados a continuación.

3.3.1 Tubería de acero para recolección y transporte de hidrocarburos no amargos.

Fabricación del acero.

El acero debe obtenerse por la vía de horno eléctrico de arco o del horno básico al oxígeno; se puede emplear metalurgia secundaria.

Composición química.

El acero que se emplea en la fabricación de la tubería, debe cumplir con la composición química indicada en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Composición química.

Elemento	Grados X-42 a X-70
	Porcentaje
C	0.22 máx.
S	0.015 máx.
Mn	1.6 máx.
Cu	0.35 máx.
Si	0.25 a 0.45
P	0.025 máx.
Microaleantes (Nb+V+Ti)	0.016 máx.

Nota: El resto de los elementos queda a discreción del fabricante, siempre y cuando el producto cumpla con las demás propiedades que indica esta norma de referencia. El carbono equivalente debe ser de 0.40% máximo, de acuerdo a la fórmula siguiente.

$$C_{eq} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Cu + Ni}{15}$$

Todas las muestras para el análisis deberán ser tomadas del producto terminado, preferentemente después de la expansión en frío, y pueden ser de las probetas de tensión o aplastamiento. El análisis debe efectuarse de acuerdo a ASTM A 751 o equivalente.

Tubería sin costura.

Es recomendable fabricarla mediante el proceso de colada continua.

Tubería con costura

a) Se recomienda partir de lámina o placa obtenida con la práctica de “laminación controlada”.

b) El proceso de soldadura para la fabricación de la tubería puede ser por arco sumergido (SAW) o por resistencia eléctrica (ERW) a frecuencias de 100 KHz.

c) Todas las soldaduras deberán ser efectuadas con procedimientos y soldadores calificados de acuerdo a API 1104, la Sección IX del Código ASME o normativa equivalente.

Tamaño de grano.

El tamaño de grano en el producto final debe ser igual o más fino que el número 7 de acuerdo a ASTM E-112 o equivalente.

3.3.2 Tubería de acero para recolección y transporte de hidrocarburos amargos.

Proceso de aceración.

El acero puede obtenerse por la vía de horno eléctrico de arco o aceración al oxígeno; se debe emplear metalurgia secundaria y tratamiento de globulización de inclusiones no metálicas.

Vaciado.

Se debe llevar a cabo mediante el proceso de colada continua en el que se debe verificar el nivel de segregación permitido, por medio del análisis químico o metalográfico y de macroataque.

Propiedades químicas.

El acero que se emplee en la fabricación de la tubería, debe cumplir con la composición química indicada en la Tabla 3.3:

Tabla 3.3. Composición química

Elemento	Grados X-42 a X-70
	Porcentaje
C	0.1 máx.
S	0.005 máx.
Mn	1.05 máx.
Cu	0.35 máx.
P	0.02 máx.
Microaleantes (Nb+V+Ti)	0.11 máx.

Tamaño de grano.

El tamaño de grano final, determinado por el analista en metalografía, no debe ser mayor en tamaño, al número 10 de acuerdo a la norma ASTM E-112 o equivalente.

Limpieza del acero.

Únicamente son aceptables inclusiones no metálicas tipos A, B, C y D, según se establece en la norma ASTM E-45 o equivalente, con los niveles de severidad en el producto final, indicados en la Tabla 3.4. [4]

Tabla 3.4. Nivel de severidad en las inclusiones. [4]

Tipo de inclusión	Niveles	
	Serie fina	Serie gruesa
A	0.5 máx	0
B	1.0 máx	0
C	0.5 máx	0
D	1.5 máx	0.5 máx

3.4. Inhibidores de la corrosión.

El uso de recubrimientos temporales para la prevención de la corrosión es un método empleado comúnmente durante el almacenamiento, transporte y otras operaciones de maquinado. El uso de inhibidores de base aceite o solventes son los más efectivos pero en tiempos más recientes ha crecido el empleo de materiales base agua desarrollados a partir de fuentes naturales. [20]

En la tabla 3.5, se muestra el costo de los distintos métodos que son empleados para la protección de los materiales metálicos y el costo porcentual que representa su aplicación, asimismo se puede identificar que su uso disminuye de manera consistente los gastos económicos, debido al empleo de inhibidores a comparación de otros métodos de protección.

Tabla 3.5. Costo de los métodos de protección contra la corrosión [21]

Método de protección	% del costo	Costo en pesos x10 ³
Recubrimientos anticorrosivos	89.45	1194.61
Aleaciones especiales	6.34	84.67
Inhibidores a la corrosión	0.91	12.16
Ingeniería de plásticos y polímeros	1.48	19.76
Protección catódica y anódica	0.82	10.95
Servicios de control de la corrosión	1	13.36
Total	100	1335.51

Tipos de inhibidores.

Los cuatro tipos de inhibidores que predominan, son:

- Secuestradores
- Agentes reactivos
- Inhibidores en fase vapor
- Formadores de películas.

Secuestradores.

Es una sustancia que reacciona con el O_2 disuelto, por lo que disminuye la corrosión, como lo son los iones sulfito y bisulfito, que se combinan con el oxígeno formando sulfatos SO_4^{2-} . Los antiespumantes y la desgasificación por medio mecánico, es un primer paso importante para la reducción del oxígeno disuelto [23].

i) Secuestradores de oxígeno: Ayudan a disminuir la cantidad de oxígeno en el medio que es transportado, por lo que reduce la oxidación, además de ayudar a la disminución de microorganismos que requieren oxígeno para desarrollarse.

ii) Secuestradores de ácido sulfhídrico: Disminuyen de manera importante la cantidad de H_2S en el medio, por lo cual se reduce la llamada “corrosión amarga”.

Reactivos.

Estos inhibidores generan capas o películas no solubles sobre la superficie del material, esto se logra por la reacción de los cationes con los aniones, con lo que se consigue una barrera eficaz contra el O_2 , de esa manera también evitan que el H_2 avance hacia el metal.

Fase vapor.

Son ampliamente utilizados para mitigar la corrosión por CO_2 . La forma en la que actúan este tipo de inhibidores, es evitar la formación de H_2CO_3 .

Formadores de película.

Dichos inhibidores crean una capa continua entre el metal y los fluidos reactivos, reduciendo el ataque de elementos corrosivos. Son eficaces para la reducción de la corrosión por CO_2 y H_2S , sin embargo, no son buenos en la reducción por O_2 . Hay varios tipos:

i) Solubles en petróleo: Se utilizan principalmente en pozos productores de petróleo y gas.

ii) Solubles en agua: Se utilizan en corrientes de flujo con un alto corte de agua de pozos de producción, líneas de transmisión y separadores.

iii) Solubles en petróleo y dispersables en agua: Se utilizan en pozos de producción de petróleo, gas y agua. [24]

Principales tipos de Adsorción.

La adsorción del inhibidor en la superficie del metal está gobernada por la carga residual en el metal y la estructura química del inhibidor. Los tipos de adsorción de los inhibidores orgánicos en la superficie del metal son física y/o química. La adsorción física o fisisorción es característica de moléculas orgánicas, aniones y cationes eléctricamente cargados y es el resultado de la atracción electrostática entre el metal y la especie orgánica. Las moléculas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. Este hecho define todas las características propias de la fisisorción.

La quimisorción involucra una transferencia de cargas o compartición de las cargas entre la molécula del inhibidor y la superficie del metal tal y como se puede observar en la figura 3.10. Al interactuar con los átomos metálicos de la superficie, el inhibidor quimisorbido interfiere con la disolución metálica. La descripción más simple es la del bloque de sitios activos, sin embargo, esta descripción no es completa. Como todas las especies adsorbidas, las moléculas quimisorbidas tienen

un cierto tiempo de residencia en la superficie, por lo que, juegan un importante rol al participar en varios de los pasos de adsorción-desorción.

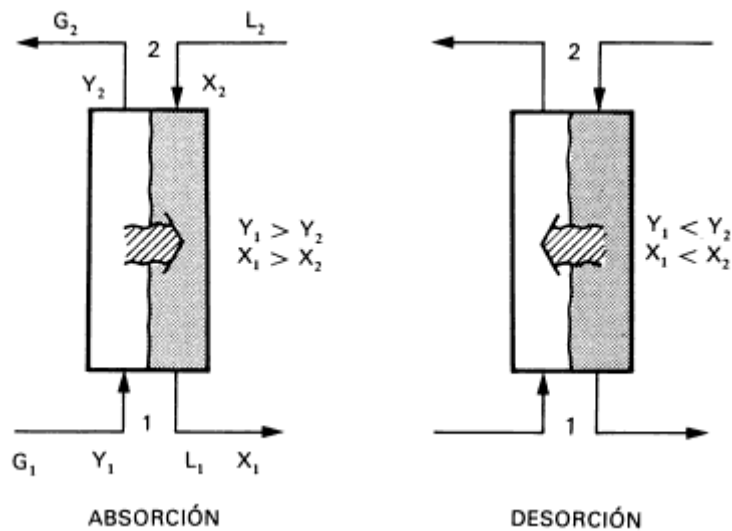


Figura 3.10 Mecanismo de adsorción- desorción [25].

Inhibidores de adsorción en medios ácidos.

En el caso de medios acuosos ácidos, las películas de óxidos que se forman naturalmente al aire, son removidas por disolución y la superficie metálica eventualmente entra en contacto directo con el electrolito. Esencial para la comprensión del proceso de corrosión es la estructura y propiedades de la doble capa eléctrica creada en la interfase metal-electrolito, donde las reacciones del electrodo se llevan a cabo. El contacto metálico con el electrolito da lugar a la formación de una doble capa en el plano donde los dos medios se unen. Es una manera simple, la doble capa eléctrica puede considerarse que consiste de una capa difusa o externa y una interna, mejor definida. La capa difusa o de Gouy-Chapman (figura 3.11) , consiste de una atmósfera iónica en la cual iones de un signo están en exceso respecto al volumen de la solución, mientras que los del signo opuesto están en deficiencia.

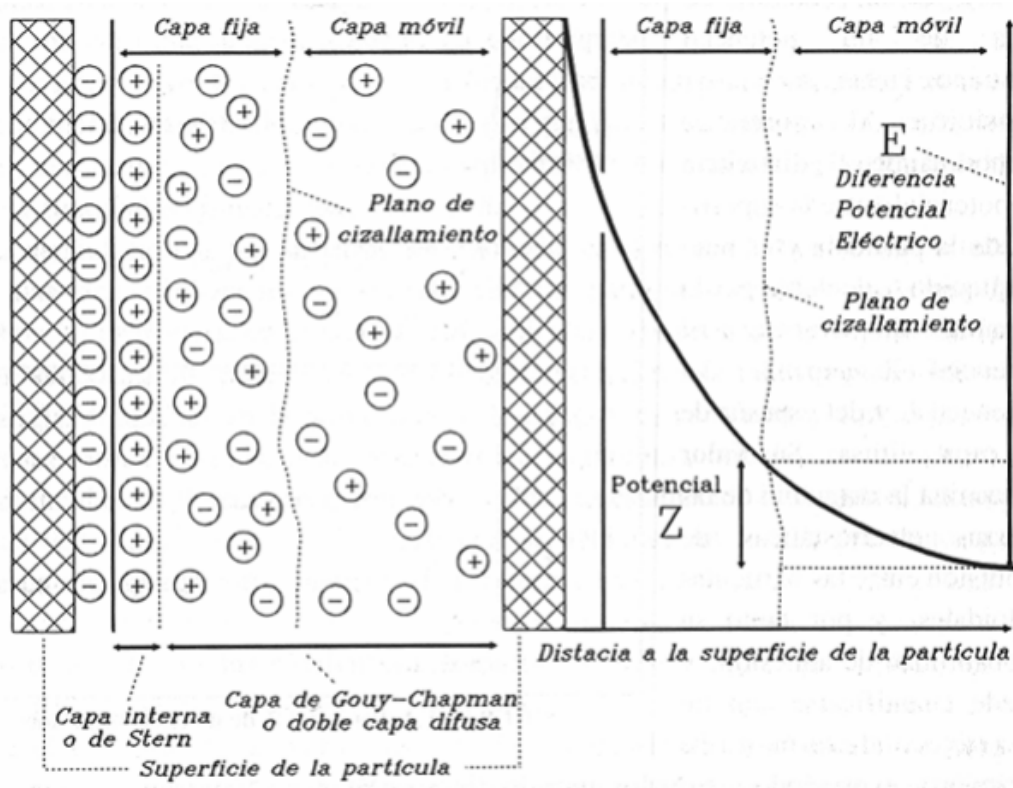


Figura 3.11. Representación de la capa difusa de Gouy-Chapman o doble capa difusa. [26]

3.4.1 Inhibidores de origen natural en la industria del petróleo.

El uso y estudio de inhibidores naturales de la corrosión ha sido motivado por su bajo costo en relación a otros métodos, su baja huella ecológica y su fácil uso. Se ha investigado la forma de aplicación de estas sustancias (las cuales son polvos, aceites esenciales, infusiones y extractos orgánicos), así como, la capacidad de inhibición de frutas, semillas, condimentos, hojas y raíces en distintas cantidades y concentraciones que varían entre los 50 mg/L y 3000 mg/L.[27]

Para llevar a cabo el análisis de los inhibidores de la corrosión, se realizan pruebas piloto en medios agresivos empleando una gran variedad de metales como lo son: aluminio, cobre y acero dulce.

El acero dulce es una aleación de hierro con carbono, la cual es empleada en el sector del petróleo y gas. El medio donde se desarrolle el proceso es de importancia, este constituye un ambiente corrosivo, para que esto se lleve a cabo, se emplean sustancias ya estudiadas como lo son el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, agua marina, entre otros. [27-28]

La forma en la que se toma el registro de datos para la evaluación de la velocidad de corrosión es empleando técnicas electroquímicas, que son herramientas que sirven de apoyo para determinar fenómenos tales como, la formación de la corrosión o la variación de la velocidad en la que sucede ésta y sus variaciones producidas por el efecto del inhibidor. “Para llevar a cabo los estudios cinéticos de inhibición se debe exponer una muestra metálica en el medio a evaluar, la cual será sometida a condiciones simuladas de un ambiente real” [27,29].

En la tabla 3.6, se aprecian sustancias de origen natural protegiendo aceros dulces con propiedades inhibitorias en medios altamente agresivos. Se observa que aunque son bajas las concentraciones de los inhibidores, tienen altas capacidades para proteger el metal de la corrosión.

Tabla 3.6. Inhibidores naturales y sus propiedades inhibidoras.

Nombre común	Nombre científico	Medio agresivo	Inhibidor [g/L]	% EI	Ref
Manzanilla	<i>Chamomile</i>	HCl	[3.000]	67	[31]
Ciruela pasa	<i>Grape pomenace</i>	HCl	[5.000]	62	[32]
Aguacate	<i>Persea americana</i>	HCl	[2.000]	93	[33]
Chile jalapeño	<i>Capsicum annuum</i>	HCl	[1.500]	82	[34]
Tomillo	<i>Thymus vulgaris</i>	NaCl	[1.000]	79	[35]
Comino	<i>Cuminum cyminum</i>	Agua de mar	[4.000]	93	[36]
Mezquite	<i>Prosopsis laevigata</i>	H ₂ SO ₄	[0.200]	40	[37]
Eucalipto	<i>Eucalyptus</i>	H ₂ SO ₄	[6.000]	81	[31]

EI: eficiencia de inhibición.

Sin embargo, dentro de la variedad de compuestos orgánicos que se han empleado como inhibidores de corrosión encontramos a los carbohidratos.

3.4.2. Carbohidratos.

Los carbohidratos son polihidroxi-aldehídos, alcoholes, cetonas, ácidos con uniones tipo cetal. Por sus características y tamaño, pueden ser divididas en monosacáridos, disacáridos y polisacáridos , en la figura 3.12, se aprecia la clasificación de los carbohidratos y algunos ejemplos de éstos.

Clase (DP*)	Subgrupo	Componentes
Azúcares (1-2)	Monosacáridos	Glucosa, galactosa, fructosa
	Disacáridos	Sacarosa, lactosa, trehalosa
	Polioles	Sorbitol, manitol
Oligosacáridos (3-9)	Malto-oligosacáridos	Maltodextrina
	Otros oligosacáridos	Rafinosa, estaquiosa fructo oligosacáridos
Polisacáridos (>9)	Almidón	Amilosa, amilopectina almidones modificados
	Polisacáridos no amiláceos	Celulosa, hemicelulosa pectina, hidrocoloides

Figura 3.12. Clasificación de carbohidratos en función de sus características estructurales y propiedades [38].

Las aplicaciones que tienen los carbohidratos dentro de la metalurgia son su aplicación como inhibidores a la corrosión de origen natural.

3.4.3 Carbohidratos como inhibidores naturales a la corrosión.

En los últimos años se ha buscado que la cantidad de sustancias dañinas para el medio ambiente, disminuya, por ello se han investigado nuevas sustancias o compuestos como lo son los inhibidores a la corrosión de origen natural, más aún, los inhibidores a la corrosión con base en carbohidratos, que al ser económicos, eficientes y buenos con el medio ambiente cumplen perfectamente con las características necesarias para sustituir a los métodos actuales de protección ante la corrosión.

3.5 Técnicas para la evaluación de inhibidores.

La evaluación de los inhibidores a la corrosión se realiza a través de ensayos electroquímicos que pueden ser destructivos o no destructivos, con esto se busca evaluar la velocidad de corrosión. Las técnicas no destructivas están basadas en ensayos de polarización, algunas de estas técnicas que son comúnmente empleadas y estudiadas son el método por extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización, que son los métodos más empleados en los artículos consultados para esta investigación.

3.5.1 Método por diferencia de peso (gravimétrica).

El método por pérdida de peso es una relación entre la pérdida de peso por la corrosión del material con el daño causado a éste. La prueba consiste en la inmersión de una pequeña pieza de metal llamada cupón (figura 3.13) a un medio corrosivo para determinar la velocidad de corrosión del material metálico a partir del peso inicial respecto al peso final, en relación al tiempo transcurrido. [39]

“Los resultados obtenidos por este método son de gran confiabilidad ya que son los más semejantes a los obtenidos en planta; si se cuidan las condiciones del estudio”. [39]

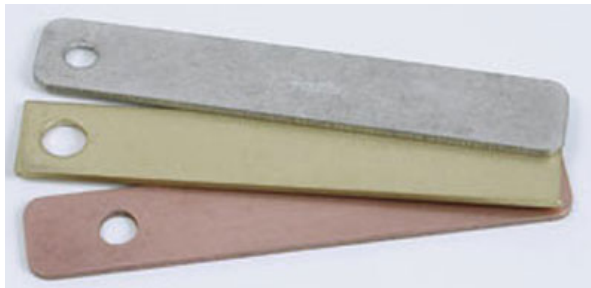


Figura 3.13. Cupones empleados para la obtención de la velocidad de corrosión por el método gravimétrico. [40]

Para la preparación de la superficie, lo deseable es que esta, en el testigo sea lo más parecido a la superficie de los materiales empleados en procesos o servicios. Sin embargo, debido a que existen diferentes condiciones en los materiales empleados en ingeniería es amplia, incluso dentro de un mismo tipo, no es práctico evaluar en cada una de las condiciones [41]. Por ello el mejor procedimiento en la práctica es elegir una determinada condición de la superficie para los testigos que pueda ser reproducida a lo largo de las pruebas. Es recomendable que la superficie sea lisa ya que estos sitios presentan lugares de ataque preferencial.[42]

Se realiza un desengrasado, decapado y en caso de ser necesario lijado de manera fina.

Las dimensiones recomendables para los testigos no es un estándar, pero normalmente se prefiere una relación grande entre superficie a masa y una relación pequeña de área del borde al área total [43].

La norma ASTM G31-03 recomienda que la relación de volumen de la disolución con el área de exposición de testigos sea de 40 ml/cm cuadrado [43].

Se recomienda un mínimo de dos testigos para que la prueba sea de validez y para efectos estadísticos, un mínimo de cinco para un mismo sistema.

Y la duración de la prueba debe de ser más prolongada para poder obtener resultados medibles y que sean más confiables.

Interpretación de resultados.

$$\text{Duración de la prueba (h)} = \frac{78.74}{\text{Velocidad de corrosión (mmy)}}$$

donde:

78.74 es una constante.

3.5.2 Método de extrapolación de Tafel.

El método por la extrapolación de Tafel planteado por Stern y Geary en 1957, plantea que las curvas de polarización son prácticamente una recta al estar cerca de la E_{corr} , donde la pendiente de la misma tiene una relación con la velocidad de corrosión de un metal. Las unidades de la técnica, pueden ser expresadas en unidades de penetración o en unidades de pérdida de masa.

La velocidad de transferencia de carga o control por activación es indispensable para realizar la extrapolación de Tafel, para ello se emplean curvas de polarización experimentales, ya que, esto se encuentra fuera del estado de equilibrio.

La extrapolación de Tafel se aplica en un intervalo de -250 mV a $+250$ mV alrededor del potencial de corrosión (E_{corr}) con esto la extrapolación de Tafel permite conocer el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) del material en sí.

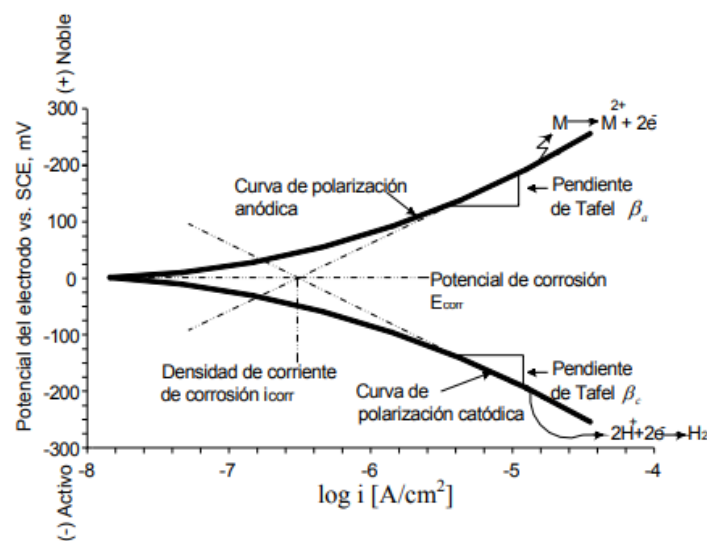


Figura 3.14. Estructura de la gráfica de Tafel [44]

En la figura 3.14 se puede apreciar la estructura y forma de la gráfica de Tafel, se observa el barrido que se realiza de 500 mV que va desde los -250 mV a $+250$ mV con lo que se obtienen dos pendientes (β_a y β_c) correspondientes a las curvas de polarización anódica y la curva de polarización catódica.

La densidad de corriente de corrosión puede obtenerse directamente desde una gráfica de Tafel sin que sea necesario el cálculo de las pendientes de Tafel o la aplicación de la ecuación de Stern-Geary. Para obtener la densidad de corriente de corrosión desde la gráfica de Tafel es necesario extrapolar la curva catódica así como la anódica a partir de la zona inicial donde se encuentra la zona más recta de estas pendientes de manera independiente. Se traza una recta que cruce la zona donde se encuentran ambas pendientes y se marca la intersección de las tres rectas obtenidas tal y como se muestra en la figura 3.14, para finalizar, el punto se extrapola al eje de $\log i$ con lo que se obtiene la lectura de la densidad de corriente de corrosión.

3.5.3 Método de Resistencia de polarización.

La técnica de resistencia a la polarización es una prueba rápida para medir la velocidad de corrosión uniforme. La técnica emplea intervalos más pequeños de potencial con respecto al potencial de corrosión que son aplicados a una muestra metálica. La forma en la que se realiza el método es empleado un parámetro de 40 mV, donde las medidas inician aproximadamente -20 mV con respecto al E_{corr} y terminan en $+20$ mV con respecto al E_{corr} como se observa en la figura 3.15. La técnica electroquímica de resistencia a la polarización es una prueba no destructiva, que está basada en la linealidad de la curva de polarización en la zona de potenciales cercanos al potencial de equilibrio.

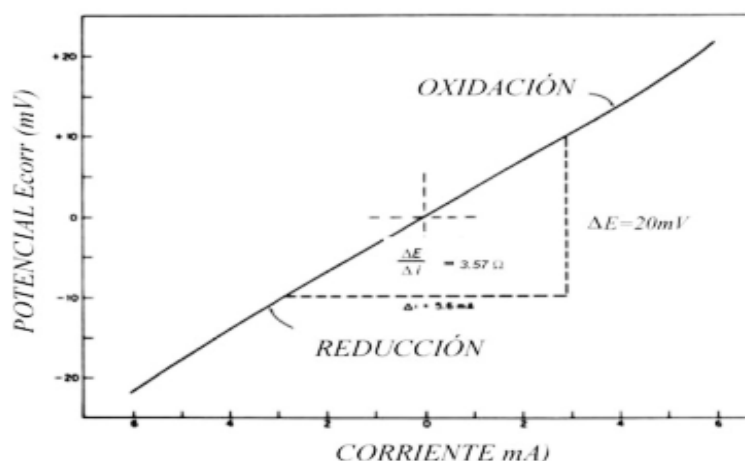


Figura 3.15. Estructura de una recta procedente de la técnica de resistencia a la polarización. [45]

Ya que una pendiente es la relación entre los valores del eje Y y los valores provenientes del eje X, en el método de resistencia a la polarización, la relación se da entre el potencial con el cambio en la intensidad de corriente como puede observarse en la figura 3.15. Por lo que de manera matemática se puede expresar de la siguiente manera:

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

$$j = j_{corr} \left[\exp \frac{2.3 \Delta E}{b_a} - \exp \frac{2.3 \Delta E}{b_c} \right]$$

Siendo:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 \cdot (b_a + b_c)} = \frac{B}{R_p}$$

A partir de esta ecuación, el método de resistencia de polarización para obtener las velocidades de corrosión se vuelve sencillo además de rápido, pero posee entre otras, la limitación de la incertidumbre en los valores de las pendientes de Tafel.

Ecuación para el cálculo de la eficiencia de un inhibidor.

$$\theta = \frac{\frac{1}{R_{ct}}(\text{blanco}) - \frac{1}{R_{ct}}(\text{inhibidor})}{\frac{1}{R_{ct}}(\text{blanco})}$$

3.5.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo y determinando la respuesta correspondiente. El método de impedancia permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar [46].

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida [43].

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)}$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y ϕ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase ϕ . [43]

Por lo tanto, mediante el uso del concepto del elemento de fase constante (CPE por sus siglas en inglés), se obtiene un excelente ajuste de los datos experimentales. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas.

Limitaciones de la técnica.

A pesar de las ventajas de la técnica de EIS sobre otras, no se trata de un método perfecto de análisis y tiene algunas limitaciones conocidas.

Una limitación bastante importante está relacionada con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo. El ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde frecuencias altas a frecuencias muy bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de hacer sus medidas. Por tanto, las medidas de frecuencia más baja son mucho más lentas que las de frecuencia alta y afectan a la duración del ensayo. [46]

3.6 Caracterización de las superficies con y sin inhibidor.

Para la caracterización de las superficies y sus propiedades, se revisarán dos técnicas que son complementarias entre sí. La técnica de MEB y la espectroscopía de infrarrojo.

3.6.1 Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas en inglés, SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. [47]

Las aplicaciones posibles son la medición de rugosidad, medida de la dimensión fractal y medición de la corrosión [48].

Capturando las imágenes producidas y sobreponiéndose, coloreando una azul y otra roja, producen una verdadera imagen en 3D [47]. Los SEM actuales, equipados con emisión de campo y lentes de inversión de alta excitación, son capaces de generar una "sonda" con un diámetro de pocos nanómetros [49].

3.6.2 Espectroscopía de Infrarrojo.

La espectroscopía infrarroja, un tipo de espectroscopía vibracional, mide la absorción de radiación infrarroja por parte de una muestra y proporciona información sobre los grupos funcionales presentes [50].

Para absorber radiación infrarroja una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia del movimiento vibratorio o rotatorio. Debido a una fluctuación en el momento dipolar de una molécula, ésta crea un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación electromagnética [51].

La obtención de espectros IR se puede llevar a cabo a través de las siguientes técnicas de medida:

- **Transmisión:** En este método de medida la radiación IR atraviesa la muestra registrándose la cantidad de energía absorbida por la muestra. A partir de la comparación de la radiación registrada tras atravesar la muestra, con un experimento de referencia se obtiene el espectro IR. [52]

- Reflexión: La radiación infrarroja es reflejada sobre la muestra. Analizando la radiación reflejada y comparándola con la radiación incidente se obtiene información molecular de la muestra. Para utilizar esta técnica de medida la muestra debe ser reflectante o estar colocada sobre una superficie reflectante.
- Modo ATR: Es un modo de muestreo en el que el haz IR se proyecta en un cristal de alto índice de refracción. El haz se refleja en la cara interna del cristal y crea una onda evanescente que penetra en la muestra. Ésta debe estar en íntimo contacto con el cristal. Parte de la energía de la onda evanescente es absorbida y la radiación reflejada (con la información química de la muestra) es conducida al detector. [52]

Capítulo 4

4. Resultados y discusión.

Los inhibidores de corrosión se absorben sobre la superficie del metal y forman una capa protectora entre el metal y el medioambiente que lo rodea, evitando que el oxígeno, el metal y la humedad reaccionen entre sí, para llevar a cabo la reacción de oxidación y por ende la corrosión del metal.

Los inhibidores han sido, durante las últimas décadas la respuesta a la pregunta ¿Cómo hacer que los componentes metálicos en la industria duren más o no se corroan tan rápido? La búsqueda de sustancias que sean cada vez más efectivas depende tanto de la facilidad con que éstos puedan ser obtenidos en grandes cantidades, así como del conocimiento del medio en el que se aplicarán.

Los distintos carbohidratos estudiados como inhibidores de corrosión (Anexo A) se enlistan en la tabla 4.1, los cuales se obtuvieron principalmente por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Las mediciones para sus rendimientos se realizaron por dos técnicas electroquímicas (la resistencia a la polarización y las curvas de polarización) y una gravimétrica.

Tabla 4.1. Carbohidratos y sus propiedades inhibidoras en hierro dulce.

Nombre común	Nombre científico	Medio agresivo	Inhibidor [g/L]	$\eta\%$	Ref
Pectina	<i>Heteropolisacáricos</i>	HCl [1M]	[2.000]	89.3	[53]
Goma Arábica	<i>Polisacárido E-414</i>	HCl [1M]	[4.000]	92	[54]
Xantano	<i>Polisacárido extracelular</i>	HCl 15%	[0.500]	90.8	[55]
Almidón de Yuca	<i>CS-SAS-AAGC</i>	HCl [1M]	[0.050]	97.2	[56]
Fructosa de coco	<i>1,3,4,5,6pentahidroxí-2-hexenona.</i>	H ₂ SO ₄	[5.000]	62.3	[57]
Celulosa de aloe vera	Polisacárido de aloe	HCl [1M]	[0.800]	96.12	[58]
Oligosacárido- quitosano	<i>MCOS-g-Glu</i>	HCl [1M]	[0.100]	97.6	[59]
Cáscara de almendras	<i>Polisacárido de almendra</i>	HCl [1M]	[0.300]	96.37	[60]
Quitosano-tiosemic arbazida.	<i>CS-TS.</i>	HCl [1M]	[0.200]	92	[61]
Quitosano-tiocarbo hidrazida.	<i>CS-TCH</i>	HCl [1M]	[0.200]	93	[61]
Melamina	<i>1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine</i>	HCl [1M]	[0.100]	91.47	[62]
Oligosacárido	<i>Oligosacáridos</i>	NaCl 3,5%	[0.500]	81.9	[63]
Goma Guar	<i>Cyamopsis tetragonoloba</i>	HCl 15%	[0.500]	92.3	[64]
Galactomanano	<i>Ceratonia Siliqua L</i>	HCl [1M]	[1.000]	87.7	[65]

Para poder visualizar la eficiencia de cada uno de los inhibidores estudiados, se muestra en la siguiente figura 4.1 una comparativa de los porcentajes encontrados en la búsqueda bibliográfica.

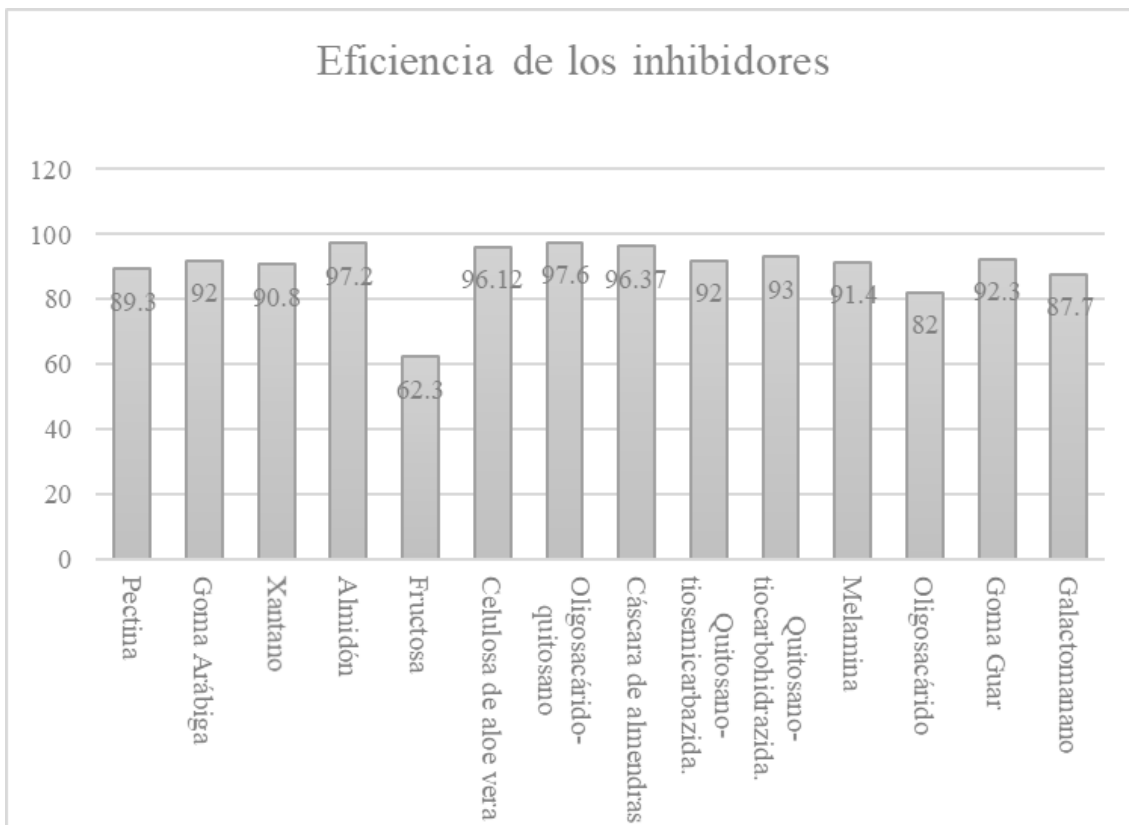


Figura 4.1. Eficiencia de los inhibidores encontrados en la literatura.

El carbohidrato oligosacárido-quitosano, es el que mayor eficiencia mostró (97.6%), el segundo lugar con una eficiencia ligeramente menor (97.2%) lo obtuvo el almidón de yuca, seguido de la cáscara de almendras con un 96.37% y casi a la par se tiene la celulosa de aloe vera, con un 96.12%.

Así también, se analizan las superficies de las muestras con las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y por espectroscopía de infrarrojo para obtener información del inhibidor sobre la superficie, por la adsorción de la sustancia. “El inhibidor orgánico generalmente exhibe capacidad inhibidora a través de su adsorción sobre la superficie del metal” [45], ya que este proceso, al fomentar la adhesión de átomos, iones o moléculas de líquidos y sólidos disueltos, a una superficie, crea una película de adsorbato (inhibidor) en la superficie del adsorbente (metal).

En la tabla 4.1, se puede apreciar que los carbohidratos que más cumplen con la función de inhibir la corrosión son los polisacáridos (como los son: pectina, goma arábica, almidón, xantano, etc), seguido de los oligosacáridos (quitosanos), esto se puede deber al tamaño de la molécula. Para los oligosacáridos, las moléculas están conformadas por cadenas no mayores a 20 monosacáridos y en cantidades mayores a esta, se configuran los polisacáridos, dando como resultados moléculas muy grandes, que proporcionan una mayor cantidad de sitios de electrones desapareados, mismos que facilitan una mayor adsorción del carbohidrato sobre el metal.

Algunas sustancias que poseen mejores características de inhibición de la corrosión son aquellas que por sus propiedades físicas y químicas de distribución de cargas y enlaces químicos, poseen cierta afinidad por los metales.

Los inhibidores reducen la velocidad de corrosión por el incremento o decremento de las reacciones anódicas/catódicas. El decremento de la velocidad de difusión de los reactantes en la superficie del metal, y la disminución de la resistencia eléctrica en las misma.

Además, la reducción de la velocidad de corrosión está relacionada con la concentración del inhibidor, como puede verse en la tabla 4.1. Los inhibidores que se emplean con una menor concentración, son el almidón de yuca con, [0.05 g/L], que presentó una eficiencia del 97.2%, y galactomanano, melamina y oligosacarido-quitosano con [1.00 g/L].

Otro parámetro importante en el estudio de los inhibidores de la corrosión es la eficiencia, pudiéndose mencionar en primer lugar, al oligosacárido quitosano con 97.6%, seguido por el almidón de yuca que presentó el 97.2% y por último de cáscara de almendras con 96.37%.

Existen varias formas de clasificar a los inhibidores de la corrosión. Algunos autores los dividen en anódicos, catódicos y mixtos, esto es, en función de la o las reacciones que inhiben preferentemente, o dicho de otra forma, por el efecto de inhibidor sobre la cinética de la reacción. Los inhibidores que fueron investigados y que se incluyen en la tabla 4.1, presentan un comportamiento del tipo mixto, debido a que forman películas protectoras que impiden las reacciones en cualquiera de los dos sentidos (catódica/anódica).

Otra clasificación se origina en base a la procedencia química del inhibidor, la división es en orgánicos e inorgánicos, todos los que se encuentran en la tabla 4.1, son de naturaleza orgánica, resaltando su origen natural y su bajo costo en comparación a los inhibidores que se emplean actualmente, lo que les confiere que sean inhibidores verdes.

Algunos autores los clasifican de acuerdo al medio en que actúan y a la estabilidad de óxidos metálicos en inhibidores para medio ácido, alcalino y neutro. Los inhibidores que son tema de estudio, son considerados que tienen altas eficiencias en medio ácido (HCl y H₂SO₄).

Los inhibidores también pueden ser clasificados de acuerdo a su mecanismo de acción en: pasivadores, inhibidores de adsorción en medios ácidos, neutralizadores, secuestradores y misceláneos, la lista de inhibidores que se incluyen en la tabla 4.1, tienen la generalidad que todos ellos son de adsorción en medio ácido.

En general se acepta que la inhibición de la corrosión se debe a la adsorción de la molécula inhibidora en la interfase metal-solución, que se acompaña de un cambio en la

diferencia de potencial entre el electrodo metálico y la solución debido, a la distribución no uniforme de las cargas eléctricas en la interfaz.

Aplicación de la norma NRF-005-PEMEX-2009 para el uso de carbohidratos como inhibidores.

Para la protección interior de ductos, la familia de inhibidores más utilizada es la de los inhibidores que actúan por adsorción o filmicos. Este tipo de compuestos se adsorben sobre la superficie del metal formando películas delgadas que resultan de la atracción física o química entre el compuesto y la superficie del metal. Su nivel de protección depende tanto de su concentración, que conduzca a una cobertura de la superficie, como de la fuerza de atracción entre el metal y el compuesto. Las barreras de inhibidor formadas son hidrofóbicas, las cuales rechazan la fase acuosa que contiene las especies corrosivas.[4]

Según la norma NRF-005-PEMEX-2009 (Anexo B) [4], los inhibidores empleados para los ductos que transportan hidrocarburos deben de cumplir una serie de características y propiedades. Se enlistan de la siguiente manera.

Los inhibidores que se seleccionen para el control de la corrosión interior en ductos que transportan hidrocarburos dulces o amargos pueden ser:

- Formadores de película
- Solubles en aceite y dispersables en agua
- Solubles en agua y dispersables en aceite
- Parcialmente solubles en agua y en aceite
- Parcialmente dispersables en agua y aceite

Los inhibidores a base de polisacáridos (quitinas) ni los reservantes (almidón) no son solubles en agua ni en aceite pero si forman películas [46] por lo que pueden estar dentro de este grupo y en norma.

En cambio, los inhibidores a base de grupos de carbohidratos como oligosacáridos y monosacáridos (fructosa, galactosa, glucosa) son solubles en agua, por lo que su uso está aceptado.

Por otro lado, inhibidores como la melamina, son parcialmente solubles en agua, su uso también se encuentra dentro de los parámetros de la norma.

En el caso de la pectina, su contacto con la fase acuosa genera la formación de gel, lo cual no está especificado dentro de la norma, por lo cual no se podría usar.

Esta es la clasificación aceptada bajo los estándares de PEMEX, por lo que la mayoría de los inhibidores con base en carbohidratos que se investigaron, serían aptos para su uso en ductos que transportan petróleo y gas.

Criterios de aceptación para pruebas electroquímicas y gravimétricas.

Los inhibidores de corrosión que se aprueben serán aquellos que proporcionen una eficiencia de al menos 90%.[4] En este sentido los carbohidratos tales como: pectina, fructosa de coco, regaliz y el oligosacárido sin modificar, quedarían fuera de norma por su baja capacidad de inhibición, respecto a los parámetros mínimos que se piden, dentro de la misma.

Pruebas en laboratorio.

Las pruebas de aceptación empleadas en el laboratorio, según la norma de PEMEX son la prueba gravimétrica (NACE 1D-182) y las pruebas electroquímicas, entre las cuales destaca el método de resistencia a la polarización (R_p).

Los métodos encontrados en la literatura son equivalentes con los que indica la norma, por lo que los resultados son válidos, y dichos procedimientos podrían ser aplicados en pruebas piloto en Petróleos Mexicanos.

Capítulo 5

5. Conclusiones.

1. Los carbohidratos han demostrado tener una gran capacidad de proteger la superficie metálica, en especial los polisacáridos (Por mencionar algunos, con sus respectivas eficiencias, almidón de yuca con 97.2%, cáscara de almendra con 96.37% y celulosa de aloe vera con 96.12%).
2. Se logró construir una Tabla (4.1) de inhibidores con base en carbohidratos, empleando los datos obtenidos de publicaciones científicas, mostrando que la concentración es el parámetro con mayor importancia, para que en la respuesta con técnicas electroquímicas (Rtc) se pueda reflejar que tan eficiente es un inhibidor de corrosión.
3. Los carbohidratos que se conforman por cadenas largas (polisacáridos) otorgan una mayor eficiencia inhibitoria, en comparación con los de cadenas cortas (oligosacáridos).
4. De los inhibidores estudiados, varios de ellos presentan una alta eficiencia a bajas concentraciones, sin embargo, el almidón de yuca es el que presenta una alta capacidad inhibitoria del 97.2%, con tan sólo 0.05 g/L. Atribuido a que en la estructura química posee varios heteroátomos de oxígeno, que al tener pares de electrones libres, establecen una interacción electrostática con la superficie metálica del acero.
5. La lista de inhibidores investigados, podrían ser empleados como “inhibidores verdes” que además de ayudar a mantener los oleoductos y gasoductos en buen estado, no son dañinos para el medio ambiente y cumplen con las normas vigentes de PEMEX.
6. Los “inhibidores verdes” al no contaminar y no generar residuos tóxicos, son un camino viable para un nuevo desarrollo, en pro de mejores métodos para proteger.

Capítulo 6

6. Referencias

- [1] Assesment of the global cost of corrosion (2016). Recuperado 21 de junio de 2021, de NACE International website: <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>
- [2] Corrosión, el mal de la industria petrolera. (2018). *INPRA LATINA*, (Vol 18 Número 6), 25–27.
- [3] *Tipos de Corrosión | Guía de selección de materiales*. (2013). Swagelok. <https://www.swagelok.com/es/toolbox/material-selection-guide/corrosion-types#stress>
- [4] Revie R. W. y Uhlig H. H.(2008). *Corrosion and Corrosion Control – An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Wiley & Sons, Inc: USA.
- [5] Javaherdashti, R . (2008). *Microbiologically Influenced Corrosion - An Engineering Insight*. Springer London. DOI:10.1007/978-1-84800-074-2.
- [6] Nicklin, A. (2017, 13 enero). Sulzer comments on corrosion and erosion. World Pipelines. <https://www.worldpipelines.com/business-news/13012017/sulzer-comments-on-corrosion-and-erosion/>
- [7] A. (2018, 27 diciembre). Las causas clave de la corrosión dependiente en los sistemas de tuberías. Industrial Technologies SAS | INDUTECSA. <https://www.indutecsa.com/index.php/noticias/36-las-causas-clave-de-la-corrosion-dependiente-en-los-sistemas-de-tuberias>
- [8] G. Papadakis: Major hazard pipelines, a comparative study of onshore transmission accidents, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 12, pp. 91-107, 1999.
- [9] Garcia, C. (2017, 19 enero). *Corrosión por picadura - ingeniería mecánica*. ingeniería Mecánica. <https://ingenieriamecanicacol.blogspot.com/2016/06/corrosion-por-picadura.html>
- [10] Coelho, Luana Cassandra. (2013). *An Outline to Corrosive Bacteria*.
- [11] López Ferrara, J. R. (2021, 21 junio). *Entendiendo la biocorrosión ¿Qué es y como mitigarla?* Predictiva21. <https://predictiva21.com/entendiendo-la-biocorrosion>.
- [12] Bilurbina Alter, L., Liesa Mestres, F., & Iribarren Laco, J. I. (2003). *Corrosión y protección* (1.a ed., Vol. 1). Edicions UPC.

- [13] Treseder R.S. *NACE Corrosion Engineers Reference Book*. Second edition, Houston. NACE International. 1991.
- [14] Corrosion behaviors of steels under supercritical CO₂ conditions, 2015, Liang Wei, Yucheng Zhang, Xiaolu Pang, Kewei Gao 10.1515/correv-2014-0067, *Corrosion Reviews*.
- [15] Fuentes, C., & Peña, D. (2007). Predicción de la corrosión CO₂ + H₂S en tuberías de acero al carbono. *Scientia et Technica*, 36(XIII), 882–885. <https://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/view/5147/2325>
- [16] Greco, E. C., and Wright, W. B., “Corrosion of Iron in and H₂S-CO₂-H₂O System, Corrosion”, 18, 119t-124t (1963).
- [17] Sardisco, J. B., and Pitts, R. E., “Corrosion of Iron in an H₂S-CO₂-H₂O System: Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of Corrosion Reaction”, *Corrosion*, 21, 245-253 (1965)
- [18] Tuttle, R.N. and Kane, R.D., *H₂S Corrosion in Oil & Gas Production - A Compilation of Classic Papers*, NACE, Houston, Texas (1981).
- [19] Li, X. (2017). The Ecology of Acidophilic Microorganisms in the Corroding Concrete Sewer Environment. *Frontiers*. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmicb.2017.00683/full>
- [20] *Inhibidor de Corrosión*. (2019). Quimicos Siamex. https://www.productosquimicosmexico.com.mx/inhibidor_de_corrosion.aspx
- [21] Kermani, M.B., Harrop, D., "The Impact of Corrosion on the Oil and Gas Industry", *SPE Production and Facilities (SPE-29584-PA)* (1996).
- [22] Koteeswaran, M., "CO₂ and H₂S Corrosión in Oil Pipelines", Tesis de Maestría, University of Stavanger (2010)
- [23] Oxygen_scavenger. (2019, 20 enero). Oilfield Glossary. https://glossary.oilfield.slb.com/es/terms/o/oxygen_scavenger
- [24] ¿Qué es un inhibidor de corrosión? / Prucommercialre.com. (2018). <https://www.prucommercialre.com/que-es-un-inhibidor-de-corrosion/>
- [25] Fernandez, G. (2014, 26 noviembre). Operación unitaria de absorción y desorción | Ingeniería Química. Germán Fernández. <https://www.industriaquimica.net/absorcion-y-desorcion.html>

[26] José Antonio Pérez López, & Espigares García, M. (1995). Estudio sanitario del agua.

https://cidta.usal.es/cursos/edar/modulos/edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/coagulacion_floculacion.pdf

[27] K. Shalabi, Y. M. Adballah, H. M. Hassan y A. S. Fouda, “Adsorption and corrosion inhibition of *Atropa belladonna* extract on carbon Steel in 1M HCl solution”, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 9, 2014, pp. 1468-1487.

[28] LAhmad M. El-Desoky, Hytham M. Ahmed y Alaa E. Ali, “Electrochemical and analytical study of the corrosion inhibitory behavior of expired pharmaceutical compounds for C-steel corrosion”, *International Journal Electrochemical Science*, vol. 10, 2015, pp. 5112-5129.

[29] Gopal ji, Sudhish Kumar Shukla, Priyanka Dwivedi, Shanthi Sundaram, Eno E. Ebenso y Rajiv Prakash, “Green Capsicum annum fruit extract for inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution”, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, 2012, pp. 12146-12158.

[30] A. M. Ramírez-Arteaga, M. G. Valladares y J. G. González Rodríguez, “Use of *Prosopis laevigata* as a corrosion inhibitor for Al in H₂SO₄”, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, 2013, pp. 4305-4327.

[31] M. A. Quraishi, Dileep Kumar Yadav y Ishtiaque Ahamad, “Green approach to corrosion inhibition by *Black pepper* extract in hydrochloric acid solution”, *The Open Corrosion Journal*, vol. 2, 2009, pp. 56-60.

[32] D. Ben Hmamou, R. Salghi, A. Zarrouk, M. Messali, H. Zarrok, M. Errami, B. Hammouti, Lh. Bazzi, A. Chakir, “Inhibition of steel corrosion in hydrochloric acid solutions by Chamomile extract”, *Der Pharma Chemica*, vol. 4, núm. 4, 2012, pp. 1496-1505.

[33] J. C. da Rocha, J. A. C. Ponciano Gomes, E. D’Elia, A. P. Gil Cruz, L. M. C. Cabral, A. G. Torres y M. V. C. Monteiro, “Grape pomace extracts as green corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions”, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 7, 2012, pp. 11941-11956.

[34] M. Belkhaouda, L. Bammou, R. Salghi, A. Zarrouk, Eno E. Ebenso, H. Zarrok y B. Hammouti, “Inedible avocado extract: an efficient inhibitor of carbon steel corrosion in hydrochloric acid”, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, 2013, pp. 10987-10999.

[35] Gopal ji, Sudhish Kumar Shukla, Priyanka Dwivedi, Shanthi Sundaram, Eno E. Ebenso y Rajiv Prakash, “Green *Capsicum annum* fruit extract for inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution”, *International Journal of Electrochemical*

Science, vol. 7, 2012, pp. 12146-12158.

[36] P. Premkumar, K. Kannan y M. Natesan, "Thyme extract of *Thymus vulgar* L. as volatile corrosion inhibitor for mild steel in NaCl environment", *Asian Journal of Chemistry*, vol. 20, núm. 1, 2008, pp. 445-451.

[37] V. Sribharathy y Susai Rajendran, "Cuminum cyminum extracts as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in seawater", *ISRN Corrosion*, vol. 2013, 2013, article ID 370802, pp. 1-7.

[38] DEPARTAMENTO DE PRODUCCIÓN ANIMAL. UCO. (2015). Universidad de Córdoba. <https://www.uco.es/zootecniaygestion/menu.php?tema=153>

[39] Roberge, Pierre R., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw Hill, vol 2004, pp. 230-236

[40] Cupones. (2020). Supliequip. <http://www.supliequip.com/metal-samples/cupones/>

[41] Perry, Robert H., Green Don W, Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, Seventh edition, 1997.

[42] NACE International Basic Corrosion Course Handbook (Houston, TX: NACE, 2000).

[43] Macdonald, J.R.; Johnson, W.B.: Fundamentals of impedance spectroscopy. Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. (editores). Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications, 2ª Edición. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1-26.

[44] Fernández, J. G. A. (1998). *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas* (1.ª ed.). Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

[45] Enrique Vera López. (2010, junio). *USO DE MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS COMO HERRAMIENTAS PARA EVALUAR PARÁMETROS DE INTERFASE EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS METAL/MEDIO ACUOSO* (N.º 1). Universidad Tecnológica y Académica de Colombia. https://www.accefyn.com/revista/Vol_34/131/241-252.pdf

[46] DYNA, 2004. *La Espectroscopía De Impedancia Electroquímica (EIS) Aplicada Al Estudio Del Mecanismo De La Corrosión En Caliente Por Sales Fundidas*. Medellín, Colombia, pp.39-47.

- [47] MULLER, M. & HERMANN, R. (1992). High resolution SEM-immunocytochemistry. In: Electron Microscopy. EUREM 92 (Megías-Megías L., Rodríguez-Grada M.I., Rios A., & Arias JM). Vol.3. pp: 741-747. Granada, Universidad de Granada.
- [48] HAYAT, M.A. (ed.) (1974). Principles and techniques of scanning electron microscopy. Vols. 1 y 2. New York, Van Nostrand Reinhold.
- [49] CUEVAS, L., HERRERA, M.I. & SANTA MARÍA, I. (1991). Métodos de microscopía electrónica de barrido. In: Técnicas de inmunocitoquímica en microscopía electrónica. (Durfort M., Vilaró S., Renau J. & Serratosa J., eds.). pp: 253-267. Barcelona, Universitat de Barcelona.
- [50] Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [51] Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W., "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos", Ed. Alambra, 1988.
- [52] Rubinson K.A., Rubinson J.F., "Análisis Instrumental", Ed. Pearson Educación, 2000.
- [53] Fiori-Bimbi MV, Alvarez PE, Vaca H, Gervasi CA. Corrosion inhibition of mild steel in HCl solution by pectin. Corros Sci 2015;92:192–9
- [54] Bentrach H, Rahali Y, Chala A. Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API5L X42 pipeline steel in HCl medium. Corros Sci 2014;82:426–31.
- [55] Biswas A, Sagar P, Udayabhanu G. Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft co-polymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl. Appl Surf Sci 2015;353:173–83
- [56] Cassava starch ternary graft copolymer as a corrosion inhibitor for steel in HCl solution. 2020 Xianghong Li, Shuduan Deng, Tong Lin, Xiaoguang Xie, Guanben Du. 10.1016/j.jmrt.2019.12.050 Journal of Materials Research and Technology.
- [57] Inhibition of mild steel corrosion in H₂SO₄ solution by coconut coir dust extract obtained from different solvent systems and synergistic effect of iodide ions: Ethanol and acetone extracts 2014 Saviour A. Umoren, Moses M. Solomon, Ubong M. Eduok, Ime B. Obot, Aniekemeabasi U. Israel 10.1016/j.jece.2014.03.024 Journal of Environmental Chemical Engineering

[58] Aloe polysaccharide as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in simulated acidic oilfield water: Experimental and theoretical approaches. 2020 Weiwei Zhang, Yao Ma, Liwei Chen, Li-Juan Wang, Yan-Chao Wu, Hui-Jing Li 10.1016/j.molliq.2020.112950 Journal of Molecular Liquids.

[59] Green synthesis of novel carbohydrate polymer chitosan oligosaccharide grafted on d-glucose derivative as bio-based corrosion inhibitor 2020 M. Rbaa, F. Benhiba, R. Hssisou, Y. Lakhrissi, B. Lakhrissi, M. Ebn Touhami, I. Warad, A. Zarrouk 10.1016/j.molliq.2020.114549 Journal of Molecular Liquids

[60] Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study 2018 Eiman Alibakhshi, Mohammad Ramezanzadeh, Ghasem Bahlakeh, Bahram Ramezanzadeh, Mohammad Mahdavian, Milad Motamedi 10.1016/j.molliq.2018.01.144 Journal of Molecular Liquids

[61] Thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution 2018 Dheeraj Singh Chauhan, K.R. Ansari, A.A. Sorour, M.A. Quraishi, H. Lgaz, R. Salghi 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.050 International Journal of Biological Macromolecules

[62] Melamine derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution: Chemical, electrochemical, surface and DFT studies 2018. Chandrabhan Verma, J. Haque, Eno E. Ebenso, M.A. Quraishi 10.1016/j.rinp.2018.02.018 Results in Physics.

[63] Modified chitosan-oligosaccharide and sodium silicate as efficient sustainable inhibitor for carbon steel against chloride-induced corrosion 2019 Cai Wang, Jianxin Chen, Baisong Hu, Zhiyong Liu, Chongbin Wang, Jian Han, Min Su, Yinhui Li, Chunli Li 10.1016/j.jclepro.2019.117823 Journal of Cleaner Production

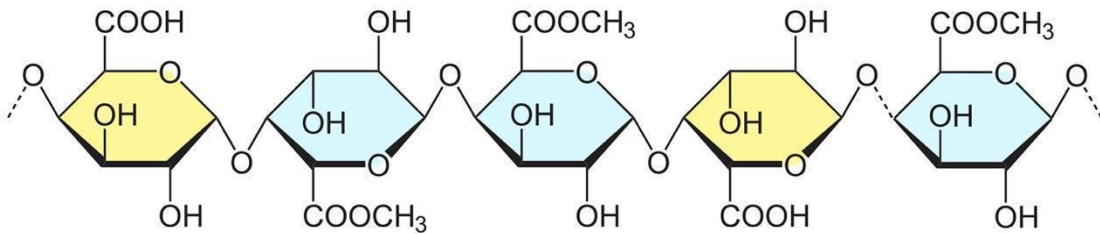
[64] Chemically modified guar gum and ethyl acrylate composite as a new corrosion inhibitor for reduction in hydrogen evolution and tubular steel corrosion protection in acidic environment 2021 Ambrish Singh, K.R. Ansari, M.A. Quraishi, Savaş Kaya, Sultan Erkan 10.1016/j.ijhydene.2020.12.103 International Journal of Hydrogen Energy

[65] Galactomannan as a new bio-sourced corrosion inhibitor for iron in acidic media 2020 Said About, Meryem Zouarhi, Driss Chebabe, Mohamed Damej, Avni Berisha, Najat Hajjaji 10.1016/j.heliyon.2020.e03574 Heliyon

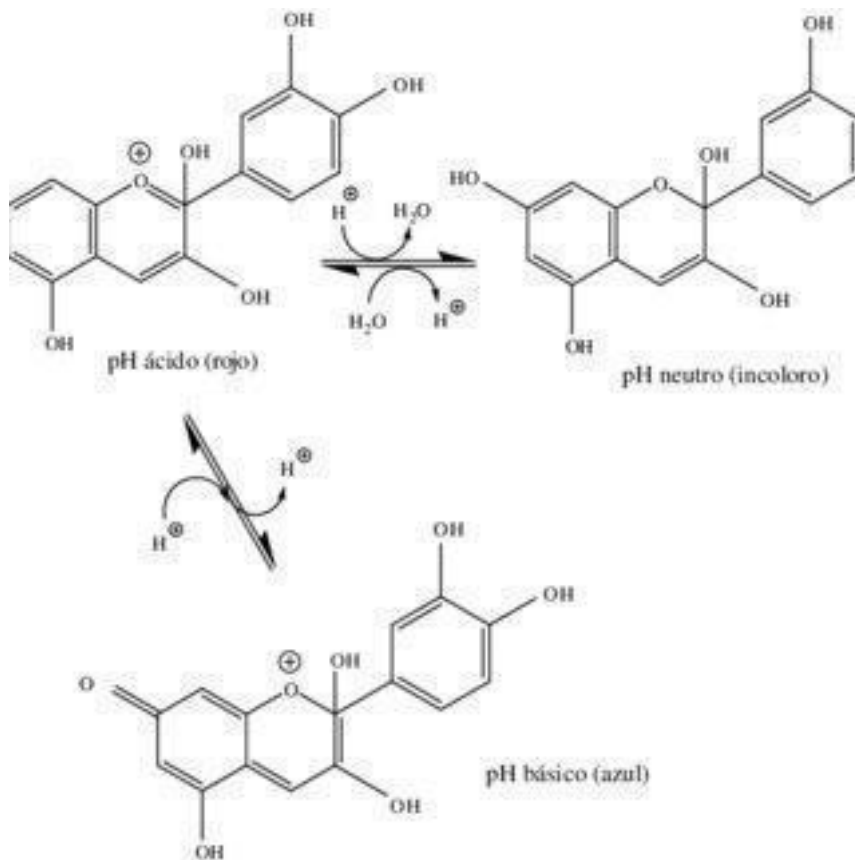
Capítulo 7

7.1 Anexo A. Estructura química de los inhibidores estudiados.

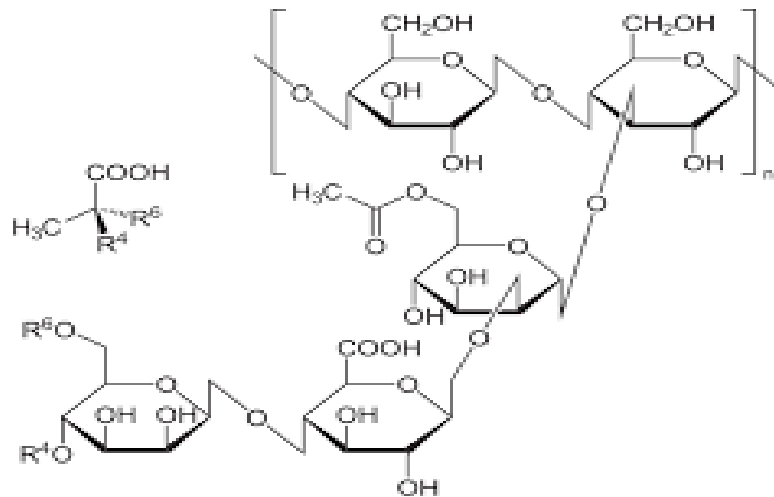
1. **Pectina:** es el principal componente enlazante de la pared celular de los vegetales y frutas. Es un **polisacárido** compuesto de una cadena lineal de moléculas de ácido D-galacturónico, las que unidas constituyen el ácido poligalacturónico.



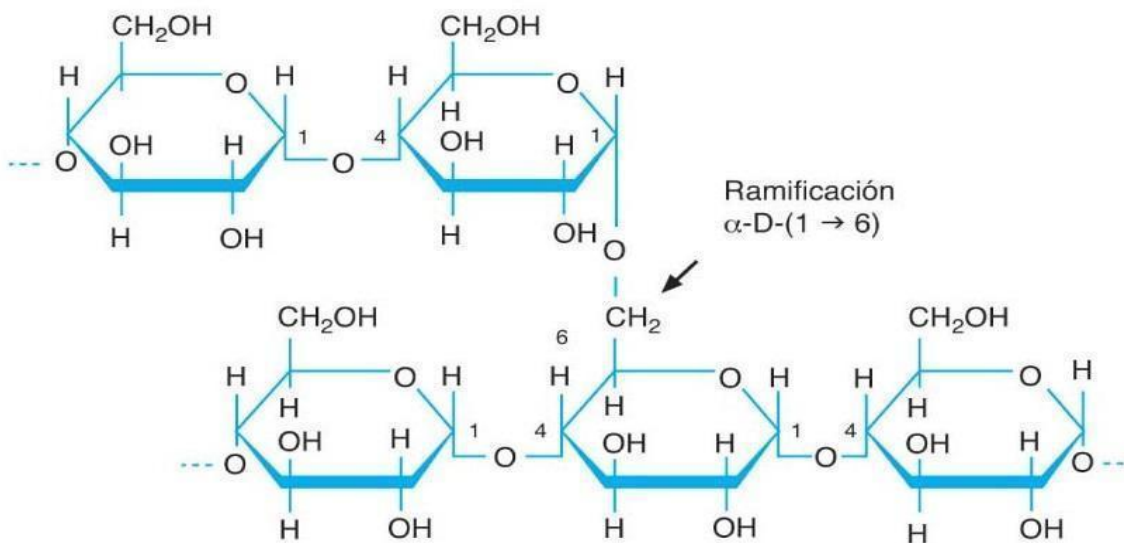
2. **Goma arábiga:** es un **polisacárido** de origen natural que se extrae de la resina de árboles subsaharianos (Acacia senegal y acacia seyal) como parte del proceso de cicatrización de éstos conocido como gummosis.



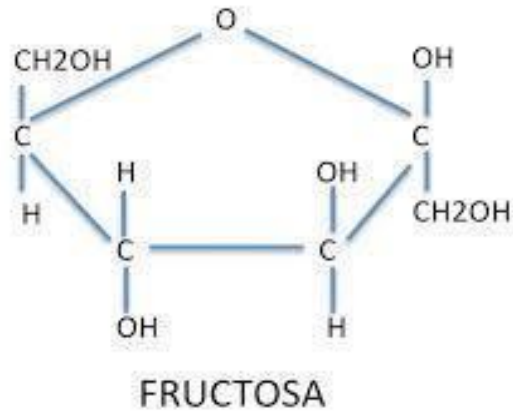
3. **Xantano:** es un **polisacárido** natural extracelular de alto peso molecular que se produce en un proceso de fermentación de cultivos puros por medio de la bacteria *Xanthomonas campestris* B-1459.



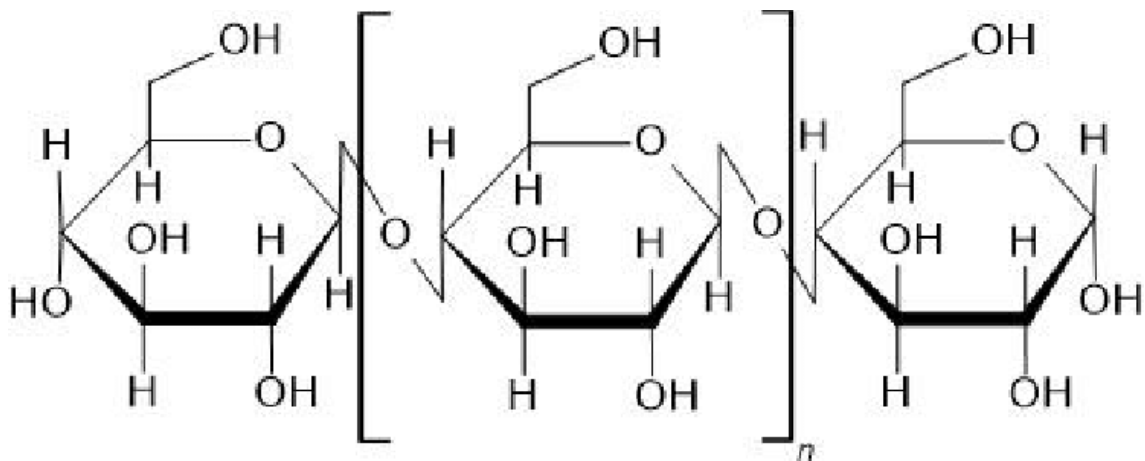
4. **Almidón de yuca:** Es un **polisacárido** de reserva en vegetales. Se trata de un polímero de glucosa, formado por dos tipos de moléculas: amilosa (30 molécula lineal, que se encuentra enrollada en forma de hélice y amilopectina (70%), molécula ramificada).



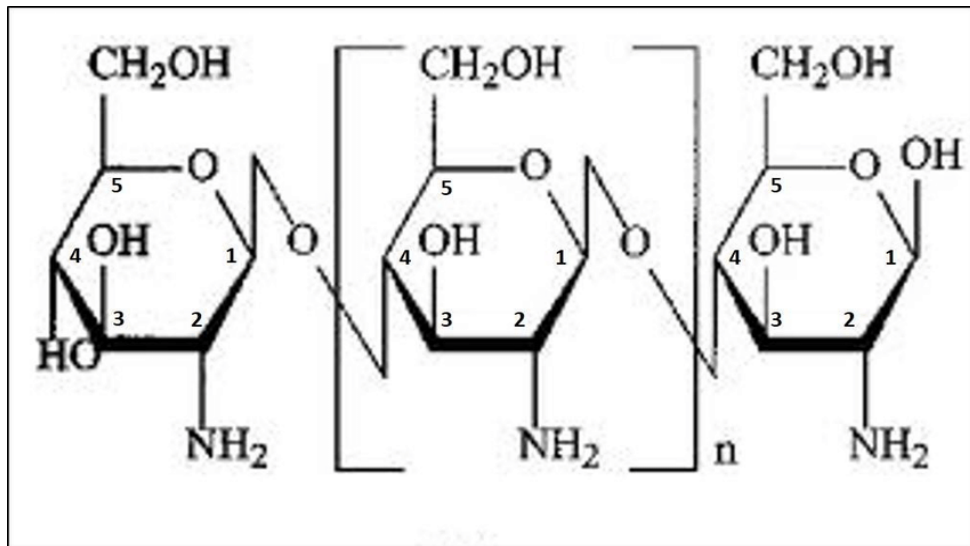
5. **Fructosa de coco:** o levulosa, es un tipo de glúcido encontrado en los vegetales, las frutas y la miel. Es un **monosacárido** con la misma fórmula molecular que la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, pero con diferente estructura, es decir, es un isómero de ésta.



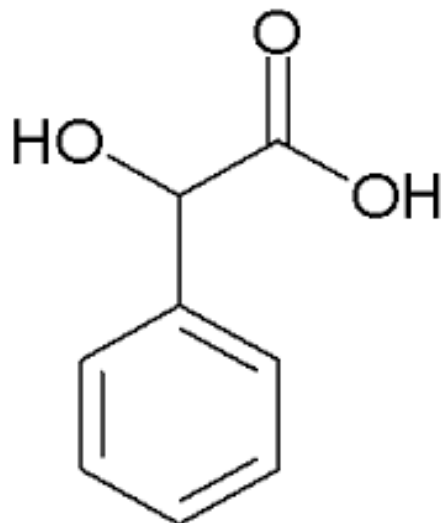
6. **Celulosa de aloe vera:** **Polisacárido** estructural de los vegetales en los que constituye la pared celular. Es el componente principal de la madera (el 50% es **celulosa**) algodón, cáñamo etc. El 50 % de la materia orgánica de la biosfera es **celulosa**.



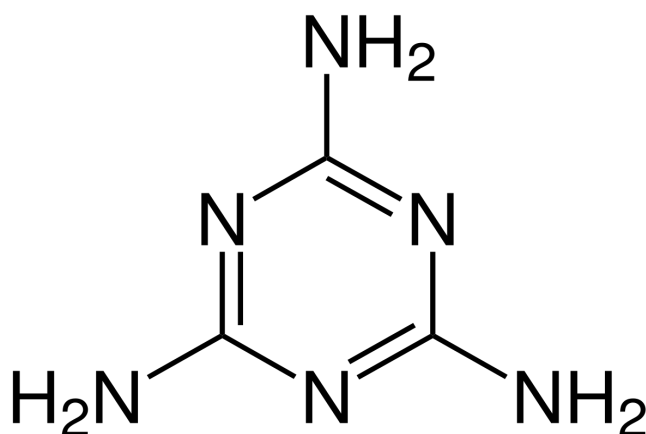
7. **Oligosacárido quitosano:** Es un polímero pequeño que se obtiene de la desacetilación de la quitina, eliminando el grupo acetilo, está formado tanto por N-acetil-D-glucosamina como por D-glucosamina. Durante dicho proceso, el peso molecular se reduce a una décima parte de su tamaño original, lo que permite que el quitosano sea soluble en ácido. Es de naturaleza policatiónica debido a sus múltiples grupos aminos cargados positivamente.



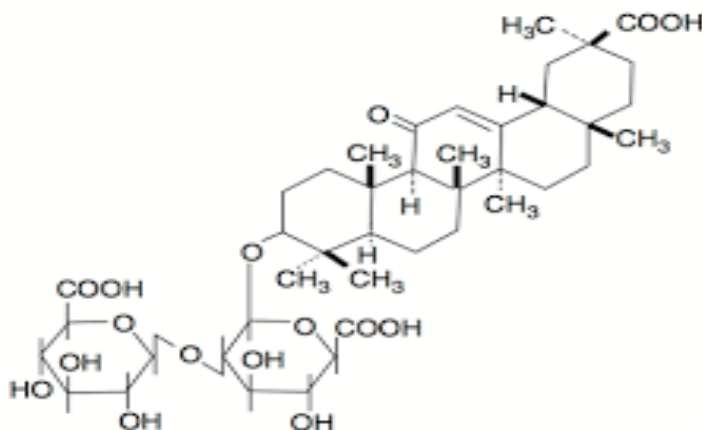
8. **Cáscara de almendra (ácido mandélico):** es un derivado de la hidrólisis del extracto de la almendra amarga, su fórmula química es C₈H₈O₃.



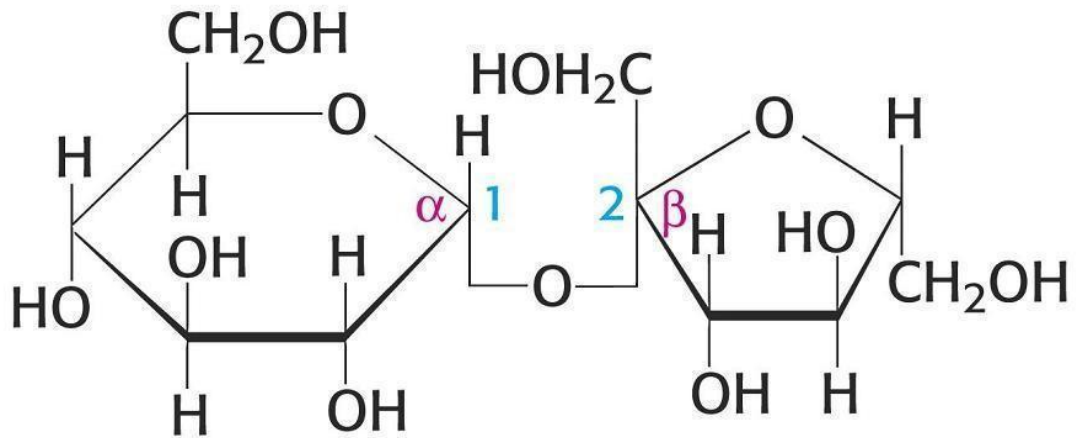
9. **Melamina:** es un compuesto orgánico que responde a la fórmula química $C_3H_6N_6$, es un trímero (constituida por tres moléculas iguales) de cianamida, formando un heterociclo aromático.



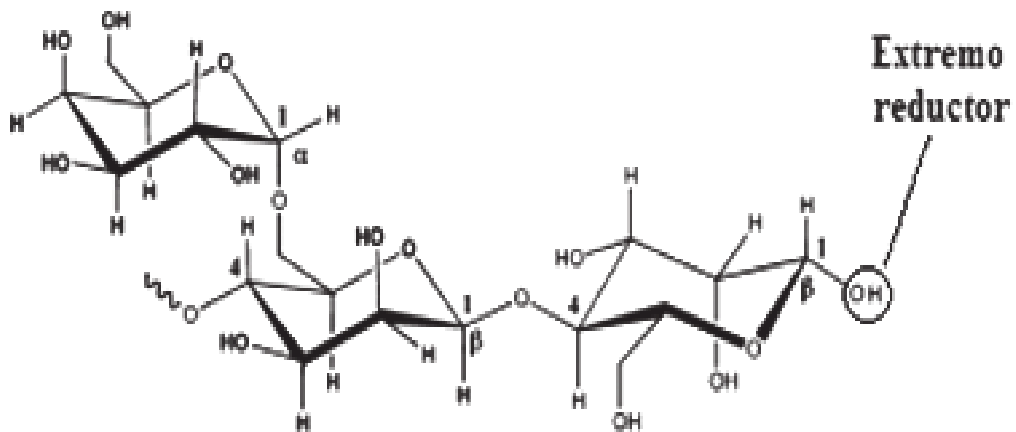
10. **Regaliz (Glicirricina):** La glicirricina es el principio activo del regaliz natural, se trata de un triterpeno pentacíclico del tipo de los oleananos, que tiene un poder edulcorante de unas 50 veces el del azúcar de caña.



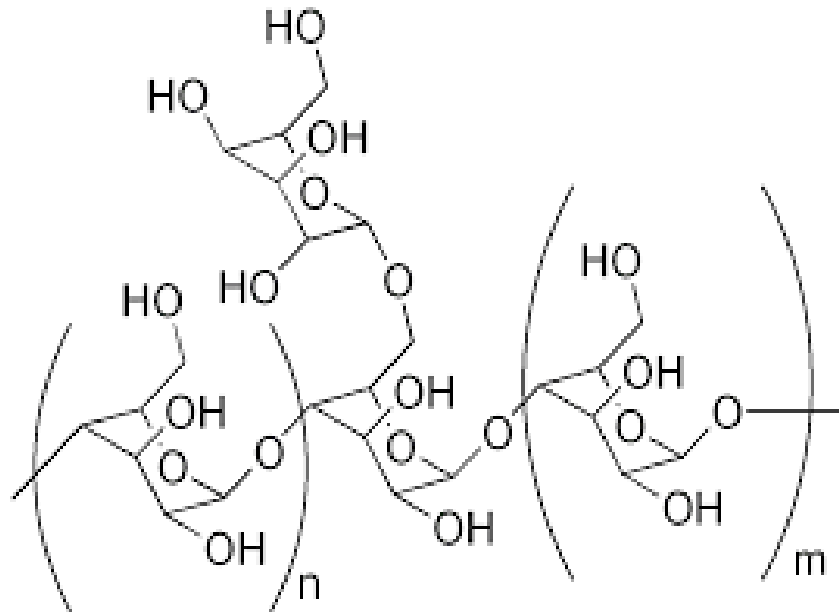
11. **Oligosacárido:** son polímeros de hasta 20 unidades de **monosacáridos**, la unión de estos tiene lugar mediante enlaces glicosídicos, un tipo concreto de enlace acetálico. Los más abundantes son los disacáridos, **oligosacáridos** formados por dos monosacáridos, iguales o distintos.




12. **Goma guar (guaran):** Es el **polisacárido** de reserva nutricional de las semillas de *Cyamopsis tetragonoloba*, una planta de la familia de las leguminosas. Es un polímero no iónico que se usa principalmente para espesar soluciones acuosas.



13. **Galactomanano:** Es un biopolímero del tipo **polisacárido** formado por un esqueleto de manosa con ramificaciones formadas por unidades de galactosa. Más específicamente el esqueleto se encuentra formado por unidades β -D-manopiranosas unidas por enlaces, con ramificaciones α -D-galactopiranosas unidas por enlaces.



7.2 ANEXO B. NORMAS EMPLEADAS.

 COMITÉ DE NORMALIZACIÓN DE PETRÓLEOS MEXICANOS Y ORGANISMOS SUBSIDIARIOS	PROTECCIÓN INTERIOR DE DUCTOS CON INHIBIDORES	No. de Documento NRF-005-PEMEX-2000
		Rev.: 0
		PÁGINA 6 DE 34
DOCUMENTO NORMATIVO		
FECHA: 18-diciembre-2000		

1. OBJETIVO.

Establecer los criterios, metodologías, requisitos mínimos de calidad, especificaciones y pruebas de laboratorio y campo, que deben cumplir los inhibidores de corrosión que suministren las Compañías fabricantes, ya sea a través de Adquisiciones o por Licitaciones de Contratos.


2. ALCANCE.

Esta norma establece los criterios generales y requisitos mínimos de calidad que deben cumplirse para la selección, evaluación y aplicación de inhibidores de corrosión en los sistemas de ductos de los organismos subsidiarios de Petróleos Mexicanos.

3. ACTUALIZACIÓN.

Las sugerencias para la revisión de esta Norma de Referencia, deben enviarse al Secretario Técnico de Normalización de Pemex Gas y Petroquímica Básica, quién deberá programar y realizar la actualización de acuerdo a la procedencia de las mismas. Sin embargo, esta Norma se debe revisar y actualizar, al menos, cada 5 años o antes, si las sugerencias o recomendaciones de cambio de cualquiera de las partes involucradas lo ameritan.

Las propuestas y sugerencias deben dirigirse por escrito a:
Pemex Gas y Petroquímica Básica
Subcomité Técnico de Normalización.
Av. Marina Nacional # 329 Edificio B1 piso 8
Col. Huasteca México D.F.

 COMITE DE NORMALIZACION DE PETROLEOS MEXICANOS Y ORGANISMOS SUBSIDIARIOS	TUBERIA DE ACERO PARA RECOLECCION Y TRANSPORTE DE HIDROCARBUROS NO AMARGOS	No. De Documento NRF-002-PEMEX-2001
		Rev.: 0 PAGINA 5 DE 19

1. OBJETIVO

Establecer los requisitos y especificaciones mínimas de calidad en la fabricación, inspección y pruebas, de tubería de acero para la recolección y transporte de hidrocarburos no amargos.

2. ALCANCE

Esta norma de referencia es aplicable a la fabricación de tubería de línea de especificación API 5L última edición, o equivalente, de acero al carbono con o sin costura, de grados X42 a X70 para la recolección y transporte de hidrocarburos no amargos.

3. ACTUALIZACIÓN

Las sugerencias para la revisión y actualización de esta norma, deben enviarse al Secretario del Subcomité Técnico de Normalización de PEP, quien deberá programar y realizar la actualización de acuerdo a la procedencia de las mismas, y en su caso, a través del Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios quien procederá a inscribirla en el programa anual de Normalización de Pemex. Sin embargo, esta norma se debe revisar y actualizar, al menos cada 5 años o antes, si las sugerencias y recomendaciones de cambio lo ameritan. Las propuestas y sugerencias deben dirigirse por escrito a:


Pemex Exploración y Producción.
 Subcomité Técnico de Normalización.
 Bahía de Ballenas # 5, Edificio "D", 9° Piso.
 Col. Verónica Anzures.
 C.P. 11311 México, D.F.
 Teléfono directo: 55-45-20-35.
 Conmutador: 57-22-25-00, Extensión: 3-26-90

4. CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma es de aplicación obligatoria para los proveedores de tubería de acero para recolección y transporte de hidrocarburos no amargos de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios. Por lo tanto, debe ser incluida en las bases de concurso, como parte de los requisitos que debe cumplir el proveedor.

5. REFERENCIAS

No aplica, por no citarse en esta Norma de Referencia, ninguna Norma Oficial Mexicana.

 COMITÉ DE NORMALIZACIÓN DE PETRÓLEOS MEXICANOS Y ORGANISMOS SUBSIDIARIOS DOCUMENTO NORMATIVO 8 – agosto - 2000	TUBERÍA DE ACERO PARA RECOLECCIÓN Y TRANSPORTE DE HIDROCARBUROS AMARGOS	No. de Documento NRF-001-PEMEX-2000
		Rev.: 0
		PÁGINA 7 DE 31

1. OBJETIVO

Esta norma de referencia establece los requisitos mínimos de calidad en la fabricación, inspección y pruebas, de tubería de acero microaleado para la recolección y transporte de hidrocarburos amargos.

2. ALCANCE.

Esta norma de referencia es aplicable a la fabricación de tubería de línea de acero al carbono microaleado con o sin costura, de grados X-52 a X-60 para la recolección y transporte de hidrocarburos amargos.

3. ACTUALIZACIÓN.

Las sugerencias para la revisión y actualización de esta norma, deben enviarse al Secretario del Subcomité Técnico de Normalización de PEP, quien deberá programar y realizar la actualización de acuerdo a la procedencia de las mismas, y en su caso, procederá a través del Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios, a inscribirla en el programa anual de Normalización de PEMEX. Sin embargo, esta norma se debe revisar y actualizar, al menos cada 5 años ó antes, si las sugerencias y recomendaciones de cambio lo ameritan.

Las propuestas y sugerencias deben dirigirse por escrito a:

PEMEX Exploración y Producción.
Subcomité Técnico de Normalización.
Bahía de Ballenas # 5, Edificio "D", 9º Piso.
Col. Verónica Anzures.
11311 México, D.F.
Teléfono directo: 55-45-20-35.
Conmutador: 57-22-25-00, Extensión: 3-26-90

4. CAMPO DE APLICACION.

Esta norma es de aplicación obligatoria para todas las áreas de Petróleos Mexicanos, Organismos Subsidiarios y Empresas Filiales en la compra de tubería de acero para recolección y transporte de hidrocarburos amargos. Por lo tanto, deberá ser incluida en las bases del concurso como parte de los requerimientos que deberá cumplir el proveedor.

5. REFERENCIAS.

No aplica, por no citarse en esta Norma de Referencia ninguna Norma Oficial Mexicana.

Acti