



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**"EFECTO DE LA VELOCIDAD DEL FLUJO LAMINAR  
EN LA CORROSIÓN DEL ACERO X-52 EN UNA SALMUERA  
CON CO<sub>2</sub> DISUELTO"**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN INGENIERÍA  
(INGENIERÍA QUÍMICA)  
P R E S E N T A  
**IQ. GRISELDA ELENA ZAMBRANO RENGEL**

ASESOR:

DR. HOMERO CASTAÑEDA LÓPEZ (FQ)

MÉXICO, D. F.

OCTUBRE 2004





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

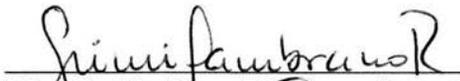
## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	DR. JUAN MENDOZA FLORES
VOCAL	MC. RUBÉN DURÁN ROMERO
SECRETARIO	DR. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS
PRIMER SUPLENTE	DR. BERNARDO CAMPILLO ILLANES
SEGUNDO SUPLENTE	DR. ENRIQUE MARTÍNEZ MARTÍNEZ

El Tema fue desarrollado en el Laboratorio 211, adscrito a la Coordinación de Ductos, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cárdenas No. 152, apartado postal 14-805, 07730, México, D.F.



**Dr. Homero Castañeda López**  
Asesor



**I.Q. Griselda Elena Zambrano Rengel**  
Tesisista

*Este trabajo está dedicado con todo  
mi amor y agradecimiento  
a mi madre Sra. Isabel Rengel Martínez  
y a mi hermano Omar Alonso Zambrano Rengel*

*A mi extrañado país* **Venezuela**

## AGRADECIMIENTO

Quiero agradecer primeramente a la **Universidad Nacional Autónoma de México**, ilustre universidad que me brindó la oportunidad de realizar en su sede mis estudios de posgrado.

A la **Dirección General de Estudios de Posgrado (DGE)** por su apoyo económico, ayuda primordial para culminar mis estudios de maestría.

A mi tutor **Dr. Homero Castañeda López** por su excelente asesoría técnica y académica, por su ayuda, apoyo y dedicación, mil gracias.

Al **Dr. Juan Genescá Llongueras**, por su valiosa y permanente ayuda durante mis estudios de maestría.

A los ilustres **miembros del jurado** por su importante colaboración en la culminación de mi tesis.

A mis profesores de la maestría **Dr. Enrique Martínez Martínez, Dr. Juan Manuel Romero, Dr. Francisco Javier Rodríguez e Ing. Carlos Rodríguez**, muchas gracias.

A la **Sra. Patricia Vargas Valencia, Sra. Susana Ramírez Flores, Sra. María Elena Sordo y Sr. Marcos Ordáz Téllez** del Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química, así como a la **Sra. Gloria García** de la Coordinación de Posgrado de la Facultad de Química y a la **Sra. Beatriz López** del Departamento de Becas por toda su valiosa ayuda y colaboración.

Muchas gracias a mi familia y amigos que se encuentran en Venezuela por su apoyo oportuno y constante, por confiar en mí y estar allí siempre con su amor incondicional: **mi mamá Sra. Isabel Rengel; mi abuelo, Sr. Patricio Rengel; mi abuela Sra. Emma Martínez de Rengel (!); mis tías Minerva y Adalgisa Rengel; mis hermanos Omar Alonso y Karina; mis primos Diana, Gabriela y Francisco; mis grandes amigos Wendy, Noreldine, Noyrelieth, María Fernanda, Aura, Carolina, María Gabriela, Patricia, Javier, Rafael Angel y Matilde...** siempre mi eterno agradecimiento para todos ustedes.

A **mi papá, Sr. José Omar Zambrano Colmenares** por su colaboración.

A la **Familia Zambrano Carrillo** con mucho cariño y agradecimiento.

Con mucho cariño a mi querido amigo **Rafael Solís del Castillo**, por tu importante amistad aún estando lejos.

A la **Familia Torres Mendoza**, especialmente a mi amiga **Vianey** por adoptarme como una más de sus miembros, muchas gracias por mi feliz estancia en San Andrés y por su hermosa amistad y hospitalidad.

Al **Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)** por las facilidades brindadas durante mi estancia en sus instalaciones.

Al **Sr. José García** y a la **Sra. Ruth Calderón** por su gran ayuda e incondicional amistad durante mi estancia en el Instituto Mexicano del Petróleo.

Al **Dr. Carlos Ángeles** del Instituto Mexicano del Petróleo por su valiosa colaboración y apoyo en la realización de este trabajo.

A mis apreciados amigos y compañeros: **Sandra Gómez, Mónica Galicia, Araceli López, Marisol Güizado, Amilkar Fragiell, Fidel Guadarrama, Pío Quinto Juárez y Jesús Israel Barraza**...excelentes personas con las cuales tuve la suerte de compartir amistad y experiencias aquí en México.

A la **Sra. María Teresita Navarrete Gállego** y a la **Familia Hanneine Linares** por su amistad y cariño.

A mis apreciados amigos "Club Cycle", personas muy especiales con los cuales tuve la grata experiencia de compartir momentos inolvidables en este bello país: **Ana Laura Nashiki, Jesús Velásquez, Susana Moreno, Carlos Luna, Daniella Molina y Fernando Lira.**

A **todos los profesores y trabajadores del grupo de Corrosión del Departamento de Ingeniería Metalúrgica**, muchas gracias.

## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	i
<b>OBJETIVOS</b>	iii
<b>CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO</b>	1
1.1 Equilibrio Químico	2
1.2 Termodinámica Electroquímica	3
1.3 Cinética Electroquímica	5
1.4 Técnicas Electroquímicas en el dominio del tiempo	12
1.4.1 Polarización Potenciodinámica	12
1.4.1.1 Voltamperometría cíclica	13
1.4.2 Resistencia a la Polarización ( $R_p$ )	15
1.5 Técnicas Electroquímicas en el dominio de la frecuencia	17
1.5.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	17
1.6 Química del $CO_2$ y el fenómeno de la corrosión	24
1.6.1 Constantes de equilibrio	29
1.7 Aspectos de la teoría de flujo de fluidos	30
1.7.1 Correlaciones empíricas y transferencia de masa para los distintos regímenes de flujo	35
1.8 Cinética del electrodo de disco rotatorio (EDR) bajo condiciones hidrodinámicas	38
<b>CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	47
2.1 Sistema celda electroquímica y electrodo de disco rotatorio	48
2.1.1 Celda electroquímica	49
2.1.2 Electrodo de disco rotatorio	49
2.1.3 Preparación de soluciones	51
2.1.4 Inyección de $CO_2$ y saturación de soluciones. Determinación del pH	51

2.1.5	Características y preparación de las muestras	53
2.2	Pruebas electroquímicas y de análisis de superficie	53
2.2.1	Potencial a Circuito Abierto (PCA)	54
2.2.2	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	54
2.2.3	Polarización cíclica	54
2.2.4	Pruebas de análisis de superficie	54
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>		<b>56</b>
3.1	Análisis químico de probetas	57
3.2	Medición de pH	57
3.3	Seguimiento del Potencia de Circuito Abierto (PCA)	58
3.4	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	62
3.4.1	Sistema Fe-NaCl-H <sub>2</sub> O	62
3.4.2	Sistema Fe-NaCl-H <sub>2</sub> O-100 ppm CO <sub>2</sub>	66
3.4.3	Sistema Fe-NaCl-H <sub>2</sub> O-250 ppm CO <sub>2</sub>	70
3.4.4	Sistema Fe-NaCl-H <sub>2</sub> O-500 ppm CO <sub>2</sub>	72
3.4.5	Sistema Fe-NaCl-H <sub>2</sub> O-250 ppm CO <sub>2</sub> -250 ppm inhibidor	76
3.5	Modelo de circuitos equivalentes	82
3.6	Velocidades de corrosión a partir de los parámetros cinéticos obtenidos	88
<b>CAPÍTULO IV: MODELO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA Fe-Cl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O A 25 °C</b>		<b>91</b>
<b>CAPÍTULO V: MODELO CINÉTICO</b>		<b>97</b>
5.1	Resultado experimentales	103
5.2	Modelo cinético semiempírico para la disolución del hierro	106
5.3	Comparación entre los datos experimentales de los diferentes sistemas y los modelos teóricos obtenidos	117
5.3.1	Sistema Fe-NaCl-H <sub>2</sub> O-100 ppm de saturación CO <sub>2</sub>	117

5.3.2	Sistema Fe-NaCl-H <sub>2</sub> O-250 ppm de saturación CO <sub>2</sub>	120
5.3.3	Sistema Fe-NaCl-H <sub>2</sub> O-500 ppm de saturación CO <sub>2</sub>	122
<b>CAPÍTULO VI: EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN DEL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (EDR) SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LA POLARIZACIÓN CATÓDICA DE LOS DIFERENTES SISTEMAS. ECUACIÓN DE LEVICH</b>		126
6.1	Cinética catódica. Resultados obtenidos en el electrodo de disco rotatorio (EDR)	128
<b>CONCLUSIONES</b>		135
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		138
<b>APÉNDICE</b>		148
<b>LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS</b>		160

## INTRODUCCIÓN

La corrosión y degradación de estructuras de acero en contacto con medios electrolíticos que contienen  $\text{CO}_2$  disuelto, es un fenómeno de gran importancia en la industria petrolera que ha sido estudiado por varios años <sup>(1-4)</sup>, debido a que la presencia del  $\text{CO}_2$  juega un rol activo en el proceso de corrosión de las mismas.

En la interfase metal-solución se presentan fenómenos de difusión de masa y de transferencia de carga de las especies presentes en la solución, así como la formación de una película protectora de acuerdo con las reacciones electroquímicas presentes en el proceso, en donde, la disociación del  $\text{CO}_{2(g)}$  y la reducción electroquímica del ácido carbónico <sup>(2,5-7)</sup> son considerados. Nesic et al. <sup>(8-9)</sup> proponen un modelo cinético que especifica que a través de la difusión de las diferentes especies y su concentración cerca de la interfase, se puede predecir la velocidad de corrosión y la formación de películas protectoras que controlan el proceso electroquímico. La concentración de las especies  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  es considerada después de la disociación del dióxido de carbono. Las reacciones que controlan electroquímicamente el sistema dan paso a la formación del carbonato de hierro. Se ha determinado que la formación de las películas protectoras en ambientes acuosos que contienen  $\text{CO}_2$  es un fenómeno de interés para el mantenimiento de las estructuras de acero de transporte de hidrocarburos y gas, lo cual es función de algunos parámetros como lo son el pH, concentración de  $\text{Fe}^{2+}$ , composición química del fluido, temperatura, microestructura del metal, presión y las condiciones hidrodinámicas del sistema <sup>(8-14)</sup>.

El fenómeno de corrosión se presenta como consecuencia de una reacción química o electroquímica entre el metal y el medio que lo rodea <sup>(15-17)</sup>. Los inhibidores son componentes que reducen o previenen las reacciones que pueden ocurrir precisamente entre el metal y el medio ambiente cuando son agregados al medio en pequeñas cantidades y concentraciones <sup>(18-20)</sup>. La protección contra la corrosión con ayuda de inhibidores químicos es una aplicación muy común en la industria petrolera sobre estructuras metálicas, por lo

cual se hace igualmente esencial entender como se relacionan los procesos de corrosión e inhibición. El uso de inhibidores filmicos es uno de los métodos más comúnmente utilizados en el área para controlar la corrosión interna de las líneas de tuberías, los cuales, al disolverse en la solución forman una capa estable que recubre la interfase metal-electrolito interviniendo precisamente en la interacción metal-solución, ocasionando cambios sobre la naturaleza del proceso corrosivo derivado de la presencia del  $\text{CO}_2$ <sup>(18-21)</sup>.

El objetivo principal del presente trabajo es el de determinar a través de técnicas electroquímicas y análisis de superficie, la estabilidad del sistema Fe-NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> al caracterizar y estudiar cualitativamente la formación de la película protectora formada bajo condiciones estáticas e hidrodinámicas del sistema, así como también en presencia de un inhibidor filmico utilizado en la industria petrolera.

Los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

**Objetivo principal:**

- ✚ Determinar a través de técnicas electroquímicas y análisis de superficie, la formación y disolución de productos de corrosión y mecanismos de transporte del sistema Fe-NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> bajo condiciones estáticas e hidrodinámicas y en presencia de un inhibidor.

**Objetivos específicos:**

- ✚ Predecir la estabilidad termodinámica del producto de corrosión formado y determinar la influencia de las condiciones hidrodinámicas del sistema sobre las propiedades electroquímicas que ocurren en el proceso de disolución de un acero de ducto tipo API 5L X-52.
- ✚ Caracterizar mediante análisis de superficie la disolución del metal y la posible formación de películas protectoras en un acero de ducto tipo API 5L X-52.
- ✚ Determinar la influencia que tiene la presencia de un inhibidor filmico sobre la velocidad de corrosión del acero de ducto API 5L X-52.
- ✚ Seguir el proceso de disolución bajo condiciones dinámicas.
- ✚ Determinar el efecto de la velocidad del flujo del fluido sobre el comportamiento catódico de los sistemas estudiados.

# **CAPÍTULO I**

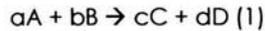
## **MARCO TEÓRICO**

---

## I. MARCO TEÓRICO

### 1.1 EQUILIBRIO QUÍMICO

Se tiene la siguiente reacción química <sup>(22-23)</sup>:



A partir de la cual se obtiene que:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}} = \sum n \Delta S^{\circ}_{\text{productos}} - \sum m \Delta S^{\circ}_{\text{reactivos}} \quad (2)$$

en donde m y n son los coeficientes estequiométricos de la reacción y S la entropía.

Para los procesos a presión constante, el cambio de calor es igual al cambio de entalpía del sistema ( $\Delta H_{\text{sistema}}$ ). Igualmente la entropía depende de la temperatura de los alrededores y su relación matemática es <sup>(22-23)</sup>:

$$\Delta S_{\text{alrededores}} = -\Delta H_{\text{sistema}}/T \quad (3)$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \Delta H_{\text{sistema}}/T > 0 \quad (4)$$

Al multiplicar por T y -1 ambas partes de la fórmula se obtiene que:

$$-\Delta S_{\text{total}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T \Delta S_{\text{sistema}} < 0 \quad (5)$$

Ecuación que establece que si  $\Delta H_{\text{sistema}} - T \Delta S_{\text{sistema}}$  es menor que cero entonces el proceso es espontáneo. De esto se deriva la propiedad termodinámica conocida como energía libre de Gibbs (G) o energía libre, la cual provee una herramienta de gran importancia para la predicción y el estudio del fenómeno de la corrosión <sup>(22-23)</sup>:

$$G = H - TS \quad (6)$$

La energía libre estándar de reacción  $G^{\circ}_{\text{reacción}}$  es el cambio de energía libre que ocurre en una reacción química en condiciones estándar cuando los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en estado estándar:

$$G^{\circ}_{\text{reacción}} = nG^{\circ}_{\text{f productos}} - mG^{\circ}_{\text{f reactivos}} \quad (7)$$

$$G^{\circ} = H^{\circ} - TS^{\circ} \quad (8)$$

La mayoría de las veces en situaciones reales, la concentración de los reactivos o los productos es diferente a 1M. En estos casos se predice la espontaneidad y la dirección de la reacción estableciendo una relación entre  $G$  y  $G^{\circ}$  (15-17,22-23):

$$G = G^{\circ} + RT \ln Q \quad (9)$$

en donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $R$  es la constante universal de los gases y  $Q$  es el cociente de reacción.

En estado de equilibrio  $G=0$  y  $Q=K$ , en donde  $K$  es igual a la constante de equilibrio, por lo tanto

$$G^{\circ} = -RT \ln K \quad (10)$$

## 1.2 TERMODINÁMICA ELECTROQUÍMICA

El siguiente paso es conocer como se relaciona el potencial estándar de una celda electroquímica ( $E^{\circ}_{\text{celda}}$ ) con las anteriores expresiones termodinámicas. Para esto, la energía química se transforma en energía eléctrica dando origen al producto de la fuerza electromotriz de dicha celda ( $fem$ ) en joules. La carga

total está determinada por el número de moles de electrones ( $n$ ) que pasan a través del circuito, por lo tanto la carga total sería <sup>(15-17,22-26)</sup>:

$$\text{carga total} = nF \quad (11)$$

en donde  $F$  es la constante de Faraday igual 96500 C/equiv mol

La fem medida es el voltaje máximo que puede alcanzar la celda cuya energía se utiliza para producir un trabajo máximo eléctrico. Como la energía libre es la que se origina para realizar un trabajo puede decirse que:

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}} \quad (12)$$

Desde el punto de vista termodinámico si  $\Delta G < 0$ , la reacción tiende a ocurrir espontáneamente y si  $\Delta G > 0$ , la reacción no ocurre de manera espontánea.

En el estado estándar:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}} = -RT \ln K \quad (13)$$

Despejando  $E^\circ_{\text{celda}}$ :

$$E^\circ_{\text{celda}} = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (14)$$

A partir de las ecuaciones (9) y (12):

$$-nFE_{\text{celda}} = -nFE^\circ_{\text{celda}} + RT \ln Q \quad (15)$$

En donde:

$-nFE_{\text{celda}}$  es la fuerza electromotriz de una celda en estado no estándar.

$-nFE^\circ_{\text{celda}}$  es la fuerza electromotriz de una celda en estado estándar.

$RT \ln Q$  es la relación de la concentración de los reactivos y productos de la reacción electroquímica.

Despejando  $E_{\text{celda}}$ :

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (16)$$

El término  $Q$  puede ser expresado igualmente en base a las actividades de los productos y reactivos de la reacción (1). De esta manera, finalmente la relación matemática obtenida entre la fem de una celda y la concentración o actividad de reactivos y productos de una reacción redox en condiciones no estándar es llamada Ecuación de Nernst<sup>(15-17,23-26)</sup>:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a^c a^d}{a^a a^b} \right) = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log \left( \frac{a^c a^d}{a^a a^b} \right) \quad (17)$$

### 1.3 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

A través de la cinética electroquímica se puede determinar la velocidad con que se lleva a cabo el fenómeno de la corrosión. La velocidad de corrosión se puede medir indirectamente a través de una variable experimental, concretamente la intensidad de corriente que circula a través de la pila que se forma en la superficie del metal. Sin embargo, conceptualmente se hace preciso manejar el criterio de velocidad de corrosión por unidad de superficie<sup>(15-17,24-30)</sup>.

Un sistema controlado activacionalmente es aquel en donde el proceso electroquímico es controlado por la transferencia de carga en la interfase metal-solución<sup>(16-18,24-25,28)</sup>. En dicho proceso ocurre una disolución anódica (18) y una reacción catódica (19).

La reacción neta de corrosión sobre la superficie metálica es el resultado de las reacciones electroquímicas parciales, las cuales son independientes entre sí. Dichas reacciones ocurren en cualquier sitio activo de la superficie metálica en constante cambio:



A partir de estas reacciones, se propone la Teoría del Potencial Mixto de Wagner y Traud y se pueden explicar reacciones de corrosión si se asume que la interacción entre las reacciones de oxidación y reducción en la interfase metal-electrolito permite determinar entonces la densidad de corriente y el potencial mixto o de corrosión (figura 1.1)<sup>(15-17,24-28)</sup>. Posteriormente y bajo ciertas circunstancias, es posible calcular la velocidad de corrosión usando técnicas electroquímicas obteniendo correlaciones de velocidades de corrosión a través de curvas de polarización, demostrando que el mecanismo a través del cual ocurre la corrosión, es de naturaleza electroquímica. La contribución anódica y catódica del proceso de corrosión viene entonces de las dos reacciones generales involucradas<sup>(15-17,28)</sup>.

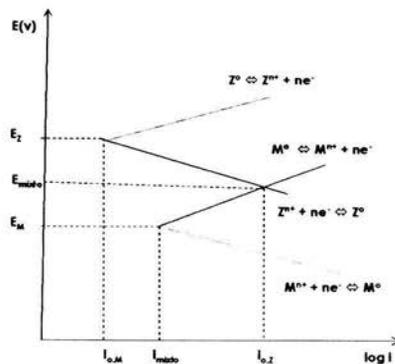


Figura 1.1: Representación de la teoría de potencial Mixto de Wagner y Traud

Cuando una celda electroquímica se encuentra en equilibrio, las dos reacciones se dan a un valor de potencial de equilibrio descrito por la ecuación de Nernst (17). En este punto las densidades de corriente anódica y catódica son de igual magnitud<sup>(15-18,24-25,27)</sup>:

$$i_a = i_c \quad (20)$$

Al valor del potencial de equilibrio, la corriente neta ( $i_{\text{neto}}$ ) tiene el valor de cero:

$$i_a - i_c = i_{\text{neto}} = 0 \quad (21)$$

Así mismo, en el equilibrio dinámico de ambas reacciones, el intercambio de densidad de corriente para la reacción ( $i_0$ ) puede definirse como:

$$i_0 = i_a = i_c \quad (22)$$

Cuando una corriente externa es aplicada al sistema, el equilibrio en la interfase metal-solución es alterado y la interfase adquiere un nuevo valor de potencial diferente al potencial de equilibrio ( $E_{\text{eq}}$ ). Dicha variación se define como sobrepotencial ( $\eta$ ):

$$\eta = E - E_{\text{eq}} \quad (23)$$

Si  $\eta < 0$  se dice que las reacciones en la interfase se desplazan catódicamente.

Si  $\eta > 0$  se dice que el proceso en la interfase se desplaza anódicamente.

La relación matemática que existe entre el sobrepotencial y la densidad de corriente que fluye en la interfase cuando existe control activacional puede ser expresada a través de la ecuación de Tafel<sup>(24-25,27,31-32)</sup>:

$$\eta = a + b \log i_{\text{neto}} \quad (24)$$

en donde  $a$  y  $b$  son conocidas como las pendientes de Tafel cuyos valores dependen del sistema electroquímico.

Si la reacción está controlada activacionalmente por la reacción anódica, la expresión de la ecuación de Tafel sería:

$$E = E^\circ + 2,303\beta_a \ln(i_a / i_{0,a}) = E^\circ + b_a \log(i_a / i_{0,a}) \quad (25)$$

En donde:

$E^\circ$  es el potencial de equilibrio para la reacción anódica (V).

$\beta_a$  es el coeficiente de Tafel para la reacción anódica (mV/década).

$i_a$  es la densidad de corriente anódica (A/cm<sup>2</sup>).

$i_{0,a}$  es la densidad de intercambio anódica (A/cm<sup>2</sup>).

$b_a$  es igual a  $2,303\beta_a$  (mV/década).

La densidad de corriente anódica en función del potencial a partir de la ecuación (25) se expresa como:

$$i_a = i_{0,a} \exp\left(\frac{E - E^\circ}{\beta_a}\right) \quad (26)$$

Si el potencial se expresa como:

$$\frac{di_a}{dE} = \frac{i_a}{\beta_a} \quad (27)$$

Entonces por definición de la Ley de Ohm, la resistencia de transferencia de carga  $R_{ct,a}$  se expresa como:

$$R_{ct,a} = \frac{dE}{d_{i,a}} = \frac{\beta_a}{i_a} \quad (28)$$

Similarmente, si el proceso está controlado activacionalmente por la reacción catódica las expresiones matemáticas serían las siguientes:

$$i_c = i_{0,c} \exp\left(\frac{E - E_c^0}{\beta_c}\right) \quad (29)$$

$$R_{ct,c} = \frac{dE}{d i_c} = \frac{\beta_c}{i_c} \quad (30)$$

$$E = E^0 + \beta_c \ln(i_c / i_{0,c}) \quad (31)$$

Matemáticamente las pendientes de Tafel se definen como:

$$\beta_c = \frac{RT}{-\alpha nF} \quad (32) \quad \beta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (33)$$

A partir de la ecuación (21) y sustituyendo las demás deducciones se obtiene una relación muy importante conocida como la ecuación de "Butler-Volmer" que describe a un proceso controlado por activación o transferencia de carga a partir del potencial equilibrio y valor de la densidad de corriente neta<sup>(15-17,24,27,32)</sup>:

$$i_{\text{neto}} = i_c - i_a = i_0 \cdot \left( \exp\left(\frac{E - E_c^0}{\beta_c}\right) - \exp\left(\frac{E - E_a^0}{\beta_a}\right) \right) \quad (34)$$

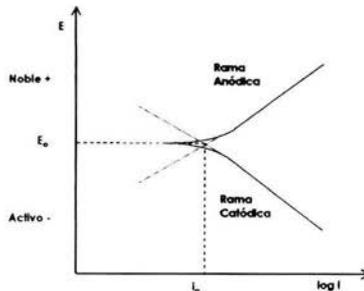


Figura 1.2: Representación esquemática de una curva de polarización controlada por activación (Diagrama de Evans)

Cuando el proceso está controlado por difusión, es decir, por transferencia de masa de las especies involucradas en la superficie del electrodo, la reacción catódica no contribuye en el proceso de corrosión del metal y proceso de transporte de masa empieza a controlar la velocidad de corrosión del sistema (17,24,27,33-34). En los procesos controlados difusionalmente se pueden formar sobre la superficie del metal, capas de productos de corrosión que pueden llegar a ser voluminosas y porosas, por lo cual la velocidad de corrosión depende fuertemente del tiempo de las condiciones hidrodinámicas, por lo cual la determinación de la misma en estos casos no se puede obtener a través de Tafel o Butler & Volmer<sup>(5,17,24,31,33)</sup>. La velocidad de corrosión es proporcional al desarrollo de la reacción catódica entonces la misma se ve limitada por una caída de concentración en la superficie del electrodo. Esto se debe a que la transferencia de carga es muy rápida comparada con la velocidad de transporte de masa, por lo cual la concentración en la superficie del reactivo catódico se hace cero y el proceso de corrosión se ve totalmente controlado por el transporte de masa.

Para un sistema electroquímico en donde se presenta difusión de especies el sobrepotencial que se presenta se expresa de la siguiente manera<sup>(15-17,25,27,31)</sup>:

$$\eta = \eta_a + \eta_d \quad (35)$$

En donde  $\eta_a$  es la contribución por activación tomada de la ecuación de Tafel y  $\eta_d$  es el sobrepotencial por difusión que altera la relación lineal electroquímica estudiada anteriormente.

La densidad de corriente catódica o densidad de corriente límite asociada con el proceso de difusión es expresada matemáticamente a través de la primera Ley de Fick<sup>(27)</sup>, y representa la máxima reducción posible de oxidantes para un sistema dado:

$$i_c = i_{lim} = \frac{nFD(C_{bulk} - C_{sup})}{\delta} \quad (36)$$

En donde:

D es el coeficiente de difusión iónico (cm<sup>2</sup>/s).

F es la constante de Faraday igual a 96500 (C/ equiv mol).

δ es el espesor de la capa de difusión (m ó cm).

C<sub>bulk</sub> es la concentración del reactante en el bulk de solución (mol/cm<sup>3</sup>).

C<sub>sup</sub> es la concentración del reactante en la superficie del electrodo (mol/cm<sup>3</sup>).

En la región mas cercana a la superficie metálica, el gradiente de concentración ocurre en una zona denominada doble capa o capa de difusión. El gradiente de concentración de especies se hace mayor cuando las mismas están más cercanas a la superficie metálica, lo cual hace que la corriente catódica sea límite. El espesor de la capa de difusión depende de la geometría del sistema de estudio y la agitación, la cual tiende a disminuir el mismo, ayudando a uniformar la solución y mejorando el transporte de especies por convección, lo que hace aumentar el gradiente de concentración. La agitación entonces contribuye a mejorar la velocidad de transporte de especies a o desde el ánodo y cátodo de la pila de corrosión, incrementando consecuentemente la densidad de corriente límite<sup>(15,16)</sup>.

Cuando la densidad de corriente catódica es igual a la  $i_{lim}$ , la concentración en la superficie con relación a la corriente puede escribirse como:

$$C_{bulk} - C_{sup} = \frac{i_c \delta}{nFD} \quad (37)$$

Se obtiene que:

$$i_c = i_{0,c} \left(1 - \frac{i_c}{i_{lim}}\right) \exp\left(\frac{-(E - E_c^0)}{\beta_c}\right) \quad (38)$$

y la expresión (34) anteriormente mencionada quedaría como:

$$i_{\text{neta}} = i_a - i_c = i_{0,a} \exp\left(\frac{E - E_a^0}{\beta_a}\right) - i_{0,c} \left(1 - \frac{i_c}{i_{\text{lim}}}\right) \exp\left(-\frac{(E - E_c^0)}{\beta_c}\right) \quad (39)$$

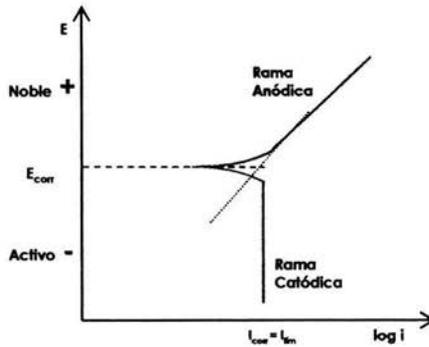


Figura 1.3: Representación esquemática de una curva de polarización controlada por difusión

## 1.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN EL DOMINIO DEL TIEMPO

### 1.4.1 Polarización Potenciodinámica

La Polarización es la desviación del potencial del estado de equilibrio del electrodo cuando una corriente neta fluye a o desde su superficie. El potencial del mismo se altera en una extensión que depende de la magnitud de la corriente externa y su dirección. La magnitud de la desviación del potencial es conocida como sobrevoltaje ( $\eta$ ), el cual es la medición de la polarización con respecto al potencial de equilibrio del electrodo (ecuación 23). La dirección del

cambio de potencial es siempre tal que se opone a la alteración del equilibrio, y por lo tanto, se opone al flujo de corriente<sup>(16-17,32)</sup>.

Para polarizar un electrodo se emplea fundamentos electroquímicos para estudiar la interfase electrodo-electrolito en el dominio del tiempo. Las técnicas de polarización han sido ampliamente utilizadas por años a nivel de laboratorio para obtener información significativa con respecto a los mecanismos de corrosión y propiedades cinéticas de la interfase. Se puede obtener información acerca del potencial de picado, las pendientes de Tafel, susceptibilidad de un metal a pasivarse, efecto de inhibidores sobre un proceso corrosivo y el tipo de mecanismo que controla al sistema. El cambio de potencial del electrodo es inducido por una fuente de poder y un amplificador operacional y el monitoreo de la corriente, la cual estaría en función del potencial<sup>(15-17)</sup>.

La polarización puede ser:

Anódica: El potencial es cambiado en el sentido positivo con respecto al valor de potencial de circuito abierto o de reposo causando que el electrodo se trabaje se vuelva más susceptible a la oxidación y sus electrones abandonen la superficie.

Catódica: El electrodo de trabajo se vuelve más negativo con respecto al valor de potencial de circuito abierto o reposo y los electrones fluyen hacia la superficie del mismo promoviendo la reacción de reducción como es el caso de la electroreducción.

#### **1.4.1.1 Voltamperometría cíclica.**

La voltamperometría cíclica es una extensión de las técnicas de barrido lineal ya conocidas, sólo que se realiza un ciclo reverso de barrido. Es una técnica atractiva debido a que la información electroquímica que da a conocer de ciertos rasgos es más significativa. Da información acerca de la reversibilidad del

proceso que ocurre en la interfase metal-solución, aunque no es recomendada para determinar parámetros cinéticos debido a la forma de la curva<sup>(27)</sup>.

La voltamperometría cíclica consiste en realizar un barrido de potencial en dirección positiva hasta un predeterminado valor alcanzado de corriente o potencial. Luego, este barrido inmediatamente se invierte hacia valores más negativos hasta llegar al valor original de potencial. El barrido cíclico puede repetirse varias veces con la finalidad de determinar exactamente los fenómenos de interfase que ocurren con respecto al tiempo en la curva de potencial y en la corriente durante el proceso del mismo. Durante la prueba cíclica el electrodo se considera como estacionario mientras que la solución se considera que se encuentra en estado inmóvil durante la duración del ciclo<sup>(27)</sup>.

En pruebas de voltamperometría cíclica los sistemas pueden ser reversibles, irreversibles o cuasi-reversibles. Para cada uno de ellos, a través de las gráficas obtenidas se pueden obtener parámetros cinéticos muy importantes como los son los potenciales pico ( $E_p$ ), los valores de corriente pico ( $i_p$ ), y los valores de potencial ( $E_{p/2}$ ) y corriente ( $i_{p/2}$ ) de medio pico. Estos parámetros son los máximos valores que se pueden determinar al realizar tanto el barrido anódico como el catódico en una prueba de voltamperometría cíclica.

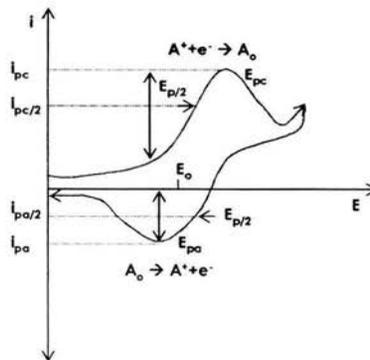


Figura 1.4: Representación gráfica de una prueba de voltamperometría cíclica para un sistema reversible

### 1.4.2 Resistencia a la Polarización (Rp)

Desde los años 50, varios investigadores reportaron una relación entre la pendiente  $\Delta E/\Delta i$  de una curva de polarización en el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión. Esto fue totalmente demostrado por Stern y Geary en el año 1957, definiendo entonces a la resistencia a la polarización de un material como la tangente a la curva potencial-densidad de corriente ( $\Delta E/\Delta i$ ) al valor de potencial de corrosión.

El uso más importante de esta técnica es la información que da acerca de la velocidad de corrosión uniforme del sistema. Debido a que las curvas de polarización se consideran rectas en un pequeño intervalo con respecto al  $E_{\text{corr}}$ , entonces su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

A partir de la ecuación de Stern y Geary con las pendientes de Tafel y considerando que el sobrepotencial  $\eta$  tiende al valor de cero, se obtiene la siguiente aproximación matemática<sup>(31-33)</sup>:

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2.3(1/b_a + b_c)} * \frac{di_t}{d\eta} = \frac{b_a * b_c}{2.3(b_a + b_c)} * \frac{di_t}{dn} \quad (40)$$

De aquí se deduce la expresión a partir de la cual se obtiene el valor de  $i_{\text{corr}}$ <sup>(16,27,32-33)</sup>:

$$R_p = \frac{B}{i_{\text{corr}}} = \frac{\Delta E}{\Delta i_{\Delta E \rightarrow 0}} \quad (41)$$

En donde

$R_p$  es la resistencia a la polarización (ohm  $\text{cm}^2$ ).

$i_{\text{corr}}$  es la densidad de corriente de corrosión ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).

B es una constante empírica para  $R_p$  calculada a partir de las constantes anódica y catódica de Tafel:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (42)$$

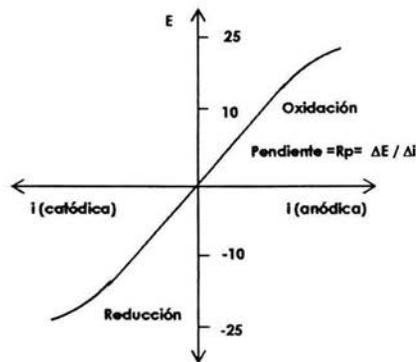


Figura 1.5: Representación esquemática de la curva ideal para  $R_p$

El procedimiento consiste en realizar un barrido de potencial dentro de un intervalo cercano al potencial de corrosión aproximadamente de  $\pm 20$  mV a partir de dicho valor en sentido catódico y anódico respectivamente. Como resultado se obtiene una gráfica de corriente resultante vs. potencial a partir de la cual se calculará la  $i_{cor}$  y así determinar velocidades generales de corrosión. Es una prueba repetitiva, sencilla y reproducible que permite obtener resultados rápidamente.

## 1.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN EL DOMINIO DE LA FRECUENCIA

### 1.5.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las técnicas electroquímicas en el dominio de la frecuencia permiten trabajar cercanamente al equilibrio del sistema sin polarizar al sistema obteniendo la respuesta del sistema en estado estable<sup>(27)</sup>. Una de estas técnicas es la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), ampliamente utilizada para estudios de corrosión. La misma está basada en la aplicación de una señal de corriente alterna (AC) de baja amplitud aplicada a un electrodo de trabajo el cual determina una respuesta en función de la frecuencia de la señal; de esta manera, el equipo electrónico utilizado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo dando como resultado una función de transferencia correspondiente a cada frecuencia aplicada<sup>(27,30,35-38)</sup>. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se conoce como "espectro de impedancia". La técnica de impedancia es muy útil porque da información acerca de los componentes de una celda y del mecanismo de corrosión del sistema e información acerca de la velocidad de corrosión.

El voltaje de un sistema AC se mide a través de valores de corriente y resistencia del sistema basándose en la Ley de Ohm tal como ocurre con las técnicas basadas en corriente DC:

$$V=I \cdot R \quad (43)$$

En donde:

V es el voltaje alrededor del resistor (V).

R es la resistencia (ohm).

I es el valor de la corriente (A).

Para señales AC la variable de la resistencia es sustituida por un término equivalente Z que representa la impedancia del circuito en unidades ohm.

$$E = I \cdot Z \quad (44)$$

La impedancia del sistema depende de la frecuencia de la señal aplicada. Para una señal AC, la frecuencia  $f$  es el número de ciclos por segundo y se mide en unidades hertz (Hz). El valor de la impedancia a cada frecuencia está definido por la razón entre la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase.

Cuando una señal AC es aplicada, el comportamiento del sistema puede equivaler al de un gran compuesto de subsistemas como lo es el comportamiento de una capacitancia de doble capa ( $C_{dl}$ ) en faradios, que es donde ocurre el almacenamiento, absorción y adsorción de cargas sobre la superficie. También se considera un valor de resistencia de la solución ( $R_s$ ). La combinación de estos elementos puede representarse por una analogía equivalente que describe los fenómenos que ocurren en una celda electroquímica. La medición de la corriente alterna a diferentes frecuencias permite aislar e identificar cada uno de estos elementos y determinar el tipo de fenómeno que está ocurriendo en el proceso de una celda<sup>(27-30)</sup>. La medición de la corriente alterna a diferentes frecuencias permite identificar cada uno de estos elementos y determinar el tipo de fenómeno que está ocurriendo en el proceso corrosivo del sistema. La  $R_p$  o resistencia a la polarización también es otro de los componentes de un circuito equivalente de un sistema corrosivo. Debido a que la corriente que fluye en la superficie del electrodo puede causar oxidación o reducción de especies, es decir, carga o descarga del capacitor, estos dos componentes en el circuito van en paralelo:

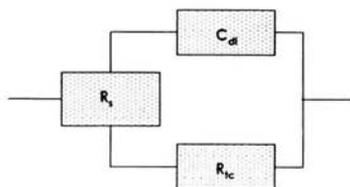


Figura 1.6: Circuito equivalente simple para un sistema corrosivo

Una señal AC implica una señal sinusoidal, por lo cual la corriente (con amplitud y fase diferentes) y el voltaje se describen como vectores giratorios o fasores para ser representados en términos de planos complejos<sup>(27,30,37)</sup>:

$$E = \Delta E \cdot \text{sen} \omega t = \Delta E \cdot \text{sen}(2\pi f) \quad (45)$$

$$I = \Delta I \cdot \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (46)$$

En donde E es el potencial, I es la corriente y  $\omega$  es la frecuencia angular.

El término  $\phi$  es el valor de ángulo al cual están separados en un diagrama polar los vectores giratorios de E y I. Si el circuito es simple y con una resistencia pura, entonces el ángulo de fase  $\phi=0$ .

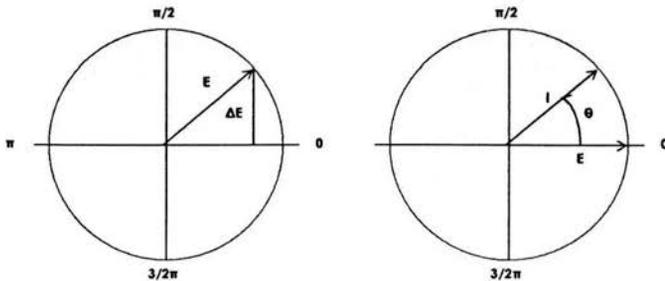


Figura 1.7: Diagrama de fasores correspondiente al potencial y a la corriente con su respectivo ángulo de fase  $\theta$

A partir de la Ley de Ohm, la corriente faradaica puede definirse como:

$$I(t) = \frac{\eta}{R_p} \quad (47)$$

Cuando la corriente fluye a través de un capacitor, entonces el valor de la misma no solamente depende del voltaje sino también del capacitor de doble capa:

$$V(t) = \frac{\Delta E}{R_p} \text{sen}(\omega t) + \Delta E \omega C_{cl} \cos(\omega t) \quad (48)$$

$$I = \omega C_{cl} \Delta E \cos(\omega t) = \frac{\Delta E}{X_C} \text{sen}(\omega t + \pi/2) \quad (49)$$

La expresión anterior indica que la corriente está adelantada con respecto al potencial por ser el ángulo de fase positivo.  $X_C$  es un término denominado reactancia capacitiva. En términos matemáticos, tanto la corriente como el potencial pueden representarse a través de un diagrama de Argand en donde el eje de las abscisas corresponde a la componente real y el eje de la ordenada a la componente imaginaria<sup>(27,30)</sup>.

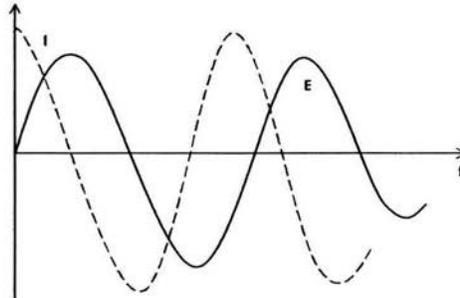


Figura 1.8: Representación de fasores de corriente (I) y potencial vs. tiempo (t) con ángulo de desfase

En este tipo de notación, la caída de potencial total para una resistencia R y un capacitor C es:

$$E = E_R + E_C = I(R - jX_C) = IZ \quad (50)$$

Despejando se obtiene el término de Impedancia:

$$Z = (R - jX_C) \quad (51)$$

El ángulo de fase puede determinarse así:

$$\tan\theta = \frac{X_c}{R} = \frac{1}{\omega RC_{dl}} \quad (52)$$

Para un sistema en el cual se crea una capa de difusión con el tiempo, se considera que la impedancia puede ser expresada como una combinación en serie de una resistencia y una pseudocapacitancia o elemento de fase constante. Esta combinación puede ser expresada de la siguiente manera<sup>(35)</sup>:

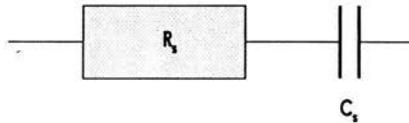


Figura 1.9: Arreglo de resistencia R<sub>s</sub> y pseudocapacitor C<sub>s</sub>.

En el cual, de manera resumida la expresión matemática de la impedancia total para este sistema es la siguiente:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} = R_{ic} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} + \frac{\sigma}{j\omega^{1/2}} \quad (53)$$

La  $R_{ic}$  es la resistencia a transferencia de carga, parámetro que está determinado por la corriente de intercambio  $i_0$ ; y  $\sigma$  es un parámetro de difusión que depende del sistema<sup>(27,30,35-37)</sup>.

Para un sistema como éste, se puede demostrar que:

$$R_{ic} = \frac{RT}{nFi_0} = R_s - \frac{1}{\omega C_s} \quad (54)$$

$$\sigma = \frac{RT}{2^{1/2} n^2 F^2 A D^{1/2}} \left( \frac{1}{C_{b,O}} + \frac{1}{C_{b,R}} \right) \quad (55)$$

Las variables de las ecuaciones anteriores son las siguientes:

$\sigma$  es el parámetro de difusión que depende del sistema.

$n$  es número de electrones transferidos en la reacción electroquímica.

$F$  es la constante de Faraday igual a 96500 (C/equiv mol).

$A$  es el área del electrodo de trabajo (cm<sup>2</sup>).

$D$  es el coeficiente de difusión para las especies en solución (cm<sup>2</sup>/s).

$C_{b,O}$  es la concentración en el seno de la solución de la especie "O" (mol/cm<sup>3</sup>).

$C_{b,R}$  es la concentración en el seno de la solución de la especie "R" (mol/cm<sup>3</sup>).

La ecuación (54) está integrada por un primer término que es un resistivo simple. El segundo término es una resistencia dependiente de la frecuencia denominado "Impedancia de Walburg" ( $Z_w$ )<sup>(30)</sup>, la cual se caracteriza por tener un ángulo de fase igual a 45°, independiente de la frecuencia. La magnitud relativa de la resistencia a transferencia de carga y la Impedancia de Walburg a una frecuencia dada dependen de la relación entre el control por transferencia de carga y el control de difusión del proceso electroquímico. Si el valor de la densidad de corriente es alto, entonces la resistencia a la transferencia de carga tenderá al valor de cero y el proceso será controlado por difusión de especies.

El circuito de Randles es un modelo de aproximación a un proceso electroquímico simple, en el cual la capacitancia de la doble capa estará siempre en paralelo con la impedancia de la reacción electroquímica o  $R_{tc}$ . El término  $R_s$  o resistencia a la solución es un término asociado a la resistencia del electrolito, el cual se manifestará en el valor de la impedancia total del sistema. Cuando hay difusión de especies, entonces se considera que el término de la impedancia de Walburg está en paralelo con la capacitancia de la doble capa  $C_{dl}$ . Cada sistema real

puede ser representado por un circuito equivalente diferente en magnitud de sus componentes y en la forma y número de combinarlos<sup>(30-33)</sup>.

Un método que permite medir  $C_{dl}$  y  $R_s$  es el denominado "análisis de impedancia del plano complejo". A continuación se presentan los componentes real e imaginario de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor las cuales están en serie con una resistencia ( $R_s$ ) que representa la resistencia de la solución y corresponde a la analogía más simple de una reacción faradaica sobre un electrodo, con una capacitancia interfacial  $C_{dl}$  en un electrolito, también conocido como "Circuito de Randles" (figura 1.10).

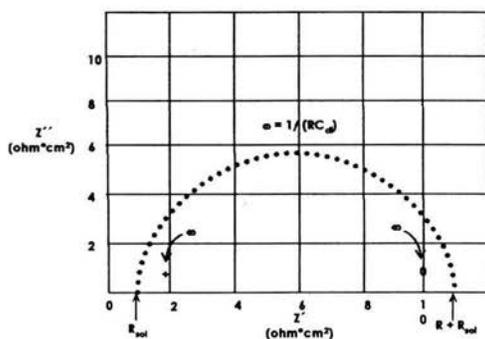


Figura 1.10: Circuito de Randles con sus respectivos componentes  
(Diagrama de Nyquist)

La representación de los datos se obtiene a partir de los datos de impedancia suministrados por el equipo de medición, es decir, los valores del módulo de la impedancia, el valor del ángulo de fase, impedancia real, impedancia imaginaria y frecuencia. Los métodos para describir los datos son conocidos como los gráficos de Nyquist y Bode<sup>(30,35-38)</sup>:

### Diagrama de Nyquist

Este es un gráfico en el plano complejo, el cual se obtiene al graficar la impedancia real en el eje de las abscisas ( $Z'$ ) y la impedancia imaginaria en el eje de las ordenadas ( $-Z''$ ) (figura 1.10).

### Diagramas de Bode.

Estos son gráficos que representan variaciones de diferentes parámetros de impedancia variando con respecto a la frecuencia. Los diagramas de Bode más comúnmente utilizados son  $|Z|$  vs. el logaritmo en base 10 de la frecuencia (Hz) y el valor del ángulo de fase vs. el logaritmo en base 10 de la frecuencia. Los diagramas de Bode contienen toda la información del ensayo EIS ya que las frecuencias se identifican claramente.

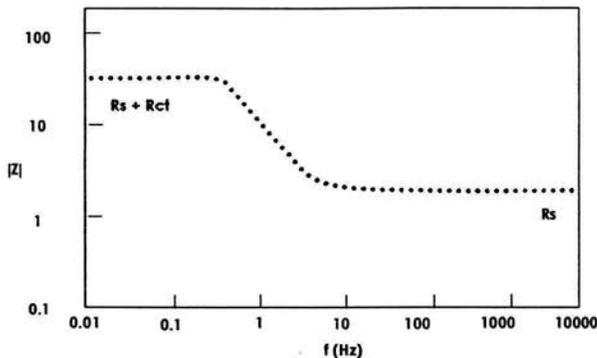


Figura 1.11: Diagrama de Bode  $|Z|$  vs.  $\log f$

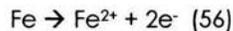
## 1.6 QUÍMICA DEL CO<sub>2</sub> Y EL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN

El dióxido de carbono es un componente que se encuentra de manera natural en los yacimientos de petróleo y gas, y también es muy utilizado para presurizar los mismos. Cuando este componente se une con el agua contenida en el crudo o el gas húmedo producen especies que causan severos daños por corrosión. El dióxido de carbono seco es totalmente inofensivo para las superficies metálicas con las cuales está en contacto, pero al unirse con el agua éste se disuelve para formar al ácido carbónico, especie que promueve la corrosión en acero<sup>(39-42)</sup>.

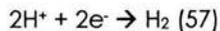
La severidad de este problema también se incrementa con la presencia de varios factores como el contenido de agua, presión, temperatura, velocidad del flujo y

presencia de otras especies químicas entre otros<sup>(11,40,43-48)</sup>. El problema se ha incrementado con los años, y es de gran preocupación a nivel internacional debido al impacto económico que ha causado. Muchos autores le atribuyen el incremento del fenómeno de corrosión al bajo pH característico por la presencia del dióxido de carbono<sup>(2,12-13,40-42)</sup>.

La disolución del hierro ocurre según la siguiente reacción anódica<sup>(2,15-17)</sup>:

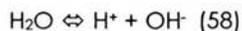


La reacción catódica más frecuente e importante en medios ácidos es la de la evolución del hidrógeno<sup>(1,17,41)</sup>:



La reacción anterior incrementa su importancia y eficiencia con la disminución del pH.

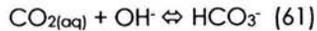
Algunos autores como De Waard, Milliams, Lotz, Nescic y Dawson et al. <sup>(1,2,41,47)</sup> proponen el siguiente modelo físico a través del cual se lleva a cabo la disolución del dióxido de carbono en agua:



La disolución del dióxido de carbono en agua a pH ácido es determinada a través de la Ley de Henry ( $K_1=10^{-1.5}$ ):



Cuando el pH es alcalino, la disolución del dióxido de carbono en agua está dada por la siguiente expresión:



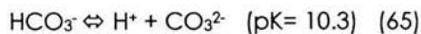
Cuando el dióxido de carbono está en contacto con el agua, éste se disuelve proporcionalmente con su presión parcial,  $p_{\text{CO}_2}$ , según la Ley de Henry:

$$[\text{CO}_2] = H \cdot p_{\text{CO}_2} \quad (62)$$

En donde la presión parcial del dióxido de carbono sería:

$$p_{\text{CO}_2} = (\% \text{ mol CO}_2) \cdot (\text{presión del gas}) \quad (63)$$

A su vez, la disociación del ácido carbónico se realiza en dos pasos, en el primero se forman bicarbonatos y en el segundo carbonatos:



Los cálculos relacionados con la química de la solución determinados a nivel de laboratorio generalmente no hacen distinción entre el dióxido de carbono disuelto y el ácido carbónico formado. Dawson et al.<sup>(47)</sup> citan que en un trabajo realizado por Turgoose et al. se determinó que los bicarbonatos desempeñan un rol más importante que lo esperado en el proceso de difusión del dióxido de carbono. Se obtuvo una gráfica que muestra la distribución de especies según el pH utilizando un valor de  $\text{pK}_a = 3.77$  que se muestra a continuación (figura 1.12):

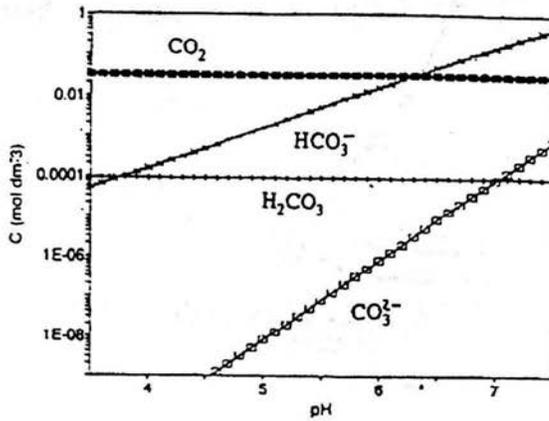
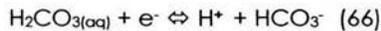
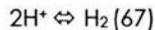


Figura 1.12: Distribución de especies como función del pH en presencia de CO<sub>2</sub> a p=1 bar y T=25°C (47)

La velocidad límite de la reacción de la evolución del hidrógeno (57) está dada por la velocidad de difusión de los iones H<sup>+</sup> que provienen del seno de la solución en donde estos están en mayor cantidad en la superficie del electrodo en el cual ocurre la transferencia de electrones y en donde los iones H<sup>+</sup> son consumidos<sup>(40)</sup>. A altos valores de pH la producción de iones H<sup>+</sup> decrece y otras reacciones catódicas se llevan a cabo. Cuando el pH ≤ 4 la reacción (57) predomina por la alta concentración de iones hidronios. A rangos de 4 < pH < 6 se lleva a cabo otra reacción catódica importante<sup>(14,41)</sup>:

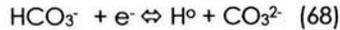


Seguido de

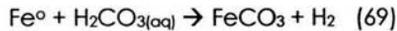


Esta reacción catódica es la causa por la cual el ácido carbónico se hace aún más corrosivo que la misma disociación del ácido al mismo pH.

A  $\text{pH} > 6$  la especie que predomina es  $\text{HCO}_3^-$  y se considera que la reacción predominante es<sup>(41)</sup>:



En conjunto, la reacción anódica que se lleva a cabo es la disolución del hierro (56). De allí, la reacción general con el metal sería la formación del carbonato de hierro:



Se ha demostrado que a valores de pH iguales o mayores que 5.5 la formación de películas protectoras de carbonato de hierro en la interfase se lleva a cabo, lo cual pasaría a ser el factor más importante que controla la velocidad de corrosión del metal<sup>(41,47)</sup>.

El proceso de difusión de especies puede determinarse a través de la siguiente ecuación de transporte de especies<sup>(41,49)</sup> tomando como gradiente principal la difusión de especies:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (vC_i + J_i) = S_i \quad (70)$$

En donde  $C_i$  es la concentración de la especie  $i$ ,  $t$  es el tiempo,  $x$  es el espacio coordinado,  $v$  es la velocidad,  $J_i$  es el flujo y  $S_i$  es un término que depende de la especie.

Si se considera que en  $v=0$ , se puede definir el flujo de las especies como:

$$J_i = D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (71)$$

En donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión de la especie  $i$ . Si se asume una difusión de especies constante, la ecuación de transporte sería:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + S_i \quad (72)$$

Algunas reacciones son tan rápidas que entonces puede considerarse como el estado de equilibrio.

### 1.6.1 Constantes de equilibrio

Diversas reacciones químicas son posibles entre las especies que se encuentran en el proceso de disolución del dióxido de carbono en agua. Algunas de ellas son tan rápidas en comparación con el proceso de difusión que se asume que se encuentran en estado de equilibrio mientras que otras son reacciones lentas. Nesic cita los siguientes valores de constantes de disociación para las siguientes reacciones<sup>(41)</sup>:

En el equilibrio, la constante de disociación de agua es<sup>(41)</sup>:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K_w = 10^{-14} \quad (73)$$

En donde  $K_w$  es la constante de equilibrio del agua disociada.

La constante de hidratación de disociación del dióxido de carbono es<sup>(41)</sup>:

$$\frac{[H_2CO_3]}{[CO_2][H_2O]} = K_{hid} = 10^{-2.57} \quad (74)$$

En donde  $K_{hid}$  es la constante de equilibrio de disociación del dióxido de carbono.

La disociación del ácido carbónico puede expresarse como<sup>(41)</sup>:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3} = 10^{-3.77} \quad (75)$$

En donde  $K_{H_2CO_3}$  es la constante de disociación del ácido carbónico.

La disociación del ión bicarbonato viene dada por<sup>(41)</sup>:

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_{HCO_3} = 10^{-10.3} \quad (76)$$

En donde  $K_{HCO_3}$  es la constante de equilibrio de disociación del ión bicarbonato.

## 1.7 ASPECTOS DE LA TEORÍA DE FLUJO DE FLUIDOS

Se ha demostrado que el proceso de corrosión es altamente influenciado por el movimiento relativo del fluido con el cual el metal está en contacto causando un incremento de la transferencia de masa en y a través de la superficie metálica, aumentando de esta manera la velocidad de corrosión y removiendo películas protectoras que podrían formarse<sup>(27,50)</sup>.

Se ha documentado que el incremento en la velocidad del flujo aumenta los problemas de corrosión en presencia de dióxido de carbono<sup>(12,48,50-53)</sup>. Los procesos que se llevan a cabo a nivel industrial, principalmente en la industria petrolera, son bajo condiciones de flujo turbulento.

El movimiento de los fluidos a través de tuberías se caracteriza por dos tipos de patrones de flujo generales, llamados laminar y turbulento (figura 1.13)<sup>(49,54)</sup>. El flujo laminar se presenta a velocidades bajas del fluido, tiende a fluir sin mezclado lateral resbalando por las capas adyacentes unas sobre otras, sin corrientes

cruzadas perpendicularmente a la dirección del flujo y sin formación de remolinos. Por otra parte, a altas velocidades si se forman remolinos que provocan un mezclado lateral, dando origen al flujo turbulento. El régimen de transición se presenta en el período en el cual ocurre el cambio de un tipo de régimen al otro. Esta transición ocurre sobre ciertos rangos de velocidades que dependen de la geometría, la viscosidad del líquido y la rugosidad de la superficie.

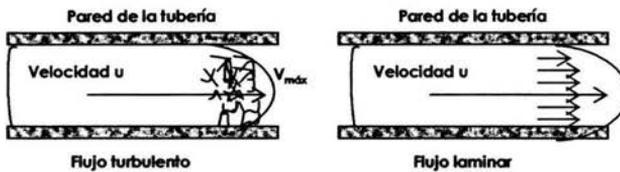


Figura 1.13: Representación de los patrones de flujo laminar y turbulento en el interior de una tubería

El movimiento de fluido ocasiona que las moléculas que lo forman interactúen originando diferentes fenómenos de transferencia como momentum, masa y calor. Cuando el fluido en movimiento está contenido dentro de una superficie sólida la interacción entre ambos causa que el fluido se adhiera de alguna forma a la pared de la superficie que lo contiene, ocasionando un esfuerzo de corte tangencial al movimiento del fluido y disminuyendo la velocidad del mismo cerca de las paredes que lo rodean<sup>(49)</sup>. El mismo sufre deformaciones continuas sujetas a un esfuerzo cortante. Este esfuerzo cortante ( $\tau$ ) es aquel cuya fuerza se aplica tangencialmente a un área y provoca deformaciones de los cuerpos. La resistencia a la deformación ofrecida por el fluido recibe el nombre de viscosidad, la cual se define matemáticamente a través de la Ley de Newton<sup>(4,49,54)</sup>:

$$\tau = -\mu \frac{du}{dy} \quad (77)$$

El esfuerzo cortante ( $\tau$ ) en ( $\text{N/m}^2$ ) es directamente proporcional a la viscosidad ( $\mu$ ) en ( $\text{Kg/m}^2\cdot\text{s}$ ). En la expresión anterior, "u" es la velocidad del fluido en ( $\text{m/s}$ ) y "y" es la distancia entre las paredes por donde se transporta el fluido en ( $\text{m}$ ).

En las inmediaciones de la superficie que se mueve, es decir, cuando  $y=0$ , el fluido adquiere una determinada cantidad de movimiento en la dirección del eje x comunicando a su vez, parte de su cantidad de movimiento a la capa adyacente al líquido, dando lugar a que se mantenga en movimiento en la dirección x; a esto se le conoce como esfuerzo cortante de pared y se denota como  $\tau_w$ <sup>(4.49,54)</sup>. Cuando el esfuerzo cortante se refiere al esfuerzo viscoso de corte que actúa sobre el sistema en dirección del movimiento del fluido y el plano perpendicular, se denota como  $\tau_{xy}$ . Esto puede interpretarse como la densidad de flujo viscoso de cantidad de movimiento x en la dirección y.

La figura (1.14) muestra el perfil de velocidad para flujo laminar, en el cual el movimiento del fluido entre dos placas paralelas separadas por una distancia h, se realiza de manera que la velocidad "U" se hace constante sobre la superficie de la placa superior mientras que en la placa inferior permanece estática, de aquí puede expresarse la Ley de Newton de forma más explícita.

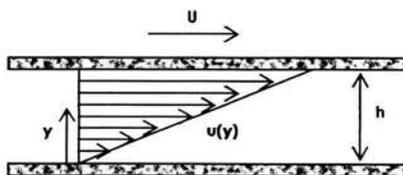


Figura 1.14: Fluido a una viscosidad  $\mu$  entre dos placas paralelas separadas una distancia h

El movimiento a través de una tubería no es completamente al azar. En las proximidades de la pared, las fluctuaciones en la dirección axial son mayores que en la radial y todas ellas tienden a cero en la pared misma. La velocidad del fluido depende de la posición a lo largo de "h" y la distribución del mismo en

alguna posición intermedia " $u(y)$ " da origen al perfil lineal de velocidad bajo régimen laminar:

$$u(y) = \frac{y}{h} U \quad (78)$$

Por lo tanto, existe una evidente variación del comportamiento físico con la distancia radial. Por esto, se consideran tres zonas arbitrarias en el interior de una tubería: la subcapa laminar, en la cual la Ley de Newton es aplicable; la zona de transición en la que los efectos laminares y turbulentos son igualmente importantes; y la región de turbulencia totalmente desarrollada, en la que los efectos laminares son totalmente despreciables (figura 1.15)<sup>(49)</sup>.

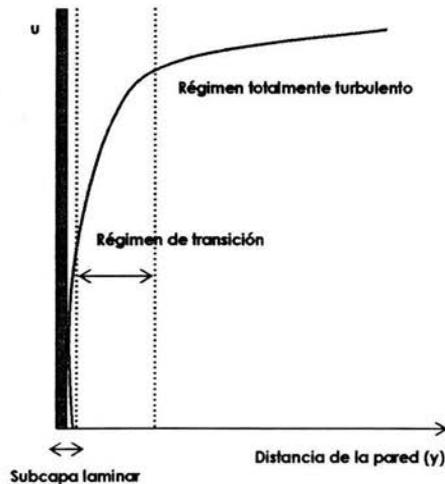


Figura 1.15: Distribución de la velocidad para el flujo turbulento en el interior de tuberías

La viscosidad cinemática de un fluido se define como una medida de la fricción interna del fluido, es decir, es la resistencia a la deformación cuyas unidades son ( $m^2/s$ ):

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (79)$$

La velocidad de cualquier partícula bajo condiciones de flujo turbulento es al azar, por esto se considera que la posición de la misma, en cualquier parte del fluido se determina coordinadamente en las direcciones  $x(u)$ ,  $y(v)$  y  $z(w)$ <sup>(4,49)</sup>, por lo cual los componentes de la velocidad en dichas direcciones son las siguientes:

$$u = \bar{u} + u' \quad (80)$$

$$v = \bar{v} + v' \quad (81)$$

$$w = \bar{w} + w' \quad (82)$$

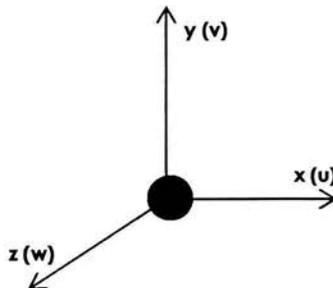


Figura 1.16: Componentes de la velocidad en un sistema coordinado

La viscosidad es una propiedad que indica la facilidad con la que el fluido fluye cuando actúan fuerzas externas sobre él, equivalente a una conductividad de momentum que se determina por el producto entre la masa y la velocidad en unidades de fuerza:

$$M = m \cdot u \quad (83)$$

Al moverse las partículas a través de la dirección del fluido, las mismas conservan la propiedad de momentum durante el movimiento desde al inicio del mismo hasta finalizar.

Para un flujo turbulento se considera un perfil universal de flujo en las proximidades de la subcapa laminar. La ecuación del perfil universal de velocidad para este tipo de régimen es la siguiente:

$$u^* = A + B \ln y^* \quad (84)$$

en donde A y B son constantes que dependen de la zona de distribución del fluido turbulento,  $u^*$  y  $y^*$  son parámetros adimensionales definidos como:

$$u^* = \frac{u}{\sqrt{\frac{\tau}{\rho}}} \quad y^* = \frac{y \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}}}{\nu} \quad (85 \text{ y } 86)$$

$\tau$  y  $\tau_w$  son es esfuerzo cortante y el esfuerzo cortante de pared en (N/m<sup>2</sup>),  $\rho$  en (Kg/m<sup>3</sup>) es la densidad del fluido y  $\nu$  es la viscosidad cinemática en (m<sup>2</sup>/s).

### 1.7.1 Correlaciones empíricas y transferencia de masa para los distintos regímenes de flujo

La transferencia de masa está relacionada de manera importante con la densidad de corriente en las diferentes geometrías de flujo, Las correlaciones empíricas y los números adimensionales son la herramienta mediante la cual se relacionan los diferentes parámetros que describen la densidad de corriente límite (LDC) y la transferencia de masa que ocurre en sistemas electroquímicos, permitiendo estimar rápidamente el valor de las mismas<sup>(45,55-58)</sup>.

El número de Reynolds (Re) adimensional es una relación de las fuerzas dinámicas del flujo de fluidos al esfuerzo cortante debido a la viscosidad, y se usa como referencia para determinar el tipo de flujo del sistema y para predecir la transición de un tipo de flujo a otro. Matemáticamente el Re se determina a través de la siguiente expresión<sup>(27,45,49,58)</sup>:

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu} \quad (87)$$

En donde  $u$  es la velocidad del fluido en (m/s),  $d$  es la longitud característica del espécimen en (m) y  $\nu$  es la viscosidad cinemática del fluido en (m<sup>2</sup>/s). Para propósitos ingenieriles se considera que el flujo de fluidos es laminar si el Re es menor a 2100 y turbulento si el Re es mayor a 10000. Entre estos dos valores se encuentra la zona de transición<sup>(54,59)</sup>.

Bajo condiciones de régimen turbulento aún existe una delgada subcapa con características de flujo laminar muy cercana a la superficie del metal de espesor  $\delta_h$ , como resultado de un arrastre viscoso. El transporte de masa que ocurre sobre la superficie del metal también dará origen a un límite de capa de cierto espesor  $\delta_d$ . La relación entre los espesores y las dos capas está determinada por el Número adimensional de Schmidt (Sc) <sup>(55-56)</sup>:

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (88)$$

En donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión de la especie  $i$  en el fluido en (m<sup>2</sup>/s) y  $\nu$  es la viscosidad cinemática en (m<sup>2</sup>/s).

La velocidad de transferencia de masa también puede determinarse a través del grupo de números adimensionales, específicamente a través del Número de Sherwood (Sh) y el Número de Stanton (St)<sup>(58-59)</sup>:

$$Sh = \frac{k \cdot L}{D} \quad (89) \quad St = \frac{k}{u} \quad (90)$$

en donde  $k$  es el coeficiente de transferencia de masa en (m/s),  $D$  es el coeficiente de difusión en (m<sup>2</sup>/s),  $L$  son las dimensiones características del sistema (m) y  $u$  es la velocidad del fluido (m/s). El coeficiente de transferencia de masa es la velocidad a la cual la transferencia de masa de una especie se da en el fluido dividido por la concentración de  $i$  entre el volumen de la solución hasta la superficie del electrodo. A su vez,  $k$  puede relacionarse con la densidad de corriente límite a través de la siguiente expresión:

$$k_i = \frac{i_{lim,i}}{nFC_{bulk,i}} \quad (91)$$

En donde  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday (96500 C/equiv mol),  $C_{bulk,i}$  es la concentración de la especie  $i$  en el volumen de la solución en (mol/cm<sup>3</sup>) y  $i_{lim,i}$  es la corriente límite del sistema (A/cm<sup>2</sup>).

Sustituyendo, se tiene que el número de Sherwood puede escribirse como<sup>(58-59)</sup>:

$$Sh = \frac{i_{lim,i} L}{nFD_i C_{bulk,i}} \quad (92)$$

También el número de Stanton puede expresarse en función de los anteriores números adimensionales<sup>(58-59)</sup>:

$$St = \frac{Sh}{Re \cdot Sc} \quad (93)$$

Un análisis adimensional muestra que Sh puede ser función del Re y Sc. Esta relación se deriva teóricamente de un proceso experimental con técnicas hidrodinámicas. La correlación empírica obtenida es la siguiente<sup>(45,53,55-56,58-59)</sup>:

$$Sh = (\text{constante}) \cdot Re^x \cdot Sc^y \quad (94)$$

En donde el valor de las constantes de la expresión anterior varía según la geometría de flujo utilizada.

Para reacciones de naturaleza electroquímica controladas por transferencia de masa, la corriente límite de difusión (LCD o  $i_{lim}$ ) puede expresarse como <sup>(27-28,55,58)</sup>:

$$LCD = i_{lim} = n k F \Delta C = n F A D_i \left( \frac{\partial C_i}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (95)$$

$\Delta C$  es el gradiente de concentración de especies en ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday ( $96500 \text{ C}/\text{equiv mol}$ ) y  $k$  es el coeficiente de transferencia de masa en ( $\text{m}/\text{s}$ ),  $A$  es el área del electrodo ( $\text{m}^2$ ) y  $D_i$  el coeficiente de difusión de la especie  $i$  en ( $\text{m}^2/\text{s}$ ). A través de esta expresión puede determinarse la velocidad de corrosión al conocerse los parámetros hidrodinámicos más relevantes. Usando un pequeño electrodo, los cambios de LDC son directamente proporcionales a los cambios en la velocidad y entonces puede obtenerse información acerca del grado de turbulencia del fluido y velocidades de corrosión.

### 1.8 CINÉTICA DEL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (EDR) BAJO CONDICIONES HIDRODINÁMICAS

Las condiciones reales de campo son difíciles de simular a nivel de laboratorio pero a través de técnicas hidrodinámicas se han podido realizar estudios aproximados, debido a que proveen una herramienta para el estudio de

procesos bajo simulación de flujo turbulento y laminar. Se puede determinar la densidad de corriente y la transferencia de masa a través de correlaciones y ecuaciones empíricas que varían según la geometría de flujo utilizada. El electrodo de trabajo se mueve en relación a la solución y las mediciones adquiridas son rápidas y de alta precisión.

El electrodo de disco rotatorio (EDR) es una herramienta muy utilizada a nivel de laboratorio<sup>(27,55-56)</sup> y sus ecuaciones hidrodinámicas han sido resueltas rigurosa y eficazmente para este tipo de geometría de flujo. Su construcción consiste en un disco construido del material de estudio rodeado de un cilindro de material aislante<sup>(27,55-56)</sup>. El electrodo rota a cierta frecuencia  $f$  (rev/min), mientras su superficie causa remolinos en el fluido a medida que la fuerza radial actúa sobre la misma. El flujo axial causa el movimiento de solución fresca nuevamente hacia el disco. El parámetro de interés a determinar es la velocidad angular  $\omega$ (seg<sup>-1</sup>). Sus ecuaciones son desarrolladas y válidas para diferentes situaciones que generalmente requieren de poca energía eléctrica para llevarse a cabo<sup>(27)</sup>.

El incremento de la corrosión bajo influencia de la velocidad del flujo es más obvio bajo condiciones de flujo laminar con el uso de electrodos de disco rotatorio y también bajo condiciones de flujo turbulento mínimo<sup>(47)</sup>. Cuando el electrodo está bajo condiciones de flujo turbulento, las especies difundidas no logran una concentración máxima sobre la superficie del mismo debido a que los efectos de la erosión también influyen en la formación de las películas protectoras sobre la superficie, incrementando de esta forma la cinética del proceso de corrosión. A partir del desarrollo de los estudios electroquímicos y de los equipos especializados para este fin, el uso del electrodo de disco rotatorio ha sido una de las mejores herramientas para evaluar y entender el desarrollo y la relación entre la electroquímica y la transferencia de masa bajo condiciones de flujo laminar<sup>(4,56)</sup>.

Si el número de Reynolds es menor que  $1.7 \cdot 10^5$ , el flujo se considera como laminar. Si  $1.7 \cdot 10^5 < Re < 3.5 \cdot 10^5$ , el flujo se encuentra en zona de transición. Si el número de Reynolds es mayor a  $3.5 \cdot 10^5$ , entonces se considera que el flujo es turbulento<sup>(28,54)</sup>.

Las ecuaciones que caracterizan al electrodo de disco rotatorio (EDR) son las siguientes <sup>(27-28,55-56)</sup>:

El número de Re para un electrodo de disco rotatorio se determina a través de una expresión equivalente a la ecuación (87) adecuada al nuevo sistema<sup>(27)</sup>:

$$Re = \frac{\omega r_1^2}{\nu} \quad (96)$$

El factor de fricción para flujo laminar se calcula mediante la siguiente expresión<sup>(56)</sup>:

$$f = 1.24 Re^{-0.5} \quad (97)$$

El factor de fricción para flujo turbulento se determina a través de la siguiente fórmula<sup>(56)</sup>:

$$f = 0.053 Re^{-0.2} \quad (98)$$

El número de Sherwood (Sh) o correlación de transferencia de masa para flujo laminar se expresa como<sup>(56)</sup>:

$$Sh = 0.62 Re^{0.5} Sc^{0.33} \quad (99)$$

El número de Sherwood (Sh) o correlación de transferencia de masa para flujo turbulento mínimo se determina a través de<sup>(56)</sup>:

$$Sh = 0.02 Re^{0.8} Sc^{0.33} \quad (100)$$

La velocidad angular se expresa de la siguiente manera<sup>(27)</sup>:

$$\omega = 2\pi f \quad (101)$$

El perfil de velocidad para un electrodo de disco rotatorio (EDR)<sup>(27)</sup> se obtiene a partir de un procedimiento matemático derivado de la deducción de Karman y Colchan, considerando condiciones de estado estacionario. El giro del disco arrastra al fluido hacia la superficie del electrodo debido a la fuerza centrífuga, ocasionando que el fluido sea lanzado desde el centro en dirección axial. Posteriormente llega hasta la superficie una nueva carga de fluido nuevo. Debido a la simetría del sistema es conveniente considerar las ecuaciones hidrodinámicas en términos de coordenadas cilíndricas  $y$ ,  $r$  y  $\theta$ . Para coordenadas cilíndricas  $y$  a partir de la ecuación general de Navier Stokes<sup>(27,49)</sup>:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (102)$$

$$\mathbf{v} = \mu_1 v_r + \mu_2 v_y + \mu_3 v_\theta \quad (103)$$

$$\nabla = \mu_1 \left( \frac{\partial}{\partial r} \right) + \mu_2 \left( \frac{\partial}{\partial y} \right) + \mu_3 \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (104)$$

En donde  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  y  $\mu_3$  son los vectores unitarios en la dirección de los cambios positivos de "r", "y" y "θ" haciendo referencia a un punto dado. Los vectores unitarios tienen direcciones que dependen de la posición del punto de interés. La divergencia y el Laplaciano toman la siguiente forma<sup>(27)</sup>:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} (v_r r^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v_y r^2) + \frac{\partial}{\partial \theta} v_\theta \right\} \quad (105)$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( r \frac{\partial}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right\} \quad (106)$$

La aproximación de Karman y Colchan para expresiones de velocidad se basan en una serie infinita de términos adimensionales  $\gamma$ :

$$\gamma = \left( \frac{\omega}{\nu} \right)^{1/2} y \quad (107)$$

en donde  $\omega$  es la velocidad angular,  $\nu$  es la viscosidad cinemática e  $y$  es la distancia hasta el electrodo. Las expresiones de velocidad finalmente serían:

$$v_r = r\omega F(\gamma) = r\omega \left( \alpha\gamma - \frac{\gamma^2}{2} - \frac{1}{3}b\gamma^3 + \dots \right) \quad (108)$$

$$v_\theta = r\omega G(\gamma) = r\omega \left( 1 + b\gamma + \frac{1}{3}a\gamma^3 + \dots \right)$$

$$v_y = (\omega\nu)^{1/2} H(\gamma) = (\omega\nu)^{1/2} \left( -\alpha\gamma^2 + \frac{\gamma^3}{3} + \frac{b\gamma^4}{6} + \dots \right)$$

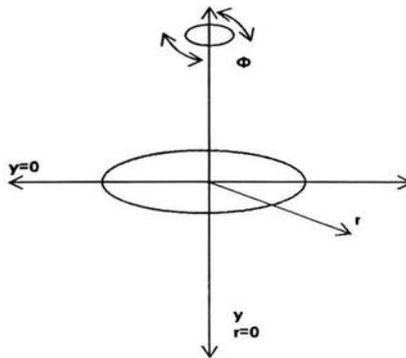


Figura 1.17: Sistema en coordenadas cilíndricas para un EDR

En estudios electroquímicos es importante conocer que cerca de la superficie  $y \rightarrow 0$ . Bajo estas condiciones las velocidades en "r" e "y" se escriben como:

$$v_y = (\omega\nu)^{0.5}(-\alpha\gamma^2) = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-0.5}\gamma^2 \quad (109)$$

$$v_r = r\omega(\alpha\gamma) = 0.51\omega^{3/2}\nu^{-0.5}r\gamma \quad (110)$$

La velocidad límite ( $U_o$ ) en el eje "y" se representa en la figura (1.17) y se escribe como:

$$U_o = \lim_{y \rightarrow \infty} v_y = -0.88447(\omega\nu)^{1/2} \quad (111)$$

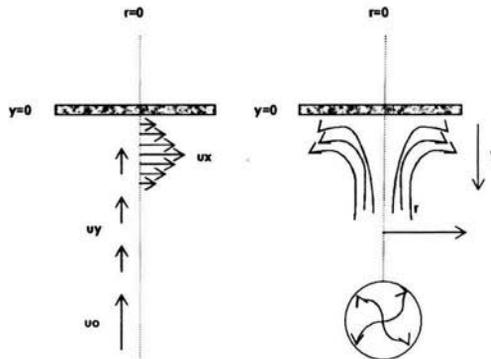


Figura 1.18: Representación esquemática de la velocidad y las líneas de flujo para un EDR

La distancia límite representa al espesor de la capa de líquido arrastrado por el electrodo de disco rotatorio y se determina a través de siguiente fórmula<sup>(27)</sup>:

$$\gamma_h = 3.6(\nu/\omega)^{0.5} \quad (112)$$

La ecuación de Levich que se muestra a continuación, se aplica para las condiciones en las cuales hay transferencia de masa límite en el electrodo de disco rotatorio, con la finalidad de determinar el valor de corriente catódica límite la cual es proporcional a la velocidad angular ( $\omega$ ) y a la concentración de la especie  $i$  en el volumen de la solución ( $C_i^*$ )<sup>(27)</sup>:

$$i_{\text{lim,c}} = 0.620nFAD_i^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_i^{\text{bulk}} \quad (113)$$

En donde  $A$  es el área del electrodo,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $D_i$  el coeficiente de difusión de la especie  $i$ ,  $\omega$  la velocidad angular,  $\nu$  la viscosidad cinemática del fluido y  $C_i^{\text{bulk}}$  es la concentración de la especie  $i$  en el volumen de la solución.

Análogamente, bajo condiciones de corriente no límite la densidad de corriente se determinaría así<sup>(27)</sup>:

$$i = 0.620nFAD_i^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}(C_i^{\text{bulk}} - C_{i(y=0)}) \quad (114)$$

En donde  $C_{i(y=0)}$  es la concentración de la especie  $i$  en la interfase metal-electrolito. De aquí se deduce que:

$$i = i_{\text{L,C}} \left( \frac{C_i^{\text{bulk}} - C_{i(y=0)}}{C_i^*} \right) \quad (115)$$

Asimismo, tomando en consideración la reacción de reducción se obtienen expresiones equivalentes a las anteriores pero esta vez tomando en consideración la especie reducida<sup>(27)</sup>:

$$i_{\text{lim,a}} = 0.620nFAD_R^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_R^{\text{bulk}} \quad (116)$$

$$i = i_{l,o} \left( \frac{C_R^* - C_{R(y=0)}}{C_R^*} \right) \quad (117)$$

Se cumple igualmente que para el par de reacciones de oxidación y reducción:

$$E = E_{\text{celda}} + \frac{2.303RT}{nF} \log \left( \frac{i_{l,c} - i}{i - i_{l,o}} \right) \quad (118)$$

Al considerarse la resistencia de la solución pequeña, entonces el concepto de la distribución de corriente en el electrodo es uniforme a través de la superficie del disco, independientemente de la distancia radial. La misma depende entonces de la resistencia a la solución y de los parámetros de transferencia de masa y carga derivados de la reacción del electrodo. Al considerar a la superficie del electrodo de radio  $r_1$  como equipotencial y estando cerca de un contra electrodo, entonces la distribución de corriente puede observarse en la figura 18. La corriente fluye en dirección perpendicular a la superficie equipotencial, pero la misma no es uniforme a través de la superficie del disco, siendo mayor a medida que los bordes son  $r=r_1$  y no en el centro ( $r=0$ ). El flujo iónico ocurre tanto por los lados como en la dirección normal del disco. El potencial equivalente ( $\phi/\phi_o$ ) se observa como las líneas oscuras en la figura (1.19), mientras que las líneas punteadas representan a la corriente que fluye.

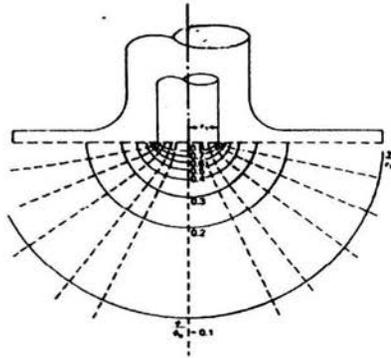


Figura 1.19: Distribución de corriente para un EDR<sup>(27)</sup>

La corriente total que fluye del electrodo se determina como<sup>(27)</sup>:

$$i_{\text{fluye}} = 4\kappa r_1 (\Delta E_{D-ce}) \quad (119)$$

En donde  $\kappa$  es la conductividad iónica de la solución,  $r$  el radio del electrodo de disco rotatorio y  $\Delta E_{D-ce}$  es el diferencial de potencial entre el disco y el contra electrodo.

La resistencia total del sistema se calcula como sigue<sup>(27)</sup>:

$$R_{\Omega} = \frac{1}{4\kappa r_1} \quad (120)$$

Todas las ecuaciones para el electrodo de disco rotatorio no son válidas para valores muy pequeños o muy grandes de velocidad angular. Los valores recomendados oscilan entre 100 rpm y 10000 rpm<sup>(27-28)</sup>.

## **CAPÍTULO II**

# **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 SISTEMA CELDA ELECTROQUÍMICA Y ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

El electrodo de disco rotatorio (EDR) fue usado como parte del electrodo de trabajo. El diseño de la celda electroquímica estuvo integrado por un arreglo típico de tres electrodos<sup>(60)</sup>: electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia. El sistema completo lo forman un potenciostato (Solartron Analytical modelo 1280B), un equipo de disco rotatorio (Pine Instruments) conectado con un regulador de velocidad de rotación, un equipo de cómputo con sistemas de adquisición de datos (CorWare y Zplot), un sistema de inyección y burbujeo de CO<sub>2</sub> y trampas de vacío para neutralización y captura de gases. El esquema general del sistema puede observarse en la figura 2.1:

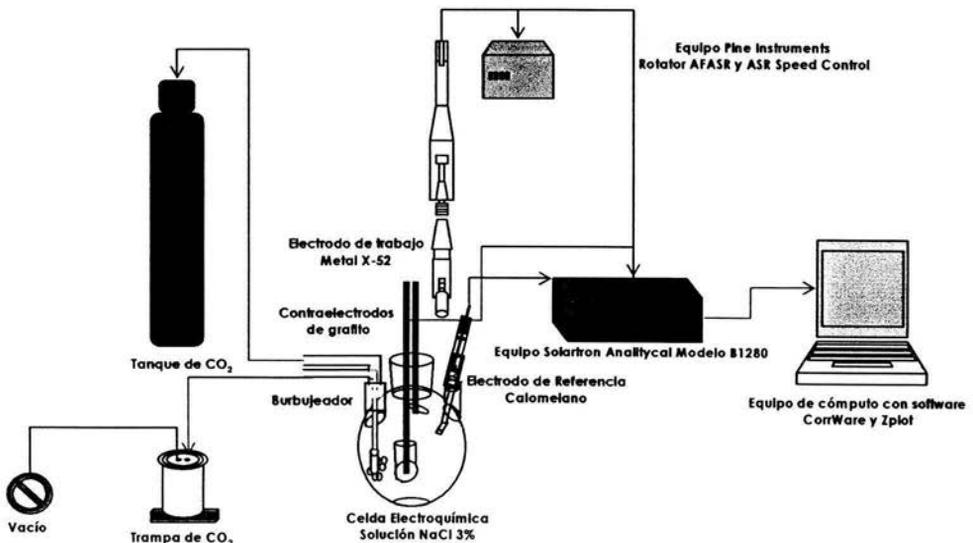


Figura 2.1: Sistema experimental para el electrodo de disco rotatorio (EDR) como electrodo de trabajo

### 2.1.1 Celda electroquímica

La celda electroquímica utilizada consta de cinco bocas de entrada, construida bajo especificación ASTM<sup>(60-61)</sup>, con capacidad para un litro de solución. Un electrodo Calomel saturado(ECS) ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ ) fue utilizado como referencia, en el cual se ensambló un capilar de Luggin y su respectiva punta Vicor que actuó como puente salino. Un set de dos electrodos de grafito fue utilizado como contraelectrodo y colocado alrededor del electrodo de trabajo. A través de una de las entrada de colocó un burbujeador poroso por medio del cual se inyectó el dióxido de carbono gaseoso. La celda se colocó de manera que, al manipular el disco rotatorio, éste tuviera fácil contacto con la solución a través de la boca principal de la misma (ver figura 2.2).

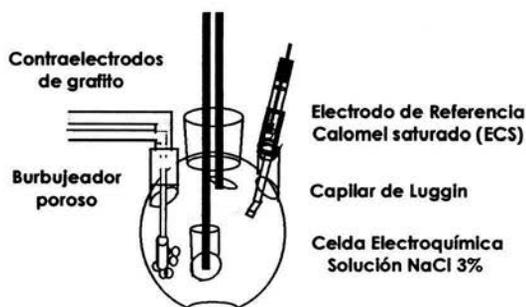
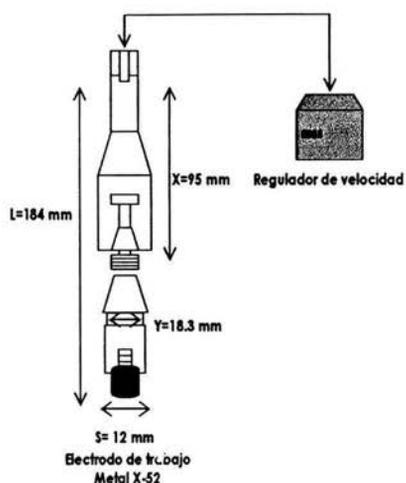


Figura 2.2: Esquema de la celda electroquímica utilizada

### 2.1.2 Electrodo de Disco Rotatorio

El electrodo de disco rotatorio es una pieza simple para aplicaciones que requieren altas velocidades de rotación, en el cual, la probeta de estudio va ensamblada, produciendo en forma unidireccional y balanceada un movimiento de rotación preciso que puede variar desde 50 hasta 10000 rpm. Puede trabajar en rangos de temperatura que oscilan entre los 10 y 40 grados centígrados. La velocidad de rotación es controlada por un regulador de velocidad externo

acoplado al electrodo. El cuerpo del equipo puede ajustarse a lo largo de la columna vertical del mismo de forma segura, facilitando de esta manera la manipulación de la probeta de estudio y la solución de prueba. Las dimensiones e integración del mismo se observa en la figura 2.3:



**Figura 2.3: Dimensiones e integración estándar del electrodo de disco rotatorio (EDR)**

La calibración del equipo se realizó a partir de un sistema electroquímico formado por cobre metálico inmerso en una solución de sulfato de cobre, en el cual se conoce ampliamente que el proceso de reducción está controlado por difusión. La finalidad fue la de observar el comportamiento electroquímico de la corriente límite del metal influenciado por el efecto de la velocidad del electrodo de disco rotatorio, la cual debía incrementarse con el incremento de la velocidad en el electrolito.

El electrodo de disco rotatorio fue sumergido en el interior de la solución de prueba y posteriormente fue regulada la velocidad de rotación del mismo antes de realizar el seguimiento del potencial de circuito abierto para las diferentes pruebas electroquímicas requeridas.

### 2.1.3 Preparación de soluciones

La solución empleada en el procedimiento experimental fue NaCl al 3% en concentración peso/volumen. En cada prueba se utilizaba un litro de solución. Para preparar un litro de solución de NaCl al 3% se mezclan 30 g de NaCl grado reactivo previamente pesado en balanza analítica, con 1000 ml de agua bidestilada. Posteriormente la solución fue sometida al proceso de inyección de dióxido de carbono gaseoso hasta alcanzar tres diferentes concentraciones: 100 ppm, 250 ppm y 500 ppm.

### 2.1.4 Inyección de CO<sub>2</sub> y saturación de soluciones. Determinación del pH

El dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se inyectó directamente de un tanque a través de una manguera de neopreno hasta la celda electroquímica con la solución de NaCl al 3%. Con un flujómetro marca Teflón Dupont, se calibró el flujo del gas para obtener las concentraciones deseadas en la solución de prueba a 100, 250 y 500 ppm de concentración de dióxido de carbono disuelto. Se realizaron titulaciones con NaOH a pequeñas cantidades de solución para determinar la cantidad de dióxido de carbono disuelto en la misma, monitoreando el tiempo necesario para lograr las concentraciones deseadas.

Se burbujeó dióxido de carbono en el interior de la solución por un período de tiempo de 15 minutos a un flujo de 40 ml/min para obtener una concentración de 100 ppm de CO<sub>2</sub> disuelto en la misma; 60 ml/min para obtener una concentración de 250 ppm de CO<sub>2</sub> y 100 ml/min para obtener una concentración de 500 ppm de CO<sub>2</sub> respectivamente.

Concentración CO <sub>2</sub>	Flujo (ml/min)	Tiempo de inyección (min)
100 ppm	40	15
250 ppm	60	15
500 ppm	100	15

**Tabla 2.1: Tiempo (min) y flujo (ml/min) de saturación de CO<sub>2</sub> para cada concentración de prueba**

El sistema contó con una trampa de gas para la captura del gas que no alcanzó a disolverse en la solución de prueba. La misma estaba conectada a la salida del burbujeador poroso ubicado en la celda electroquímica. El interior de la trampa para dióxido de carbono contenía una solución de NaOH al 10% de concentración peso/volumen para neutralizar el gas sobrante, como se muestra en la figura 2.4:

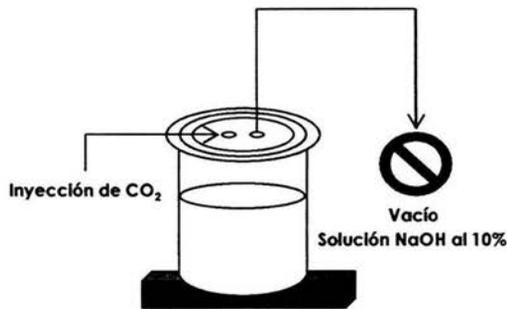


Figura 2.4: Esquema de las trampas de neutralización del CO<sub>2</sub>

Se caracterizó la solución con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a diferentes concentraciones con mediciones de pH antes y después de realizar cada una de las pruebas para garantizar que la concentración estaba dentro del rango buscado.

La duración de las pruebas fue de un tiempo de 45 minutos y se midió la concentración de dióxido de carbono disuelto y el pH, antes y después de cada una. Se verificó que los valores en ambos casos hayan sido muy aproximados con la finalidad de comprobar que la concentración del gas se mantuvo durante toda la prueba.

### 2.1.5 Características y preparación de las muestras

Las muestras de estudio provenían de un ducto de acero API X-52 de transporte de crudo con 10 años de servicio. El área total de exposición de las muestras fue de 0.50 cm<sup>2</sup>, encapsuladas en un cilindro de teflón aislante, el cual se ensambló al electrodo de disco rotatorio para ser sometidas a condiciones hidrodinámicas. Las especificaciones de las muestras se observan en la figura 2.5:

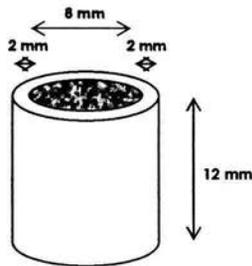


Figura 2.5: Características de la muestra del electrodo de disco rotatorio

Las muestras fueron curadas con resina epóxica para evitar filtraciones de solución de prueba al interior de la cápsula de teflón. Posteriormente fueron llevadas a una estufa previamente calentada a 40 °C por espacio de 3 horas para su correcto secado.

Las probetas fueron limpiadas y preparadas según la norma ASTM G1-90<sup>(62)</sup>, utilizando lijas número 240, 320, 400 y 600.

## 2.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS Y DE ANÁLISIS DE SUPERFICIE

Se realizaron las siguientes pruebas electroquímicas: Voltamperometría Cíclica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, ambas con previo monitoreo del Potencial de Corrosión a Circuito Abierto. Estas pruebas se realizaron variando la concentración del dióxido de carbono a 100, 250 y 500 ppm; y también variando

la velocidad de rotación del electrodo de trabajo a 0, 500, 2000, 3000 y 5000 rpm respectivamente.

### **2.2.1 Potencial a Circuito Abierto (PCA)**

La medición del potencial de circuito abierto (PCA) se realizó después de la concentración respectiva de la solución de NaCl y antes de cada prueba de voltamperometría cíclica e impedancia electroquímica, durante un tiempo de 1200 segundos con la finalidad de obtener el estado estable en el valor de potencial. Las pruebas se realizaron utilizando un potencióstato con un tiempo de grabado de un punto/segundo.

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

Las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se realizaron después terminar las pruebas de potencial de circuito abierto (PCA). El rango de frecuencia utilizado fue entre 20 kHz-0.01Hz, con una amplitud de 10 mV y graficando 10 puntos/década.

### **2.2.3 Polarización Cíclica**

Las pruebas de polarización cíclica se realizaron después de alcanzar estabilidad en el valor potencial de circuito abierto (PCA). Se realizaron un total de tres ciclos de polarización, a una velocidad de barrido de 20 mV/seg y graficando un punto por segundo. El punto de inicio fue a partir del valor de potencial de circuito abierto, polarizando 1 V en sentido catódico y anódico respectivamente.

### **2.2.4 Pruebas de análisis de superficie**

Al finalizar cada prueba de impedancia y voltamperometría cíclica, las muestras fueron llevadas a un portador para aislarlas con nitrógeno gaseoso y realizar un

análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). A partir de estas pruebas de análisis de superficie se obtuvieron resultados para la caracterización y análisis de los productos de corrosión e información básica acerca de la composición química de los mismos.

# **CAPÍTULO III**

## **RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

### III. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 ANÁLISIS QUÍMICO DE PROBETAS

El análisis químico de las probetas de acero 5L API X-52 arrojó los siguientes resultados:

Muestra	X100			X 1000				X 100			X 1000		X 10000		
	C	Mn	Si	P	S	Al	Nb	Cu	Cr	Ni	V	Ti	N	Ca	B
Tubería de Acero API X-52	8.0	106.0	26.0	19.0	3.0	39.0	41.0	1.8	2.0	1.9	54.0	3.0	-	2.0	3.0

Tabla 3.1: Análisis químico de las probetas de acero API 5L X-52

#### 3.2 MEDICIÓN DE pH

Los valores de pH experimentales obtenidos para los diferentes sistemas hidrodinámicos pueden observarse en la tabla 3.2:

Sistema 3% NaCl	Velocidad	Valor de pH antes de la prueba	Valor de pH después de la prueba
Blanco sin saturación CO <sub>2</sub>	todas	6.30	6.30
100 ppm concentración CO <sub>2</sub>	0 rpm	5.50	5.35
	500 rpm	5.15	5.40
	2000 rpm	5.70	5.90
	3000 rpm	5.70	5.70
	5000 rpm	5.56	5.39
250 ppm concentración CO <sub>2</sub>	0 rpm	5.23	5.03
	500 rpm	5.05	5.00
	2000 rpm	4.80	5.01
	3000 rpm	4.99	4.83
	5000 rpm	4.90	5.00
500 ppm concentración CO <sub>2</sub>	0 rpm	3.98	4.10
	500 rpm	4.40	4.10
	2000 rpm	4.20	4.00
	3000 rpm	4.40	4.01
	5000 rpm	4.14	4.10

Tabla 3.2: Valores de pH medidos para cada sistema a diferentes velocidades de rotación

La medición de pH se realizó antes y después de cada una de las pruebas electroquímicas, para cada concentración de dióxido de carbono disuelto y bajo diferentes condiciones hidrodinámicas. Los resultados demuestran que las pruebas electroquímicas se realizaron dentro las condiciones de exposición deseadas. Se observa la variación de pH versus la concentración en ppm de dióxido de carbono para todos los sistemas hidrodinámicos en la figura 3.1:

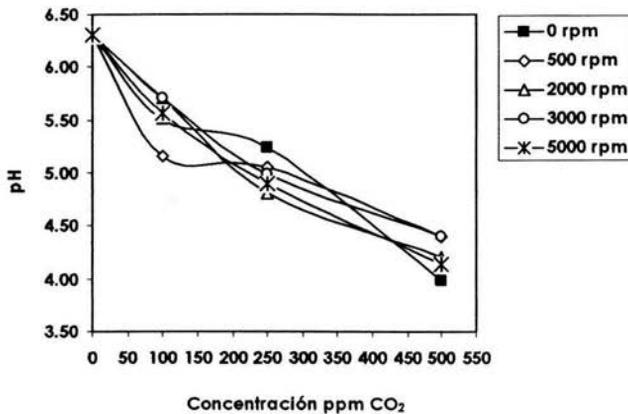


Figura 3.1: Variación del pH del sistema Fe-NaCl-CO<sub>2</sub> versus concentración de saturación CO<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones hidrodinámicas

Los valores de pH oscilan entre 3.9 y 5.9 para una salmuera cuyo pH inicial fue de 6.3, lo cual indica claramente que el efecto del dióxido de carbono en la solución es de hacer más ácido el medio cuando está presente en el mismo.

### 3.3 SEGUIMIENTO DEL POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (PCA)

Los resultados obtenidos a partir del seguimiento del potencial de circuito abierto (PCA) para los diferentes sistemas pueden observarse en la tabla 3.3:

Concentración CO <sub>2</sub> (ppm)	PCA (V) 0 rpm	PCA(V) 500 rpm	PCA(V) 2000 rpm	PCA(V) 3000 rpm	PCA(V) 5000 rpm
0	-0.553	-0.497	-0.506	-0.489	-0.480
100	-0.738	-0.516	-0.480	-0.484	-0.481
250	-0.761	-0.502	-0.489	-0.673	-0.584
500	-0.763	-0.694	-0.681	-0.680	-0.691

**Tabla 3.3: Comparación del potencial de circuito abierto para el sistema Fe-NaCl-CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de rotación**

Los resultados corresponden a los diferentes sistemas hidrodinámicos para cada concentración de dióxido de carbono, solución en la cual se evaluaron las probetas de acero 5L API X-52. En general el comportamiento presentado para todos los sistemas hidrodinámicos es que aproximadamente después de 400 segundos de exposición el valor del potencial a circuito abierto se estabiliza. Al incrementarse la velocidad de rotación, los valores del potencial a circuito abierto son más activos debido a que los cloruros presentes y los productos de la disociación del ácido carbónico, se difunden a través de los sitios activos de la superficie metálica.

Las figuras 3.2 a la 3.5 muestran que a partir de una velocidad de rotación de 2000 rpm, el valor de potencial se hace relativamente igual, debido a que el proceso de corrosión del metal es estable y es controlado activacionalmente por la reacción ocurrida en la interfase. Para el caso de 250 ppm de concentración de dióxido de carbono, no se ve este comportamiento, quizás por falta de control al mantener la concentración durante la prueba.

La magnitud del potencial a circuito abierto a las diferentes velocidades de rotación es influenciada por el efecto mecánico del fluido que se produce en la superficie del electrodo por acción del movimiento del mismo.

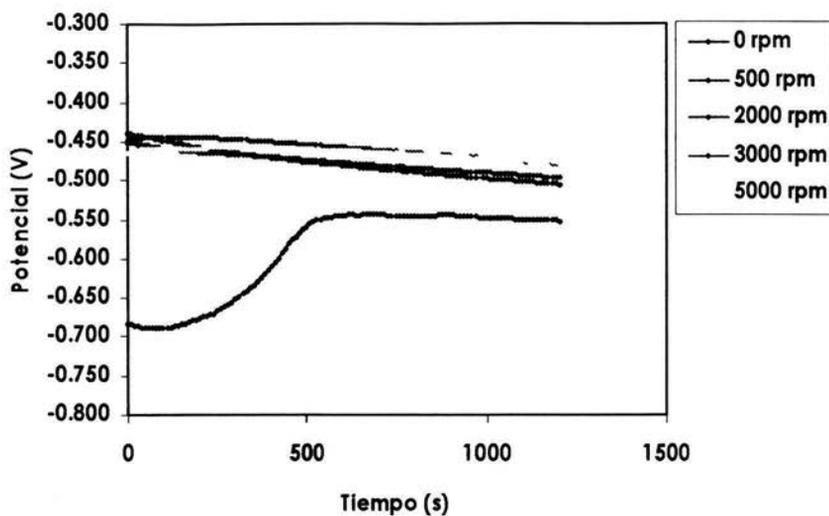


Figura 3.2: Comparación del potencial de circuito abierto (PCA) para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl a diferentes velocidades de rotación

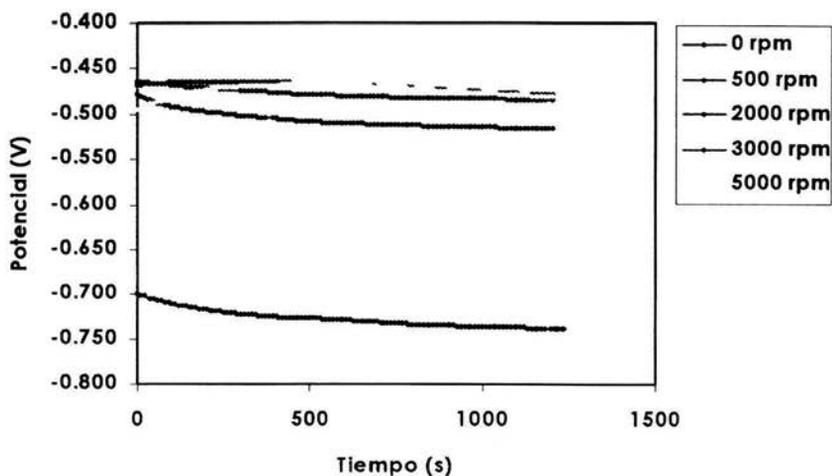


Figura 3.3: Comparación del potencial de circuito abierto (PCA) para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de rotación

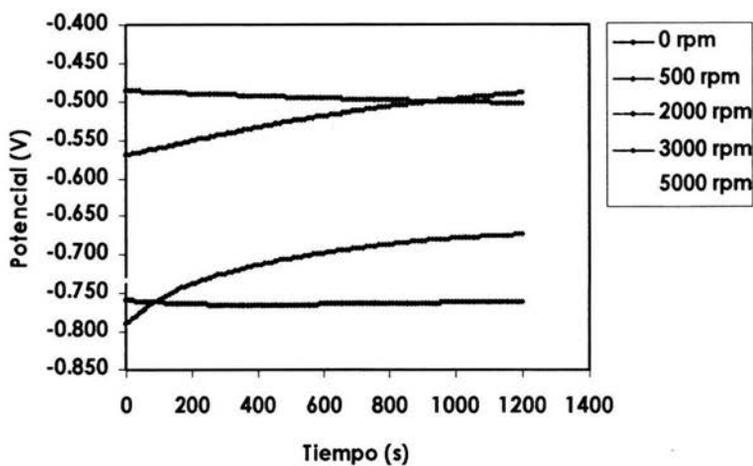


Figura 3.4: Comparación del potencial de circuito abierto (PCA) para el sistema Fe- H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de rotación

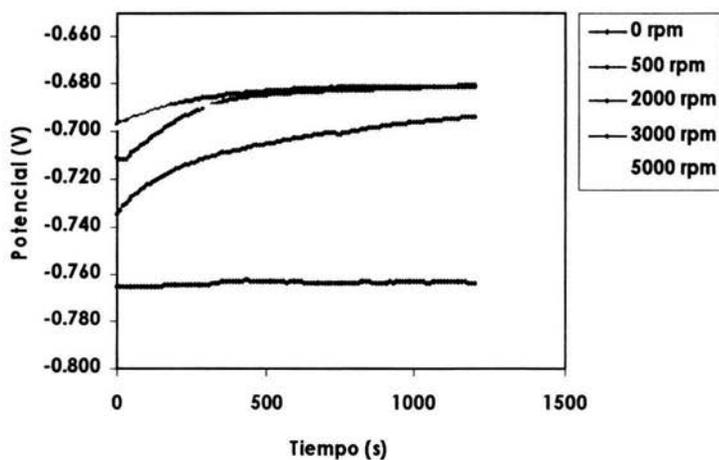


Figura 3.5: Comparación del potencial de circuito abierto (PCA) para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de rotación

### 3.4 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS) (8.9,63,64)

Las películas pasivas son una formación natural de protección contra la corrosión, cuya función principal es la de proteger al metal contra medios mas agresivos. La acción combinada entre el flujo y la transferencia de masa iónica es determinante para caracterizar la formación de películas protectoras bajo condiciones hidrodinámicas. Al exponer probetas de acero en una salmuera al 3% NaCl con inyección de dióxido de carbono a diferentes concentraciones, se crean las condiciones para que se de una competencia entre la formación de  $Fe_xO_y$  y  $FeCO_3$ , dependiendo de las condiciones hidrodinámicas presentes. Aproximaciones termodinámicas predicen que a bajos valores de pH se forma ácido carbónico en un sistema Fe-NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. La formación de una película en la superficie metálica se hace presente cuando el control del proceso es por difusión bajo condiciones hidrodinámicas. Estas condiciones controlan las propiedades difusionales y cinéticas de la interfase metal-película. A través de pruebas de impedancia realizadas al sistema bajo las diferentes condiciones hidrodinámicas se obtuvo información importante acerca del proceso que ocurre en la interfase metal-solución.

#### 3.4.1 Sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl

El diagrama de Nyquist (figura 3.6) para el sistema sin inyección de dióxido de carbono, muestra un comportamiento activacional del sistema, en el cual, a medida que aumenta la velocidad de rotación, se hace aún mas activo, favoreciendo la corrosión de la superficie metálica. A partir de esto se presume que el producto de corrosión formado es el óxido de hierro.

El diagrama de Bode (figura 3.7) muestra un cambio en el ángulo de fase de 63 grados aproximadamente sin rotación, a 40 grados aproximadamente, lo cual podría ser ocasionado por el rompimiento de la película de óxido de hierro que se forma en la superficie. El análisis EDS mostrado en la figura 3.8 muestra que es posible la formación de  $Fe_xO_y$  en la superficie metálica. Las figuras 3.9 y 3.10

muestran un acercamiento a la superficie metálica bajo condiciones estáticas e hidrodinámicas en donde se observa la formación de óxido de hierro y su posterior desprendimiento.

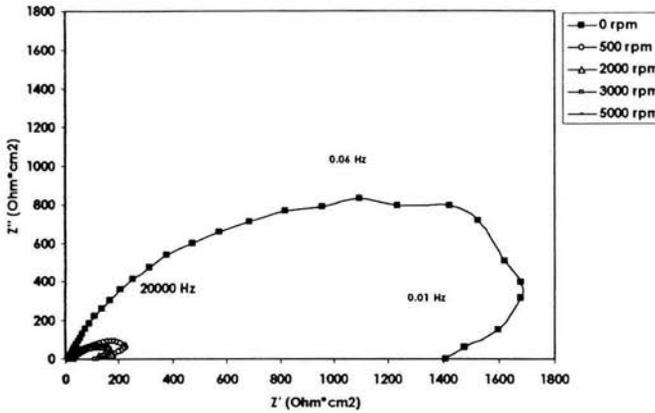


Figura 3.6: Comparación de los diagramas de Nyquist para el sistema Fe-H $_2$ O-NaCl a diferentes velocidades de rotación

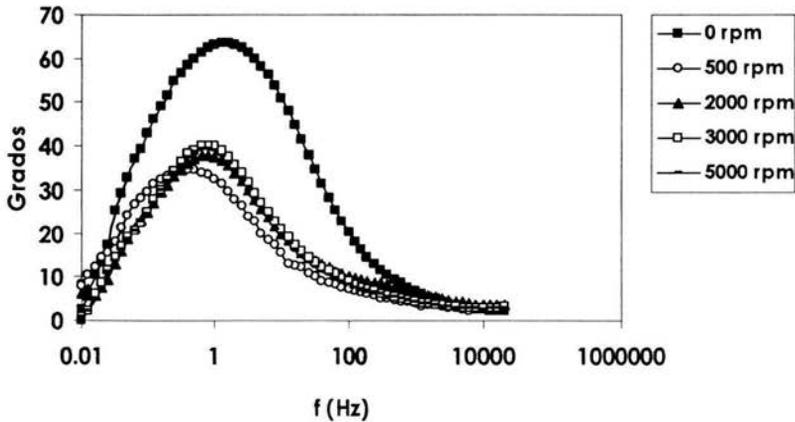


Figura 3.7: Comparación de los diagramas de Bode (grados vs. f) para el sistema Fe-H $_2$ O-NaCl a diferentes velocidades de rotación

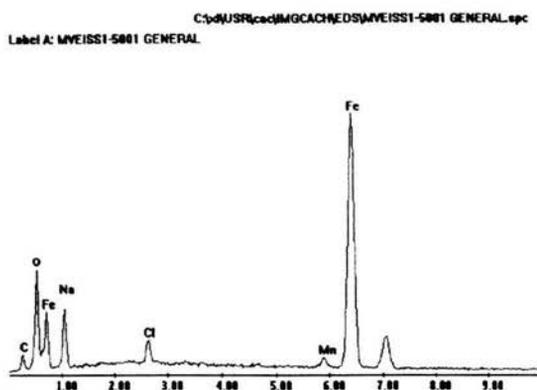


Figura 3.8: Análisis d EDS para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl a 500 rpm de velocidad de rotación

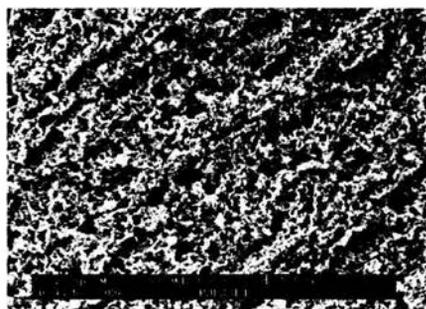
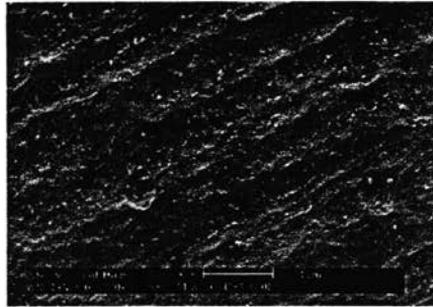
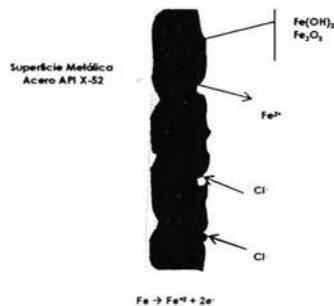


Figura 3.9: Superficie metálica sumergida en el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl bajo condiciones estacionarias en donde se observa la película de óxido de hierro formada



**Figura 3.10:** Superficie metálica sumergida en el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl a 3000 rpm de velocidad de rotación en donde se observa desprendimiento de la película de óxido de hierro formada

Ilustrativamente, la figura 3.11 muestra la representación del proceso que ocurre en la interfase metal-electrolito para el sistema Fe-NaCl-H<sub>2</sub>O:



**Figura 3.11:** Descripción del proceso electroquímico que ocurre en el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl

El metal al estar en contacto con la salmuera, sufre un proceso de disolución y en la interfase metal-solución se forma una película de óxido de hierro cuya adherencia es influenciada por el aumento de la velocidad de rotación del electrodo. Los iones cloruros penetran a través de la película de óxido y los iones ferrosos disponibles siguen reaccionando para formar el mismo.

### 3.4.2 Sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub>

En el sistema con inyección de 100 ppm de dióxido de carbono, ocurre un proceso de adsorción de especies a bajas frecuencias que puede observarse en el Diagrama de Nyquist presentado en la figura 3.12.

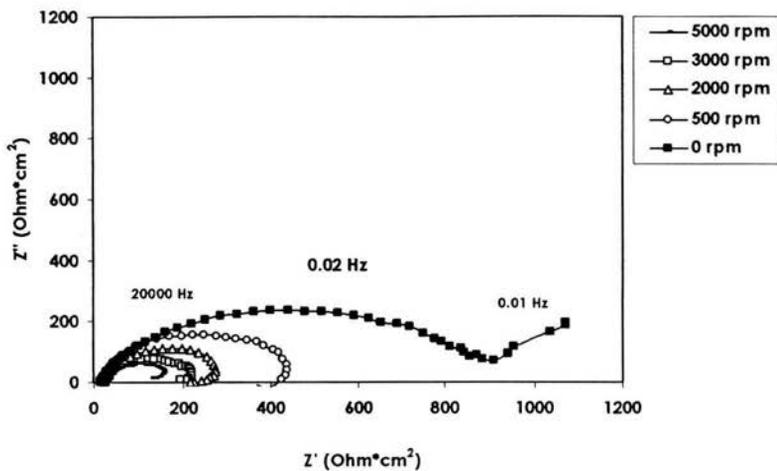


Figura 3.12: Comparación de los diagramas de Nyquist para el sistema Fe- H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm saturación CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de rotación

Al presentarse condiciones de rotación en la solución, hay presencia de iones cloruros, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ácido carbónico y por supuesto iones H<sup>+</sup>. Bajo condiciones estáticas, y con un pH igual a 5.35, previamente medido a temperatura ambiente, es totalmente factible, desde el punto de vista termodinámico que se haya formado óxido de hierro y FeCO<sub>3</sub> sobre la superficie metálica debido a la presencia del dióxido de carbono disociado en la solución. El proceso de difusión es caracterizado por una impedancia infinita que puede observarse en el diagrama. Los iones cloruros penetran a través de la película de óxido o carbonato de hierro y la disociación del ácido carbónico forma el ión carbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), dando origen a los bajos valores de pH obtenidos. Estos al llegar hasta la

superficie de la probeta de acero promueven la formación de hidrógeno como reacción catódica entre la interfase metal-electrolito. Bajo condiciones hidrodinámicas se presenta un comportamiento de activación-adsorción de especies. Cabe destacar que es factible que el carbonato de hierro se forme a partir de los sitios libres dejados por el desprendimiento de la capa de óxido formada originalmente, pero la cantidad de iones ferrosos no son suficientes como para formar una película de  $\text{FeCO}_3$  que cubra totalmente la superficie del electrodo de trabajo.

El Diagrama de Bode (figura 3.13) muestra los valores de los ángulos de fase para las diferentes condiciones hidrodinámicas. Bajo condiciones estáticas y a 500 rpm se observan dos constantes de tiempo asociadas con la difusión y la capacitancia de la película formada. Bajo condiciones hidrodinámicas se observa sólo una constante de tiempo a frecuencias medias que va disminuyendo la magnitud a medida que aumenta la velocidad de rotación, lo cual se le atribuye a la disolución de la película o desprendimiento de los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica. Los sitios libres sobrantes son propicios para la interacción de especies iónicas con la superficie del electrodo. La rotación provoca que los iones cloruros,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}^+$  sean transferidos desde el volumen de la solución hacia la capa de difusión para dar inicio a la adsorción iónica de estas especies.

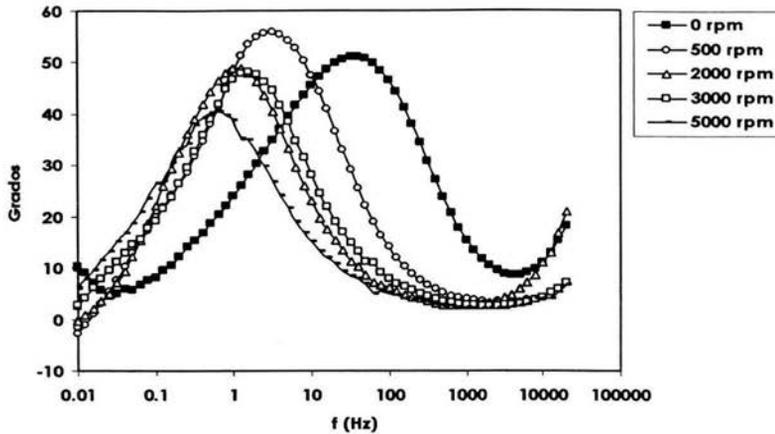


Figura 3.13: Comparación de los diagramas de Bode (grados vs. f) para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de rotación

Ilustrativamente la figura 3.14 muestra el proceso que ocurre en el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>. El CO<sub>2</sub> disuelto en la fase acuosa promueve la reacción electroquímica entre el metal y el medio con el cual está en contacto. El mismo contiene muy poca cantidad de oxígeno y la disociación del ácido carbónico formado por la reacción entre el CO<sub>2</sub> y el agua provee una cantidad de iones hidronios responsables de la disminución del pH en la solución. La disolución del metal en contacto con el medio da origen a la formación de una película protectora de FeCO<sub>3</sub> en la interfase metal-solución.

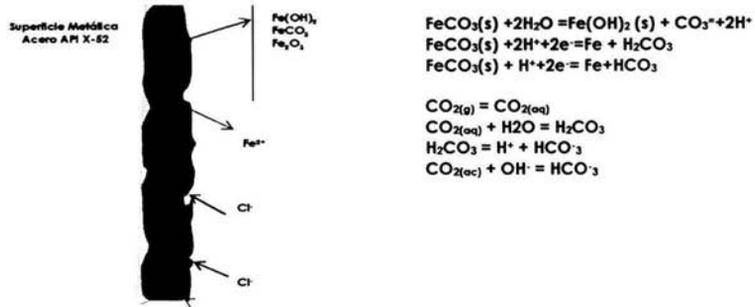


Figura 3.14: Descripción del proceso electroquímico que ocurre en el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub>

El análisis EDS realizado pero esta vez a 5000 rpm de velocidad de rotación se muestra en la figura 3.15:

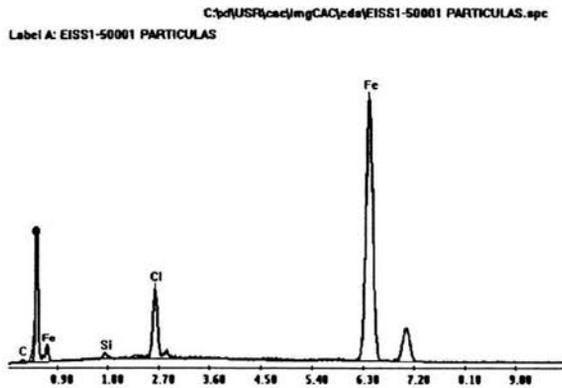
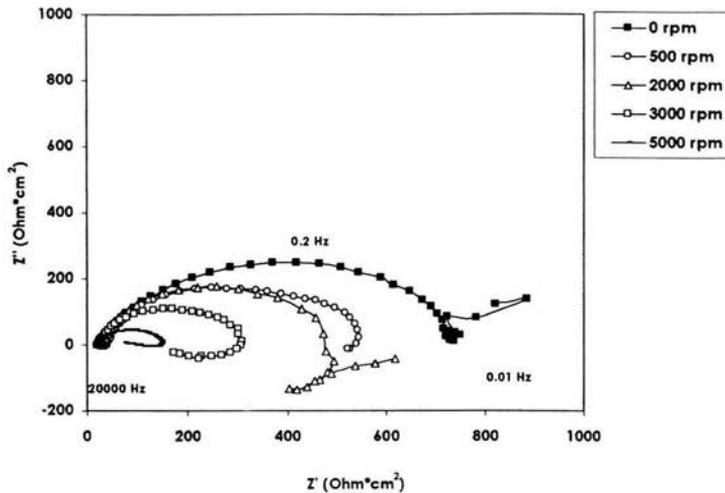


Figura 3.15: Análisis d EDS para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> a 5000 rpm de velocidad de rotación

### 3.4.3 Sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub>

En la figura 3.16 correspondiente al Diagrama de Nyquist para este sistema se observa que al aumentar la concentración de dióxido de carbono se presenta un proceso de activación-adsorción.

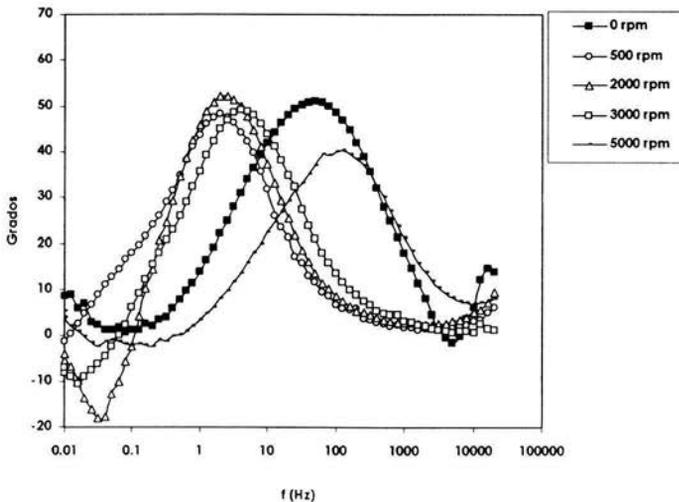


**Figura 3.16: Comparación de los diagramas de Nyquist para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm saturación CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de rotación**

El flujo origina un desprendimiento de la película formada, así como de la capa de óxido poroso adherido a la superficie. Los iones HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>=</sup> presentes en la solución alteran la estabilidad de la película formada a través de un proceso de transferencia de masa. A condiciones estáticas se observa un proceso de activación en donde se presume que el carbonato de hierro se encuentra presente debido al valor de pH igual a 5.23 previamente medido y el potencial registrado igual a -0.761 mV versus ECS. La magnitud del semicírculo que corresponde al valor de la resistencia a la transferencia de carga (R<sub>tc</sub>) va decreciendo al incrementarse la velocidad de rotación. El incremento de la velocidad de rotación hace que los productos de corrosión adheridos se

desprendan, dando origen a mas sitios disponibles para los iones  $\text{HCO}_3^-$ . Se presume que estos iones, al difundirse, forman  $\text{FeCO}_3$  en los sitios activos disponibles, incrementándose el área de formación de película protectora, aún cuando la velocidad de rotación ha aumentado.

Los ángulos de fase presentados en el diagrama de Bode (figura 3.17) presentan un incremento en su magnitud, lo que hace suponer que la película de  $\text{FeCO}_3$  es más espesa, aumentando la capacitancia del semiconductor en la interfase, pero con una densidad más porosa que da origen a sitios activos favoreciendo la velocidad de corrosión.



**Figura 3.17: Comparación de los diagramas de Bode (grados vs. f) para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de rotación**

El análisis SEM mostrado en la figura 3.18 para una velocidad de 500 rpm muestra la formación de carbonato de hierro como película protectora sobre la superficie de la probeta metálica.

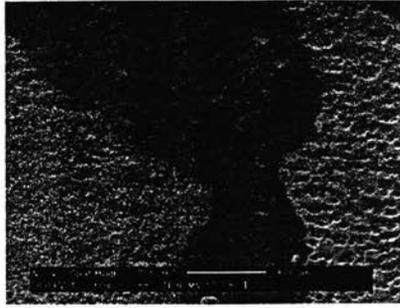


Figura 3.18: Superficie metálica sumergida en el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a 500 rpm de velocidad de rotación en donde se observa la formación de la película de carbonato de hierro

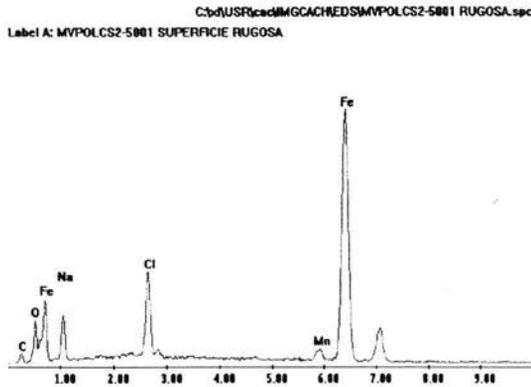


Figura 3.19: Análisis d EDS para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a 500 rpm de velocidad de rotación para la zona más rugosa

### 3.4.4 Sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub>

Al aumentar la concentración de dióxido de carbono presente en la solución, se favorece la reacción de precipitación del carbonato de hierro (FeCO<sub>3</sub>) y se considera un proceso de corrosión general en la superficie metálica, cuyas características de disolución y crecimiento de la película protectora dependen la estabilidad y homogeneidad de la misma. El diagrama de Nyquist

correspondiente a la figura 3.20, muestra un proceso de activación combinado con un proceso de transferencia de masa para las diferentes velocidades de rotación. Bajo condiciones estáticas se observa un proceso por activación combinado con un máximo de ángulo de fase a frecuencias medias, lo cual es característica de una pseudocapacitancia atribuida a la presencia de poros en la película formada sobre la superficie metálica de la probeta.

Cuando la velocidad de rotación es de 500 rpm, el diagrama de Nyquist presenta cambios de una señal activa a una señal de transferencia de masa. El diagrama de Bode (figura 3.21) muestra un cambio de ángulo de fase de  $55^\circ$  a  $45^\circ$ , lo cual es característico de un comportamiento difusional debido a la formación de productos de corrosión.

Cuando la rotación llega a 2000 rpm, el diagrama de Nyquist presenta una impedancia infinita, lo cual indica un rompimiento de la película de óxido formada en la interfase metal-solución y la formación de carbonato de hierro en su lugar dando origen a valores altos de impedancia.

Al llegar la rotación a 3000 rpm el proceso es difusional, lo cual es ocasionado por la formación de áreas más extensas de carbonato de hierro; como consecuencia quedan menos sitios activos disponibles de la película de óxido de hierro.

A 5000 rpm, se observa un cambio en el mecanismo de transporte en donde la respuesta de la señal de impedancia indica adsorción y un ángulo de fase aproximadamente igual a  $45^\circ$ , lo cual caracteriza a un proceso de transferencia de masa a través de la película. Se presume que la película es estable y posee baja porosidad lo cual puede ocasionar una acumulación de especies iónicas que se adhieren a la superficie antes del proceso de difusión.

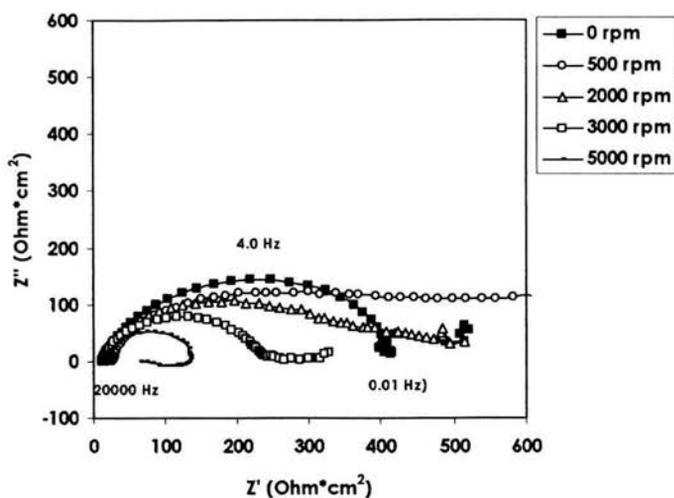


Figura 3.20: Comparación de los diagramas de Nyquist para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm saturación CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de rotación

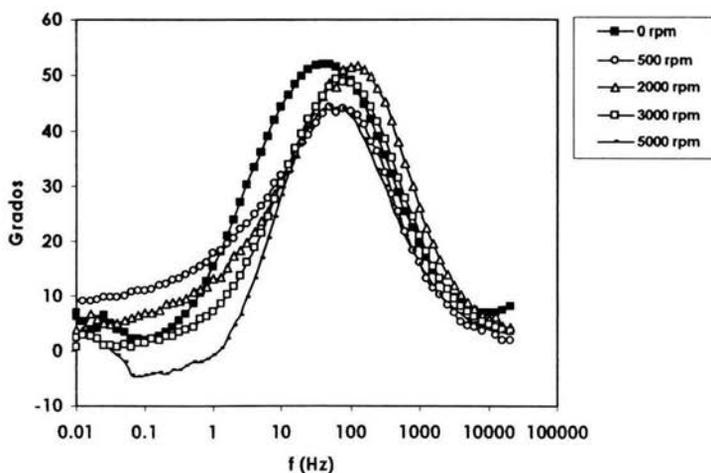
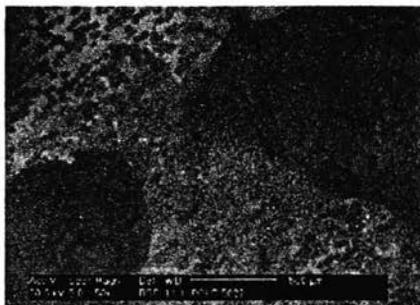
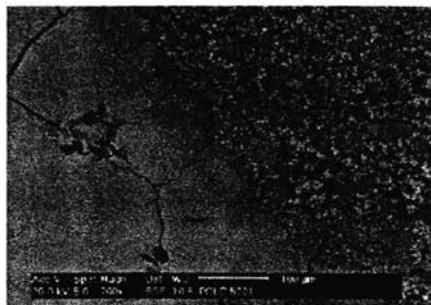


Figura 3.21: Comparación de los diagramas de Bode (grados vs. f) para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades de rotación

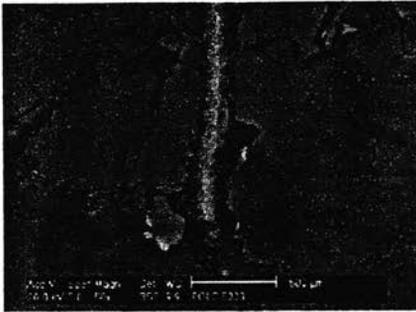
El análisis superficial realizado muestra una secuencia muy interesante a partir de las mismas condiciones estáticas hasta la última velocidad. La figura (3.22-a) presenta según el análisis SEM, zonas oscuras que representan la formación de óxido de hierro y áreas más claras de formación de carbonato de hierro. Al aumentar la velocidad, la formación de carbonato de hierro ocupa gran parte del área superficial removiendo la película de óxido formada (figura 3.22-b). Posteriormente la figura 3.22-c muestra la delaminación del óxido de hierro debajo de la cual hay formación de carbonato de hierro. La figura 3.22-d, correspondiente a la velocidad de 3000 rpm, muestra que se ha afianzado más la película de carbonato de hierro. Cuando la velocidad de 5000 rpm se hace presente, el análisis SEM (figura 3.22-e) muestra que se ha formado una película estable de carbonato de hierro con porosidades diferentes de acuerdo a las zonas más oscuras o mas claras sobre la superficie, lo cual representa más cantidad o menos cantidad de poros según sea el caso.



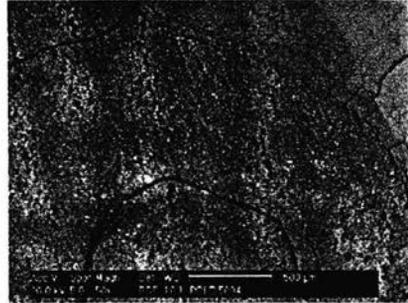
(3.22-a) 0 rpm



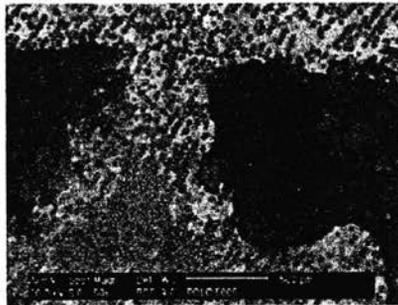
(3.22-b) 500 rpm



(3.22-c) 2000 rpm



(3.22-d) 3000 rpm



(3.22-e) 5000 rpm

Figura 3.22: Análisis SEM de las probetas de acero expuestas a una saturación de 500 ppm  $\text{CO}_2$  en solución de salmuera al 3%.

### 3.4.5 Sistema $\text{Fe-H}_2\text{O-NaCl-250 ppm CO}_2\text{-250 ppm inhibidor}$

La formación de carbonato de hierro o de productos de corrosión como consecuencia de la exposición del metal ante el electrolito, depende de los sitios disponibles para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas o fenómenos de transferencia de masa que conllevan a la formación de los mismos. Los inhibidores se utilizan con la finalidad de controlar el agente corrosivo que produce la interacción entre la superficie metálica y el electrolito.

La figura 3.23 muestra el valor de potencial a circuito abierto para las diferentes concentraciones de dióxido de carbono bajo las distintas condiciones hidrodinámicas. Se observa que después de un tiempo aproximado de 200 segundos el valor del potencial se estabiliza.

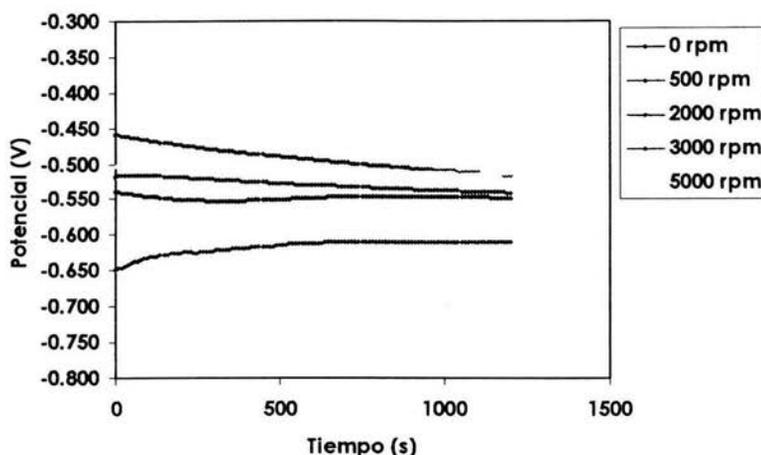


Figura 3.23: Comparación del potencial de circuito abierto para el sistema Fe-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub>-250 ppm Inhibidor a diferentes velocidades de rotación

La presencia del inhibidor en el sistema origina modificaciones en la superficie metálica de las probetas bajo todas las condiciones del sistema. La concentración agregada de inhibidor fílmico fue de 250 ppm versus una concentración equivalente de saturación de dióxido de carbono en la solución de salmuera al 3%. Se considera que la barrera adherida sobre la superficie metálica, después de agregar el inhibidor fílmico en la solución es estable bajo las diferentes velocidades de rotación.

La figura 3.24 muestra el diagrama de Nyquist del sistema. Se presume que a condiciones estáticas está ocurriendo un proceso por transferencia de masa con formación de una película porosa en la superficie.

A medida que aumenta la velocidad de rotación el valor de ángulo de fase aumenta su magnitud de  $45^\circ$  para 500 rpm de velocidad a  $60^\circ$  a 5000 rpm de velocidad, lo cual indica que aumenta el espesor de la película de inhibidor adherida sobre la superficie metálica. El diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode observados en las figuras 3.24 y 3.25 respectivamente, sugieren que el proceso está controlado difusionalmente. A medida que aumenta la velocidad de rotación, la película filmica de inhibidor se adhiere más a la superficie metálica. A partir de 2000 rpm de velocidad de rotación, se observa en el diagrama de Nyquist un segundo semicírculo, lo cual puede indicar que la película filmica de inhibidor adsorbida sobre la superficie metálica es estable.

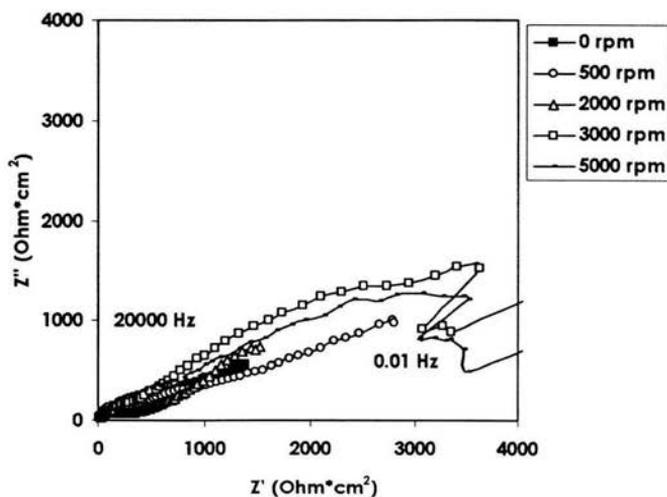
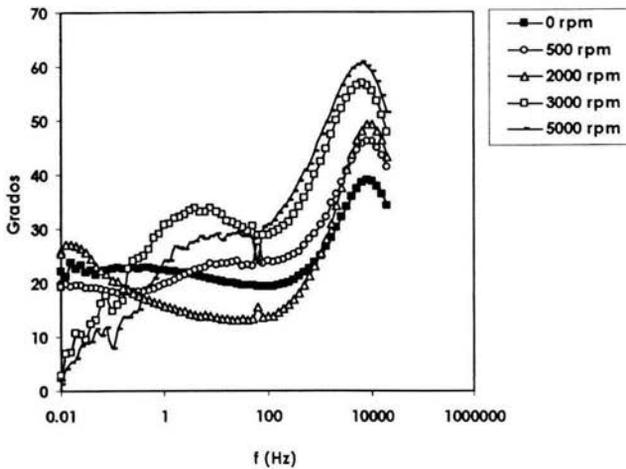


Figura 3.24: Comparación de los diagramas de Nyquist para el sistema Fe-NaCl-250 ppm saturación  $\text{CO}_2$ -250 ppm inhibidor a diferentes velocidades de rotación

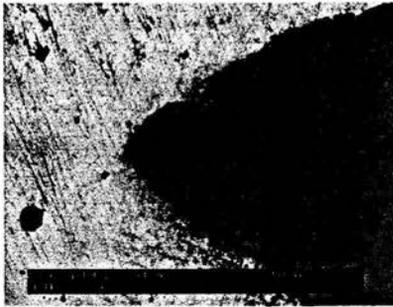
La presencia de un segundo semicírculo en el diagrama de Nyquist y una segunda constante de tiempo en el diagrama de Bode se le atribuye a la presencia de una capacitancia asociada con la magnitud máxima del segundo semicírculo, en donde, el primer semicírculo es el valor de  $R_p$  asociada a la

formación de la película protectora y el segundo el valor de  $R_{ic}$  asociada a la interfase metal-película.

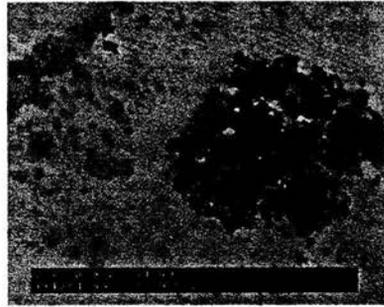


**Figura 3.25:** Comparación de los diagramas de Bode (grados vs. f) para el sistema Fe-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub>-250 ppm inhibidor a diferentes velocidades de rotación

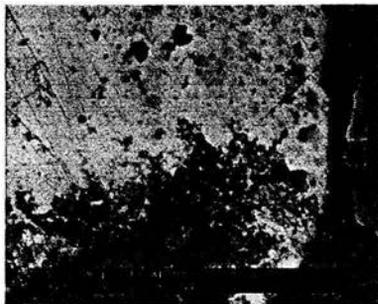
El análisis cualitativo SEM mostrado en la figura 3.26 sugiere que la barrera de inhibidor adsorbida en la superficie metálica se hace más estable a medida que aumenta la velocidad de rotación. La figura 3.26-a corresponde a la velocidad de 500 rpm; en ella se observan especies adherentes sobre la superficie y se observa área de superficie metálica no atacada. En la figura 3.26-b y 3.26-c se observa como a medida que aumenta la velocidad de rotación, el inhibidor reacciona y cubre mayor parte de la superficie metálica. La figura 3.26-d corresponde a la velocidad de 5000 rpm en la cual ya la barrera de inhibidor adsorbida en la superficie del electrodo es homogénea y estable, considerándose que cubre totalmente a la misma.



(3.26-a) 500 rpm



(3.26-b) 2000 rpm



(3.26-c) 3000 rpm



(3.26-d) 5000 rpm

Figura 3.26: Análisis SEM de las probetas de acero expuestas a una saturación de 250 ppm  $\text{CO}_2$  y 250 ppm de inhibidor en solución de salmuera al 3%.

El análisis EDS para 500 rpm de velocidad se observa en la figura 3.27:

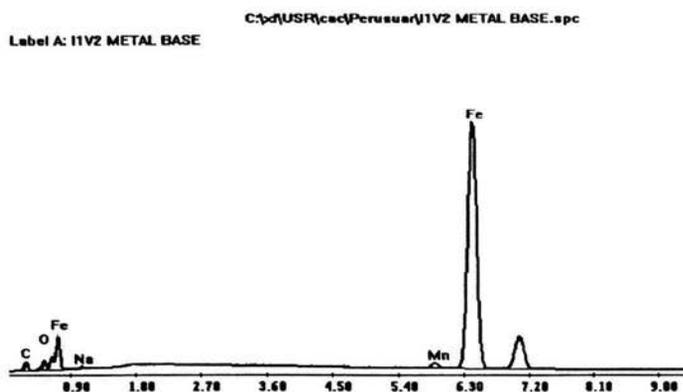


Figura 3.27: Análisis d EDS para el sistema Fe-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub>- 250 ppm Inhibidor a 500 rpm de velocidad de rotación (zona clara)

El análisis EDS para 3000 rpm de velocidad del producto de corrosión formado (zona oscura) y que empezará a desprenderse por acción de la velocidad y posterior adherencia de la película protectora de inhibidor es el siguiente (figura 3.28):

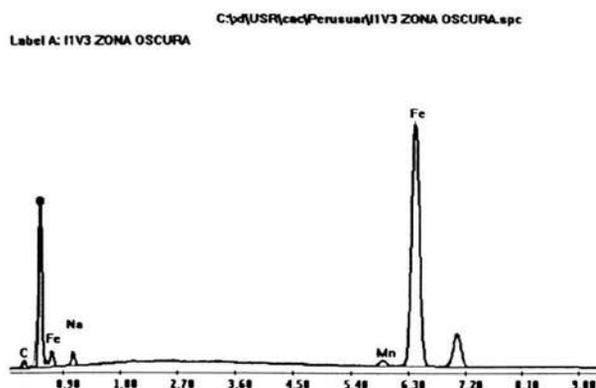


Figura 3.28: Análisis d EDS para el sistema Fe-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub>- 250 ppm Inhibidor a 3000 rpm de velocidad de rotación (zona oscura)

El análisis EDS para el caso de 5000 rpm de velocidad en el cual la barrera de inhibidor adherida a la superficie es estable, se muestra en la figura 3.29, el contenido de oxígeno es insignificante.

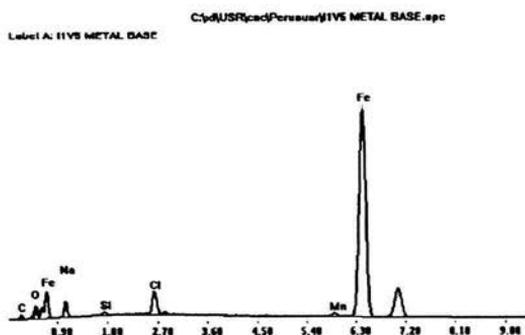


Figura 3.29: Análisis d EDS para el sistema Fe-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub>- 250 ppm inhibidor a 5000 rpm de velocidad de rotación (metal base)

### 3.5 MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES

Se realizaron combinaciones de varios elementos para obtener una respuesta de impedancia simulada para todas las frecuencias en la celda de corrosión estudiada, con la finalidad de obtener parámetros a través de los cuales se determinó la velocidad de corrosión. Para el ajuste en todos los casos del circuito equivalente obtenido, el error porcentual fue menor al 15% y los parámetros obtenidos pueden observarse en la tabla 3.4.

El circuito equivalente ajustado para los sistemas estudiados fue una combinación de una resistencia  $R_s$  que representa a la resistencia de la solución, en serie con una combinación en paralelo de una segunda resistencia  $R_{lc}$  (resistencia a la transferencia de carga) y un elemento de fase constante, tal como lo muestra la figura 3.30. El elemento de fase constante simula la capacitancia de la doble capa electroquímica presente en la interfase metal solución. El valor simulado de

la pseudo capacitancia está definido a su vez por dos valores: CPE,t y CPE,p. Cuando el segundo término es igual a la unidad entonces la pseudo capacitancia equivale a un capacitor, pero se está en presencia de un sistema no homogéneo debido a la formación de productos de corrosión rugosos y una película protectora porosa; lo cual origina un valor de CPE,p diferente y a una pseudo capacitancia de doble capa con un ángulo de fase igual a 90°.

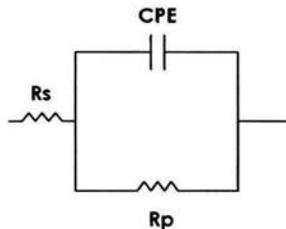


Figura 3.30: Circuito equivalente para el ajuste gráfico de los sistemas estudiados

Sistema 3% NaCl	Velocidad	$R_s$ (Ohm $^2$ cm $^2$ )		CPE-T		CPE-P		$R_p$ (Ohm $^2$ cm $^2$ )		I <sub>cl</sub>	I <sub>corr</sub> (A/cm $^2$ )	Y <sub>corr</sub> (mm/año)
		Valor	Error(%)	Valor	Error(%)	Valor	Error(%)	Valor	Error(%)			
Blanco sin saturación CO <sub>2</sub>	0 gpm	14.93	1.16	9.24E-04	1.75	7.91E-01	0.64	1943.00	2.25	1943.00	1.825E-05	0.1536
	500 gpm	27.40	1.38	5.32E-03	3.56	4.13E-01	2.28	265.00	4.18	265.00	9.811E-05	1.1376
	2000 gpm	16.83	1.84	5.07E-03	4.41	4.14E-01	2.48	196.90	4.29	196.90	1.820E-04	1.5311
	3000 gpm	14.10	1.70	4.88E-03	4.70	4.87E-01	2.35	180.10	3.77	180.10	1.444E-04	1.6739
	5000 gpm	18.40	1.49	4.80E-03	4.18	4.89E-01	2.14	169.90	3.40	169.90	1.530E-04	1.7744
100 ppm saturación CO <sub>2</sub>	0 gpm	21.19	1.98	2.32E-04	4.44	7.05E-01	1.21	881.10	1.79	881.10	2.951E-05	0.3422
	500 gpm	15.18	0.70	1.14E-03	1.71	8.14E-01	0.59	430.40	1.06	430.40	6.041E-05	0.7004
	2000 gpm	22.97	1.18	2.07E-03	3.38	8.54E-01	1.47	261.80	2.32	261.80	9.931E-05	1.1515
	3000 gpm	15.86	0.87	2.85E-03	1.84	7.94E-01	0.79	217.40	1.23	217.40	1.194E-04	1.3867
	5000 gpm	18.87	0.82	4.31E-03	2.33	7.52E-01	1.31	161.50	2.09	161.50	1.610E-04	1.8667
250 ppm saturación CO <sub>2</sub>	0 gpm	29.28	1.66	9.25E-05	5.15	7.92E-01	1.13	720.60	1.39	720.60	3.608E-05	0.4184
	500 gpm	39.00	0.57	1.01E-03	1.68	8.17E-01	0.68	500.30	0.99	500.30	5.197E-05	0.6026
	2000 gpm	28.18	1.86	7.49E-04	5.73	9.04E-01	1.89	450.30	2.91	450.30	5.774E-05	0.6695
	3000 gpm	21.05	1.41	7.85E-04	4.92	8.53E-01	1.50	264.50	2.01	264.50	9.830E-05	1.1398
	5000 gpm	13.88	2.38	1.44E-04	10.85	7.94E-01	2.08	120.00	1.74	120.00	2.147E-04	2.5123
500 ppm saturación CO <sub>2</sub>	0 gpm	13.07	0.97	2.02E-04	2.59	7.68E-01	0.59	420.20	0.81	420.20	6.188E-05	0.7175
	500 gpm	23.20	3.18	3.39E-04	7.17	4.15E-01	2.17	622.60	2.77	622.60	4.174E-05	0.4842
	2000 gpm	12.77	2.40	1.49E-04	4.10	7.25E-01	1.36	404.10	1.65	404.10	6.402E-05	0.7424
	3000 gpm	12.18	1.65	1.82E-04	5.21	7.49E-01	1.11	249.00	1.24	249.00	1.044E-04	1.2107
	5000 gpm	12.54	2.99	1.27E-04	15.24	8.89E-01	2.72	103.40	2.65	103.40	2.515E-04	2.9156

Tabla 3.4: Parámetros obtenidos a través del ajuste de la impedancia para los sistemas estudiados

En la figura 3.31 se observa la variación del valor de la resistencia de la solución,  $R_s$ , versus la concentración de dióxido de carbono en ppm. En términos generales, la resistencia de la solución presenta un aumento en su valor a medida que aumenta la concentración de dióxido de carbono hasta llegar a 250 ppm y luego disminuye a 500 ppm de concentración de dióxido de carbono.

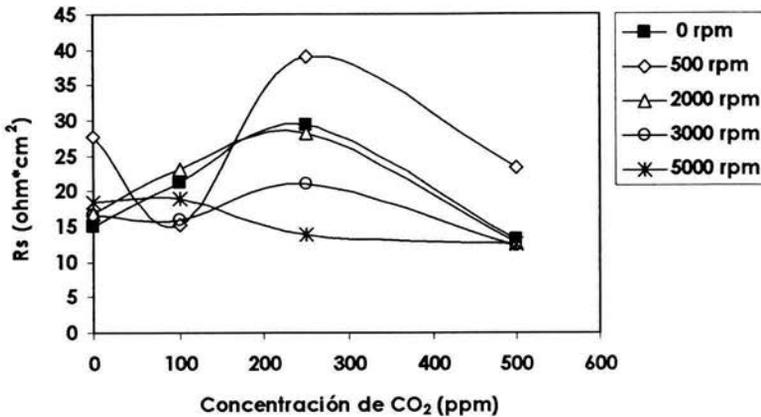


Figura 3.31: Variación del valor de  $R_s$  (ohm\*cm<sup>2</sup>) vs. concentración de saturación de CO<sub>2</sub> (ppm) a diferentes velocidades de rotación

La figura 3.32 muestra la variación de la resistencia a la solución ( $R_s$ ) versus la velocidad de rotación del electrodo para todos los sistemas de estudio. Se observa más claramente la tendencia de la disminución de la resistencia de la solución a medida de aumenta la velocidad de rotación del electrodo para todas las concentraciones de dióxido de carbono disuelto en la solución: el valor de  $R_s$  disminuye en un 10% para la concentración de 100 ppm de CO<sub>2</sub> disuelto a medida que aumenta la velocidad de rotación; en un 50% de su valor para la concentración de 250 ppm de CO<sub>2</sub> a medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo y finalmente en un 5% para la concentración de 500 ppm de CO<sub>2</sub> disuelto. El movimiento del fluido ocasionado por la rotación del electrodo facilita la difusión de especies y la transferencia de masa en la solución.

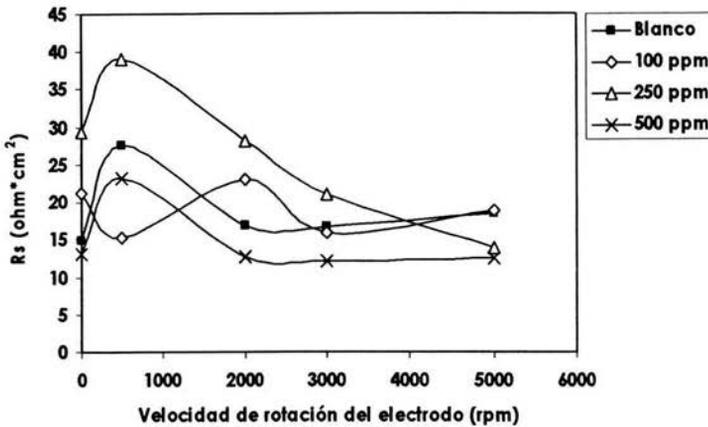


Figura 3.32: Variación del valor de  $R_s$  ( $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ ) vs. velocidad de rotación (rpm) para cada concentración de dióxido de carbono

La figura 3.33 muestra la variación de la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{lc}$ ) del sistema para cada velocidad de rotación versus la concentración de dióxido de carbono presente en la solución de prueba. La figura 3.34 muestra la variación de la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{lc}$ ) versus la velocidad de rotación del electrodo para los diferentes sistemas. A mayor velocidad de rotación, el valor de la  $R_{lc}$  disminuye en todos los sistemas aproximadamente en un 80% de su valor para todos los casos, lo cual indica que las condiciones hidrodinámicas son un factor influyente en el aumento de la velocidad de corrosión. A mayor concentración de dióxido de carbono y bajo todas las condiciones hidrodinámicas del sistema, el valor de la  $R_{lc}$  también disminuye a pesar de que la mayor presencia de especies iónicas puede promover la formación de películas protectoras en la superficie del metal. Los valores más altos de  $R_{lc}$  se observan bajo condiciones estáticas (1963  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  para 0 rpm de velocidad de rotación a 169.9  $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$  para 5000 rpm de velocidad de rotación). Estos valores disminuyen con la presencia del dióxido de carbono en la solución de prueba, lo que indica que el mismo es igualmente un factor influyente en el proceso de disolución del metal.

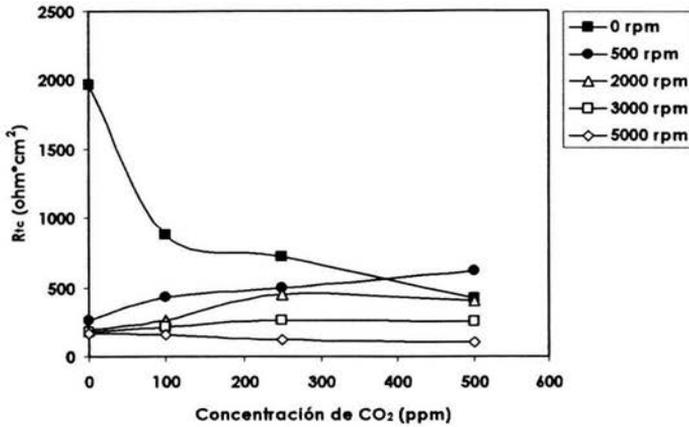


Figura 3.33: Variación del valor de R<sub>tc</sub> (ohm\*cm<sup>2</sup>) vs. concentración de saturación de CO<sub>2</sub> (ppm) a diferentes velocidades de rotación

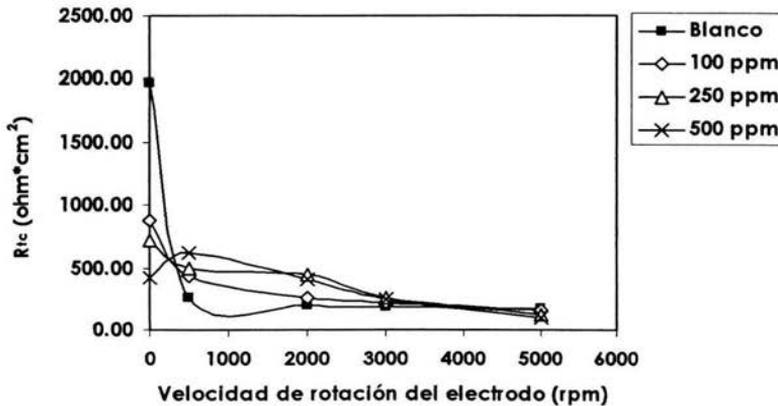


Figura 3.34: Variación del valor de R<sub>tc</sub> (ohm\*cm<sup>2</sup>) vs. velocidad de rotación (rpm) para cada concentración de dióxido de carbono

La figura 3.35 muestra la variación del valor de CPE,t (F) versus concentración de dióxido de carbono a diferentes velocidades de rotación, mientras que la figura 3.36 muestra la variación del valor de CPE,t de forma más específica para cada

concentración de dióxido de carbono versus la variación de rotación del electrodo de disco rotatorio en rpm.

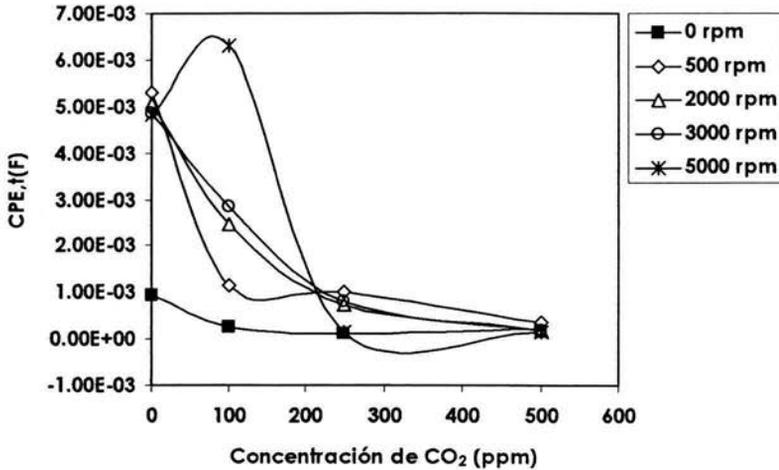


Figura 3.35: Variación del valor de CPE,t vs. concentración de saturación de CO<sub>2</sub> (ppm) a diferentes velocidades de rotación

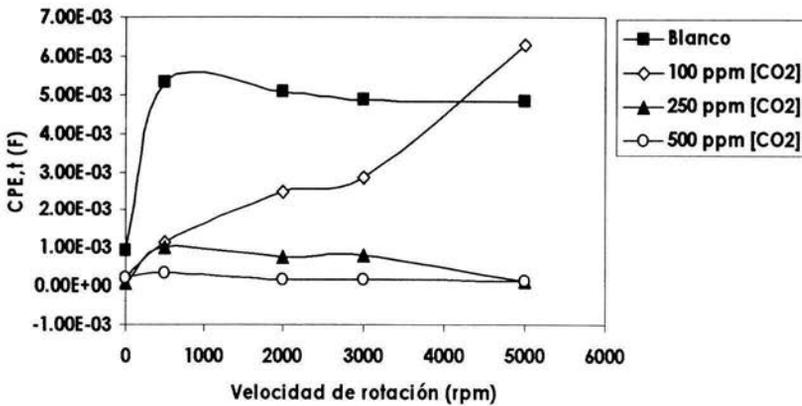


Figura 3.36: Variación del valor de CPE,t (F) según cada concentración de saturación de CO<sub>2</sub> (ppm) versus diferentes velocidades de rotación;  $\nu$ ,EDR; (rpm)

Los valores de  $CPE,t$  van disminuyendo a medida que aumenta la concentración de dióxido de carbono disuelto en la solución para todas las condiciones hidrodinámicas. Físicamente puede atribuirse este comportamiento a que en la interfase metal-electrolito se va acentuando el fenómeno de difusión y adsorción de especies al aumentar la presencia de  $CO_2$ . La carga almacenada en la interfase aumenta, y puede dar paso a la formación de productos de corrosión y películas porosas que se van formando o desprendiendo dependiendo de la influencia de las condiciones hidrodinámicas y la concentración de dióxido de carbono del sistema.

### **3.6 VELOCIDADES DE CORROSIÓN A PARTIR DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS**

A partir de los datos obtenidos de la simulación, y con ayuda de los circuitos equivalentes para las pruebas de impedancias se determinó la velocidad de corrosión para cada sistema bajo diferentes condiciones hidrodinámicas. En la figura 3.37 se muestra la variación de la velocidad de corrosión del acero en mm/año con respecto a la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio en rpm, para cada concentración de saturación de dióxido de carbono. Puede observarse claramente cómo influyen las condiciones de flujo sobre la velocidad de corrosión. La tendencia general es que a mayor velocidad de rotación del electrodo aumenta la velocidad de corrosión en los diferentes sistemas estudiados. Para el sistema sin inyección de dióxido de carbono, la velocidad de corrosión aumento de 0.15 mm/año a 0 rpm de velocidad de rotación, a un valor de 1.77 mm/año a 5000 rpm de velocidad de rotación del electrodo. Para el sistema con 100 ppm de dióxido de carbono disuelto en la solución, la velocidad de corrosión varió de 0.34 mm/año a 0 rpm de velocidad de rotación a 1.87 mm/año a 5000 rpm de velocidad de rotación del electrodo. Para el caso de 250 ppm de dióxido de carbono disuelto en la solución, la velocidad de corrosión aumentó desde un valor de 0.41 mm/año para 0 rpm de velocidad de rotación a 2.51 mm/año a 5000 rpm de velocidad de rotación del electrodo. Por último, los

valores obtenidos de velocidad de corrosión para el sistema con 500 ppm de dióxido de carbono disuelto fueron de 0.72 mm/año para 0 rpm de velocidad a 2.92 mm/año a 5000 rpm de velocidad de rotación del electrodo.

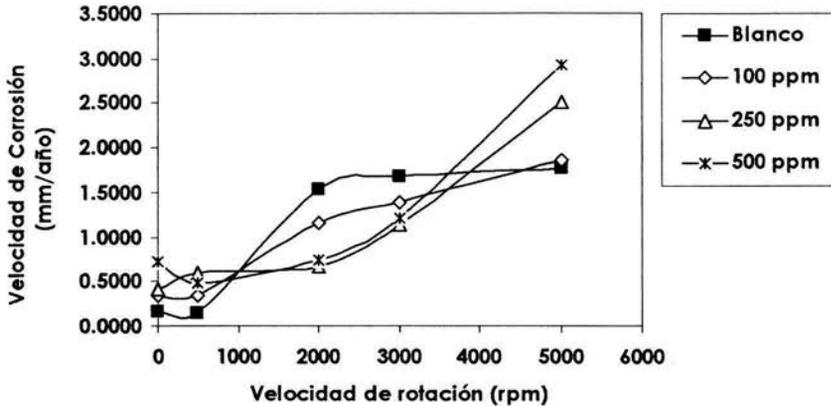


Figura 3.37: Variación de la velocidad de corrosión (mm/año) versus velocidad de rotación (rpm) para las diferentes concentraciones de dióxido de carbono

Las mayores magnitudes de velocidades de corrosión se obtuvieron a velocidades más altas de rotación para todos los sistemas (figura 3.38). A velocidades medias de rotación para las concentraciones de 250 y 500 ppm de concentración de dióxido de carbono, las velocidades de corrosión van disminuyendo en comparación con los sistemas del blanco y 100 ppm de saturación. Se presume que esto se deba a que la película de  $\text{FeCO}_3$  formada es más estable y cubre una mayor parte de la superficie metálica dejando menos sitios activos para su disolución. Las condiciones experimentales de los valores de pH obtenidos para estas concentraciones favorecen dicho comportamiento.

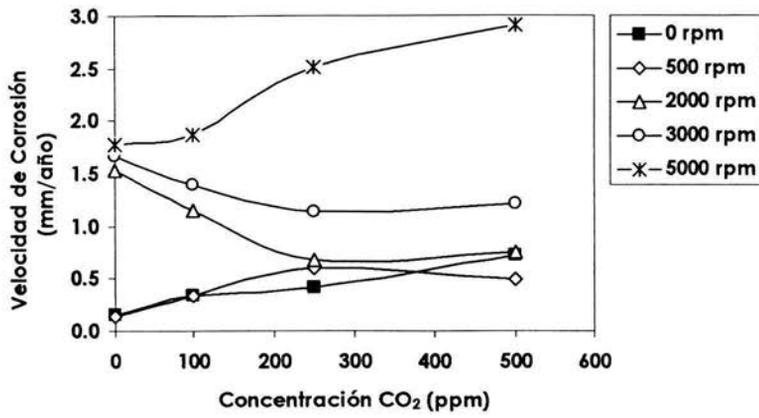


Figura 3.38: Variación de la velocidad de corrosión (mm/año) versus concentración de CO<sub>2</sub> (ppm) para las diferentes velocidades de rotación

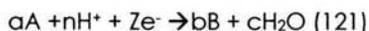
# **CAPÍTULO IV**

## **MODELO TERMODINÁMICO**

IV. MODELO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA Fe-Cl<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C.

El comportamiento de un metal en una solución acuosa puede ser estudiado termodinámicamente a través de un diagrama de equilibrio termodinámico (E vs. pH) conocido como diagrama de Pourbaix <sup>(65-69)</sup>. Al formularse todos los equilibrios de las reacciones posibles entre la superficie metálica y la solución que la rodea entonces se obtienen gráficamente zonas y áreas de estabilidad acerca de la tendencia del metal ante las condiciones de potencial y pH presentadas. A partir de esto se obtiene una idea clara y concreta acerca del comportamiento termodinámico del sistema y de los fenómenos que ocurren en la interfase del mismo. Se puede predecir la dirección espontánea de las reacciones y estimar variables como la composición y formación de los productos de corrosión o también coeficientes de actividad.

Una reacción química ocurrida en un sistema electroquímico se representa convenientemente como una reacción de media celda<sup>(66-67,70)</sup>:



Entonces el procedimiento para construir un diagrama de Pourbaix consiste en que la fuerza electromotriz estándar de una celda a cualquier temperatura se puede calcular a partir del cambio de energía libre de la reacción de la celda a cualquier temperatura <sup>(68)</sup>.

Al ocurrir una reacción electroquímica el procedimiento se basa en la reacción de Nernst a partir de la cual el potencial de media celda se calcula a través de la siguiente expresión<sup>(66-68)</sup>:

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ}_{\text{estándar}} - \frac{RT}{ZF} 2.303 \log \left( \frac{\alpha_B^b \alpha_{H_2O}^c}{\alpha_A^a \alpha_{H^+}^n} \right) \quad (122)$$

La ecuación anterior toma en cuenta el valor del potencial estándar ( $E^\circ$ ) en (V) calculado a partir de la energía libre de Gibbs estándar ( $G^\circ$ ) en (cal/mol) y el valor de las diferentes actividades ( $a_i$ ) de las especies involucradas en la reacción electroquímica a la temperatura de interés. Los demás parámetros son los siguientes:

E es el potencial de celda en (V).

R es la constante universal de los gases (1.98 cal/mol K).

T es la temperatura (298 K).

F es la constante de Faraday (23060 cal/equiv mol).

Z es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica.

La actividad de las especies se determina como<sup>(22-23,67)</sup>:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i \quad (123)$$

En donde  $x_i$  es la fracción molar del componente y  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad de la especie  $i$  igual a la unidad.

La construcción de las líneas que dan origen al diagrama, se basa en expresiones deducidas a partir de la reacción química o electroquímica involucrada y de los datos termodinámicos del sistema. Considerando igualmente el concepto de energía libre de Gibbs estándar, se obtienen las expresiones para el trazado de las diferentes líneas del diagrama <sup>(66-67,69)</sup>.

Las líneas con pendiente del diagrama que dependen tanto del valor de potencial como del valor del pH, se trazan de acuerdo a la siguiente expresión<sup>(68-70)</sup>:

$$E_{\text{celda}} = -\frac{\Delta G_1^\circ}{ZF} - \frac{2,303RT}{ZF} (\log a_B - \log a_A) - \frac{2,303RnT}{Zf} * pH_1 \quad (124)$$

Si la línea depende sólo del valor del potencial se traza una línea horizontal de acuerdo a la siguiente expresión<sup>(66-67,70)</sup>:

$$E_{\text{celda}} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{ZF} - \frac{2,303RT}{ZF} (\text{blog}a_B - \text{alog}a_A) \quad (125)$$

Las reacciones en las cuales no hay intercambio de electrones o especies en la interfase dependen sólo del valor del pH y se obtiene una isoterma que se utiliza para predecir la influencia de las reacciones de hidrólisis con los cambios de pH y temperatura. La misma se representa como una línea vertical en el diagrama de Pourbaix a través de la siguiente expresión<sup>(66-67,70)</sup>:

$$\text{pH} = -\frac{1}{n} \left( \frac{\Delta G_T^\circ}{2,303RT} + \text{blog}a_B - \text{alog}a_A \right) \quad (126)$$

Las posibles reacciones químicas y electroquímicas para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-Cl son las siguientes:

1.  $2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
2.  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$
3.  $\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0$
4.  $\text{Fe}^{+3} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$
5.  $6\text{H}^+ + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$
6.  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
7.  $6\text{H}^+ + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
8.  $\text{CO}_3^{-2} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$
9.  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$
10.  $\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{CO}_3$
11.  $\text{FeCO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0 + \text{HCO}_3^-$
12.  $\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{CO}_3$
13.  $\text{FeCO}_3 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0 + \text{CO}_3^{-2}$

14.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
15.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
16.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
17.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{FeCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
18.  $\text{Fe}^{+2} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}^+ + \text{H}^+$
19.  $\text{Fe}^{+3} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+} + 2\text{H}^+$
20.  $\text{Fe}^{+2} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+} + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^-$
21.  $\text{FeCl}^+ + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+} + \text{H}^+ + 1\text{e}^-$
22.  $\text{Fe}^0 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$
23.  $8\text{H}^+ + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$

La formación de óxidos son considerados en el diagrama debido a que teórica y experimentalmente forman parte del proceso de corrosión del hierro en soluciones acuosas<sup>(3,9,16-17,42,50)</sup>. Estos óxidos son la Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y la Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). El carbonato de hierro ( $\text{FeCO}_3$ ) es considerado como uno de los principales productos de corrosión del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>, el cual se origina como resultado del proceso de corrosión del metal en el medio dulce<sup>(8)</sup>. El mismo cumple una función protectora sobre la superficie metálica expuesta bajo ambientes dulces<sup>(8-9)</sup>. Las especies  $\text{FeCl}^+$  y  $\text{FeCl}^{2+}$  son especies solubles que se dan a lugar bajo condiciones ácidas. Las mismas son consideradas en el diagrama debido a que existe una zona inestable del  $\text{Fe}^{2+}$  que puede desplazar la línea de equilibrio<sup>(70)</sup>.

Se realizó un diagrama de Pourbaix general con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos a través de las técnicas electroquímicas y de esta forma predecir las zonas de inmunidad o regiones de corrosión, así como la formación de la película protectora después de la exposición del metal bajo las concentraciones de CO<sub>2</sub> disuelto en la solución de prueba. El diagrama fue trazado con la ayuda de un programa matemático a partir de los equilibrios anteriormente propuestos, cuyo resultado se muestra a continuación (figura 4.1):

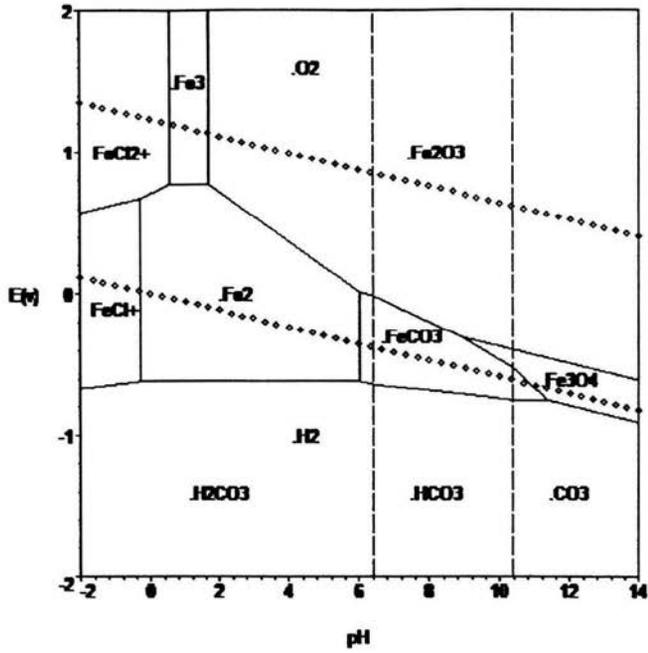


Figura 4.1: Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> a 25 °C

# **CAPÍTULO V**

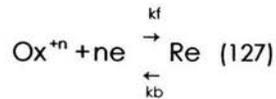
## **MODELO CINÉTICO**

V. MODELO CINÉTICO SEMIEMPÍRICO

Las técnicas electroquímicas son utilizadas con el fin de obtener análisis cualitativos y cuantitativos de un sistema electroquímico. La aplicación de los mismos es de gran interés para el estudio de los procesos de transferencia de masa y de los mecanismos de las reacciones que ocurren en la superficie del electrodo y determinar así las propiedades básicas de transporte de especies. Esto se logra debido a que las leyes que gobiernan el comportamiento de un sistema electroquímico son conocidas. Generalmente, estos sistemas operan bajo un valor de corriente límite, cuya magnitud en todos los puntos de la superficie depende de la composición del volumen del electrolito<sup>(70)</sup>.

A través de la cinética se pueden predecir las velocidades a través de las cuales ocurre la reacción y la evolución del transporte de flujo de masa en el sistema estudiado, inclusive, en las aproximaciones del estado de equilibrio y se puede obtener información acerca del mecanismo de la reacción ocurrida.

Considerando una cinética homogénea de una reacción electroquímica<sup>(27)</sup>:



La reacción en ambas direcciones se realiza al mismo tiempo a determinada velocidad bajo una constante de velocidad  $k_f$  y  $k_b$  respectivamente. Las expresiones generales de velocidad son las siguientes:

$$v_f = k_f \cdot C_{\text{Ox}} \quad (128)$$

$$v_b = k_b \cdot C_{\text{Re}} \quad (129)$$

Para una reacción electroquímica, el estado de equilibrio está caracterizado por la Ecuación de Nernst en función de las concentraciones de especies en el volumen de la solución<sup>[27]</sup>:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}^{\text{bulk}}}{C_{\text{re}}^{\text{bulk}}} \quad (130)$$

En donde:

$E^{\circ}$  es el Potencial en el estado estándar (V)

R es la constante universal de los gases (8,314 J/mol K)

T es la temperatura (K)

n es el número de electrones intercambiados en la reacción

F es la constante de Faraday (96500 C/equiv mol)

C es concentración de las especies en el volumen de la solución (mol/cm<sup>3</sup>)

La anterior ecuación en su forma exponencial quedaría como:

$$e^{(nF/RT)/(E-E^{\circ})} = C_{\text{ox}}^{\text{bulk}}/C_{\text{re}}^{\text{bulk}} \quad (131)$$

La dependencia de la corriente del sobrepotencial cinéticamente es expresada a través de la ecuación de Tafel:

$$\eta = a + b \log i_{\text{neto}} \quad (24)$$

Por definición, la velocidad de una reacción electroquímica puede relacionarse con la densidad de corriente a través de la Ley de Faraday. Así mismo, las velocidades a las cuales avanza la reacción (127) en ambos sentidos son proporcionales a la concentración de las especies según sea el caso en la superficie del electrodo. Si se considera que la distancia de una especie hasta la superficie del electrodo es  $x=0$  a un tiempo determinado igual a  $t$ , entonces las

velocidades en ambos sentidos de la reacción se expresan de la siguiente manera<sup>(27)</sup>:

$$v_f = k_f \cdot C_{Ox(0,t)} = \frac{i_c}{nFA} \quad (132)$$

$$v_b = k_b \cdot C_{Re(0,t)} = \frac{i_a}{nFA} \quad (133)$$

En donde:

$k_f$  y  $k_b$  son las constantes de velocidad.

$C_{Ox}$  y  $C_{Re}$  es la concentración de las especies oxidante y reducida ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ).

$i_a$  e  $i_c$  son las densidades de corriente anódica y catódica ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).

$n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción.

$F$  es la constante de Faraday ( $96500 \text{ C}/\text{mol equiv}$ ).

$A$  es el área ( $\text{cm}^2$ ).

En el estado de equilibrio, ambas velocidades son de igual magnitud, por lo tanto:

$$v_{\text{neto}} = v_f - v_b = k_f \cdot C_{Ox(0,t)} - k_b \cdot C_{Re(0,t)} = \frac{i_{\text{neto}}}{nFA} = 0 \quad (134)$$

De igual forma:

$$i_{\text{neto}} = i_c - i_a = nFA [k_f \cdot C_{Ox(0,t)} - k_b \cdot C_{Re(0,t)}] = 0 \quad (135)$$

A partir de la reacción (127) se considera el siguiente perfil de energía libre. La primera curva corresponde a un potencial de electrodo igual a 0 ( $E=0$ ). Las energías libres de activación que corresponden a este valor potencial están denotadas por  $\Delta G^*_{oc}$  y  $\Delta G^*_{oa}$  respectivamente. La energía necesaria para el cambio en el valor de  $E$  viene dado por  $(-nFE)$ . Entonces, la segunda curva corresponde a un valor de potencial  $E$ . Aquí se observa que el valor de energía

libre de activación anódica,  $\Delta G^*_a$  es menor y corresponde sólo a una fracción  $(1-\alpha)$  del total de energía libre. El valor de dicha fracción varía de 0 a la unidad. Por lo tanto se deduce que<sup>(27)</sup>:

$$\Delta G^*_a = \Delta G^*_{0a} - (1-\alpha)nFE \quad (136)$$

$$\Delta G^*_c = \Delta G^*_{0c} + \alpha nFE \quad (137)$$

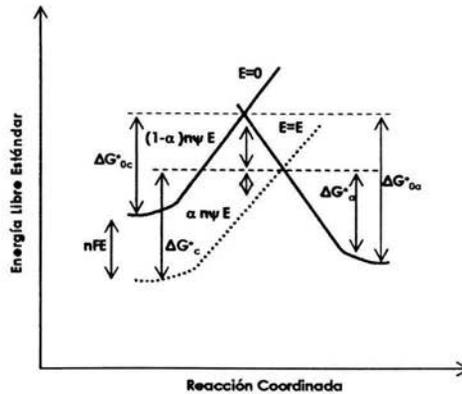


Figura 5.1: Perfil de energía libre estándar de activación para una reacción de óxido-reducción<sup>(27)</sup>

Tomando en cuenta la expresión de Arrhenius y sustituyendo las expresiones anteriores, las constantes de velocidad pueden expresarse de la siguiente manera:

$$k_f = A_f e^{\frac{-\Delta G^*_{0c}}{RT}} e^{-\alpha n\psi E} = k_f^o e^{-\alpha n\psi E} \quad (138)$$

$$k_b = A_b e^{\frac{-\Delta G^*_{0a}}{RT}} e^{(1-\alpha)n\psi E} = k_b^o e^{(1-\alpha)n\psi E} \quad (139)$$

En donde  $\psi = F/RT$ .

En la zona de interfase y bajo condiciones de equilibrio se cumplen las siguientes igualdades:  $C^*_{ox} = C^*_{re}$ ,  $E = E^0$ ,  $k_f^* C^*_{ox} = k_b^* C^*_{re}$  y  $k_f = k_b$ . De aquí, al sustituir en las expresiones (138) y (139) se obtiene que:

$$k_f = k_f^o e^{-\alpha n \psi / (E-E^o)} \quad (140)$$

$$k_b = k_b^o e^{(1-\alpha) n \psi / (E-E^o)} \quad (141)$$

Al sustituir en la ecuación (135) se obtiene la siguiente expresión:

$$i_{neta} = nFAk^o [C_{Ox(0,t)} e^{(-\alpha n \psi / (E-E^o))} - C_{Re(0,t)} e^{((1-\alpha) n \psi / (E-E^o))}] \quad (142)$$

En el equilibrio el valor de la densidad de corriente neta es cero, por lo cual:

$$nFAk^o [C_{Ox(0,t)} e^{(-\alpha n \psi / (E-E^o))} = C_{Re(0,t)} e^{((1-\alpha) n \psi / (E-E^o))}] = i_0 \quad (143)$$

Despejando  $i_0$ :

$$i_0 = nFAk^o C_{Ox,bulk} e^{(-\alpha n \psi / (E_{eq}-E^o))} = i_c \quad (144)$$

Matemáticamente sustituyendo  $i_0$  y tomando en cuenta la ecuación (131) se simplifica la anterior expresión de la siguiente forma:

$$i = i_0 \left( \frac{C_{Ox(0,t)}}{C_{Ox,bulk}^{(1-\alpha)}} - \frac{C_{Re}}{C_{Re,bulk}^\alpha} \right) \quad (145)$$

Al dividir  $i/i_0$  finalmente se obtiene la expresión de "**corriente neta-sobrepotencial**", el donde el primer término es el componente catódico y el segundo término describe al componente anódico<sup>(27)</sup>:

$$i = i_0 \left( \frac{C_{ox(0,t)}}{C_{ox,bulk}^{(1-\alpha)}} e^{-\alpha n \psi \eta} - \frac{C_{Re}}{C_{Re,bulk}^\alpha} e^{(1-\alpha) n \psi \eta} \right) \quad (146)$$

Se procedió a determinar entonces parámetros cinéticos tomados de las gráficas obtenidas a partir de las pruebas de voltamperometría cíclica realizadas.

5.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

A continuación en la figura 5.2 se presentan las polarizaciones potenciodinámicas obtenidas para el sistema Fe-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub>, a un valor de pH que oscila entre 5.35 y 5.7 bajo diferentes velocidades de rotación del electrodo. Se observa que a medida que aumenta la velocidad de rotación, la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , también aumenta de 1.48E-4 A/cm<sup>2</sup> para 0 rpm a 1.67E-4 A/cm<sup>2</sup> para 5000 rpm de velocidad. Puede observarse que después de polarizar 200 mV aparece una densidad de corriente límite catódica  $i_{lim,c}$ , influenciada de igual forma por las condiciones hidrodinámicas. En términos generales se puede decir que a medida que aumenta la  $i_{corr}$  también aumenta la  $i_{lim,c}$  lo cual indica que un proceso de difusión está originándose en la superficie del electrodo. Se observa que la rama anódica es activacional. El valor del potencial de corrosión se mantienen constante entre -0.63 V y -0.64 V (ECS), lo cual puede indicar que hubo corrosión y que una película de óxido se formó en la superficie del electrodo.

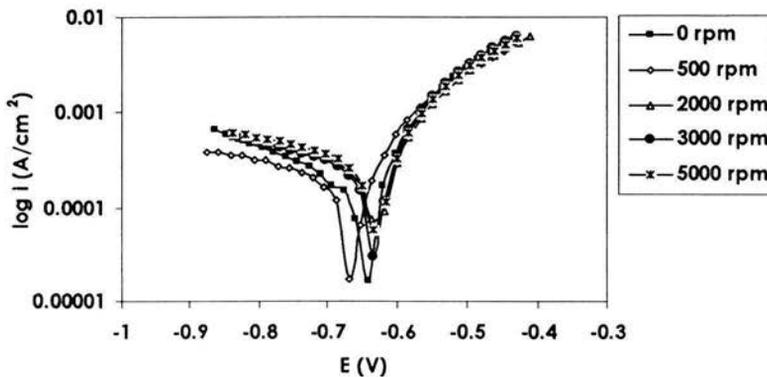


Figura 5.2: Primer ciclo de polarizaciones cíclicas para el sistema Fe-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades

Las gráficas obtenidas a partir de las pruebas de polarización cíclica para el sistema Fe-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a un pH que oscila entre 4.8 y 5.2 y bajo diferentes condiciones hidrodinámicas se muestran en la figura 5.3. Se observa más claramente que se alcanza una zona de densidad de corriente límite catódica,  $i_{lim,c}$ , entre los valores de potencial -0.7 V y -0.9 V (ECS). Puede decirse igualmente que la densidad de corrosión,  $i_{corr}$ , también es mayor a medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo ya que varía de 1.10E-4 A/cm<sup>2</sup> a 0 rpm a 2.95E-4 A/cm<sup>2</sup> a 5000 rpm de velocidad. Se observa que el proceso está también afectado por un fenómeno de difusión influenciado por la velocidad de rotación.

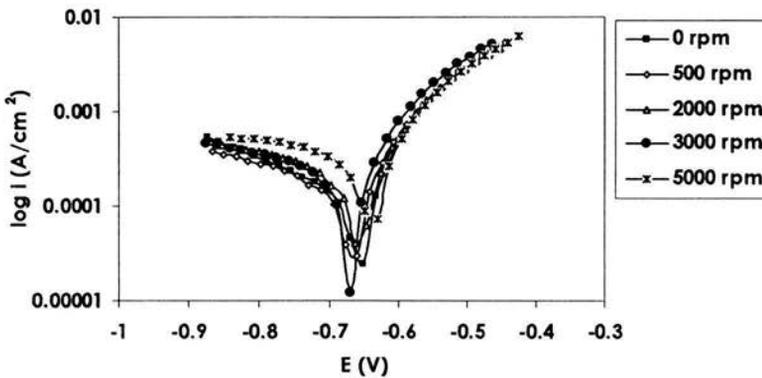


Figura 5.3: Primer ciclo de polarizaciones cíclicas para el sistema Fe-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades

En las gráficas obtenidas a partir de las pruebas potenciodinámicas para el sistema Fe-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> (figura 5.4) se observa que la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , está influenciada por la velocidad de rotación del electrodo cuando la velocidad de rotación del electrodo es mayor. La magnitud de la densidad de corriente varía de 4.3E-5 A/cm<sup>2</sup> para 0 rpm hasta 1.41E-4 A/cm<sup>2</sup> para 5000 rpm. Los valores de pH al realizar estas pruebas variaron entre 3.98 y 4.2. La densidad de corriente límite catódica es observada a partir un valor de potencial

igual a  $-0.8$  V (ECS). El valor de potencial de corrosión se mantiene constante entre en  $-0.688$  V y  $-0.70$  V (ECS) aproximadamente para todas las velocidades.

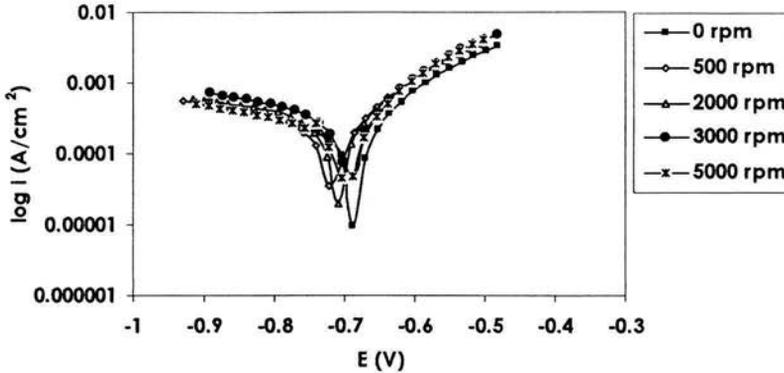


Figura 5.4: Primer ciclo de polarizaciones cíclicas para el sistema Fe-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> a diferentes velocidades

A partir de las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 se determinaron parámetros cinéticos como los son las pendientes de Tafel,  $\beta_a$  y  $\beta_c$ ; la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ ; y el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ ; para cada uno de los sistemas a diferentes condiciones hidrodinámicas. Las pendientes de Tafel se determinaron realizando una extrapolación de 120 mV a cada una de las gráficas mencionadas, iniciando desde el valor del potencial de corrosión en la zona lineal de las ramas anódica y catódica y considerando al menos una década gráfica. A partir de la intersección de estas pendientes se obtuvo el valor de la densidad de corriente de corrosión,  $i_{corr}$ , y el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ . Los valores y unidades de los parámetros cinéticos obtenidos se observan en la tabla 5.1.

Sistema	Velocidad (rpm)	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (V)
100 ppm concentración CO <sub>2</sub>	0	339.43	102.64	1.48E-04	-0.638
	500	156.10	74.04	3.74E-05	-0.647
	2000	600.90	110.78	2.38E-04	-0.612
	3000	187.25	77.17	7.33E-05	-0.613
	5000	315.41	95.68	1.67E-04	-0.611
250 ppm concentración CO <sub>2</sub>	0	327.54	96.75	1.10E-04	-0.647
	500	372.60	102.55	1.16E-04	-0.655
	2000	297.31	95.54	1.18E-04	-0.641
	3000	115.34	62.23	2.00E-05	-0.648
	5000	702.55	120.48	2.95E-04	-0.626
500 ppm concentración CO <sub>2</sub>	0	104.64	63.35	1.43E-05	-0.666
	500	217.43	98.39	8.82E-05	-0.700
	2000	371.39	144.45	2.15E-04	-0.705
	3000	352.76	123.66	2.27E-04	-0.683
	5000	347.88	104.22	1.41E-04	-0.684

Tabla 5.1: Parámetros cinéticos obtenidos a partir de las pruebas de polarización cíclica para los diferentes sistemas

## 5.2 MODELO CINÉTICO SEMIEMPÍRICO PARA LA DISOLUCIÓN DEL HIERRO

El modelo cinético se propone con la finalidad de comprobar la influencia del proceso de difusión y transferencia de masa en los sistemas estudiados a partir de los parámetros cinéticos previamente determinados.

Al sustituir el término  $\psi$  en la ecuación (146), considerando que el sistema no está en estado de equilibrio se obtiene la siguiente expresión (Wagner y Traud):

$$i = i_{corr} \left( \frac{C_{ox(0,t)}}{C_{ox}^{bulk}} e^{\frac{-\alpha n F (E_{aplicado} - E_{corr})}{RT}} - \frac{C_{Re(0,t)}}{C_{Re}^{bulk}} e^{\frac{(1-\alpha) n F (E_{aplicado} - E_{corr})}{RT}} \right) \quad (147)$$

Las pendientes catódica ( $\beta_c$ ) y anódica ( $\beta_a$ ) están definidas matemáticamente según las expresiones (32) y (33) anteriormente mencionadas:

$$\beta_c = \frac{RT}{-\alpha nF} \quad (32)$$

$$\beta_a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (33)$$

Sustituyendo en la ecuación (143) se obtiene la siguiente fórmula:

$$i = i_{\text{corr}} \left( \frac{C_{\text{ox}(0,t)}}{C_{\text{ox}}^{\text{bulk}}} e^{\frac{(E_{\text{aplicado}} - E_{\text{corr}})}{\beta_c}} - \frac{C_{\text{Re}(0,t)}}{C_{\text{Re}}^{\text{bulk}}} e^{\frac{(E_{\text{aplicado}} - E_{\text{corr}})}{\beta_a}} \right) \quad (148)$$

En donde:

$i$  es la densidad de corriente neta ( $A/cm^2$ ).

$i_{\text{corr}}$  es la densidad de corriente de corrosión ( $A/cm^2$ ).

$C_{\text{ox}(0,t)}$  y  $C_{\text{Re}(0,t)}$  son las concentraciones de las especies oxidante y reducida en la interfase metal-electrolito ( $mol/cm^3$ ).

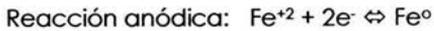
$C_{\text{ox}}^{\text{bulk}}$  y  $C_{\text{Re}}^{\text{bulk}}$  son las concentraciones de las especies oxidante y reducida en el volumen de la solución ( $mol/cm^3$ ).

$E_{\text{aplicado}}$  y  $E_{\text{corr}}$  es el potencial aplicado o de equilibrio respectivamente (V).

$\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes de Tafel ( $mV/década$ ).

Al sustituir en la ecuación (148) los valores de los parámetros y las constantes obtenidos experimentalmente en las pruebas de polarización, se obtienen valores de densidad de corriente neta. La magnitud de la densidad de corriente de corrosión  $i_{\text{corr}}$  fue variada sensiblemente tomando como base la obtenida experimentalmente a través de las pruebas de polarización cíclica. Los valores de potencial aplicado son los experimentales. El primer término de la ecuación (148) es el componente catódico del sistema y el segundo término el componente anódico.

Las reacciones de oxidación y reducción que ocurren bajo condiciones experimentales son:



Se proponen como productos de corrosión los compuestos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeCO}_3$ . Este último se considera parte fundamental del análisis termodinámico de los sistemas partir del proceso de corrosión de la superficie metálica y protege en cierto grado a la misma. Según los valores de potencial y pH obtenidos experimentalmente para los sistemas con inyección de  $\text{CO}_2$ , la especie estable es el ión ferroso, cuyo producto de corrosión es controlado por la difusión en la interfase metal-solución. Se forma entonces una película adherente en la superficie metálica de  $\text{FeCO}_3$  a través de una reacción electroquímica como resultado de la disociación del dióxido de carbono en el agua. Al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, esta película se desprende dejando sitios activos disponibles para la disolución metálica. La disolución del metal y la formación de  $\text{FeCO}_3$  dependen de la concentración de las especies en el volumen de la solución y de la capacidad de adhesión de la película sobre la superficie metálica. La producción de iones  $\text{H}^+$  son también el resultado de la disociación del  $\text{CO}_2$  que origina los valores de pH ácidos.

Fue realizado un programa basado en la ecuación (147) a partir del cual se calcula directamente la densidad de corriente neta con la finalidad de obtener graficas teóricas que describen el comportamiento cinético del sistema. La densidad de corriente de corrosión,  $i_{\text{corr}}$ , se varía a partir del valor experimental obtenido y los parámetros cinéticos son los experimentales.

Las gráficas teóricas obtenidas para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm de concentración de  $\text{CO}_2$  disuelto para cada una de las velocidades de rotación se observan en las figuras 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9:

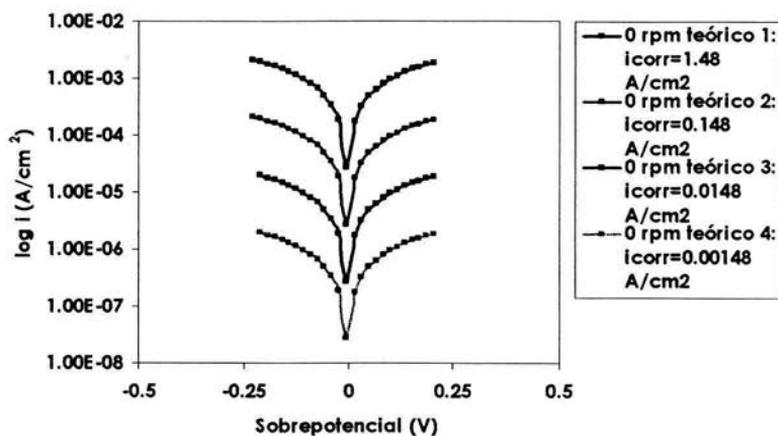


Figura 5.5: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> a 0 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

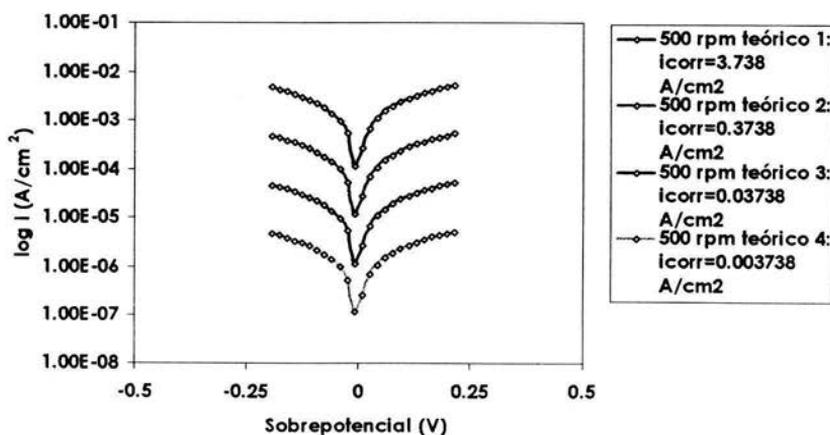


Figura 5.6: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> a 500 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

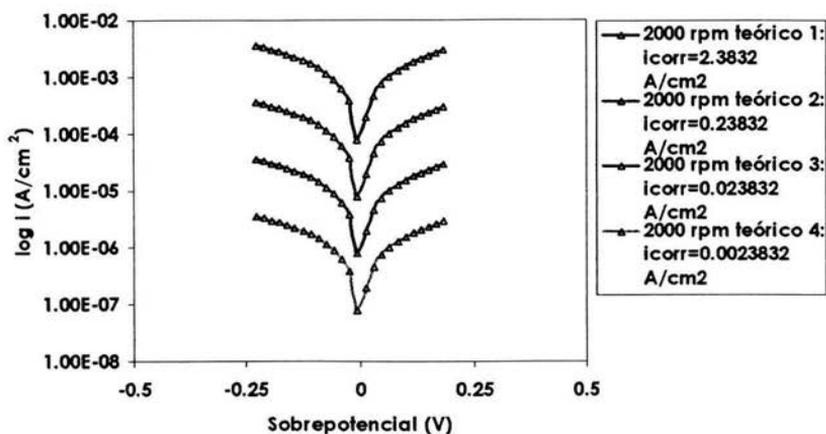


Figura 5.7: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> a 2000 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

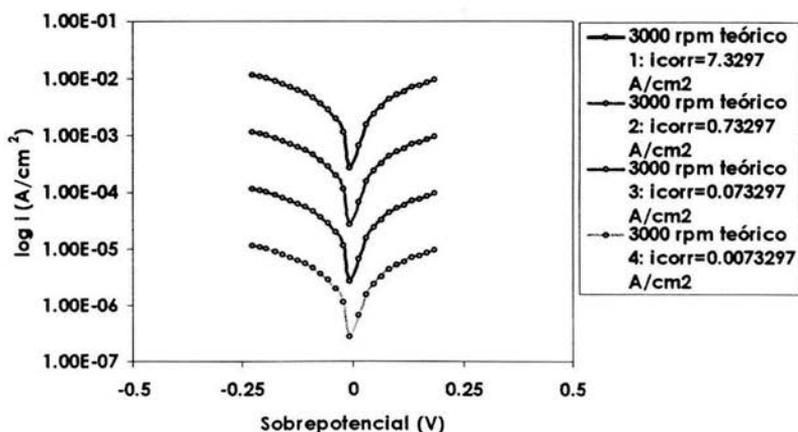


Figura 5.8: Comparación de los Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> a 3000 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

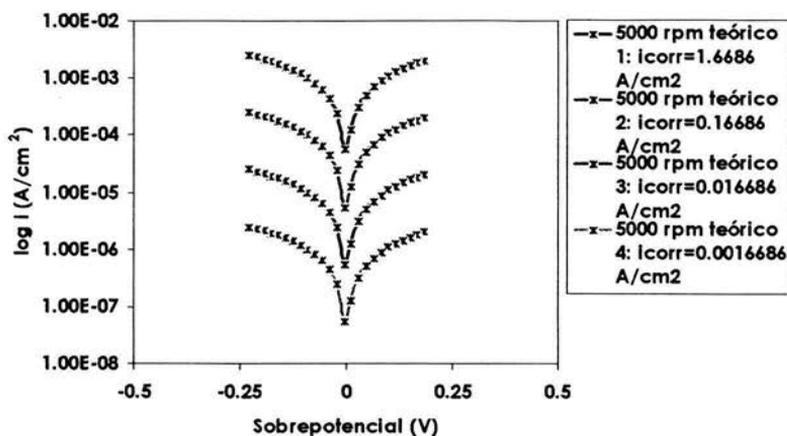


Figura 5.9: Comparación de los Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> a 5000 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

Al realizar los modelos teóricos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm de concentración de CO<sub>2</sub> disuelto a diferentes velocidades de rotación se obtuvieron las siguientes gráficas mostradas en las figuras 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 y 5.14:

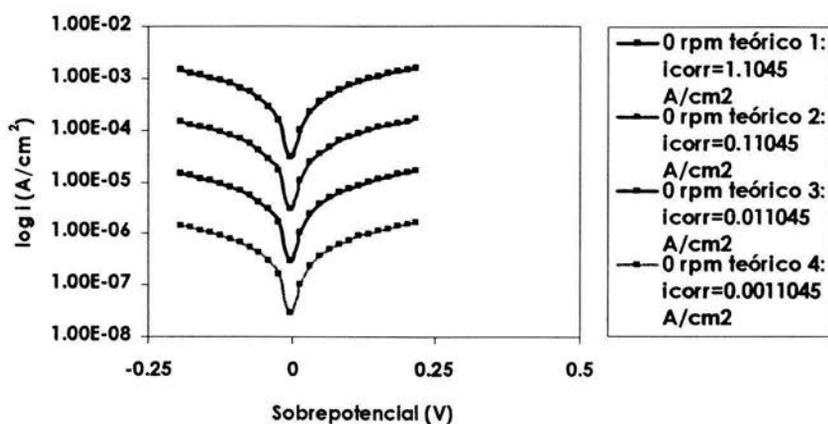


Figura 5.10: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a 0 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

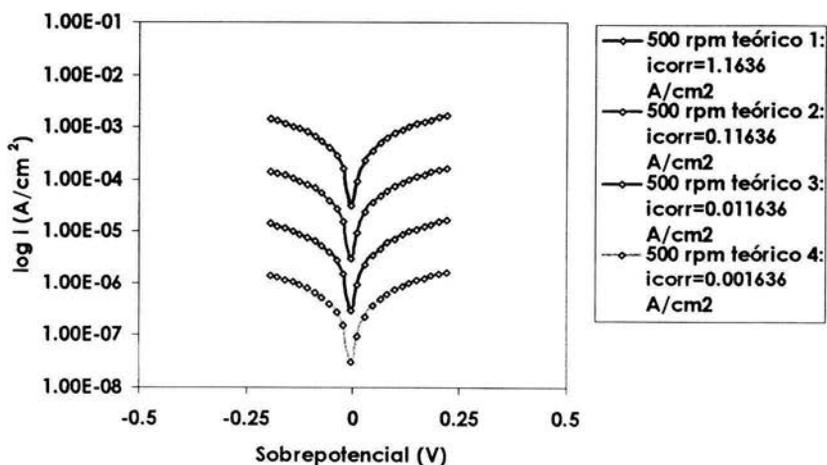


Figura 5.11: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a 500 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

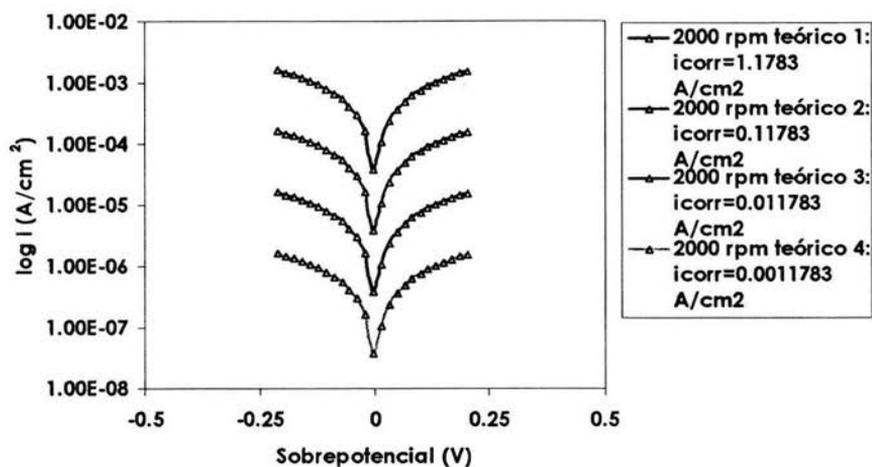


Figura 5.12: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a 2000 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

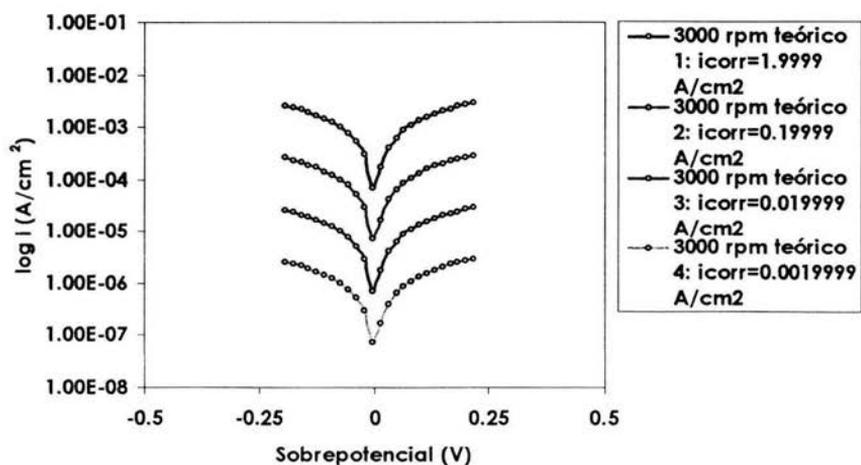


Figura 5.13: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a 3000 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

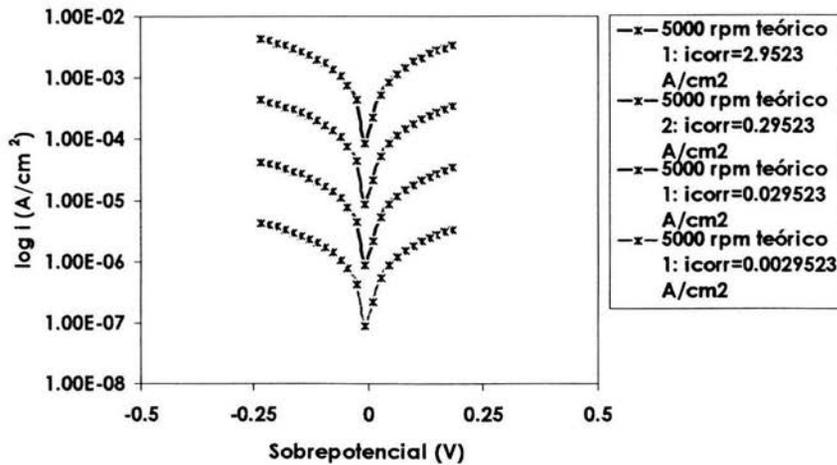


Figura 5.14: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a 5000 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

Los modelos teóricos obtenidos gráficamente para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm de concentración de CO<sub>2</sub> disuelto son los mostrados en las figuras 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 y 5.19:

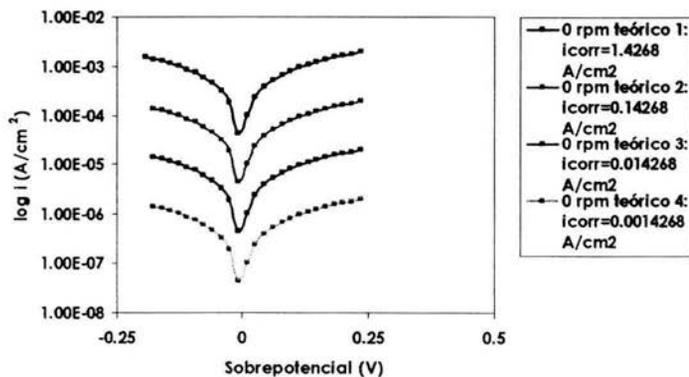


Figura 5.15: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> a 0 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

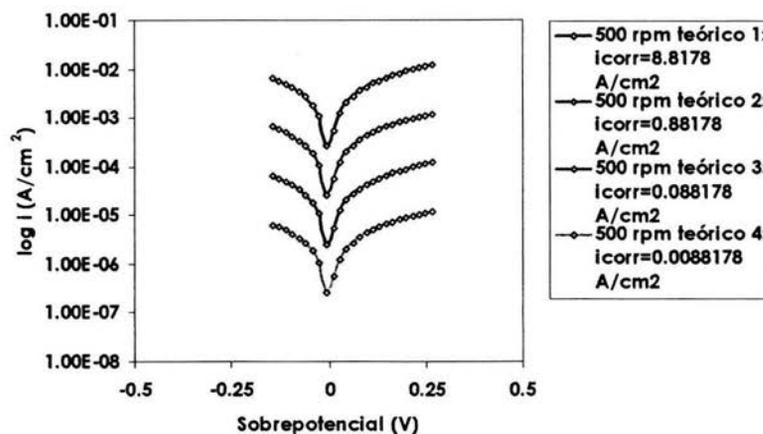


Figura 5.16: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> a 500 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

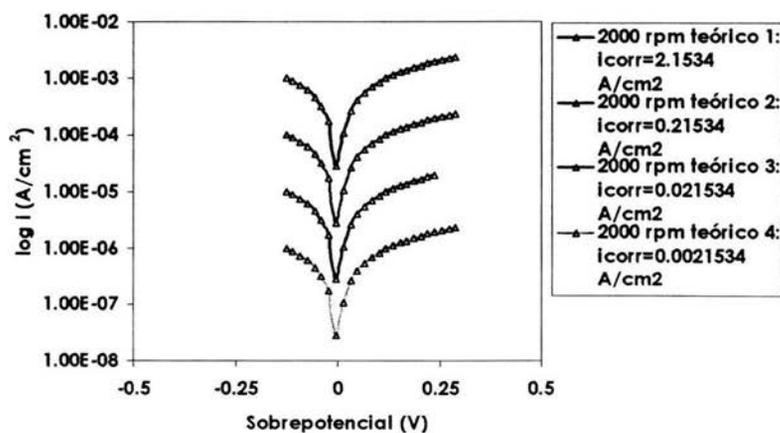


Figura 5.17: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> a 2000 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

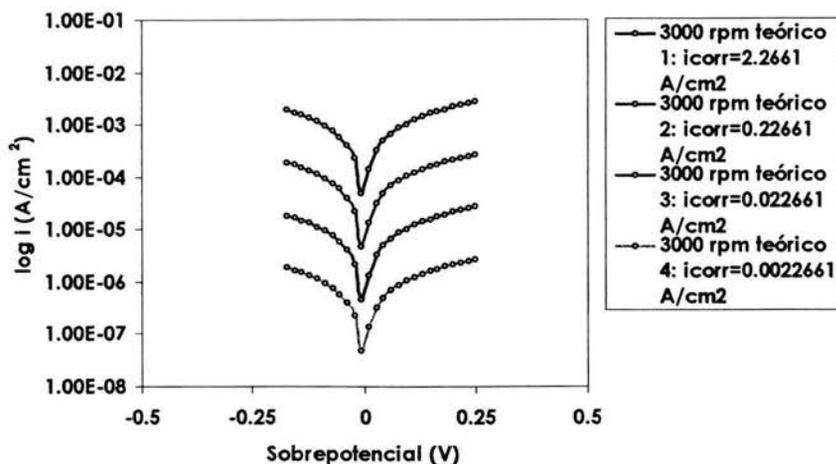


Figura 5.18: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> a 3000 rpm de velocidad con densidades de corriente diferentes

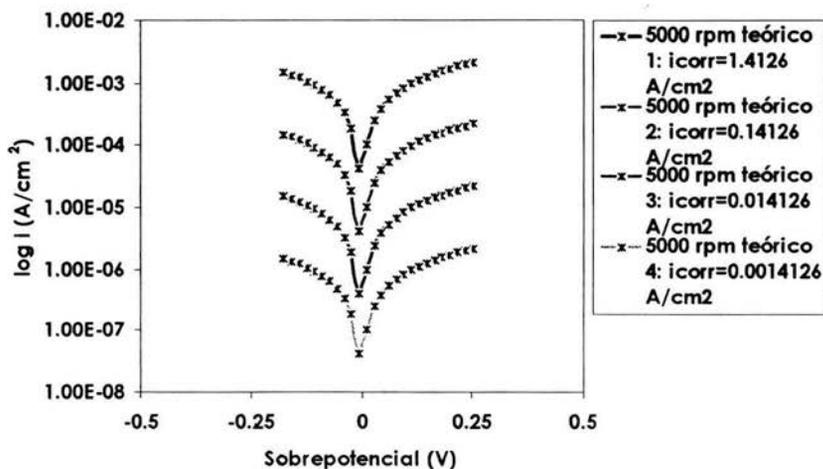


Figura 5.19: Modelos Teóricos obtenidos para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> a 5000 rpm de velocidad con densidades de corriente diferente

### 5.3 COMPARACIÓN ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE LOS DIFERENTES SISTEMAS Y LOS MODELOS TEÓRICOS OBTENIDOS

Al confrontar los resultados experimentales con el modelo cinético experimental se obtienen una serie de gráficas comparativas mostradas a continuación para cada uno de los sistemas estudiados.

#### 5.3.1 Sistema Fe-NaCl-H<sub>2</sub>O-100 ppm de saturación CO<sub>2</sub>

En las figuras 5.20 a la 5.25 se muestra la comparación entre la curva de polarización obtenida experimentalmente con dos de las curvas obtenidas con ayuda del modelo cinético experimental:

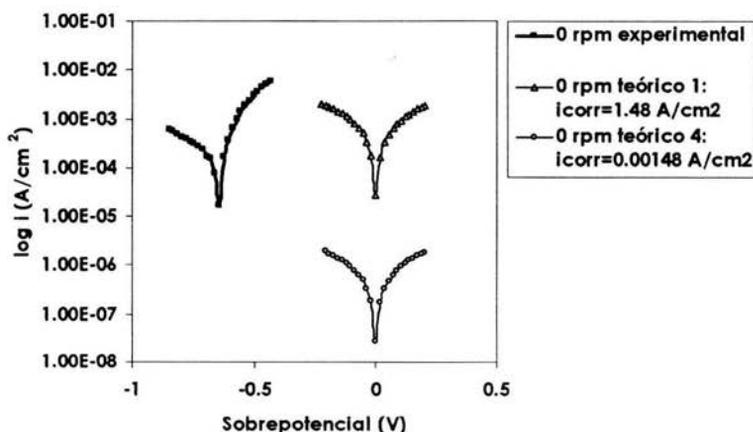


Figura 5.20: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 0 rpm de velocidad

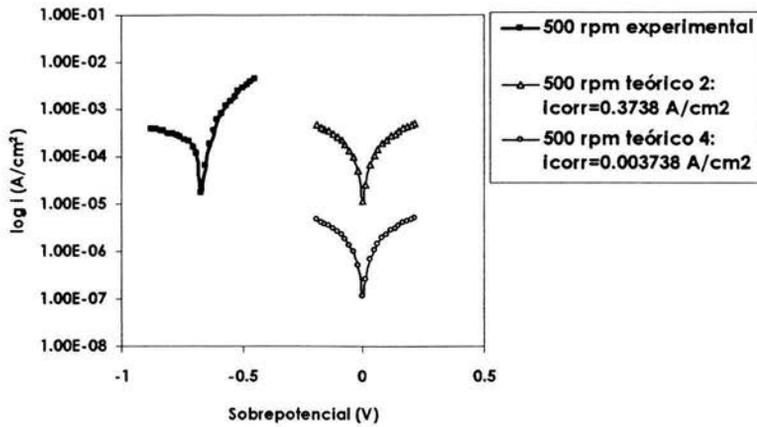


Figura 5.21: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 500 rpm de velocidad

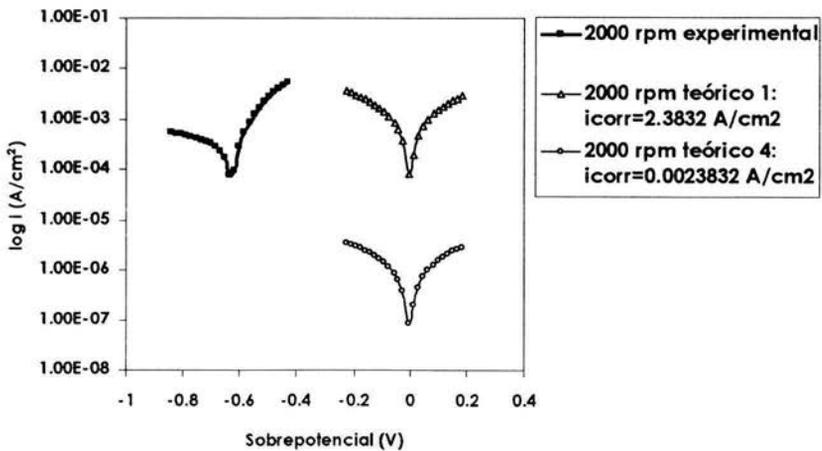


Figura 5.22: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 2000 rpm de velocidad

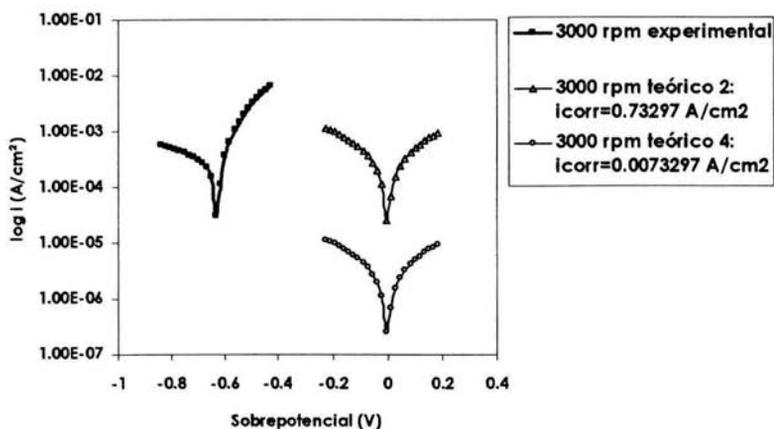


Figura 5.23: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 3000 rpm de velocidad

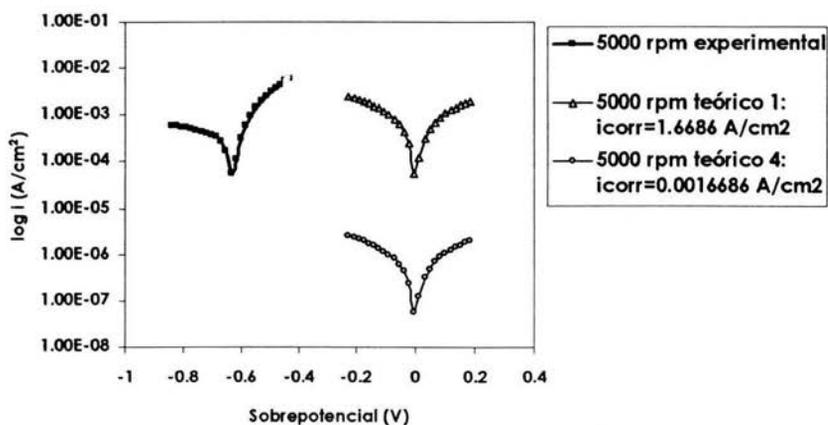


Figura 5.24: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 5000 rpm de velocidad

5.3.2 Sistema Fe-NaCl-H<sub>2</sub>O-250 ppm de saturación CO<sub>2</sub>

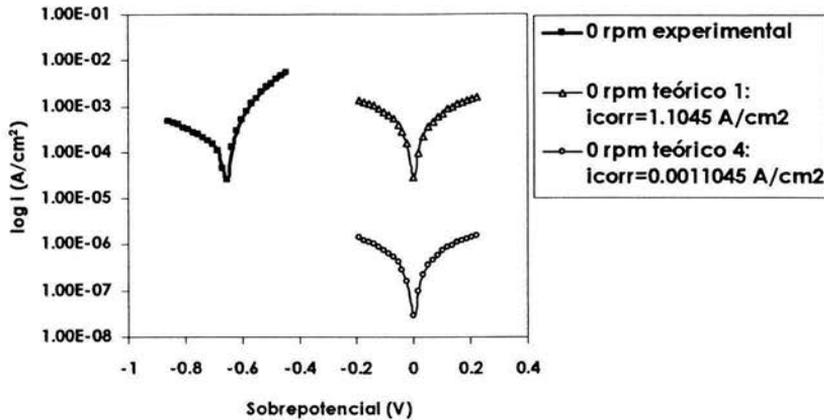


Figura 5.25: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 0 rpm de velocidad

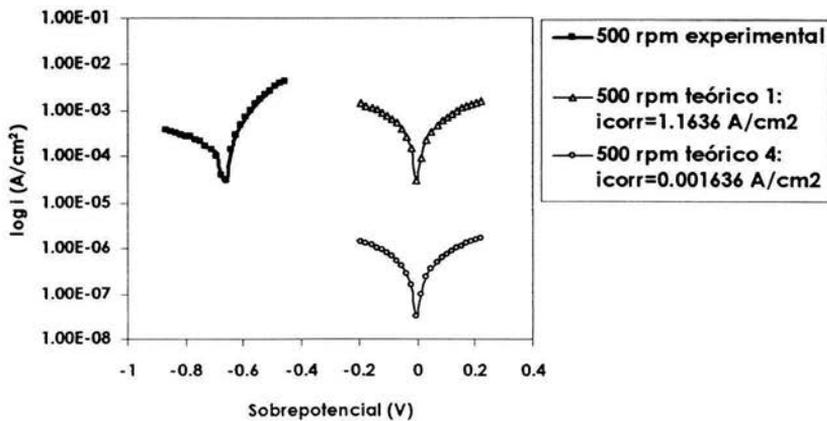


Figura 5.26: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 500 rpm de velocidad

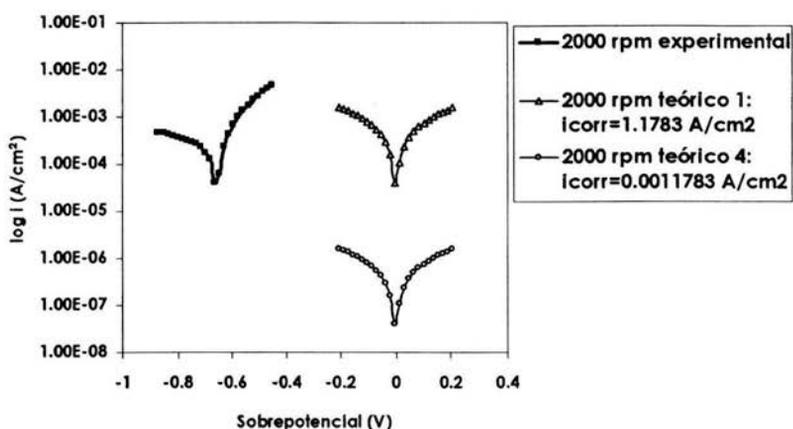


Figura 5.27: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 2000 rpm de velocidad

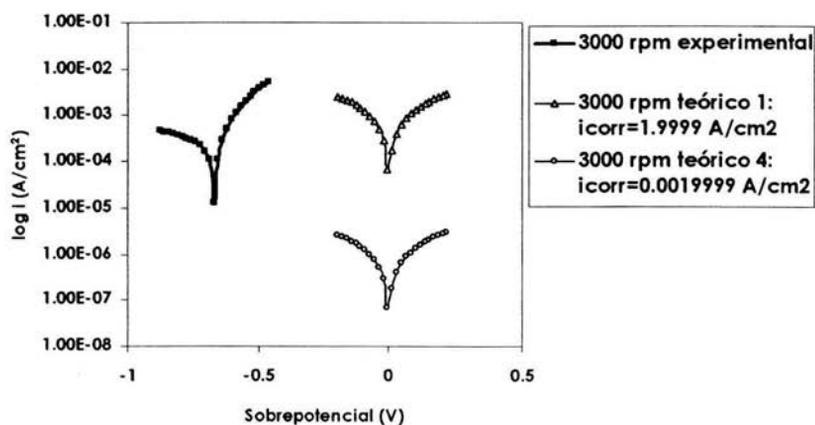


Figura 5.28: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 3000 rpm de velocidad

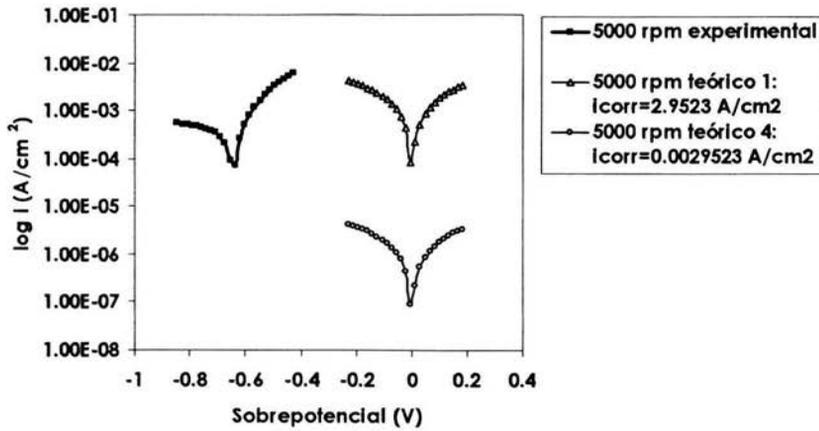


Figura 5.29: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 5000 rpm de velocidad

### 5.3.3 Sistema Fe-NaCl-H<sub>2</sub>O-500 ppm de saturación CO<sub>2</sub>

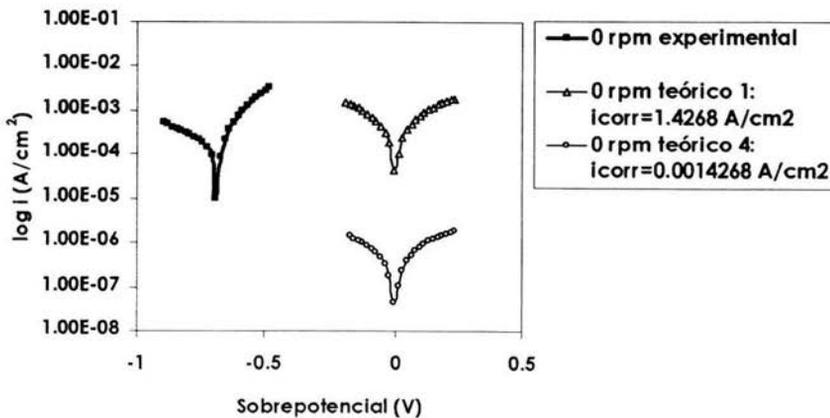


Figura 5.30: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 0 rpm de velocidad

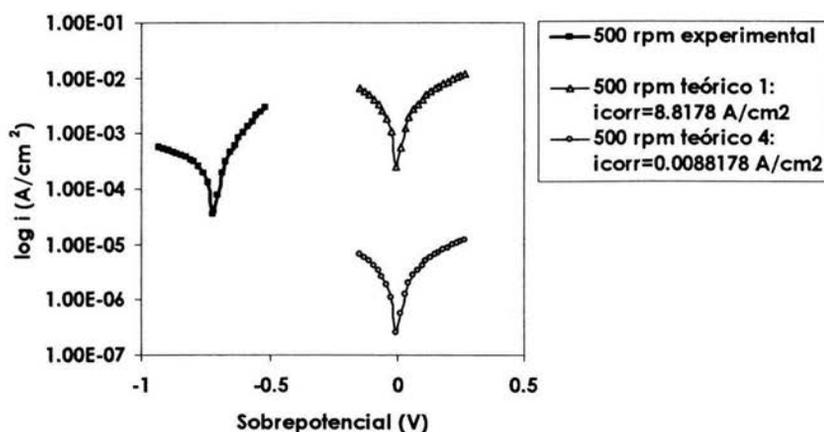


Figura 5.31: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 500 rpm de velocidad

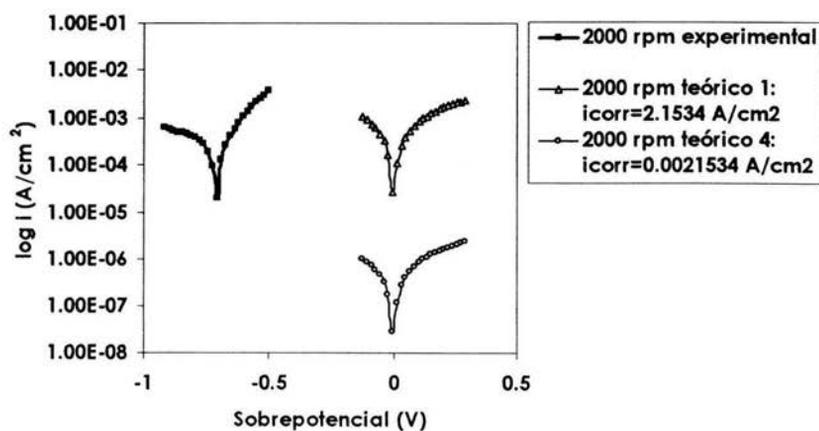


Figura 5.32: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 2000 rpm de velocidad

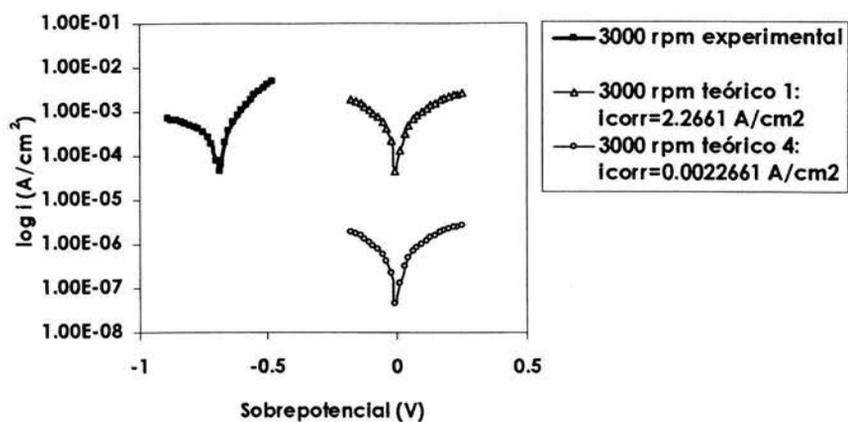


Figura 5.33: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 3000 rpm de velocidad

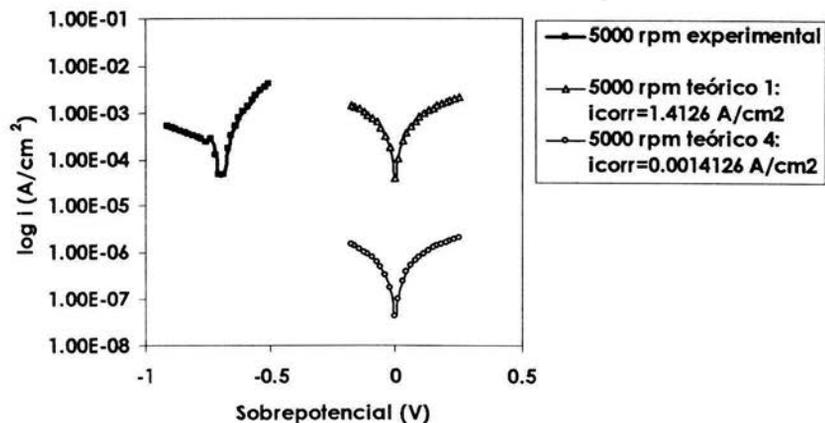


Figura 5.34: Comparación gráfica entre los datos experimentales del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> y el modelo teórico obtenido a 5000 rpm de velocidad

Gráficamente el modelo cinético teórico trata de idealizar el comportamiento de los diferentes sistemas experimentales para facilitar el estudio a través de la simulación. En este caso el modelo no describe satisfactoriamente los resultados experimentales reales al no coincidir con exactitud con los datos reales obtenidos, sin embargo es una herramienta muy eficaz que permite demostrar que los diferentes sistemas están influenciados por un proceso de difusión de especies.

**CAPÍTULO VI**  
**EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN**  
**DEL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (EDR) SOBRE**  
**EL COMPORTAMIENTO DE LA POLARIZACIÓN**  
**CATÓDICA DE LOS DIFERENTES SISTEMAS.**  
**ECUACIÓN DE LEVICH.**

VI. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN DEL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (EDR) SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE LA POLARIZACIÓN CATÓDICA DE LOS DIFERENTES SISTEMAS. ECUACIÓN DE LEVICH.

La figura 6.1, muestra el diagrama de Evans correspondiente a la situación estudiada para el caso del hierro<sup>(15-16)</sup>.

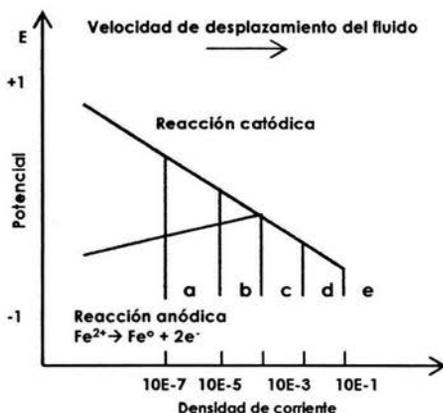


Figura 6.1: Efecto de la velocidad de circulación del fluido sobre el trazado de la curva de polarización catódica en sistemas bajo control difusional.

Al estar el electrolito en reposo, el fenómeno de la polarización por concentración o difusión aparece en seguida de manera que, la zona de activación es corta y la intensidad de corrosión viene condicionada por el control difusional, siendo su valor pequeño (punto a). Bajo estas condiciones, el fenómeno de corrosión aparece bajo un fuerte control catódico. Si el electrolito empieza a moverse se generan corrientes de convección forzada, lo que favorece el acceso de la especie catódica hasta el límite de la capa de difusión, aumenta también el gradiente de concentración y disminuye el espesor de la capa límite. Como consecuencia de todo ello, la especie catódica llega en mayor cantidad por unidad de tiempo a las regiones fuentes de electrones, lo que motiva un aumento en la zona de Tafel de la curva de polarización catódica. El fenómeno de

polarización caracterizado por el cambio brusco de pendiente aparece mas tarde y la magnitud de la corriente de corrosión va aumentando (puntos b al c). A partir de cierta velocidad el sistema deja de estar bajo control catódico y pasa a estar bajo control mixto (punto d), lo que significa que  $i_{cor}$  ya no es sensible sólo a lo que ocurre en el cátodo sino que queda definida también por el trazado que presente la curva de polarización anódica. Aumentos mayores de velocidad de desplazamiento de electrolito no influyen en el aumento de la  $i_{cor}$ .

Se espera entonces que la densidad de corriente de corrosión aumente en función de la velocidad de desplazamiento del electrolito. Cualquier factor que facilite la llegada del oxidante al cátodo en fenómenos de corrosión conducirá a aumentos de velocidad de corrosión<sup>(16)</sup>.

### 6.1 CINÉTICA CATÓDICA. RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO (EDR).

La figura 6.2 muestra la curva de polarización catódica obtenidas a partir del primer ciclo de las pruebas Voltamperometría Cíclica realizada al sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub>, a las diferentes velocidades de rotación y a una temperatura de 25 °C. El pH de la solución medido antes y después de las prueba fue en promedio de 5.5 aproximadamente. Se observa que se define una curva catódica límite ( $i_{lim}$ ). En términos generales en la región catódica límite, el valor de densidad de corriente límite parece incrementarse con la velocidad de rotación aunque no se ve bien definida. En las curvas correspondientes a 0 rpm y 500 rpm no se observa este comportamiento debido quizás a que el flujo de dióxido de carbono inyectado en la solución no fue totalmente controlado durante la duración de la prueba. La densidad de corriente límite catódica,  $i_{lim,c}$ , determinada varió desde 5E-4 A/cm<sup>2</sup> para 0 rpm de velocidad de rotación hasta 6.2E-4 A/cm<sup>2</sup> para 5000 rpm de velocidad de rotación aproximadamente.

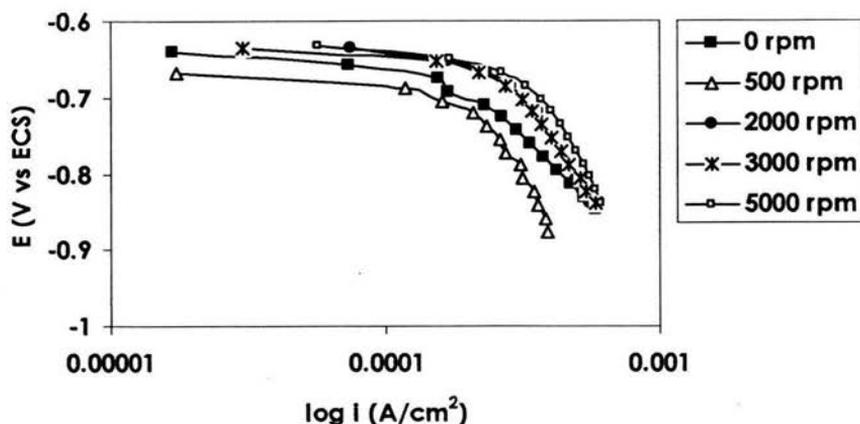


Figura 6.2: Curva de polarización catódica a diferentes velocidades de rotación para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-100 ppm CO<sub>2</sub>

La figura 6.3 muestra la curva de polarización catódica obtenidas a partir del primer ciclo de las pruebas Voltamperometría Cíclica realizada al sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub> a las diferentes velocidades de rotación y a una temperatura de 25 °C. El pH de la solución medido antes y después de las prueba fue en promedio de 4.8 a 5.0 aproximadamente. La figura no muestra una región catódica límite bien definida, aunque se puede observar el efecto de la velocidad de rotación sobre la medición de la densidad de corriente límite que varía desde 3.8E-4 A/cm<sup>2</sup> para 0 rpm de velocidad de rotación, hasta 5E-4 A/cm<sup>2</sup> para 5000 rpm de velocidad de rotación aproximadamente.

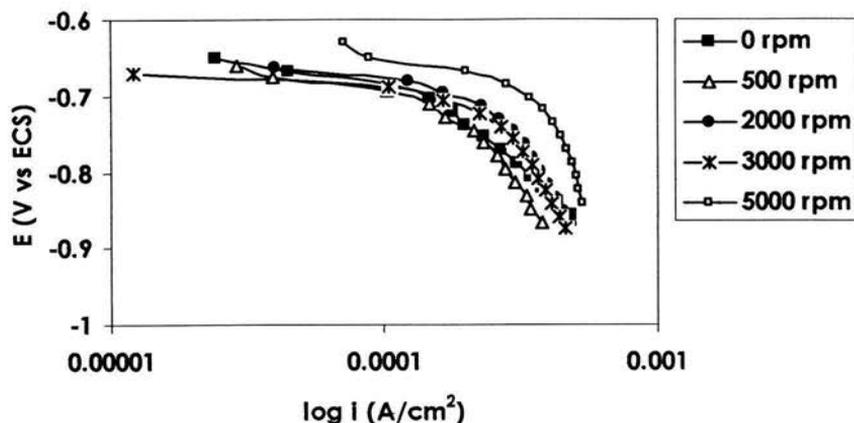


Figura 6.3: Curva de polarización catódica a diferentes velocidades de rotación para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-250 ppm CO<sub>2</sub>

La figura 6.4 muestra la curva de polarización catódica obtenidas a partir del primer ciclo de las pruebas Voltamperometría Cíclica realizada al sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub> a las diferentes velocidades de rotación y a una temperatura de 25 °C. El pH de la solución medido antes y después de las prueba fue en promedio de 3.9 a 4.2 aproximadamente. La figura igualmente no muestra una región catódica límite bien definida aunque se puede observar el efecto de la velocidad de rotación sobre la medición de la densidad de corriente límite que varía desde 4.2E-4 A/cm<sup>2</sup> para 0 rpm de velocidad de rotación, hasta 4.47E-4 A/cm<sup>2</sup> para 5000 rpm de velocidad de rotación aproximadamente.

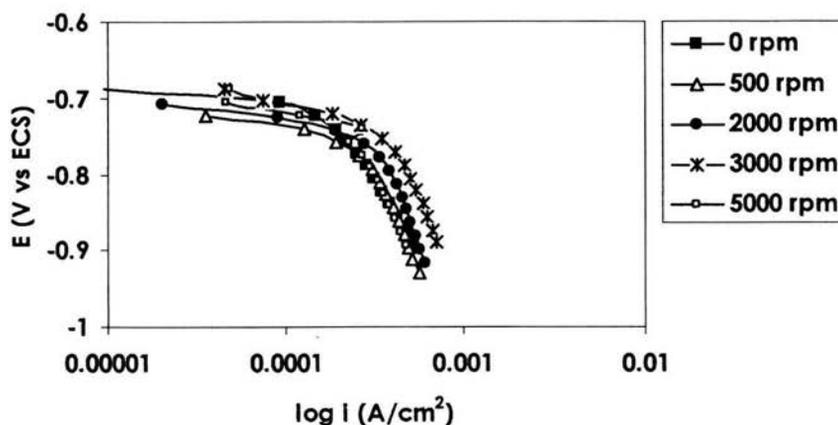


Figura 6.4: Curva de polarización catódica a diferentes velocidades de rotación para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-500 ppm CO<sub>2</sub>

La figura 6.5 muestra el comportamiento del potencial de corrosión (V,ECS) versus la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio ( $\omega$ ,EDR) en (m/s) para las diferentes concentraciones de dióxido de carbono disuelto en la solución de 3% NaCl. Los datos fueron obtenidos a partir del primer ciclo de las pruebas Voltamperometría Cíclica realizada para los diferentes sistemas estudiados a las diferentes velocidades de rotación y a una temperatura de 25 °C. Se observa que a mayor concentración de dióxido de carbono disuelto en la solución de prueba, los valores de potencial de corrosión obtenidos son más activos para todas las velocidades de rotación del electrodo. Hay una tendencia a incrementar su valor a medida que aumenta la velocidad de rotación a partir de 0.8 m/s (2000 rpm). El valor del potencial de corrosión para la concentración de 100 ppm de dióxido de carbono disuelto varió desde -0.64 V para 0 rpm de velocidad de rotación del electrodo hasta -0.61 V para 5000 rpm de velocidad de rotación; mientras que para la concentración de 250 ppm de dióxido de carbono disuelto varió desde -0.65 V para 0 rpm de velocidad de rotación del electrodo hasta -0.62 V para 5000 rpm de velocidad de rotación; por último para la concentración de 500 ppm de dióxido de carbono disuelto el valor del potencial de corrosión ,  $E_{corr}$ , varió desde -0.67 V para 0 rpm de velocidad de

rotación del electrodo hasta -0.68 V para 5000 rpm de velocidad de rotación. Las variaciones del potencial de corrosión para las concentraciones de dióxido de carbono sugieren nuevamente que el flujo de dióxido de carbono probablemente no fue controlado eficazmente durante el desarrollo de las pruebas debido a los altibajos en los valores del potencial de corrosión observados gráficamente.

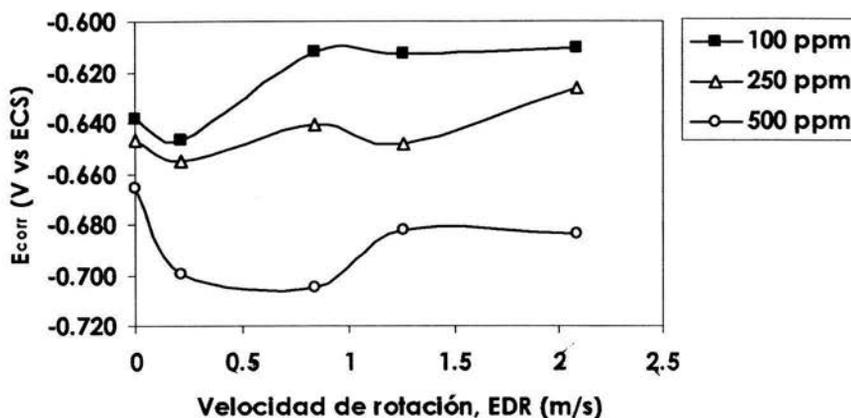
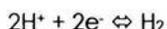


Figura 6.5: Potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , en función de la velocidad de Rotación del electrodo de disco rotatorio;  $u$ , EDR; en (m/s)

La ecuación de Levich (113) anteriormente mencionada fue aplicada para determinar el valor de corriente catódica límite la cual es proporcional a la velocidad angular ( $\omega$ ) y a la concentración de la especie catódica en el volumen de la solución ( $C_{H^+}^{bulk}$ )<sup>(27)</sup>:

$$i_{lim,c} = 0.620nFAD_i^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C_{H^+}^{bulk} \quad (113)$$

Se considera que la reacción catódica que controla al sistema es la reacción de reducción del hidrógeno:



En donde los parámetros sustituidos son los siguientes:

$$n = 2$$

F = Constante de Faraday, cuyo valor es 96500 C/equiv mol.

A = Área del electrodo, igual a 0.5 cm<sup>2</sup>.

D<sub>H<sup>+</sup></sub>= Coeficiente de difusión de la especie H<sup>+</sup>, equivalente a 9.31E-5 cm<sup>2</sup>/s<sup>(41)</sup>.

ν = Viscosidad cinemática del fluido, equivalente a 0.13 cm<sup>2</sup>/s.

C<sub>H<sup>+</sup></sub><sup>bulk</sup> = Concentración de la especie H<sup>+</sup>, la cual fue determinada a partir de los valores de pH para cada concentración durante el desarrollo de las pruebas del primer ciclo de Voltamperometría Cíclica, realizadas para los diferentes sistemas estudiados y a las diferentes velocidades de rotación a una temperatura de 25 °C.

Los resultados obtenidos se observan en la tabla 6.1:

Sistema 3% NaCl	Velocidad	Valor de pH antes de la prueba	Concentraciones (mol/cm <sup>3</sup> )	Cálculo de $i_{lim,c}$ (A/cm <sup>2</sup> )
100 ppm concentración CO <sub>2</sub>	0 rpm	5.50	3.16E-09	0.00E+00
	500 rpm	5.15	7.08E-09	3.70E-05
	2000 rpm	5.70	2.00E-09	2.34E-05
	3000 rpm	5.70	2.00E-09	4.55E-05
	5000 rpm	5.56	2.75E-09	1.20E-04
250 ppm concentración CO <sub>2</sub>	0 rpm	5.23	5.89E-09	0.00E+00
	500 rpm	5.05	8.91E-09	9.31E-05
	2000 rpm	4.80	1.58E-08	1.82E-04
	3000 rpm	4.99	1.02E-08	3.37E-04
	5000 rpm	4.90	1.26E-08	2.94E-04
500 ppm concentración CO <sub>2</sub>	0 rpm	3.98	1.05E-07	0.00E+00
	500 rpm	4.40	3.98E-08	7.39E-04
	2000 rpm	4.20	6.31E-08	1.86E-03
	3000 rpm	4.40	3.98E-08	2.23E-03
	5000 rpm	4.14	7.24E-08	2.34E-03

Tabla 6.1: Datos del cálculo de la densidad de corriente límite,  $i_{lim,c}$  a partir de la Ecuación de Levich.

En la figura 6.6 se muestra el comportamiento de la densidad de corriente límite,  $i_{lim}$ , determinada a partir de la Ecuación de Levich, en función de la velocidad de rotación del electrodo ( $\omega$ , EDR) elevada a la potencia 0.5. Se observa que en

términos generales los valores de corriente límite,  $i_{lim}$ , son mayores a medida que aumenta la concentración de dióxido de carbono disuelto en la solución de prueba, incrementándose su valor a aumentar la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio. Las líneas de tendencia muestran que para 500 ppm de concentración de dióxido de carbono disuelto se observa una buena correlación entre los valores de corriente límite y las velocidades de rotación elevadas a 0.5 (0.9). Los coeficientes de determinación de la líneas de tendencia para los casos de 100 y 250 ppm de dióxido de carbono disuelto son menores, lo cual indica que la relación entre los datos estimados y los valores obtenidos experimentalmente no presentan una buena correlación debido a que los valores de  $R^2$  se alejan de la unidad. No obstante, se observa que los valores de  $i_{lim}$  se ven influenciados por el efecto de la velocidad de rotación del electrodo.

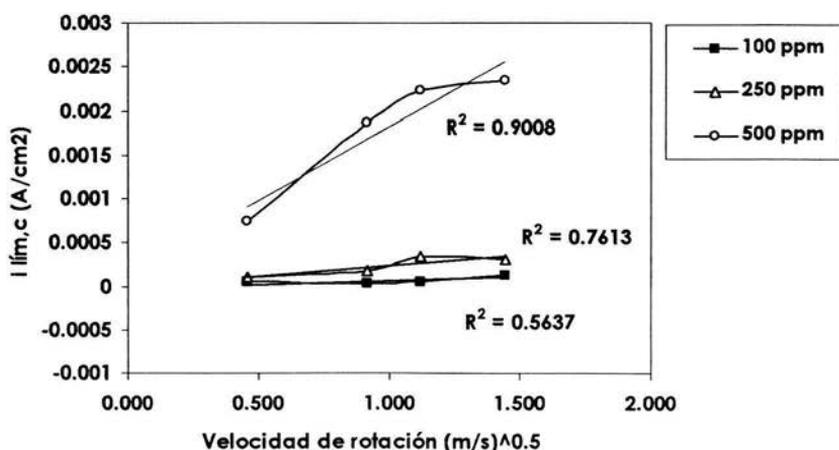


Figura 6.6: Densidad de corriente límite,  $i_{lim}$ , en función de la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio;  $u$ , EDR; en (m/s)

## **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

- ↓ Los valores de pH obtenidos indican que las pruebas electroquímicas se realizaron dentro las condiciones de exposición deseadas.
- ↓ El carbonato de hierro actúa como película protectora al formarse en los sitios libres sobre la superficie del electrodo expuesto ante ambientes con contenido de CO<sub>2</sub>.
- ↓ Los análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) arrojan resultados que demuestran que hay una competencia por los sitios activos de la superficie del electrodo de trabajo entre las especies iónicas de los sistemas estudiados, que varía según la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio.
- ↓ A mayor velocidad de rotación mayor es la velocidad de corrosión experimentada por el electrodo en estudio. El sistema sin inyección de dióxido de carbono experimentó un aumento de la velocidad de corrosión del 90 % aproximadamente desde 0 rpm de velocidad hasta 5000 rpm de velocidad de rotación. El sistema con inyección de dióxido de carbono igual a 100 ppm experimentó un aumento de la velocidad de corrosión del 82% a medida que la velocidad de rotación del electrodo aumentó. El sistema con 250 ppm de dióxido de carbono disuelto sufrió un incremento de la velocidad de corrosión en un 83% aproximadamente por influencia de las condiciones hidrodinámicas. Por último, el sistema con inyección de dióxido de carbono igual a 500 ppm sufrió un incremento en el valor de la velocidad de corrosión aproximado a un 75% a medida que aumentaba la velocidad de rotación del electrodo.
- ↓ A mayor concentración de dióxido de carbono disuelto, mayor será la velocidad de corrosión experimentada por el electrodo de estudio.

- ↓ El aumento de la concentración de dióxido de carbono en la solución favorece la formación de  $\text{FeCO}_3$  sobre el área de la superficie metálica bajo condiciones hidrodinámicas.
- ↓ La adición de inhibidores filmicos produce una acción protectora sobre la superficie del metal.
- ↓ El modelo termodinámico es una buena herramienta para la predicción de zonas de estabilidad y se obtuvo una idea acerca de la tendencia y comportamiento del metal ante las condiciones de potencial y pH experimentales y de los fenómenos electroquímicos que ocurrieron en la superficie del electrodo.
- ↓ A través del modelo cinético semiempírico se pudo idealizar el comportamiento electroquímico teórico de los diferentes sistemas estudiados y se demostró que los mismos están influenciados por el proceso de difusión de especies.
- ↓ Los valores del potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ , indican que el proceso de disolución del metal es afectado por la velocidad de rotación.
- ↓ Los valores de corriente límite obtenidos están influenciados por el efecto de la velocidad de rotación y la concentración de dióxido de carbono presente en la solución.

## **BIBLIOGRAFÍA**

---

**BIBLIOGRAFÍA**

1. C. De Waard, D.E. Milliams. **Carbonic Acid Corrosion of Steel**. Corrosion NACE. Vol. 31. No. 5. 1975. p.p 177-181.
2. C. de Waard, U. Lotz. **Prediction of CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel**. Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry. The institute of Materials. British Library Cataloging in Publication Data. European Federation of Corrosion Publications. Great Britain. No.13. 1994. p.p 30-48.
3. G. Schmitt. **Fundamental Aspects of CO<sub>2</sub> Corrosion**. Corrosion 84. NACE. 1984.
4. J. Mendoza. **Kinetics Studies of CO<sub>2</sub> Corrosion Processes Under Turbulent Flow**. Corrosion and Protective Center. Thesis submitted to the University of Manchester Institute of Science and Technology for the degree of Doctor. Inglaterra. 1997.
5. A. Dugstad. **Formation of Protective Corrosion Films During CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel**. Institute of Energy Technology. Norway. 1997. p.p 15-19.
6. A. Ikeda, M. Ueda. **CO<sub>2</sub> Corrosion Behavior of Cr-containing Steels**. Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry. The institute of Materials. British Library Cataloging in Publication Data. European Federation of Corrosion Publications. Great Britain. No.13. 1994. p.p 59-93.
7. A.G Petersen, D. Klenerman, W.M. Hedges, M.L. Harris. **Effect of Cavitation on Carbon Dioxide Corrosion and the Development of a Test for Evaluating Inhibitors**. Corrosion Science. Vol. 58. No. 3. 2002. p.p 216-224.
8. M. Nordsveen, S. Nestic, R. Nyborg, A. Stangeland. **Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in Presence of Protective Iron Carbonate Films-Part 1: Theory and Verification**. Corrosion NACE. Vol. 59. No. 5. 1993. p.p 443-456.
9. S. Nestic, M. Nordsveen, R. Niborg, A. Stangeland. **A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in Presence of Protective Iron Carbonate Films-Part 2: A Numerical Experiment**. Corrosion NACE. Vol. 59. No. 6. 2003. p.p 616-628.

- 
10. A. Dugstad, H. Hemmer, M. Seiersten. **Effect of Steel Microstructure on Corrosion Rate and Protective Iron Carbonate Film Formation**. Corrosion NACE. Vol. 57. No. 4. 2001. p.p 369-378.
  11. D. Harrop, S. Webster, A.J. McMahon, D.E. Paisley, G.J. Partridge. **CO<sub>2</sub> Corrosion: A Testing Problem with a Predictive Solution**. Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry. The institute of Materials. British Library Cataloging in Publication Data. European Federation of Corrosion Publications. Great Britain. No.13. 1994. p.p 50-93.
  12. K. Videm. **The Effect of Some Environmental Variables on the Aqueous CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steels**. Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry. The institute of Materials. British Library Cataloging in Publication Data. European Federation of Corrosion Publications. Great Britain. No.13. 1994. p.p 134-150.
  13. K. Videm. **The Influence of pH and Concentration of Bicarbonate and Ferrous Ions on the CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steels**. Corrosion 93. Paper No. 83. 1993. p.p 1-16.
  14. K. Videm, A. Dugstad. **Effect of Flow Rate, pH, Fe<sup>(2+)</sup> Concentration and Steel Quality on the -CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steels**. Corrosion 87. NACE. 1987.
  15. M. Fontana. **Corrosion Engineering**. Third Edition. Mc. Graw Hill Company.1987.
  16. E.O Huerta. **Corrosión y Degradación de Materiales**. Editorial Síntesis, S.A. España. 2000.
  17. H. Hulig. **Corrosión y Control de Corrosión**. Urmo S.A de ediciones. España.1975.
  18. F.M Al-Faqeer, K.G. Weil, H.W. Pickering. **Analysis of Hydrogen Absorption under Competitive Adsorption Conditions. Effect of Hexamethylenetetramine**. Journal of Electrochemical Society. Vol. 150. No. 5. B211-B216. 2003.
  19. J. Mendoza, R. Durán, E. García. **Effects of Turbulent Flow on the Efficiency of Triazole Based Inhibitors**. Corrosion 2002. Paper No. 02491. p.p 1-12.
-

- 
20. R. De Marco, W. Durnie, A. Jefferson, B. Kinsella. **Surface Analysis of Adsorbed Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors**. Corrosion NACE. Vol 57. No. 1. 2001. p.p 9-18.
  21. S. Bailey, J.Y. Tan, B. Kinsella. **Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Study of CO<sub>2</sub> Corrosion Prevention by Batch Treatment Inhibitor Films**. British Corrosion Journal. Vol. 32. No. 1. 1997. p.p 49-55.
  22. G. Castellan. **Fisicoquímica**. Addison Wesley de Longman de México, S.A de C.V. 1988.
  23. R. Chang. **Química**. Mc.Graw Hill Interamericana, S.A de C.V. México. 1999.
  24. J. Bockris, A.K.N. Reddy. **Electroquímica Moderna**. Vol. 1. Editorial Reverté, S.A. España. 1980.
  25. J. Bockris, A.K.N. Reddy. **Electroquímica Moderna**. Vol. 2. Editorial Reverté, S.A. España. 1980.
  26. J.M Costa. **Fundamentos de Electrónica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones**. Editorial Alambra, S.A. Madrid. 1981.
  27. A.J Bard, L.R. Faulkner. **Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, Inc. United States of America. 1980.
  28. Y.M Vong. **Tres Métodos para Evaluar una Velocidad de Corrosión**. Ingeniería Hidráulica de México. 1991.
  29. B. Poulson. **Electrochemical Measurements in Flowing Solutions**. Corrosion Science. Vol. 23. No. 4. 1983. p.p 391-430.
  30. J. Newman. **Electrochemical Systems**. Prentice Hall. New York. 1973.
  31. S.W Dean Jr. **Electrochemical Methods of Corrosion Testing**. Handbook on Corrosion Testing and Evaluation. W.H Ailor Ed. New York. 1971.
-

- 
32. F. Mansfeld. **Don't Be Afraid of Electrochemical Techniques, But Use them with Care!**. Corrosion NACE. Vol. 44. No. 12. 1988. p.p 856-868.
  33. J. Ávila, J. Genescá. **Más allá del herrumbre**. Fondo de Cultura económica, S.A de C.V. México. 1995.
  34. M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke. **Ionic Mass Transfer Concentration Polarization at Rotating Electrode**. Journal of Electrochemical Society. Vol. 1010. No. 6. 1954. p.p 306-319.
  35. R. Cottis, S. Turgoose. **Electrochemical Impedance and Noise**. Corrosion Testing Made Easy. Barry C. Syrett. Series Editor. 1999.
  36. C. Gabrielli. **Electrochemical Impedance Spectroscopy: Principles, Instrumentation and Applications**. Université Pierre et Marie Curie. París. Francia.
  37. J. Mendoza, R. Durán, J. Genescá. **Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión**. Notas IMP-Facultad de Química UNAM.
  38. Annual Book of ASTM Standards. **Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements**. G106-89. 1999.
  39. D. Kern. **The Hydration of Carbon Dioxide**. Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry. The institute of Materials. British Library Cataloging in Publication Data. European Federation of Corrosion Publications. Great Britain. No.13. 1994. p.p 75-88.
  40. J.L Crolet. **Which CO<sub>2</sub> Corrosion, Hence Which Prediction?**. Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry. The institute of Materials. British Library Cataloging in Publication Data. European Federation of Corrosion Publications. Great Britain. No.13. 1994. p.p 1-28.
  41. S. Nestic. **Prediction of Transport Processes in CO<sub>2</sub> Corrosion**. Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry. The institute of Materials. British Library

- 
- Cataloging in Publication Data. European Federation of Corrosion Publications. Great Britain. No.13. 1994. p.p 120-132.
42. U. Lotz; T. Sydberg. **CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel and 13Cr Steel in Particle-Laden Fluid**. Corrosion Science. Vol. 44. No. 11. 1988. p.p 800-810.
43. I. Raspini, E. Chung, C. Saragovi. **Corrosion Layers of Low-Alloy Carbon Steels in CO<sub>2(g)</sub>-Saturated Solutions by Mössbauer Spectroscopy**. Corrosion NACE. Vol. 56. No. 8. 2000. p.p 832-838.
44. J.R Vera, A. Vilorio, M. Castillo, A. Ikeda, M. Ueda. **Flow Velocity Effect on CO<sub>2</sub> Corrosion of Steel Using a Dynamic Field Tester**. Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry. The institute of Materials. British Library Cataloging in Publication Data. European Federation of Corrosion Publications. Great Britain. No.13. 1994. p.p 94-119.
45. E. Heitz. **Chemo-Mechanical Effects of Flow on Corrosion**. Corrosion NACE. Vol. 47. No. 2. 1991. p.p 135-145.
46. J.G González, M. Casales, V.M. Salinas Bravo, J.L. Albarran, L. Martínez. **Effect of Microstructure on the Stress Corrosion Cracking of X-80 Pipeline Steel in Diluted Sodium Bicarbonate Solutions**. Corrosion NACE. Vol. 58. No. 7. 2002. p.p 584-590.
47. J.L Dawson, C.C. Shih, P.K.N. Bartlett. **Models and Predictions of CO<sub>2</sub> Corrosion and Erosion Corrosion Under Flowing Conditions**. Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry. The institute of Materials. British Library Cataloging in Publication Data. European Federation of Corrosion Publications. Great Britain. No.13. 1994. p.p 151-170.
48. K. Denpo, H. Ogawa. **Fluid Flow Effects on CO<sub>2</sub> Corrosion Resistance of Oil Well Materials**. Corrosion NACE. Vol. 49. No. 6. 1993. p.p 442-449.
49. R.B Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. **Fenómenos de Transporte**. Editorial Reverté, S.A. México. 1993.
-

- 
50. S. Nestic; L. Lunde. **Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow**. Corrosion Engineering. Vol. 50. No. 9. 1994. p.p 717-727.
51. S. Nestic, G.T. Solvi. **Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe Flow Tests for Flow Sensitive Carbon Dioxide Corrosion**. Corrosion Science. Vol. 51. No. 10. 1995. p.p 773-787.
52. S. Zhou, M.M. Stack, R.C. Newman. **Electrochemical Studies of Anodic Dissolutions of Mild Steel in Carbonate-Bicarbonate Buffer Under Erosion-Corrosion Conditions**. Corrosion Science. Vol. 38. No. 7. 1996. p.p 1071-1084.
53. T. Hara, H. Asahi, Y. Suehiro, H. Kaneta. **Effect of Flow Velocity on Carbon Dioxide Corrosion Behavior in Oil and Gas Environment**. Corrosion NACE. Vol. 56. No. 8. 1990. 860-866.
54. A. Valiente Balderas. **Problemas de Flujo de Fluidos**. Limusa Noriega Editores. México. 2000.
55. D.R Gabe. **The Rotating Cylinder Electrode**. Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 4. 1974. p.p 91-108.
56. D.R Gabe, F.C. Walsh. **The Rotating Cylinder Electrode: a Review of Development**. Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 13. 1983. p.p 3-21.
57. R.A Holser, G. Prentice, R.B. Pond Jr., R. Guanti. **Use of Rotating Cylinder Electrodes to Simulate Turbulent Flow Conditions in Corroding Systems**. Corrosion NACE. Vol. 46. No. 9. 1990. p.p 764-769.
58. T.Y Chen, A.A. Moccari, D.D. Macdonald. **Development of Controlled Hydrodynamic Techniques for Corrosion Testing**. Corrosion NACE. Vol. 48. No. 3. 1992. p.p 239-255.
59. S. Nestic, J. Bienkowski, K. Bremhorst, K.S. Yang. **Testing for Erosion-Corrosion Under Disturbed Flow Conditions Using a Rotating Cylinder with a Stepped Surface**. Corrosion NACE. Vol. 56. No. 10. 2000. p.p 1005-1014.
-

- 
60. Annual Book of ASTM Standards. **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.** G59-97. 1999.
61. Annual Book of ASTM Standards. **Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.** G5-94. 1999.
62. Annual Book of ASTM Standards. **Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens.** G1-90. 1999.
63. K. Videm.; A.M. Korem. **Corrosion, Passivity and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{Cl}^-$ .** Corrosion Science. Vol. 49. No. 9. 1993. p.p 746-754.
64. R. Treybal. **Operaciones de Transferencia de Masa.** Mc.Graw Hill Interamericana, S.A de C.V. México. 1998.
65. A. Anderko, S.J. Sanders, R.D. Young. **Real-Solution Stability Diagrams: A Thermodynamic Tool for Modeling Corrosion in Wide Temperature and Concentration Ranges.** Corrosion NACE. Vol. 53. No. 1. 1997. p.p 43-53.
66. D. Macdonald. **The Thermodynamics and Theoretical Corrosion Behavior of Manganese in Aqueous Systems at Elevated Temperatures.** Corrosion Science. Vol. 16. 1976. p.p 461-482.
67. D. Macdonald, P. Butler. **The Thermodynamics of the Aluminium-Water System at Elevated Temperatures.** Corrosion Science. Vol. 13. 1973. p.p 259-274.
68. E.D Verink, Jr. **Simplified Procedure for Constructing Pourbaix Diagrams.** Department of Materials Science and Engineering. University of Florida. Gainesville, FL 32611. p.p 543-560.
69. H.E Townsend, Jr. **Potential-pH Diagrams at Elevated Temperature for The System Fe- $\text{H}_2\text{O}$ .** Corrosion Science. Vol. 10. 1970. p.p 343-358.
-

- 
70. H. Castañeda, I. Barraza. **Film formation and dissolution for the system Fe-CO<sub>2</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O at different temperatures from equilibrium to steady state conditions.** CORROSION 2004. 2004.
71. J. Newman. **Engineering Design of Electrochemical System.** Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 60. No. 4. 1968. p.p 12-24.
72. J. Postlethwaite, Y. Wang, D.J. Bergstrom. **Effects of Misaligned Pipe-Wall Working electrodes on electrochemical Corrosion Rate Measurements in Pipes.** Corrosion NACE. Vol. 53. No. 8. 1997. p.p 595-604.
73. D.C. Silverman. **Technical Note: On Estimating Conditions for Simulating Velocity-Sensitive Corrosion in the Rotating Cylinder Electrode.** Corrosion NACE. Vol. 55. No. 12. 1999. p.p 1115-1118.
74. F.M Song, D.W. Kirk, J.W. Graydon, D.E. Cornack. **CO<sub>2</sub> Corrosion Bare Steel under an Aqueous Boundary Layer with Oxygen.** Journal of Electrochemical Society. Vol. 149. No. 11. 2002. p.p B479-B486.
75. J.B Bradburn. **Water Production: An Index to Corrosion.** Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry. The institute of Materials. British Library Cataloging in Publication Data. European Federation of Corrosion Publications. Great Britain. No.13. 1994. p.p 134-150. p.p 142-147
76. J.N Alhajji, M.R. Reda. **The Effect of Alloying elements on the Electrochemical Corrosion of Low Residual Carbon Steels in Stagnant CO<sub>2</sub>-Saturated Brine.** Corrosion Science. No. 11. Vol. 34. 1993. p.p 1899-1991.
77. J.R Shadley, S.A Shirazi, E. Dayalan, M. Ismail, E.F. Rybicki. **Erosion- Corrosion Steel Elbow in Carbon Dioxide Environment.** Corrosion Engineering. Vol. 52. No. 9. 1996. p.p 714-723.
78. S. Tebbal, N. Hackerman. **Liquid Film Thickness and Weak Acids in the CO<sub>2</sub> Pitting of Steel.** Corrosion Science. Vol. 34. No. 11. 1993. p.p 1787-1792.
-

79. S. Zhou, M.M. Stack, R.C. Newman. ***Characterization of Synergistic Effects Between Erosion and Corrosion in an Aqueous Environment Using Electrochemical Techniques***. Corrosion NACE. Vol. 52. No. 12. 1996. p.p 934-946.

# **APÉNDICE**

APÉNDICE

1 CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Las velocidades de corrosión son expresadas generalmente como la velocidad de penetración en el metal o por unidades de pérdida de peso. Como resultado de esto se obtienen unidades de velocidad de corrosión como lo son mpy (milímetros por año), mdd (miligramos-decímetro cuadrado por día) o centímetros por segundo (cm/s).

La expresión que relaciona la densidad de corriente de corrosión y la velocidad de penetración del metal es la siguiente:

$$V_{C}(\text{mpy}) = 0.1288(\mu\text{A}/\text{cm}^2) * \frac{\text{Peso.Equiv}(\text{g})}{\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)}$$

La expresión matemática para determinar el valor de la velocidad de corrosión sería la siguiente:

$$V_{\text{corr}}(\text{cm/s}) = i_{\text{corr}} * \frac{1\text{coul}}{\text{A} * \text{s}} * \frac{1\text{equiv}}{96500\text{coul}} * \frac{\text{mol}}{\text{n.equiv}} * \text{PM} \frac{\text{g}}{\text{mol}} * \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} * \frac{1}{\text{área}(\text{cm}^2)}$$

$$V_{\text{corr}}(\text{mpy}) = \frac{\text{cm}}{\text{s}} * \frac{\text{pulgada}(\text{in})}{2.54(\text{cm})} * \frac{\text{mpy}}{10^3\text{in}} * 31536000$$

2 CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN MOLAR DE LAS SOLUCIONES DE PRUEBA

La concentración molar de las soluciones de prueba saturadas con CO<sub>2</sub> se determina a través de la siguiente fórmula:

$$[M] \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \text{ppm} * \frac{\text{g}}{1000\text{mg}} * \frac{\text{mol CO}_2}{44\text{g}}$$

### 3 CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES H<sup>+</sup> DE LAS SOLUCIONES DE PRUEBA

La concentración de iones hidronios se calcula a partir del inverso de la definición del pH a través de la siguiente expresión:

$$[H^+] \frac{\text{mol}}{\text{L}} = -\text{antilog}(\text{pH})$$

### 4 CÁLCULO DE LA VISCOSIDAD CINEMÁTICA DEL FLUIDO.

$$v = \frac{\mu}{\rho}$$

En donde  $\mu$  es la viscosidad del fluido en (g/cm\*s) y  $\rho$  es la densidad del fluido en (g/cm<sup>2</sup>).

### 5 PROGRAMA PARA REALIZAR EL DIAGRAMA DE POURBAIX DEL SISTEMA Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> EN MATLAB

```
> restart;
> with(plots):
CONSTANTES
> R:=1.98: # cal/mol K
> T:=298: #K
> FC:= 23060: # cal/equiv V
EJES
> a:=-2: # pH
> b:=14: # pH
> c:=-2: # V
> d:=2: # V
```

**ACTIVIDADES**

- > A[aFe2]=1e-6: # ión
- > A[aFe3]=1e-6: # ión
- > A[aFeCO3]=1: # sólido
- > A[aO2]=1: # presión parcial
- > A[aH2]=1: # presión parcial
- > A[aH2O]=1: # compuesto puro
- > A[aFe]=1: # sólido
- > A[aH]=1: # hidrógeno
- > A[aH2CO3]=1: # molar
- > A[aHCO3]=1: # molar
- > A[aCO3]=1: # molar
- > A[aCl]=1: # molar
- > A[aHCl]=1: # molar
- > A[aFeCl2]=1e-6: # compuesto iónico
- > A[aFeCl1]=1e-6: # compuesto iónico
- > A[aFe2O3]=1: # sólido
- > A[aFe3O4]=1: # sólido

**ENERGÍAS LIBRES DE GIBBS (cal/mol)**

- > H2:=0:
- > O2:=0:
- > H:=0:
- > H2O:=-56689.9:
- > Fe:=0:
- > Fe2:=-20300:
- > Fe3:=-2530:
- > H2CO3:=-149000:
- > HCO3:=-140310:
- > CO3:=-126220:
- > FeCO3:=-161060:
- > Cl:=-31350:
- > HCl:=-31350:
- > FeCl2:=-66706.50:
- > FeCl1:=-51272.67:
- > Fe2O3:=-177390.06:
- > Fe3O4:=-242710.33:

**Equilibrios del agua**

Reacción 1:  $2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^- = H_2O$

> G1:=(H2O-(2\*H)+(0.5\*O2)):

> E1:=(G1/(2\*FC))-(((2.303\*R\*T)/(2\*FC))\*(-0.5)\*log(A[aO2]))-((2.303\*R\*T\*2)/(2\*FC))\*pH;

$$E1 := 1.229182567 - 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 2:  $2H^+ + 2e^- = H_2$

> G2:=(H2-(2\*H)):

> E2:=(G2/(2\*FC))-(((2.303\*R\*T)/(2\*FC))\*log10(A[aH2]))-((2.303\*R\*T\*2)/(2\*FC))\*pH;

$$E2 := -0.05892723851 \text{ pH}$$

**Otras reacciones**

Reacción 3:  $\text{Fe}2 + 2\text{e}^- = \text{Fe}$

>  $G3 := (\text{Fe} - (\text{Fe}2));$

$$G3 := 20300$$

>  $E3 := (-G3/(2*FC)) - ((2.303*R*T)/(2*FC)) * (\log10(A[aFe]) - \log10(A[aFe2]));$

$$E3 := -0.6169378300$$

Reacción 4:  $\text{FeCO}3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{H}2\text{CO}3$

>  $G4 := (\text{Fe} + \text{H}2\text{CO}3) - (\text{FeCO}3 + (2*\text{H}));$

$$G4 := 12060$$

>  $E4 := (-G4/(2*FC)) - ((2.303*R*T)/(2*FC)) * (\log10(A[aFe]) + \log10(A[aH2CO3]) - \log10(A[aFeCO3])) - ((2.303*R*T*2)/(2*FC)) * \text{pH};$

$$E4 := -0.2614917606 - 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 5:  $\text{FeCO}3 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}2 + \text{H}2\text{CO}3$

>  $G5 := (\text{Fe}2 + \text{H}2\text{CO}3) - (\text{FeCO}3 + (2*\text{H}));$

$$G5 := -8240$$

>  $\text{pH}5 := -0.5 * ((G5/(2.303*R*T)) + \log10(A[aFe2]) + \log10(A[aH2CO3]) - \log10(A[aFeCO3]));$

$$\text{pH}5 := 6.031948525$$

Reacción 6:  $6\text{H}^+ + \text{Fe}2\text{O}3 + 2\text{e}^- = 2 \text{Fe}2 + 3\text{H}2\text{O}$

>  $G6 := ((3*\text{H}2\text{O}) + (2*\text{Fe}2)) - ((6*\text{H}) + \text{Fe}2\text{O}3);$

$$G6 := -33279.64$$

$$> E6 := (-G6 / (2 * FC)) - ((2.303 * R * T) / (2 * FC)) * (2 * \log_{10}(A[aFe2]) + \log_{10}(A[aH2O]) - \log_{10}(A[aFe2O3])) - ((2.303 * R * T * 6) / (2 * FC)) * pH;$$

$$E6 := 1.075151462 - 0.1767817155 \text{ pH}$$

Reacción 7:  $Fe3 + 1e- = Fe2$

$$> G7 := (Fe2) - (Fe3);$$

$$G7 := -17770$$

$$> E7 := (-G7 / (1 * FC)) - ((2.303 * R * T) / (1 * FC)) * (\log_{10}(A[aFe3]) - \log_{10}(A[aFe2]));$$

$$E7 := 0.7705984389$$

Reacción 8:  $6H+ + Fe2O3 = 2Fe3 + 3H2O$

$$> G8 := ((2 * Fe3) + (3 * H2O)) - ((6 * H) + Fe2O3);$$

$$G8 := 2260.36$$

$$> pH8 := (-1/6) * ((G8 / (2.303 * R * T)) + (2 * \log_{10}(A[aFe2]) - \log_{10}(A[aFe2O3])));$$

$$pH8 := 1.722763140$$

Reacción 9:  $Fe2O3 + 2H2CO3 + 2H+ + 2e- = 2FeCO3 + 3H2O$

$$> G9 := ((2 * FeCO3) + (3 * H2O)) - (Fe2O3 + (2 * H2CO3) + (2 * H));$$

$$G9 := -16799.64$$

$$> E9 := (-G9 / (2 * FC)) - ((2.303 * R * T) / (2 * FC)) * (2 * \log_{10}(A[aFeCO3]) + 3 * \log_{10}(A[aH2O]) - \log_{10}(A[aFe2O3]) - (2 * \log_{10}(A[aH2CO3])) - ((2.303 * R * T * 2) / (2 * FC)) * pH);$$

$$E9 := 0.3642593235 - 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 10:  $HCO3- + H+ = H2CO3$

$$> G10 := H2CO3 - (HCO3 + H);$$

$$G10 := -8690$$

$$> pH10 := -((G10 / (2.303 * R * T)) + \log_{10}(A[aH2CO3]) - \log_{10}(A[aFeCO3]));$$

$$pH10 := 6.395056474$$

Reacción 11:  $Fe_2O_3 + 2HCO_3^- + 4H^+ + 2e^- = 2FeCO_3 + 3H_2O$

$$> G11 := (2 * FeCO_3 + 3 * H_2O) - (Fe_2O_3 + 2 * HCO_3 + 4 * H);$$

$$G11 := -34179.64$$

$$> E11 := -(G11 / (2 * FC)) - ((2.303 * R * T) / (2 * FC)) * (2 * \log_{10}(A[aFeCO_3]) + 3 * \log_{10}(A[aH_2O]) - \log_{10}(A[aFe_2O_3]) - (2 * \log_{10}(A[aHCO_3])) - (2.303 * R * T * 4) / (2 * FC)) * pH;$$

$$E11 := 0.7411023415 - 0.1178544770 \text{ pH}$$

Reacción 12:  $FeCO_3 + H^+ + 2e^- = Fe + HCO_3^-$

$$> G12 := (HCO_3 + Fe) - (FeCO_3 + H);$$

$$G12 := 20750$$

$$> E12 := -(G12 / (2 * FC)) - (2.303 * R * T) / (2 * FC) * (\log_{10}(A[aFe]) + \log_{10}(A[aHCO_3]) - \log_{10}(A[aFe_2O_3]) - (2.303 * R * T) / (2 * FC)) * pH;$$

$$E12 := -0.4499132697 - 0.02946361925 \text{ pH}$$

Reacción 13:  $CO_3^{2-} + H^+ = HCO_3^-$

$$> G13 := (HCO_3) - (CO_3 + H);$$

$$G13 := -14090$$

$$> pH13 := -(G13 / (2.303 * R * T)) + \log_{10}(A[aHCO_3]) - \log_{10}(A[aCO_3]);$$

$$pH13 := 10.36896959$$

Reacción 14:  $3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e^- = 2Fe_3O_4 + H_2O$

$$> G14 := (2 * Fe_3O_4 + H_2O) - (3 * Fe_2O_3 + 2 * H);$$

$$G14 := -9940.38$$

$$> E14 := -(G14 / (2 * FC)) - ((2.303 * R * T) / (2 * FC)) * (\log_{10}(A[aFe_3O_4]) + \log_{10}(A[aH_2O]) - 3 * \log_{10}(A[aFe_2O_3]) - (2.303 * R * T * 2) / (2 * FC)) * pH;$$

$$E14 := 0.2155329575 - 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 15:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$

$$> G15 := (3 * \text{FeCO}_3) + (4 * \text{H}_2\text{O}) - (\text{Fe}_3\text{O}_4 + (3 * \text{HCO}_3) + (5 * \text{H}));$$

$$G15 := -46299.27$$

$$> E15 := (-G15 / (2 * \text{FC})) - (((2.303 * \text{R} * \text{T}) / (2 * \text{FC})) * (3 * \log_{10}(\text{A}[\text{aFeCO}_3]) + 4 * \log_{10}(\text{A}[\text{aH}_2\text{O}]) - \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_3\text{O}_4]) - 3 * \log_{10}(\text{A}[\text{aHCO}_3]))) - ((2.303 * \text{R} * \text{T} * 5) / (2 * \text{FC})) * \text{pH};$$

$$E15 := 1.003887034 - 0.1473180963 \text{ pH}$$

Reacción 16:  $\text{FeCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$

$$> G16 := (\text{Fe} + \text{CO}_3) - (\text{FeCO}_3);$$

$$G16 := 34840$$

$$> E16 := (-G16 / (2 * \text{FC})) - ((2.303 * \text{R} * \text{T}) / (2 * \text{FC})) * ((\log_{10}(\text{A}[\text{aFe}]) + \log_{10}(\text{A}[\text{aCO}_3]) - \log_{10}(\text{A}[\text{aFeCO}_3]));$$

$$E16 := -0.7554206418$$

Reacción 17:  $8\text{H}^+ + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{e}^- = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$> G17 := (3 * \text{Fe}) + (4 * \text{H}_2\text{O}) - ((8 * \text{H}) + \text{Fe}_3\text{O}_4);$$

$$G17 := 15950.73$$

$$> E17 := (-G17 / (8 * \text{FC})) - (((2.303 * \text{R} * \text{T}) / (8 * \text{FC})) * (3 * \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}]) + 4 * \log_{10}(\text{A}[\text{aH}_2\text{O}]) - \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_3\text{O}_4]))) - ((2.303 * \text{R} * \text{T} * 8) / (8 * \text{FC})) * \text{pH};$$

$$E17 := -0.08646319384 - 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 18:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{FeCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$

$$> G18 := (3 * \text{FeCO}_3) + (4 * \text{H}_2\text{O}) - (\text{Fe}_3\text{O}_4 + (3 * \text{CO}_3) + (8 * \text{H}));$$

$$G18 := -88569.27$$

$$> E18 := (-G18 / (2 * \text{FC})) - (((2.303 * \text{R} * \text{T}) / (2 * \text{FC})) * (3 * \log_{10}(\text{A}[\text{aFeCO}_3]) + 4 * \log_{10}(\text{A}[\text{aH}_2\text{O}]) - \log_{10}(\text{A}[\text{aFe}_3\text{O}_4]) - (2.303 * \text{R} * \text{T} * 8) / (2 * \text{FC})) * \text{pH};$$

$$E18 := 1.920409150 - 0.2357089540 \text{ pH}$$

**Reacciones con Cl**

Reacción 19:  $\text{Fe2} + \text{HCl} = \text{FeCl} + \text{H}^+$

>  $G19 := (\text{FeCl}) - (\text{Fe2} + \text{HCl});$

$$G19 := 377.33$$

>  $\text{pH19} := (-G19 / (2.303 * R * T)) + \log_{10}(A[\text{aFeCl}]) - \log_{10}(A[\text{aFe2}]) - \log_{10}(A[\text{aHCl}]);$

$$\text{pH19} := -0.277680858$$

Reacción 20:  $\text{Fe3} + 2\text{HCl} = \text{FeCl2} + 2\text{H}^+$

>  $G20 := (\text{FeCl2} + (2 * \text{H})) - (\text{Fe3} + (2 * \text{HCl}));$

$$G20 := -1476.50$$

>  $\text{pH20} := (0.5) * (-G20 / (2.303 * R * T)) + \log_{10}(A[\text{aFeCl2}]) - \log_{10}(A[\text{aFe3}]) - \log_{10}(A[\text{aHCl}]);$

$$\text{pH20} := 0.543285436$$

Reacción 21:  $\text{Fe2} + 2\text{HCl} = \text{FeCl2} + 2\text{H}^+ + 1\text{e}^-$

>  $G21 := (\text{FeCl2} + (2 * \text{H})) - (\text{Fe2} + 2 * (\text{HCl}));$

$$G21 := 16293.50$$

>  $E21 := (G21 / (1 * \text{FC})) + ((2.303 * R * T) / (1 * \text{FC})) * (\log_{10}(A[\text{aFeCl2}]) - \log_{10}(A[\text{aFe2}]) - 2 * \log_{10}(A[\text{aHCl}])) + ((2.303 * R * T * 2) / (1 * \text{FC})) * \text{pH};$

$$E21 := 0.7065698179 + 0.1178544770 \text{ pH}$$

Reacción 22:  $\text{FeCl} + \text{HCl} = \text{FeCl2} + \text{H}^+ + 1\text{e}^-$

>  $G22 := (\text{FeCl2} + \text{H}) - (\text{FeCl} + \text{HCl});$

$$G22 := 15916.17$$

> **E22:=((G22/(1\*FC))+((2.303\*R\*T)/(1\*FC))\*(log10(A[aFeCl2])-log10(A[aFeCl]))-log10(A[aHCl]))+((2.303\*R\*T\*1)/(1\*FC))\*pH;**

$$E22 := 0.6902068517 + 0.05892723851 \text{ pH}$$

Reacción 23:  $\text{Fe} + \text{HCl} = \text{FeCl} + \text{H} + 2\text{e}^-$

> **G23:=(FeCl+H)-(Fe+HCl);**

$$G23 := -19922.67$$

> **E23:=(G23/(2\*FC))+((2.303\*R\*T)/(2\*FC))\*(log10(A[aFeCl])-log10(A[Fe])-log10(A[aHCl]))+((2.303\*R\*T\*1)/(2\*FC))\*pH;**

$$E23 := -0.6087563469 + 0.02946361925 \text{ pH}$$

## GRÁFICA

> **A12:=plot({E1,E2},pH=a..b,E=c..d,style=[point,point], color=black);**

> **L3:=line([pH19,E3],[pH5,E3],colour=black);**

**L3 := CURVES([[ -0.277680858 , -0.6169378300 ], [ 6.031948525 , -0.6169378300 ]],  
COLOUR( RGB, 0, 0, 0))**

> **L4:=line([pH5,eval(E4,pH=pH5)],[pH10,eval(E4,pH=pH10)],color=black);**

**L4 := CURVES([[ 6.031948525 , -0.6169378300 ], [ 6.395056474 , -0.6383347787 ]],  
COLOUR( RGB, 0, 0, 0))**

> **L5:=line([pH5,E3],[pH5,eval(E6,pH=pH5)],colour=black);**

**L5 := CURVES([[ 6.031948525 , -0.6169378300 ], [ 6.031948525 , 0.008813254 ]],  
COLOUR( RGB, 0, 0, 0))**

> **L6:=line([pH8,eval(E6,pH=pH8)],[pH5,eval(E6,pH=pH5)],color=black);**

**L6 := CURVES([[ 1.722763140 , 0.7705984387 ], [ 6.031948525 , 0.008813254 ]],  
COLOUR( RGB, 0, 0, 0))**

> **L7:=line([pH20,E7],[pH8,E7],colour=black);**

**L7 := CURVES([[ 0.543285436 , 0.7705984389 ], [ 1.722763140 , 0.7705984389 ]],  
COLOUR( RGB, 0, 0, 0))**

> **L8:=line([pH8,E7],[pH8,d], colour=black);**

**L8 := CURVES([[ 1.722763140 , 0.7705984389 ], [ 1.722763140 , 2. ]],  
COLOUR( RGB, 0, 0, 0))**

> **L9:=line([pH5,eval(E9,pH=pH5)],[pH10,eval(E9,pH=pH10)],color=black);**

**L9 := CURVES([[ 6.031948525 , 0.0088132541 ], [ 6.395056474 , -0.0125836946 ]],  
COLOUR( RGB, 0, 0, 0))**

> **L10:=line([pH10,c],[pH10,d],colour=black,linestyle=5);**

**L10 := CURVES([[ 6.395056474 , -2. ], [ 6.395056474 , 2. ]], COLOUR( RGB, 0, 0, 0),  
LINESTYLE(5))**

---

```

>L11:=line([pH10,eval(E11,pH=pH10)],[solve(E11=E15,pH),eval(E11,pH=solve(E11=E15,pH)
)],colour=black);
  L11 := CURVES([[ 6.395056474 , -0.0125836946 ], [ 8.918954926 , -0.3100364265 ]],
    COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

> L12:=line([pH10,eval(E12,pH=pH10)],[pH13,eval(E12,pH=pH13)],colour=black);
  L12 := CURVES([[ 6.395056474 , -0.6383347787 ], [ 10.36896959 , -0.7554206417 ]],
    COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

> L13:=line([pH13,c],[pH13,d], colour=black,linestyle=5);
  L13 := CURVES([[ 10.36896959 , -2. ], [ 10.36896959 , 2. ]], COLOUR( RGB, 0, 0, 0),
    LINSTYLE( 5))

>L14:=line([solve(E11=E15,pH),eval(E14,pH=solve(E11=E15,pH))],[b,eval(E14,pH=b)],colour
=black);
  L14 := CURVES([[ 8.918954926 , -0.3100364267 ], [ 14., -0.6094483816 ]],
    COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>L5:=line([solve(E11=E15,pH),eval(E15,pH=solve(E11=E15,pH))],[pH13,eval(E15,pH=pH13)]
,colour=black);
  L15 := CURVES([[ 8.918954926 , -0.310036427 ], [ 10.36896959 , -0.523649827 ]],
    COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>L16:=line([pH13,E16],[solve(E16=E17,pH),eval(E17,pH=solve(E16=E17,pH))],colour=black)
;
  L16 := CURVES([[ 10.36896959 , -0.7554206418 ], [ 11.35226196 , -0.7554206419 ]],
    COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>L17:=line([solve(E16=E17,pH),eval(E17,pH=solve(E16=E17,pH))],[b,eval(E17,pH=b)],colour
=black);
  L17 := CURVES([[ 11.35226196 , -0.7554206419 ], [ 14., -0.9114445329 ]],
    COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

>L18:=line([solve(E15=E18,pH),eval(E18,pH=solve(E15=E18,pH))],[solve(E17=E18,pH),eval(
E18,pH=solve(E17=E18,pH))],colour=black);
  L18 := CURVES([[ 10.36896960 , -0.523649828 ], [ 11.35226196 , -0.755420642 ]],
    COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

> L19:=line([pH19,E3],[solve(E22=E21,pH),eval(E22,pH=solve(E22=E21,pH))],colour=black);
  L19 := CURVES(
    [[ -0.277680858 , -0.6169378300 ], [ -0.2776808590 , 0.6738438855 ]],
    COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

> L20:=line([pH20,d],[pH20,E7],colour=black);
  L20 := CURVES([[ 0.543285436 , 2. ], [ 0.543285436 , 0.7705984389 ]],
    COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

> L21:=line([pH19,eval(E21,pH=pH19)],[pH20,eval(E21,pH=pH20)],colour=black);
  L21 := CURVES([[ -0.277680858 , 0.6738438856 ], [ 0.543285436 , 0.7705984388 ]],
    COLOUR( RGB, 0, 0, 0))

```

---

```
>L22:=line([a,eval(E22,pH=a)],[solve(E22=E21,pH),eval(E22,pH=solve(E22=E21,pH))],colour=black);
```

```
L22 := CURVES([[ -2., 0.5723523747 ], [ -0.2776808590 , 0.6738438855 ]],  
COLOUR( RGB, 0, 0, 0))
```

```
> L23:=line([a,eval(E23,pH=a)],[pH19,eval(E23,pH=pH19)],colour=black);
```

```
L23 := CURVES([[ -2., -0.6676835854 ], [ -0.277680858 , -0.6169378300 ]],  
COLOUR( RGB, 0, 0, 0))
```

```
display({A12,L3,L4,L5,L6,L7,L8,L9,L10,L11,L12,L13,L14,L15,L16,L17,L18,L19,L20,L21,L22,L23},  
'Gris1','Gris2','Gris3','Gris4','Gris5','Gris6','Gris7','Gris8','Gris9','Gris10','Gris11',  
'Gris12',axes=boxed,labels=['pH','E(v)']);
```

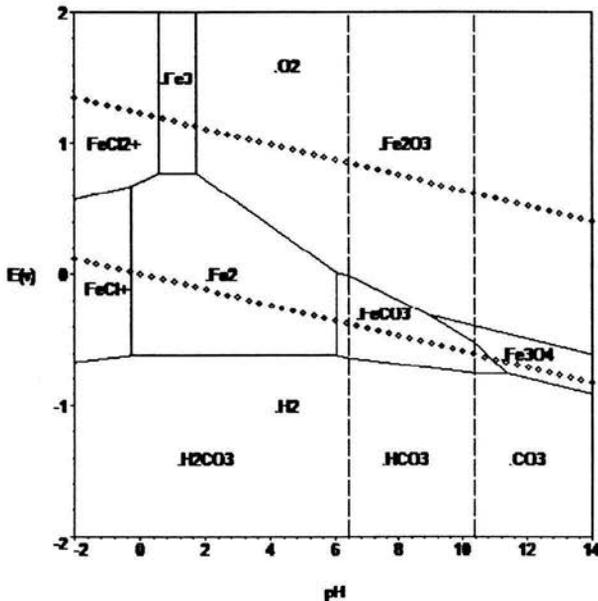


Diagrama potencial-pH del sistema Fe-H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> @ 25°C

# **LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS**

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

## SÍMBOLOS ROMANOS

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES DIMENSIONALES
<b>A</b>		
A	Área	cm <sup>2</sup>
A	Componente A en una ecuación química o electroquímica	S/UD
a <sub>i</sub>	Actividad de la especie i	mol/L
a	Coefficiente estequiométrico del componente A	S/UD
a	Constante de la ecuación de sobrepotencial para un proceso activacional	S/UD
<b>B</b>		
B	Componente B en una ecuación química o electroquímica	S/UD
B	Constante empírica para R <sub>p</sub>	S/UD
b	Coefficiente estequiométrico del componente B	S/UD
b	Pendiente de la ecuación de sobrepotencial para un proceso activacional	S/UD
<b>C</b>		
C	Capacitancia	μF o F
C <sub>s</sub>	Seudocapacitancia	μF o F
C	Componente C en una ecuación química o electroquímica	S/UD
CPE	Elemento de fase constante	S/UD
C <sub>dl</sub>	Capacitancia de la doble capa	μF, F
C <sub>i,bulk</sub> , C <sub>ox,bulk</sub> , C <sub>re,bulk</sub> , C <sub>b,o</sub> , C <sub>o,r</sub> , C <sub>ox</sub> , C <sub>re</sub>	Concentración del componente i en el volumen de la solución, que se oxida o se reduce	mol/cm <sup>3</sup>

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

$C_{i(0,l)}=C_{sup}=C_{i(y=0)}$	Concentración del componente i en la interfase	mol/cm <sup>3</sup>
CO <sub>2(aq)</sub>	Dióxido de carbono acuoso	S/UD
CO <sub>2(g)</sub>	Dióxido de carbono gaseoso	S/UD
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ión carbonato	S/UD
c	Coefficiente estequiométrico del componente C	S/UD
<b>D</b>		
D <sub>i</sub>	Coefficiente de difusión del componente i	cm <sup>2</sup> /s
d	Dimensión de espécimen de estudio	m
<b>E</b>		
E	Potencial de un electrodo versus referencia	V
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva	Técnica de análisis de superficie
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica	Técnica electroquímica
E <sub>celda</sub>	Potencial de celda	V, mV
E <sup>o</sup> <sub>celda</sub>	Potencial estándar de celda	V, mV
E <sup>o</sup>	Potencial estándar de un electrodo	V, mV
ΔE <sup>o</sup>	Diferencial de potencial estándar	V, mV
E <sup>o</sup> <sub>a</sub>	Potencial estándar para la reacción anódica	V, mV
E <sup>o</sup> <sub>c</sub>	Potencial estándar para la reacción catódica	V, mV
E <sub>eq</sub>	Potencial de equilibrio de un electrodo	V, mV
E <sub>1/2</sub>	Potencial de media celda	V, mV
E <sub>p/2</sub>	Potencial de medio pico	V, mV
E <sub>p</sub>	Potencial de pico	V, mV
E <sub>corr</sub>	Potencial de corrosión	V, mV
exp	Exponencial	S/UD
e <sup>-</sup>	Electrones	S/UD
EDR	Electrodo de disco rotatorio	S/UD
<b>F</b>		
F	Constante de Faraday	C/mol equiv

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Fe <sup>0</sup>	Hierro	S/UD
Fe <sup>2+</sup>	Ión ferroso	S/UD
Fe <sup>3+</sup>	Ión férrico	S/UD
FeCO <sub>3</sub>	Carbonato de hierro	S/UD
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de hierro (III)	S/UD
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Oxido de hierro (II)	S/UD
FeCl <sup>+</sup>	Cloruro de hierro (+1)	S/UD
FeCl <sup>2+</sup>	Cloruro de hierro (+2)	S/UD
f	Frecuencia de rotación de electrodo	r/s
f	Frecuencia sinusoidal de oscilación	s <sup>-1</sup>
f	Factor de fricción	S/UD

**G**

G	Energía libre de Gibbs	kJ
G <sup>0</sup>	Energía libre de Gibbs estándar	kJ
ΔG	Cambio de energía de Gibbs en un proceso químico	kJ
ΔG <sup>0</sup>	Cambio de energía de Gibbs estándar en un proceso químico	kJ

**H**

H	Entalpía	kJ
ΔH	Intercambio de entalpía en un proceso químico	kJ
H <sub>2</sub>	Hidrógeno molecular	S/UD
H <sup>+</sup>	Iones hidronios en solución	S/UD
H <sub>2</sub> O	Agua molecular	S/UD
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ácido carbónico	S/UD
HCO <sup>-</sup>	Ión bicarbonato	S/UD
HCl	Ácido clorhídrico	S/UD
h	Altura	m

**I**

I	Amplitud de la corriente ac	A
ΔI	Cambio de corriente	A
i	Densidad de corriente	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

$i_a$	Densidad de corriente anódica	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$i_c$	Densidad de corriente catódica	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$i_o$	Densidad de corriente de intercambio	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$i_{corr}$	Densidad de corriente de corrosión	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$i_{neta}$	Densidad de corriente neta	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$i_{lim}$	Densidad de corriente límite	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$i_{lim,a}$	Densidad de corriente límite anódica	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$i_{lim,c}$	Densidad de corriente límite catódica	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$i_p$	Densidad de corriente pico	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$i_{p,a}$	Densidad de corriente pico anódica	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$i_{p,c}$	Densidad de corriente de pico catódica	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
$\Delta i$	Cambio de densidad de corriente	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
<b>J</b>		
$J_i$	Flux de la especie i	mol cm <sup>2</sup> /s
<b>K</b>		
K	Constante de equilibrio	S/UD
k	Constante de velocidad	S/UD
$k_f$	Constante de velocidad de la reacción de oxidación	S/UD
$k_b$	Constante de velocidad de la reacción de reducción	S/UD
<b>L</b>		
L	Dimensiones características del sistema de estudio	m
LCD	Densidad de corriente límite	A/cm <sup>2</sup> ,mA/cm <sup>2</sup>
<b>M</b>		
M	Momentum	N
M, M <sup>o</sup> , M <sup>n+</sup>	Especie metálica que se oxida en una reacción electroquímica	S/UD
m	masa	Kg
<b>N</b>		

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

n	Número de electrones de intercambio	S/UD
<b>O</b>		
OX	Especie que se oxida	S/UD
OH <sup>-</sup>	Ión hidroxilo	S/UD
O <sub>2</sub>	Oxígeno molecular	S/UD
<b>P</b>		
p	Presión parcial	bar
ppm	Partes por millón	mg/L
pH	Concentración de iones H <sup>+</sup> en la solución	S/UD
PCA	Potencial de Circuito Abierto	mV, V
<b>Q</b>		
Q	Coefficiente de reacción	S/UD
<b>R</b>		
R	Constante universal de los gases	J/K mol,
R	Resistencia	Ω
Re	Especie que se reduce	S/UD
Re	Número de Reynolds	S/UD
R <sub>p</sub>	Resistencia a la polarización	Ω cm <sup>2</sup>
R <sub>s</sub>	Resistencia de la solución	Ω cm <sup>2</sup>
R <sub>tc</sub> , R <sub>tc,a</sub>	Resistencia a la transferencia de carga	Ω cm <sup>2</sup>
r	Radio del electrodo	m
rpm	Revoluciones por minuto	r/min
<b>S</b>		
S	Entropía	kJ/K
SEM	Microscopía electrónica de barrido	Técnica de análisis de superficie
S <sup>o</sup>	Entropía estándar	kJ/K
ΔS	Cambio de entropía en un proceso químico	kJ/K

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

$\Delta S^\circ$	Cambio de entropía estándar en un proceso químico	kJ/K
Sc	Número de Schmidt	S/UD
Sh	Número de Sherwood	S/UD
St	Número de Stanton	S/UD
sen	Seno trigonométrico	S/UD

### T

t	Temperatura	K
T	Temperatura	K
tan	Tangente trigonométrica	S/UD

### U

U, u	Velocidad del fluido	m/s
u	Componente de la velocidad del fluido en el eje x	S/UD
u(x)	Velocidad del fluido en el eje x	m/s
u(y)	Velocidad del fluido en el perfil de velocidad	m/s
u*	Velocidad para el perfil universal de velocidad.	m/s
u'	Parámetro de velocidad del fluido	S/UD

### V

V	Voltaje alrededor de un resistor	
$V_{\text{corr}}$	Velocidad de corrosión	mm/año
$V_{\text{máx}}$	Velocidad máxima que alcanza el fluido en la dirección x	m/s
v	Componente de la velocidad del fluido en el eje y	S/UD
$v_f$	Velocidad de reacción de la reacción de oxidación	m/s
$v_b$	Velocidad de reacción de la reacción de reducción	m/s
v(y)	Velocidad del fluido en el eje x	S/UD

### W

w	Componente de la velocidad del fluido en el eje z	S/UD
---	---	------

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

w(z)	Velocidad del fluido en el eje z	m/s
<b>X</b>		
X <sub>c</sub>	Reactancia capacitiva	Ω
x	Distancia de las especies en el volumen de la solución	cm
x	Dirección en el eje x del fluido	S/UD
x <sub>i</sub>	Fracción molar del componente	S/UD
<b>Y</b>		
y	Dirección en el eje y del fluido	S/UD
y	Distancia entre dos placas paralelas	m
y(v)	Velocidad del fluido en el eje y	m/s
y*	Parámetro de velocidad del fluido	S/UD
<b>Z</b>		
Z	Número de electrones de intercambio	S/UD
Z, Z <sup>o</sup> , Z <sup>n+</sup>	Especie que se reduce en una reacción electroquímica	S/UD
Z'	Componente real de impedancia	Ω cm <sup>2</sup>
Z''	Componente imaginario de impedancia	Ω cm <sup>2</sup>
z	Dirección en el eje z del fluido	S/UD
z(w)	Velocidad del fluido en el eje z	m/s

## SÍMBOLOS GRIEGOS

SÍMBOLO	SIGNIFICADO	UNIDADES DIMENSIONALES
α	Coefficiente de transferencia	S/UD
β <sub>a</sub>	Pendiente anódica	V/década
β <sub>c</sub>	Pendiente catódica	V/década
Δ	Diferencial	Según el parámetro
δ	Espesor de la capa de difusión	m, cm

**LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS**

---

$\eta$	Sobrepotencial	V, mV
$\eta_a$	Sobrepotencial anódico	V, mV
$\eta_c$	Sobrepotencial catódico	V, mV
$\mu$	Viscosidad	Kg/m s
$\nu$	Viscosidad cinemática	m <sup>2</sup> /s, cm <sup>2</sup> /s
$\rho$	Densidad	Kg/m <sup>3</sup> , g/cm <sup>3</sup>
$\theta$	Ángulo de fase	grados
$\tau$	Esfuerzo de corte	N/m <sup>2</sup>
$\tau_w$	Esfuerzo de corte de la pared	N/m <sup>2</sup>
$u$	Velocidad del fluido en diferentes direcciones	m/s
$\omega$	Velocidad angular	rad/s, rpm
$\gamma$	Aproximación de Karman y Colchan para velocidad en EDR	S/UD
$\Omega$	Valores de resistencia	ohm
$\kappa$	Conductividad iónica de la solución	1/ $\Omega$ cm