



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA.

“Evaluación de dos Prototipos de Inhibidores de
Corrosión Biodegradables y no Tóxicos con Aplicación
en Torres de Enfriamiento.”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
P R E S E N T A :
HERNÁNDEZ MAYA ROBERTO CARLOS



MÉXICO, D.F.

agosto, 2005



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

m346728



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Carlos Rodríguez Rivera.
Vocal: Prof. Homero Castañeda López.
Secretario: Marco Antonio Talavera Rosales.
1er Suplente: Prof. Edgar Onofre Bustamante.
2do Suplente: Prof. Ricardo Orozco Cruz.

El tema se desarrolló en el Instituto Mexicano del Petróleo.



Asesor: Dr. Homero Castañeda López.



Supervisor Técnico: Dra. Mónica Galicia García.



Sustentante: Roberto Carlos Hernández Maya.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Hernández Maya

Roberto

FECHA: 10 agosto 2005

FIRMA: 

A MIS PADRES

Por su esfuerzo, y por que tuvieron la paciencia, el cariño y los consejos necesarios para concluir este ciclo, que son indispensables para forma un buen ser humano.

Los quiero mucho.

A MIS HERMANOS

Lorena, Marisol, Vanessa, Juan, por su cariño y por sus consejos, que me hacen reflexionar y superarme día a día, y por todo el apoyo que me han dado.

A los nuevos integrantes de mi familia, Arturo, Memo, Nacho y Carolina.

A toda mi familia.

Los quiero.

A TI CYBHEL

Que estuviste a mi lado dándome todo el amor que te es posible dar, por tus consejos, por tu dedicación a lo que hemos formado, por estar presente cuando te necesite y por que estarás...

TE AMO.

A USTED DR. MÓNICA

Por toda la ayuda que me ha brindado en este tiempo; por ocupar tantos papeles en todo este proceso; por ser mí tutora, mi consejera, pero sobre todo, por ser mí amiga. Estoy agradecido por haber tenido la oportunidad de conocerla.

Gracias

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme las puertas y permitirme formar parte de ella.

A mi asesor el Dr. Homero Castañeda López, por su gran apoyo, tiempo y sobre todo excelentes consejos brindados para la realización de este trabajo.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, por las facilidades prestadas en todo el tiempo que se requirieron.

A mis grandes amigas de toda la vida, Nelly y Cecilia, que fueron indispensables en los momentos buenos y en los más difíciles, por que son amigas para toda la vida y siempre estarán junto a mí.

A mi entrañable amiga Fabiola, por su compañía, por sus consejos, por los grandes y malos momentos que vivimos en la facultad, pero sobre todo por lo hermosa amistad que me ha brindado en todo este tiempo y que seguirá brindándome.

A mi gran amiga Ángeles Casales, que me apoyo tanto en la carrera y me brindo su valiosa amistad, por toda la compañía que me brindó.

A mis grandes amigos de la universidad, Noe, Jerson, "Pony", "Gustavo", "Poncho", Jaime, Liliana, Nelly, "Patrón" y los que se me olvidan, por los grandes ratos que pasamos en la facultad.

A mis compañeros de la carrera con los que compartí las clases, Lalo Trejo, Alejandra, Lalo Tinoco, Salomón, José Carranza, Arturo, Chucho, Edith, Israel, Gerardo y los que no anoto por falta de espacio.

A mis profesores, que me brindaron parte de sus conocimientos para tener una formación profesional.

A dios, por permitir que contara con todas las personas e instituciones mencionadas.

*"Que les queda por hacer a los jóvenes en este mundo de paciencia y asco?
Solo graffitis, rock, escepticismo. También les queda no decir amen,
No dejar que les maten el amor, recuperar el habla y la utopía,
Ser jóvenes sin prisa y con memoria, situarse en una historia que es suya,
No convertirse en viejos prematuros"*

MARIO BENEDETTI

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	i
Capítulo 1. ANTECEDENTES	
1-1 Inhibidores de corrosión	1
1-2 Sistemas y Torres de Enfriamiento	8
1-3 Tipos de Corrosión en Sistemas de Enfriamiento	11
1-4 Evolución histórica de los inhibidores de corrosión en los sistemas de enfriamiento	20
Capítulo 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
2-1 Celda electroquímica con flujo inducido magnéticamente.	25
2-1-1 Solución experimental	25
2-1-2 Preparación de la solución de prueba de la celda	27
2-1-3 Preparación del electrodo de trabajo y arreglo en la celda	27
2-1-4 Inhibidor	28
2-1-5 Preparación y adición del inhibidor	28
2-1-6 Pruebas electroquímicas en la celda electroquímica con flujo inducido magnéticamente	29

2-2	Celda electroquímica de flujo lineal.	
	Condiciones de flujo.	30
2-2-1	Solución experimental	30
2-2-2	Preparación de la solución de la celda	30
2-2-3	Preparación del electrodo de trabajo y arreglo en la celda	32
2-2-4	Pruebas electroquímicas en la celda de flujo lineal	32
2-2-5	Adición del inhibidor	33
2-2-6	Microscopía Electrónica de Barrido	33

Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3-1	Potencial de circuito abierto (OCP).	34
3- 2	Polarización Potenciodinámica	36
3-3	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.	43
3-4	Microscopía Electrónica de Barrido	67

Capítulo 4.	CONCLUSIONES	75
-------------	--------------	----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

77

Apéndice

80

Introducción

INTRODUCCIÓN

En los sistemas industriales que requieren la utilización de aguas de enfriamiento, tales como las torres de enfriamiento de la industria de papel, la siderúrgica y la petrolera –esta última específicamente en ámbitos tales como de la producción y la refinación de petróleo-, existen problemas operacionales asociados a la corrosión de las estructuras metálicas debido a la presencia de sales en el agua utilizada. La presencia de éstas, ocasiona problemas al sobrepasar el índice de saturación ya que provoca precipitaciones denominadas incrustaciones que principalmente son sales de calcio y magnesio. El carbonato de calcio, conocido como calcita, CaCO_3 es sin duda la más importante ya que es la primera en adherirse a la superficie metálica y su forma puntiaguda, entre otros factores, favorece la adherencia de otras sales.

Comúnmente se han utilizado inhibidores de corrosión para el control de este problema en metales ferrosos y no ferrosos en aguas y sistemas acuosos. De esta forma, se han utilizado iones metálicos tales como los cromatos y molibdatos, solos o en combinación con otras formulaciones químicas. Sin embargo, debido a que son dañinos para el medio ambiente y tóxicos, su uso en sistemas de aguas de enfriamiento se ha restringido. También se han empleado fosfatos inorgánicos, aunque recientemente se ha comprobado que contribuyen a la formación de incrustaciones. En esta misma línea se han empleado ortofosfatos, pirofosfatos y combinaciones sinérgicas de ambos para evitar la corrosión y la incrustación en forma simultánea.

En este trabajo se caracteriza en primera instancia la forma en la que una estructura metálica de acero 1018, se comporta en condiciones similares a las expuestas en agua de una torre de enfriamiento de refinería. La experimentación se realiza en condiciones de

estado estacionario y en condiciones de flujo. Se analiza, conforme a los resultados obtenidos por la técnica electroquímica de impedancia electroquímica y la técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido, cómo ocurre el fenómeno de disolución e incrustación metálica.

Aunado a lo anterior, se evalúa el comportamiento de un inhibidor de corrosión, el ácido 2-hidroxifosfonoacético, conocido comercialmente como Belcor, diseñado como no tóxico y biodegradable. La valoración cuantitativa se realizó mediante el empleo de técnicas electroquímicas como la polarización potenciodinámica e impedancia electroquímica, en condiciones de estado estacionario y en condiciones de flujo, en probetas de acero 1018.

Antecedentes

1-1 Inhibidores de Corrosión

La corrosión de metales en medios acuosos se debe a reacciones electroquímicas en la interfase metal/solución. La pérdida de material debido a la corrosión general conduce al deterioro de la integridad estructural del sistema debido a que el material experimenta una reducción de fuerza. Lo anterior conlleva a que se presenten otros problemas como la formación de depósitos de productos de corrosión, reducción de la eficiencia de transferencia de energía o eventualmente un bloqueo en las líneas de flujo debido al transporte y acumulación de productos de corrosión en lugares con limitaciones geométricas o de bajo flujo.

Los inhibidores son sustancias químicas que, adicionadas en pequeñas cantidades, ayudan a controlar el fenómeno de corrosión, ya que detienen, desaceleran u obstaculizan las reacciones de metal con el medio [1]. Los inhibidores de corrosión se utilizan, entre otros medios, para sistemas acuosos. Estos sistemas incluyen sistemas de enfriamiento con recirculación abierta, cerrada, sistemas usados en la producción de petróleo como el transporte en tuberías, refinación y plantas geotérmicas. Así mismo, se utilizan en sistemas de calentamiento de agua, fuentes de energía, sistemas usados en la generación de energía y procesos de beneficio de minerales como flotación. En la industria metalúrgica se aplican en los procesos de colada continua, y en la pasteurización en el calentamiento y enfriamiento de agua. Finalmente, también se utilizan en sistemas de purificación.

Al considerar la naturaleza electroquímica del proceso de corrosión, constituido por dos reacciones parciales electroquímicas, los inhibidores pueden reducir la velocidad de una o ambas reacciones parciales: la reacción de oxidación anódica y la reacción de reducción catódica, o ambas, por lo que hay inhibidores catódicos, anódicos y mixtos. Otra clasificación de los inhibidores de acuerdo a su naturaleza química, es que pueden ser considerados como orgánicos e inorgánicos y otra, de acuerdo a sus características, como de componentes oxidantes o no oxidantes. De acuerdo a su forma de actuar en el medio

existen los que se denominan pasivadores, precipitadores, de fase vapor, neutralizantes y absorbentes o por su campo de aplicación: anti-incrustantes, para sistemas de enfriamiento, limpiadores ácidos, etc. [1, 2].

Inhibidores inorgánicos

Los inhibidores inorgánicos son mejor conocidos como carbonato, hidróxido, fosfato y silicato sódicos que constituyen soluciones alcalinas que previenen la corrosión de los metales en agua en presencia de oxígeno. También son conocidos como inhibidores alcalinos en donde la presencia del grupo funcional OH^- proporciona el efecto inhibidor. Existe otro grupo de inhibidores inorgánicos que se utilizan en un medio ácido, donde el efecto es máximo en presencia de iones calcio, Ca^{2+} y trazas de iones hierro, Fe^{2+} . El inhibidor más conocido de este tipo, es el denominado calgón. Estos inhibidores, se pueden clasificar a su vez, en oxidantes y no oxidantes. Los inhibidores inorgánicos interactúan con la superficie metálica formando una capa delgada de productos de reacción.

Inhibidores orgánicos

Los inhibidores orgánicos casi siempre actúan por adsorción en la superficie metálica. Esto es debido a que los compuestos orgánicos están formados por cadenas de moléculas, con grupos funcionales específicos para lograr adsorción sobre la superficie metálica. A su vez, estos inhibidores pueden ser clasificados como anódicos, catódicos o mixtos. La clasificación depende de cómo es la reacción en la superficie y cómo se afecta el potencial. Como se mencionó anteriormente, la estructura química de la molécula de inhibidor determina qué componente y cómo afecta al sistema. De esta forma, los inhibidores más utilizados en la industria son de tipo orgánico.

Los factores principales que determinan la eficiencia de un inhibidor orgánico son:

- a) El tamaño de la cadena orgánica.
- b) La aromaticidad y/o enlace conjugado.
- c) Los grupos radicales que forman al compuesto.

d) La orientación espacial de estos grupos en el compuesto orgánico.

Según el funcionamiento de estos inhibidores, pueden denominarse como:

- a) *Aceptores de protones*. Considerados adsorbentes de sitios catódicos. Los materiales en este grupo aceptan al ion hidrogeno como protón y éste migra hacia el cátodo.
- b) *Aceptores de electrones*. Considerados como adsorbentes de sitios anódicos. Estos funcionan como inhibidores debido a que tienen la habilidad de aceptar electrones y son más efectivos para reacciones de corrosión de control anódico.
- c) *Moléculas Mixtas*. Pueden adsorberse sobre cualquiera de las dos superficies. Estas moléculas contienen más de un grupo orientado, por lo que puede actuar de las dos formas.

Los inhibidores orgánicos también pueden clasificarse como anódicos o catódicos y dependiendo de la concentración de los mismos, pueden considerarse de un tipo o de otro. Existe una concentración óptima para la dosificación de este tipo de inhibidores, pero, al igual que los inorgánicos, no se aplica en todos los casos. Por lo general todos los inhibidores son preferentemente anódicos a altas concentraciones y no necesariamente se requiere la misma concentración para todos los inhibidores.

Mecanismo de acción de un inhibidor

Los inhibidores pueden utilizarse en distintos electrolitos con diversos valores de pH, desde ácidos hasta neutros o soluciones alcalinas. Sin embargo, debido a que existen diversos medios y factores que alteran al inhibidor en el sistema metal/medio agresivo/ inhibidor, se considera que el comportamiento de un determinado sistema puede explicarse en función de varios mecanismos de inhibición [2]. Debido a que se han encontrado diferentes modos de inhibir las reacciones de electrodo, se han propuesto varios mecanismos de inhibición, como es inhibición de la interfase, capa de inhibición electrolítica, membrana de inhibición y pasivación [1-3].

Subsecuentemente, se puede hacer una clara distinción entre interfase e interfaz, que representan dos diferentes localizaciones con distintos tipos de mecanismos de retardación

de los procesos de electrodo que incluyen a la corrosión. La interfase de inhibición presume una interacción entre el inhibidor y la superficie del metal que se está corroyendo. En este caso el inhibidor adsorbe una capa bidimensional que es dependiente del potencial. Esta capa puede actuar en las reacciones de corrosión mediante tres formas distintas:

- a) Por efecto de un bloqueo geométrico de la superficie del electrodo debido a la adsorción del inhibidor estable con un alto grado de cobertura en la superficie del metal.
- b) Por un efecto de bloqueo de los sitios activos superficiales debido a la adsorción del inhibidor estable, con un bajo grado de cobertura en la superficie del metal.
- c) Por una cobertura reactiva de la superficie del metal, es decir, el proceso de adsorción es seguido por una reacción electroquímica o química del inhibidor y de la interfaz.

La interfaz de inhibición ocurre en sistemas que se están corroyendo y en donde se exhibe una superficie de metal desnudo en contacto con el medio corrosivo, normalmente en soluciones ácidas.

Por el contrario, la inhibición de la interfase presume una capa tridimensional entre el sustrato que se está corroyendo y el electrolito. Como muchas capas, generalmente consiste de productos de corrosión e inhibidor. La inhibición de la interfase se observa comúnmente en medios neutros, con la formación de capas porosas o no porosas. La eficiencia de inhibición depende de las propiedades de la película tridimensional formada [2].

Generalmente los inhibidores que funcionan en soluciones ácidas no necesariamente lo hacen en soluciones neutras o alcalinas. Este comportamiento se debe específicamente al mecanismo del proceso de corrosión. En soluciones ácidas, la acción del inhibidor es debido a la adsorción en superficies libres de óxidos. En medio neutro, el proceso catódico es evolución de hidrógeno. El proceso de corrosión en metales expuestos a medios neutros, resulta en la formación de una escasa superficie soluble de productos como óxidos, hidróxidos o sales. La reacción catódica parcial es la reducción de oxígeno. La acción del

inhibidor en estos medios, consiste en que cuando se adiciona, interactúa con los óxidos formados en la superficie del metal para incrementar las características protectoras de éstos en los medios agresivos. El desplazamiento de las moléculas de agua preadsorbidas en el óxido por la adsorción de las moléculas del inhibidor en la capa de óxido, es considerado el paso fundamental de inhibición en estos medios. Como resultado de la adsorción o reacción de adsorción del inhibidor en la superficie cubierta del metal por la capa de óxido, se pueden presentar diferentes mecanismos. Estas capas superficiales tiene propiedades conductoras si se encuentran en la presencia de inhibidores, lo que ocasiona que quede restringida la difusión de oxígeno. Estos aditivos interfieren con la reacción de reducción de oxígeno y son referidos como inhibidores catódicos; si los aditivos tienden a formar películas pasivantes, normalmente inhiben la reacción de disolución anódica. Como consecuencia, estos tipos de inhibidores son considerados inhibidores anódicos [2].

De acuerdo con lo anterior, el mecanismo de inhibición de los inhibidores inorgánicos y orgánicos para metales como el hierro y el aluminio en soluciones neutras es como sigue:

1. Estabilización de una película pasiva de óxido y reducción de su velocidad de disolución.
2. Re-pasivación de la superficie debido a la reparación de la película de óxido, por promoción de la reformación del óxido.
3. Reparación de la película de óxido por formación de una capa de componentes insolubles en la superficie y como consecuencia el cierre de los poros presentes.
4. Prevención de la adsorción de aniones agresivos por una adsorción competitiva de aniones inhibidores.

La inhibición a la corrosión en soluciones neutras también se obtiene por el uso de secuestrantes de oxígeno, como es hidracina y sus derivados o sulfito de sodio. En este caso, la prevención a la corrosión es el resultado de la remoción del oxígeno disuelto a través de una reacción química entre el oxígeno y el secuestrante.

El mecanismo de inhibición depende también del anión utilizado, por ejemplo, aniones inorgánicos como los polifosfatos, fosfatos, silicatos y boratos, contribuyen a la formación y mantenimiento de una película protectora, asumiendo que el efecto de ésta es en la reacción catódica por restricción de la difusión de oxígeno disuelto hacia la superficie del metal. Algunos otros afectan la reacción anódica. Inhibidores inorgánicos oxidantes como el cromato y el nitrito, afectan la velocidad de corrosión con un comportamiento activo pasivo anódico. Su función es provocar la pasivación del metal. La desventaja de adoptar inhibidores oxidantes está relacionada con la necesidad de mantener la suficiente concentración del mismo para asegurar las condiciones de pasivación espontánea. Si esta condición no se cumple, se podría acelerar la velocidad de corrosión, por lo que podrían generarse las condiciones para corrosión por picaduras.

Los inhibidores orgánicos presentan la misma situación, dependiendo del anión utilizado es el mecanismo de inhibición. Formulaciones que incluyen componentes orgánicos que contienen fósforo en conjunto con sales de zinc, compuestos como el ácido aminometilfosfónico, el ácido hidroxietilendifosfónico y el ácido fosfonocarboxílico, actúan debido a la formación de una película en la superficie del metal que retarda la difusión de especies en la vecindad de la superficie y retarda la velocidad de la reacción de disolución anódica y la velocidad de la reacción de reducción de oxígeno catódica.

En soluciones alcalinas, todos los metales que están cubiertos por una película de óxido están sujetos a corrosión, en su forma de corrosión localizada, además de que este tipo de corrosión también se da en soluciones neutras. El mecanismo de acción consiste básicamente en una adsorción competitiva entre los aniones del inhibidor y de los iones Cl^- , que son esenciales para que se de la corrosión por picaduras. En general la inhibición en estos medios se da por la adsorción del inhibidor en la superficie del metal y retarda o disminuye la migración de especies agresivas como el Cl^- hacia la superficie del metal [2].

Evaluación cualitativa de un inhibidor

Debido a que puede haber más de un inhibidor conveniente para una aplicación específica, es necesario disponer de una medida cuantitativa para comparar la actuación de cada uno. Esto puede hacerse determinando la valoración cuantitativa del inhibidor según la correlación siguiente [4]:

$$I_{\text{eff}} = \left(\frac{R_0 - R_i}{R_0} \right) * 100 \quad (1)$$

Donde,

I_{eff} es la eficiencia del inhibidor expresada en %.

R_0 es la velocidad de corrosión del metal sin inhibidor presente.

R_i es la velocidad de corrosión con inhibidor presente.

R_0 y R_i pueden obtenerse por algunas de las técnicas para determinar la velocidad de corrosión y en unidades de milímetros por año, mpy [4].

Para determinar la concentración de inhibidor óptima no existe un reporte exacto, ya que la mayor parte de los estudios relacionados con la inhibición de corrosión es experimental. Lo que se puede decir es; que para la mayoría de estos inhibidores, los oxidantes funcionan a bajas concentraciones, mientras que los no oxidantes funcionan a altas concentraciones, lo cual no es aplicable a todos los medios en los que se trabaje. Fuera del intervalo de estas concentraciones, los inhibidores pueden acelerar la velocidad de corrosión y por lo tanto ser destructivos. Esto depende de cómo afecte el inhibidor al sistema, básicamente al pH, ya que de esta forma, es posible establecer si un inhibidor disminuye o intensifica el ataque corrosivo.

1-2 Sistemas y Torres de Enfriamiento

Las torres de enfriamiento esencialmente son equipos utilizados para enfriar y conservar la temperatura del agua en un mismo intervalo. Estos sistemas y torres se utilizan generalmente en plantas de refrigeración, en máquinas diesel, procesos metalúrgicos, plantas químicas y refinerías y plantas generadoras de energía.

El agua caliente que generalmente proviene de un intercambiador de calor, se descarga sobre la parte superior de la torre de enfriamiento desde donde cae, o bien es atomizada o rociada hacia el depósito inferior de ésta. La temperatura del agua se reduce al ceder ésta su calor al aire que está circulando a través de la torre [5,6]. Aunque existe una parte de transferencia de calor sensible del agua hacia el aire, el efecto de enfriamiento en la torre, es el resultado de la evaporación de una parte del agua cuando ésta cae a través de la torre. Debido a que tanto la temperatura como el contenido de humedad de aire se incrementan a medida que el aire pasa a través de la torre, es evidente que la efectividad de enfriamiento depende en gran parte de la temperatura del bulbo húmedo del aire que llega a la torre. Mientras menor sea la temperatura del bulbo húmedo del aire que llega a la torre, mayor es la capacidad de enfriamiento. Teóricamente, la temperatura más baja a la cual el agua puede ser enfriada en una torre de enfriamiento, es la de bulbo húmedo del aire que llega a la torre. Esencialmente, los sistemas de enfriamiento son de un solo paso o bien, de recirculación. Los sistemas de recirculación, que son los más comunes, básicamente son de dos tipos: sistemas cerrados y sistemas abiertos.

a) Sistemas de recirculación cerrados

Estos sistemas se caracterizan esencialmente por un cambio permanente de agua, que facilita en gran medida la selección de un control químico y permite el uso de grandes cantidades de aditivos químicos. Un sistema de recirculación cerrado típico es el radiador de un automóvil, que utilizan aire para el enfriamiento

b) Sistemas de recirculación abiertos

Este tipo de sistemas eliminan calor al enfriar mediante un proceso de evaporación. El tipo más común de este sistema corresponde a las torres de enfriamiento, de una u otra característica particular. En las plantas de proceso, las torres cuentan con ventiladores para ayudar en el enfriamiento. Es importante mencionar que en estos sistemas se presenta una acumulación de sales en el agua de enfriamiento, debido a los ciclos de concentración que se presentan por efecto del agua que se evapora. Con el propósito de prevenir que esta acumulación llegue a límites no aceptables desde el punto de vista de corrosión e incrustación, al sistema se le adiciona cierta cantidad de agua para compensar la que se ha evaporado. Generalmente, en las torres de enfriamiento, se pueden mantener hasta 22 ciclos de concentración [7]. La gran ventaja de ahorro de agua que se obtiene con un sistema de recirculación abierto, trae consigo al mismo tiempo la desventaja de que el agua se satura con aire, promoviendo que el metal se encuentre en el potencial de corrosión. Así mismo, la alcalinidad natural tiende a incrementarse y por lo tanto, se presentan los problemas de incrustación. De la misma forma, la acción erosiva del aire, contamina el agua con polvos finos y sedimentos, esporas de lama y fango y se reproducen algas y hongos en los tibiaos nutrientes del agua de estos sistemas [8].

Las torres de enfriamiento que no utilizan ventiladores para el movimiento de aire a través de la misma, consideran las del tipo de tiro natural y las de estanque rociado. Como parte de las torres que utilizan ventiladores, se encuentran las de tiro forzado y las de tiro inducido [9].

Torres de tiro natural

Una torre de tiro natural tiene capacidad de utilizar flujos de agua por arriba de 200, 000 gal/min. Ambos, el estanque rociado y la torre de tiro natural para enfriar deben de contar con que el viento sea predominante y pueda enfriar el agua hasta una baja temperatura. En realidad, la torre de enfriamiento de tiro natural es una serie de estanques rociados contenidos como equipos para ayudar a soportar el agua en la torre. La torre de tiro natural

y el estanque rociado dentro de sus aplicaciones usuales tienen un aprovechamiento de temperatura alrededor de 10°F, ya que depende de la velocidad del viento y la duración del enfriamiento activo. Ambas torres usan bombas de presión para incrementar el área de la gota de agua por atomizado. La cabeza de los rociadores se localiza en puntos estratégicos para proporcionar una buena distribución del agua. Este tipo de torres son utilizadas generalmente para plantas de generación de energía en Estados Unidos.

Torres de enfriamiento de tiro inducido y tiro forzado.

Las torres de tiro inducido y tiro forzado utilizan un ventilador para mover el aire a través de las torres. Este tipo de torres es de gran aceptación por que su eficiencia no cambia, como en las torres de tiro natural. En algunos casos, se utilizan ventiladores centrífugos. Las torres que utilizan este tipo de ventiladores pueden ser más compactas y más eficientes en cierto tipo de aplicaciones. Este tipo de torres tienen capacidades por debajo de 500 toneladas de enfriamiento, lo que las hace más eficientes que las torres de tiro natural.

Con el propósito de obtener protección a la corrosión y un control de incrustaciones satisfactorio, actualmente en las torres de enfriamiento se emplea un programa de tratamiento y monitoreo frecuentes para asegurarse de que se esté en los límites permitidos. Sin embargo, debido a los cambios en la química del agua (por ejemplo, fosfatos, pH, contenido de Ca^{2+} , etc.) o condiciones de operación (por ejemplo, temperatura, velocidad de flujo, dosificación del polímetro, etc.) se dificulta este cumplimiento, especialmente en sistemas que tienen un largo “holding time index”, por ejemplo, de tres días.

El “holding time index”, HTI es el término utilizado para definir al tiempo de vida de una especie inerte como es el K^+ adicionado a un sistema de enfriamiento evaporativo. Los sistemas de enfriamiento evaporativo con un largo HTI tienen de una gran demanda de tratamientos químicos y muchos de estos químicos remanentes son estables y funcionan apropiadamente por largos periodos de tiempo.

1-3 Tipos de Corrosión en Sistemas de Enfriamiento.

El tipo de corrosión que se presenta en sistemas de enfriamiento es la incrustación, que básicamente es corrosión por picaduras debido a las condiciones del sistema. La incrustación es una adherencia de sales insolubles que se encuentran en el fluido, sobre la superficie del metal. Estas sales se encuentran presentes debido a la presencia de CO_2 en el medio. La formación de las incrustaciones se debe a que los iones de signo opuesto entre sí, se unen mediante enlaces iónicos siguiendo un esquema regular y ordenado que se manifiesta bajo la forma de un cristal. Las incrustaciones están compuestas fundamentalmente por calcita y aragonita, que están constituidas esencialmente de carbonato de calcio. La Figura 1, muestra las estructuras de ambos tipos de incrustaciones.



Figura 1. Estructura de a) Calcita y b) Aragonita.

Una vez que los cristales se han formado y las condiciones del medio permiten que se adhieran a la superficie, se inicia el proceso de corrosión. Los primeros cristales en adherirse a la superficie del metal son los de calcita, que por su forma puntiaguda facilitan su adherencia en la superficie y después se comienzan a unir los cristales de aragonita, que se adhieren en los huecos dejados por la calcita. Cuando se han depositado en la superficie del metal, hay partes que quedan sin cubrir por las sales, por lo que se dan las condiciones para que se formen celdas de aireación diferencial. Una vez que se han establecido estas condiciones y por la presencia de iones Cl^- , inicia el proceso de corrosión por picaduras.

1-3-1 Corrosión Localizada

La corrosión se clasifica de dos formas distintas, como corrosión uniforme y corrosión localizada. La primera es el tipo de corrosión en donde la parte anódica se disuelve de manera homogénea, es decir el flux de iones metálicos de la superficie y el flux de reactantes catódicos hacia la superficie son de dimensiones atómicas uniformes, por lo que puede representar el caso ideal. La segunda ocurre cuando la reacción anódica se localiza, y existe la combinación de ánodo pequeño-cátodo grande. La corrosión localizada es más agresiva que la corrosión uniforme. En este tipo de corrosión un ánodo local puede ser creado por límites de grano, dislocaciones, escalones superficiales, tener diferentes fases o incluso imperfecciones causadas por el maquinado [10]. Cuando se presenta un problema de corrosión localizada puede parecer a primera vista, corrosión uniforme debido a que la difusión a través de la capa de productos de corrosión es el factor controlante en la velocidad de corrosión.

Algunas de las condiciones superficiales que provocan corrosión localizada son:

- ✓ Disolución en sitios preferenciales como son dislocaciones, límites de grano y algún proceso de trabajo en frío como lo que es un rayado.
- ✓ Fases dispersas como pueden ser carburos, sulfuros, óxidos y componentes intermetálicos.
- ✓ Revestimientos superficiales irregulares como el recubrimiento de algún óxido discontinuo, depósitos de metales más nobles (p. ej.: cobre o hierro) y depósitos de materiales semiconductores como grafito, que son resultado del proceso de fabricación.
- ✓ Depósitos irregulares como costras, “mugre” o crecimientos biológicos.
- ✓ Áreas en donde había un revestimiento protector que ha sido removido físicamente o por una reacción de corrosión (p. ej.: cromo, cobre y cubiertas de níquel) en acero.
- ✓ Unión de metales distintos.

En todas estas condiciones las variables importantes son la relación ánodo cátodo y la habilidad de la superficie catódica para soportar las reacciones catódicas. Así como hay condiciones superficiales, también se pueden presentar condiciones en el medio para que se de la corrosión localizada, las cuales son:

- ✓ Acceso no uniforme de las especies catódicas durante la localización del origen de las especies.
- ✓ Velocidad del fluido no uniforme.
- ✓ Restricción localizada de los reactantes catódicos.

La corrosión localizada puede ser inducida por rompimiento de una película protectora y se puede dar de la siguiente forma:

- a) Ruptura de películas orgánicas protectoras. Esta condición difiere de otra causa por que la película protectora es no conductora, por lo que no soporta la reacción catódica. Después de se rompe la película, la corrosión continua por debajo de la película por el mecanismo de corrosión por "crevice", resultando en un gran daño por estar oculto.
- b) Ruptura de la película pasiva en aleaciones del tipo activo-pasivo. Esto sucede en aleaciones del tipo acero inoxidable y únicamente condiciones severas pueden causar ruptura. Especies químicas en solución pueden causar rompimiento local de la película pasiva, particularmente en presencia de iones cloruro.

También puede haber corrosión localizada por variaciones en la composición química de las aleaciones puede ser de varias formas:

- ✓ Aleaciones químicamente homogéneas. Se corroen como metales puros y cuando encuentran uno o más elementos aleantes crean composición no uniforme.
- ✓ Aleaciones multifase. La extensión del daño por corrosión localizada depende del tamaño, forma y uniformidad de las fases dispersas. Un ejemplo puede ser el

carburo, que es la especie dispersa, en el acero que actúa como especie catódica y el hierro como especie anódica.

- ✓ Segregación química en fundiciones.
- ✓ Segregación química en lingotes y retención después del proceso de manufactura.
- ✓ Segregación química como resultado de la precipitación de fases termodinámicamente inestables en solución sólida.

Existen dos modos de corrosión localizada, generalmente asociadas con un modo de celda oculta en un pequeño espacio en la interfase metal-solución y que es restringida del seno del medio acuoso, la corrosión por picaduras y la corrosión por “crevice” o hendidura. La mayor característica de este tipo de corrosión es la gran porción de área catódica (área en contacto directo con el seno de la solución) y la pequeña porción de área anódica (área o región oculta). Como consecuencia la densidad de corriente y por lo tanto la velocidad de corrosión sobre el área oculta es muy grande. Esta generalidad no abarca a metales que forman óxidos y que son poco conductores de electrones y por lo tanto proporcionan un pobre soporte para la reacción catódica (p. ej.: óxidos de Al, Ti, Ta).

Los tipos de regiones anódicas pueden cambiar de forma y tamaño, pero hay tres principales que son:

1. Asociado con aleaciones que forman una película muy pasiva, es restringida a penetración localizada de la película pasiva resultando en una discontinuidad puntiaguda muy definida en la superficie con penetración en el metal y que puede ser con profundidad muy larga. Las picaduras de este tipo pueden ser iniciadas en una superficie que es macroscópicamente libre de depósitos.
2. Asociado con aleaciones que forman películas menos pasivas, está caracterizada por una pobre definición, poca profundidad y por una penetración muy accidentada de la superficie. Estas regiones se pueden desarrollar como resultado de materiales inertes y biológicos, pero el ataque es más general bajo el depósito en vez de haberse iniciado con una región local. La formación no uniforme de productos de

corrosión frecuentemente conduce a una superficie fundamental accidentada, que es referida como una picadura sin ser parecida a ésta.

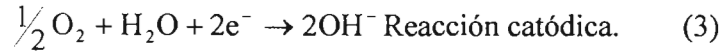
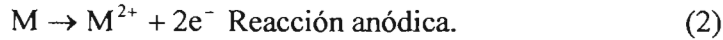
3. Es asociado con corrosión por hendidura. Los tipos de hendiduras incluyen superficies superpuestas, interfaces junta/metal selladas incompletamente, alambres unidos, ranuras profundas, ralladuras y soldaduras de penetración incompletas o irregulares, todo lo anterior en contacto con un medio acuoso. Estas hendiduras tienen regiones anódicas preexistentes y están asociadas con algunos mecanismos de propagación como la corrosión por picadura. Sin embargo, los modos difieren en que la picadura es generalmente asociada por un tiempo de iniciación seguido por la propagación. En la corrosión por hendidura, el tiempo de iniciación es prácticamente inexistente o mucho mas corto.

1-3-2 Corrosión por Picadura

La corrosión está generalmente asociada con aleaciones del tipo activo-pasivo y ocurre bajo condiciones específicas de cada aleación y medio acuoso. Este modo de ataque localizado es de mayor importancia comercial; las aleaciones susceptibles incluyen aceros inoxidables y sus variantes, aleaciones base hierro, aleaciones base níquel, base aluminio, base titanio[10].

La picadura se inicia en condiciones de una capa pasiva preexistente y se provoca el daño por causas físicas o químicas. La picadura es precedida por un tiempo de iniciación para activar la región local seguida de la propagación en la parte anódica. La iniciación es la penetración localizada de la película pasiva. Para caracterizar esta etapa, se requiere información de la película pasiva, espesor y estructura, y para ello es necesario aplicar las mejores técnicas de análisis para evaluar la estructura formada. La película pasiva es una capa de moléculas de agua adsorbidas en la superficie del metal debido a su estructura dipolar y con el átomo de oxígeno en la molécula tendiendo a atacar la superficie del metal, lo que ocasiona que esta capa sea generalmente de óxidos.

Se han propuesto diferentes modelos para la formación de la película pasiva, pero hay uno generalmente aceptado para aleaciones base hierro y base níquel que tiene la forma siguiente [10]:



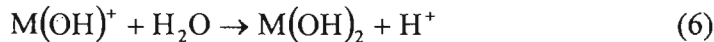
Inmediatamente después de la reacción catódica, los iones metálicos y el ión hidroxilo se combinan para formar un producto sólido:



Y se proponen las siguientes reacciones para la formación de la película de óxido. Primero el ión metálico se combina con el ion hidroxilo para formar un ión complejo intermetálico:



El complejo intermetálico se rodea de moléculas de agua y reacciona para precipitar una película sólida:



El hidrógeno formado se combina con el hidroxilo de la reacción catódica para formar agua:



Finalmente, con el paso del tiempo y dependiendo del potencial, se forma el óxido metálico:



En cuanto más activo sea el metal, más rápido se formarán los óxidos metálicos.

1-3-1 Mecanismo de una Picadura

Después de la formación de la película pasiva, las imperfecciones en ella constituyen un punto importante para la iniciación de una picadura. La película pasiva consiste en un crecimiento tridimensional, que debido a la nucleación y crecimiento lateral seguido por un engrosamiento y crecimiento de la película, puede resultar en defectos en la película debido a la instalación de los cristales orientados. Estos cambios dimensionales en conjunto con las vacancias, los límites de grano, las inclusiones y factores físicos externos, pueden provocar que haya fallas en la película pasiva que pueden generar las condiciones para la iniciación de una picadura. De igual forma si la naturaleza de la película pasiva no es tan estable, es decir, que no se adhiera a la superficie de manera homogénea por alguna causa, puede provocar el inicio de una picadura.

Los modelos de iniciación de picaduras se dividen en tres grupos y se refieren como los más aceptados en las últimas dos décadas [2]: a) adsorción y mecanismos de adsorción inducida, donde la adsorción de aniones agresivos no es necesaria, como en el caso de muchos mecanismos propuestos, aunque sí juega el papel de mayor importancia en la iniciación de la picadura, b) migración de iones o modelos de penetración y c) teorías de rompimiento mecánico de películas.

a) Mecanismos de adsorción y adsorción inducida

Este mecanismo considera la adsorción de aniones agresivos en lugares energéticamente preferentes como un paso necesario para el proceso de nucleación. Existe el concepto de adsorción competitiva o formación de iones complejos en la superficie, por ejemplo, los aniones Cl^- son conocidos como agentes pasivadores y se adsorben simultáneamente. Por arriba de un valor de potencial crítico, la adsorción de Cl^- se ve favorecida y ocurre el rompimiento de la pasividad. Cuando en un paso de potencial, se observa el incremento de Fe^{2+} así como de la corriente total, significa el fin del periodo de inducción y el inicio del periodo de crecimiento de la picadura. En la iniciación de una picadura la adsorción de

iones Cl^- en la película de óxido provoca la formación de racimos bidimensionales o pequeñas “islas” que están variando en la superficie que finalmente, aceleran la transferencia de Fe^{3+} .

b) Migración de ion y modelos de penetración

Este también es parte del mecanismo de iniciación de la picadura. Se requiere la penetración de aniones que provocan el daño, desde la interfaz óxido/electrolito hacia la interfaz metal/óxido o migración de cationes o de sus respectivas vacancias como el proceso decisivo. De acuerdo con la teoría de penetración originalmente presentada por Hoar [2], los aniones agresivos adsorbidos en la película de óxido, entran y penetran en la película cuando el campo electrostático alrededor de la interfaz película/solución alcanza un valor crítico correspondiente al potencial de ruptura crítica. Entonces se produce una película de “óxido contaminada” con un ion mejor conductor que la película pasiva original. El egreso de un catión ocurre rápido y se forma la película. Se ha llegado a aceptar que el crecimiento cinético de la película pasiva involucra el transporte de aniones y cationes o de sus respectivas vacancias. Como una consecuencia de la difusión de los cationes del metal hacia la interfaz metal/película y hacia la interfaz película/solución, las vacancias del metal pueden acumularse y formar espacios vacíos en la interfaz metal/película si la inmersión en el metal ocurre a una velocidad lenta. Cuando la acumulación de espacios vacíos llega a un punto crítico la película pasiva puede colapsar y comenzar el crecimiento de la picadura.

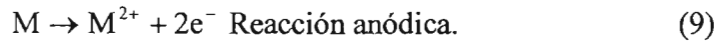
c) Teorías de rompimiento mecánico de la película

El rompimiento mecánico de la película pasiva se ha visualizado como un proceso adicional combinado con otros mecanismos o como el paso principal del proceso de iniciación, teniendo acceso directo del electrolito al metal base en la fractura. El rompimiento de la película puede ocurrir principalmente por tendencias termodinámicas. Una disminución en la tensión superficial de la película incrementa la presión de la misma

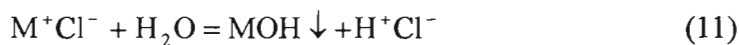
y por consiguiente facilita la ruptura. La tensión superficial puede disminuir debido a la adsorción de iones cloruro.

d) Crecimiento de la picadura.

La picadura es el único tipo de reacción anódica que ocurre en la superficie metálica, por lo que se considera un fenómeno auto-catalítico, ya que el proceso de corrosión y la picadura producen las condiciones necesarias para que el proceso continúe. La disolución en la picadura ocurre debido a la reducción de oxígeno en las superficies adyacentes, por lo que tienen lugar las reacciones:



La rápida disolución del metal en la picadura tiende a producir un exceso de cargas positivas en esta área, lo que resulta en la migración de iones cloruro debido a la diferencia de potencial entre el seno de la solución y la interfase metal/solución, para mantener la electroneutralidad. Entonces en la picadura hay una alta concentración de MCl, como resultado de la hidrólisis, que se ilustra en la siguiente ecuación:



Existe una alta concentración de iones hidrógeno, el pH observado en este sitio está en un rango de 1 a 5. Los iones hidrógeno y cloruro estimulan la disolución del metal, y el proceso completo se acelera, por lo que se dice que es auto-catalítico. Por el incremento de la concentración de iones metálicos asociados con la reacción anódica, y la migración de iones como el Cl⁻ desde el seno de la solución, se depositan sales en la picadura. Éstas pueden proporcionar una barrera difusional adicional para la migración del ion metálico, por lo que se establece una competencia entre la formación de la sal, la re-pasivación debido a la formación de un óxido metálico y el mantenimiento de la interfase metal/solución [10, 11]. No hay reducción de oxígeno dentro de la picadura. La reducción catódica del oxígeno

en las superficies adyacentes a la picadura tiende a suprimir la corrosión; en este sentido, la picadura protege catódicamente a la superficie del metal, sólo que de manera desordenada [11].

1-4 Evolución histórica de los inhibidores de corrosión en los sistemas de enfriamiento.

1-4-1 Inhibidores de corrosión en sistemas acuosos de enfriamiento

Dependiendo de la cantidad de aditivos químicos y de condiciones ambientales generadas según las estaciones del año, los sistemas de enfriamiento varían en su grado de corrosividad con el tiempo. En este tipo de sistemas, se presentan dos tipos de corrosión: corrosión uniforme o generalizada y corrosión local o corrosión por picaduras [12-14]. Ésta última es la más peligrosa puesto que puede provocar daños severos a los equipos. En los sistemas de enfriamiento la velocidad de corrosión está controlada por la reducción electroquímica de oxígeno en los sitios de la reacción catódica. Por esta razón, aunque un programa robusto de tratamiento del sistema de enfriamiento de agua incluye inhibidores anódicos y catódicos, algunos investigadores establecen que el inhibidor catódico es el más importante para la protección a la corrosión en un sistema de enfriamiento de agua [14].

La protección a la corrosión de los metales ferrosos en la industria de los sistemas acuosos se ha realizado frecuentemente mediante la adición de inhibidores de corrosión. En ausencia de un inhibidor de corrosión, la velocidad de corrosión es del orden de 59 mpy [12]. Sin embargo, añadiendo al agua compuestos inhibidores de corrosión, la velocidad de corrosión puede abatirse hasta valores del orden de 5 mpy [12, 15].

En general, se ha establecido que se pueden emplear dos formas de inhibir la corrosión de acuerdo a las características de las películas protectoras formadas sobre los sustratos que se encuentran en proceso de corrosión. La interfaz de inhibición se presenta cuando el

inhibidor se adsorbe en el sustrato del metal y forma una capa monomolecular. Este tipo de inhibición se observa primeramente en sistemas que exhiben una superficie de metal desnudo en contacto con el medio corrosivo. La membrana de inhibición presume una capa de espesor entre el sustrato que se está corroyendo y el electrolito. Como la capa generalmente consiste de productos de corrosión y/o inhibidor, se ha observado que cuando se disuelve el sustrato en el electrolito se generan reacciones secundarias que resultan en la formación de precipitados en la superficie del metal. La membrana o película sirve como una barrera física que impide u obstaculiza el transporte de masa. Productos que contienen iones metálicos como son los cromatos y iones de zinc se utilizan para prevenir corrosión general y corrosión por picaduras [1, 12, 16].

1-4-2 Inhibidores de tipo inorgánico

Existen muchos inhibidores de corrosión que son iones metálicos, como CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} y Zn^{2+} [16] que han sido utilizados solos o en combinación con otras formulaciones químicas. Sin embargo, se ha encontrado, que estos inhibidores son tóxicos y agresivos al medio ambiente y su uso se ha restringido en sistemas de enfriamiento de agua de recirculación abierta. Los inhibidores base cromato, (CrO_4^{2-}) han sido utilizados extensivamente para la inhibición de la corrosión en reactores de agua presurizados en plantas de energía. El cromato de potasio, (K_2CrO_4) es el único inhibidor aprobado para un mayor uso en sistemas de enfriamiento de agua. La película protectora predominante en presencia de inhibidores base cromatos es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12, 17-18]. Las descargas regulares al medio ambiente, mezcladas con residuos inútiles y la toxicidad de éstos ha originado la búsqueda de alternativas a los inhibidores base cromato CrO_4^{2-} .

Los inhibidores base molibdatos (MoO_4^{2-}) se emplean en algunas plantas de energía [19]. El MoO_4^{2-} es oxidante y no es tan efectivo como el CrO_4^{2-} en soluciones deareadas como es el caso de los sistemas de enfriamiento de agua. Al molibdato se le conoce como inhibidor

de corrosión de tipo inorgánico XO_4^{n-} [20]. Algunos autores reportan que la baja efectividad en la eficiencia del molibdato para inhibir la corrosión es el resultado de su débil poder oxidante y actúa solo en presencia de oxígeno disuelto. En este sentido, la composición del agua tiene gran influencia en la eficiencia del molibdato [20]. La aeración u otros agentes oxidantes, como es el nitrito, NO_2^- necesario para que el MoO_4^{2-} proporcione una adecuada protección para las aleaciones ferrosas. Los inhibidores base MoO_4^{2-} son menos efectivos para aleaciones de Cu que para acero [17]. Como se mencionó anteriormente, las restricciones en el uso de inhibidores tóxicos base cromatos en sistemas acuosos ha generado el descubrimiento de compuestos solubles menos tóxicos de MoO_4^{2-} como una alternativa para inhibidor de corrosión para acero. La presencia de iones agresivos como es el cloruro Cl^- y el sulfato SO_4^{2-} reduce la eficiencia del MoO_4^{2-} y se necesitan altas concentraciones para inhibir la corrosión [21,22]. Se puede mejorar la eficiencia de inhibición del MoO_4^{2-} por el uso en conjunto con algún compuesto orgánico [23,24] y con agentes oxidantes como es el nitrito NO_2^- [25]. En un estudio reciente, la inhibición a la corrosión de acero de bajo carbono con MoO_4^{2-} y NO_2^- se exploró en disoluciones ácidas y alcalinas con distintos rangos de pH [26].

Los fosfatos inorgánicos como los ortofosfatos y pirofosfatos se emplean en forma más común para proporcionar una protección óptima a la corrosión, especialmente en picadura de acero al carbón. Studere [27] argumenta que las propiedades de inhibición anódicas de los fosfatos resultan predominantemente por su enriquecimiento en la formación de un óxido de hierro protector en los puntos anódicos. Se ha considerado al ortofosfato como inhibidor de corrosión anódico y al pirofosfato, como inhibidor de corrosión catódico, así mismo, se ha establecido que el uso combinado de un inhibidor anódico y uno catódico puede proporcionar beneficios sinérgicos sustanciales para reducir la corrosión localizada y la corrosión generalizada. Desafortunadamente, los pirofosfatos no son estables en sistemas de enfriamiento de agua, ya que su acción protectora se puede revertir para formar ortofosfatos vía hidrólisis. La velocidad de esta inversión depende de muchos factores que incluyen el sistema de "holding time index", temperatura, pH, concentración de iones metálicos y actividad bacteriana.

Las especies que contienen iones metálicos como los iones Zn^{+2} y CrO_4^{2-} , se han utilizado para prevenir la corrosión general y el picado [12, 16]. Investigadores como Bohadur [28] señalan que la combinación de cromato, borato y hexametáfosfato en razón de 5:40:45 protege de la corrosión al acero al carbón aún en presencia de iones cloruro y sulfato. Sin embargo, al cromato se le ha restringido debido a su toxicidad y efectos carcinógenos. Sastri [4] ha manifestado que los polifosfatos son muy efectivos para el control de la corrosión galvánica, y que cantidades del orden de 10-15 ppm pueden ser suficientes para controlar corrosión en medios de agua circulante. Sin embargo, los polifosfatos se vuelven más efectivos con la adición de iones metálicos divalentes. Bofardi [3] aporta la idea de que los iones calcio se incorporan en las cadenas del polifosfato para formar un complejo catiónico. De esta forma, al conectarse un gran número de este tipo de complejos se forma una suspensión coloidal, que constituye una barrera que impide la entrada de oxígeno a la superficie metálica. Además, si se añade zinc, se acelera la formación de la película protectora, aunque en lo general no se observa un cambio drástico en la velocidad de corrosión.

1-4-3 Inhibidores de tipo orgánico

Se han explorado algunos fosfonatos orgánicos, como el ácido 2-fosfono-butano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC), ácido 1-hydroxietileno-1,1-difosfónico(HEDF), y el ácido aminotrimetilen-fosfónico (AMF). Otro compuesto orgánico comúnmente utilizado en los sistemas de enfriamiento es el ácido 1-hydroxietilendifosfónico (HEDP)[15,17,29] Todos ellos se han utilizado previamente como inhibidores de corrosión solos o en combinación con otras formulaciones químicas. La efectividad de tratamientos en base a estos fosfonatos es un poco mas baja que los tratamientos base inhibidores inorgánicos. Rajendran y sus colaboradores en un estudio de laboratorio muestran que una formulación que consta de 300 ppm de ácido 1-hydroxietilendifosfónico (HEDP), 50 ppm de poliácridamida (PAA), y 50 ppm de iones de zinc en presencia de 60 ppm de iones cloruro en medio acuoso inhibe la corrosión de acero con un 95% de eficiencia[30]. Bohnsack y sus colaboradores muestran

que la velocidad de corrosión de acero en presencia de HEDP puede ser disminuida hasta 2 mpy y en presencia de ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (FBTC) puede disminuir hasta 4mpy[3]. La efectividad de los fosfatos se ha estudiado generalmente en disoluciones acuosas. En este caso el hierro es protegido por una capa de productos de corrosión. La composición y estructura de esta capa depende del pH de la solución y de la concentración de fosfatos. La formación de esta capa protectora inicia con la adsorción de aniones fosfatos, esencialmente HPO_4^{2-} . Los fosfatos son adsorbidos en los sitios anódicos del hierro y disminuyen la velocidad del proceso de oxidación [31].

Algunos ácidos hidroxycarboxílicos como el ácido glucónico, ácido sacárido, ácido cítrico, ácido tartárico y ácido lacto-biónico se han utilizado en algunas formulaciones para tratamiento[16]. Sin embargo, el uso de estos ácidos resulta en un mayor cambio en el control de crecimientos microbiológicos, debido a que estos hidroxycarboxilatos son nutrientes fácilmente consumibles por los crecimientos de bacterias, y su adición como inhibidor de corrosión en un sistema, resulta en una efectividad más baja que los inhibidores inorgánicos. Su uso está restringido a sistemas de aire acondicionado.

Por otro lado, se ha encontrado que extractos de algunas plantas inhiben la corrosión de acero en aguas de enfriamiento. Los extractos de las plantas que tienen este efecto son de hojas o follaje, de frutas y extractos de vainas [15].

Finalmente, se ha investigado que el Benzotriazol y toliltriazol funcionan similarmente para controlar la corrosión de cobre en sistemas de enfriamiento, ya que reaccionan con la superficie del metal para producir una capa tridimensional quimiadsorbida. Los azoles son clasificados como inhibidores catódicos por que se adsorben en sitios catódicos e interfieren con la reacción de reducción de oxígeno [32].

Metodología Experimental

2 Metodología Experimental

El desarrollo experimental para la realización de los experimentos en las distintas celdas electroquímicas utilizadas se describe en las siguientes secciones. Los equipos utilizados para la realización de todos los experimentos incluyen un Sistema Electroquímico Avanzado PARSTAT 2263, marca EG&G y una Interfase Electroquímica marca Solartron Mod.1287 misma que se encuentra acoplada a un Analizador de Respuesta de Frecuencia marca Solartron Mod. 1255B.

2-1 Celda electroquímica con flujo inducido magnéticamente

La celda electroquímica con flujo inducido magnéticamente es una celda de tres boquillas con capacidad para 150 mL de solución. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) el cual fue acoplado a un puente salino con punta de platino. Como electrodo auxiliar se utilizó un electrodo de malla de platino para garantizar la mayor área de contacto y acero 1018, como electrodo de trabajo. La composición química del mismo es de 0.207 % de C, 0.2623 % de Si, 0.811 % de Mn, 0.0178 % de P, 0.0051 % S y el resto Fe. El área de contacto con la solución de la muestra metálica es de 0.5 cm² de superficie circular. Se utilizó un agitador magnético para mantener un ligero movimiento en la solución de la celda. La Figura 2 muestra la celda electroquímica con todos los componentes.

2-1-1 Solución experimental

La solución se denominó “agua de enfriamiento sintética” y se preparó de acuerdo a la composición referida por Yang y Morris [33], en la patente propuesta de inhibidores de

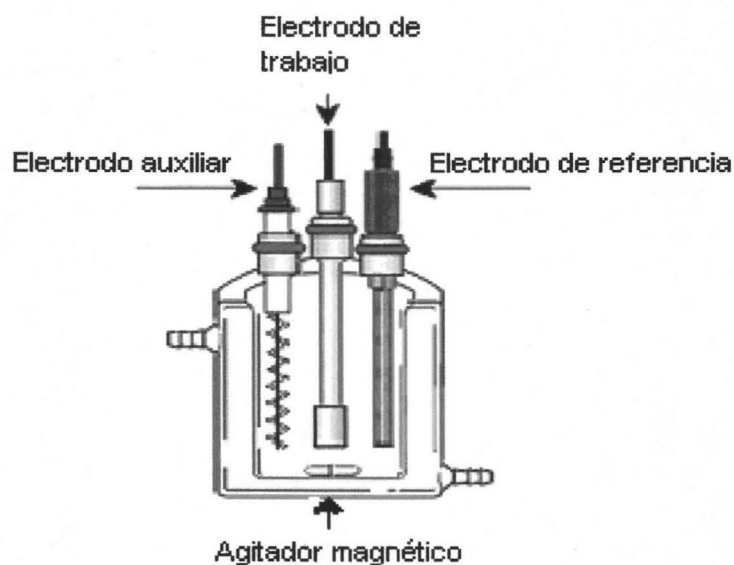


Figura 2. Esquema de la celda estática.

El arreglo experimental para esta celda se muestra en la Figura 3.

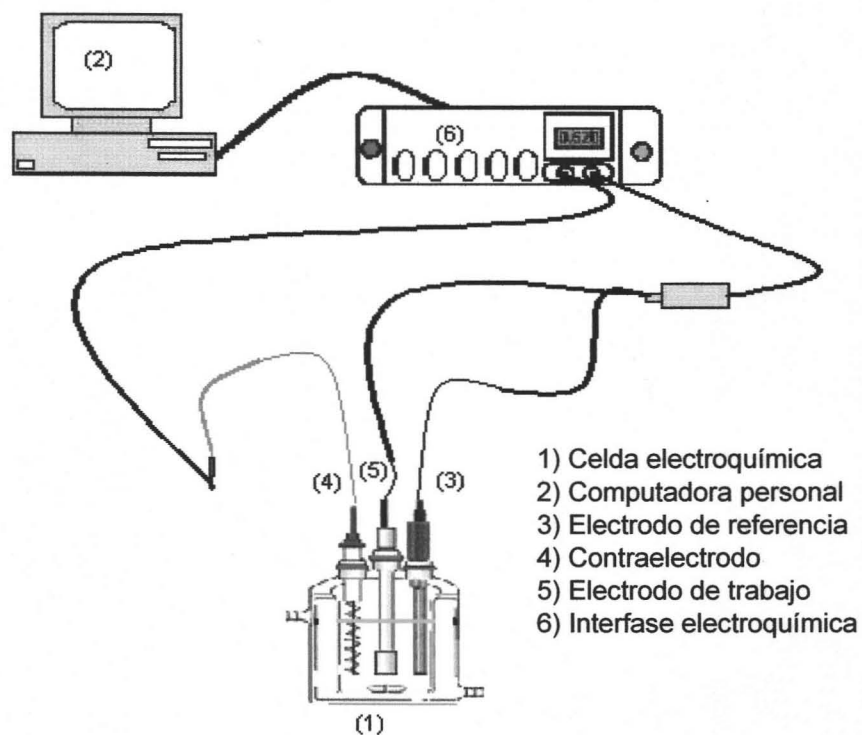


Figura 3. Sistema experimental para las pruebas electroquímicas con la celda estática

Tabla 1. Composición química en el agua de enfriamiento sintética (1L de solución)

Compuesto	Concentración (ppm)	Peso en gramos
CaCl ₂	360	0.360
MgSO ₄	200	0.200
NaHCO ₃	100	0.100

2-1-2 Preparación de la solución de prueba de la celda

Se aforaron 100 mL de la solución y se introdujeron en la celda. Con ayuda de una parrilla eléctrica se aplicó agitación continua, y se calentó a 30°C. Una vez que se ha alcanzado la temperatura mencionada, se introducen los tres electrodos. La temperatura se mantuvo en ese nivel durante todo el tiempo de experimentación y se monitoreó con un termómetro que permaneció en el interior de la celda.

2-1-3 Preparación del electrodo de trabajo y arreglo en la celda

El electrodo de trabajo se colocó en un portaelectrodo de teflón y la superficie circular expuesta se “curó” con resina epóxica para evitar filtraciones en las orillas, posteriormente, se desbastó con lija de carburo de silicio, SiC, con tamaño de grano de 240, 400, 600 y 1200 sucesivamente. Se realizó un enjuague final con agua desionizada y etanol y se secó con aire. Antes de introducir el electrodo en la celda se midió el pH a la temperatura de trabajo, 30°C. Finalmente, se introdujo la probeta en la solución y se inició el conteo del tiempo de inmersión. La celda se sella para evitar al máximo pérdidas de agua por evaporación.

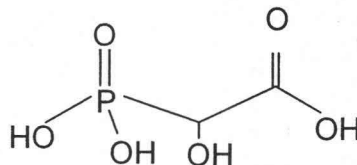
Las condiciones experimentales para ambas celdas electroquímicas sin inhibidor y en presencia del mismo, se indican en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales en las celdas electroquímicas

Celda con agua de enfriamiento sin inhibidor	Celda con agua de enfriamiento y con inhibidor
pH = 8.1	pH = 6.2
T = 30°C	T = 30°C

2-1-4 Inhibidor

El inhibidor utilizado es el denominado ácido 2-hidroxifosfonoacético y se evaluó en una dosis de 125 ppm. La estructura molecular es la siguiente:



ác. 2-hidroxifosfonoacético

2-1-5 Preparación y adición del inhibidor

Para la preparación del inhibidor se parte de un concentrado, del cual se toma la cantidad equivalente a una concentración de 10000 ppm en 100 mL de agua desionizada. Luego se prepara la nueva concentración de inhibidor aforando a 100 mL de agua desionizada. Después de que el sistema se estabilizó, se agregó la cantidad de inhibidor correspondiente a la concentración requerida.

2-1-6 Pruebas electroquímicas en la celda electroquímica con flujo inducido magnéticamente

Medición de Potencial a Circuito Abierto en Celda electroquímica con flujo inducido magnéticamente

La medición del OCP se realizó en cuanto inicio el tiempo de inmersión y se utilizó la Interfase Electroquímica Solartron 1287. El sistema se monitoreó durante 20 horas para observar el tiempo de estabilización del sistema.

Polarización Potenciodinámica

La prueba electroquímica que se ha utilizado para medir la velocidad de corrosión es la polarización potenciodinámica, a una velocidad de barrido de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Con esta prueba se obtuvieron los valores de velocidad de corrosión para los tiempos de inmersión fijados, mismos que son: 0, 2, 5, 40 y 90 horas de inmersión. El rango de barrido de potencial fue de -250 mV a $+250 \text{ mV}$ vs OCP, en las condiciones mencionadas anteriormente. Se realizaron 6 repeticiones en cada tiempo de inmersión para verificar reproducibilidad experimental.

Experimentos de Impedancia Electroquímica (EIS)

En este caso, se emplearon el Sistema Electroquímico Avanzado PARSTAT 2263 y la Interfase Solartron 1287 con el Analizador de Respuestas de Frecuencia Solartron 1255B. Se utilizó un rango de frecuencias de 10 KHz hasta 10mHz, con amplitud de 10 mV. Los espectros de impedancia se llevaron a cabo cada hora, durante las 6 primeras horas, y posteriormente cada 10 horas, hasta completar 40 horas en primera instancia, y 90 horas como parte del segundo tiempo de inmersión que se programó para medir la velocidad de corrosión. Todos los experimentos se realizaron a 30°C . Los tiempos para los espectros fueron elegidos considerando que el tiempo de estabilización en potencial a circuito abierto es a partir de las 5 horas de exposición.

2-2 Celda electroquímica de flujo lineal

La celda de flujo lineal es una celda diseñada para simular un sistema en condiciones de flujo lineal y tiene una capacidad de 250 mL. Como electrodo de auxiliar se utilizó un electrodo de platino, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) con puente salino de punta porosa. El portaelectrodo de trabajo es de un material polimérico inerte en donde se coloca la probeta que es una placa de 1.2cm^2 de área circular y 0.95 cm^2 de área circular expuesta. La placa también es un acero 1018 y la composición química es de 0.207 % de C, 0.2623 % de Si, 0.811 % de Mn, 0.0178 % de P, 0.0051 % S y el resto Fe. Además de todos los aditamentos mencionados, cuenta con entrada y salida de agua para la circulación del fluido y dispone de entrada y salida para burbujeo de gas. Para la recirculación de la solución dentro de la celda, se utilizó una bomba con capacidad de $3\text{ gal}\cdot\text{min}^{-1}$, y se empleó manguera del tipo TYGON para evitar la contaminación de la solución. La Figura 4 muestra la celda de flujo con todos sus componentes.

2-2-1 Solución experimental

La composición y preparación es la misma indicada para la celda de flujo inducido magnéticamente.

2-2-2 Preparación de la solución de la celda

Se preparó 1.5 L de solución y se vertió a un contenedor en donde se sumergió la bomba. Los experimentos se mantuvieron a 30°C durante la recirculación de solución y se monitoreó la temperatura con un termómetro que permaneció en el interior del mismo.

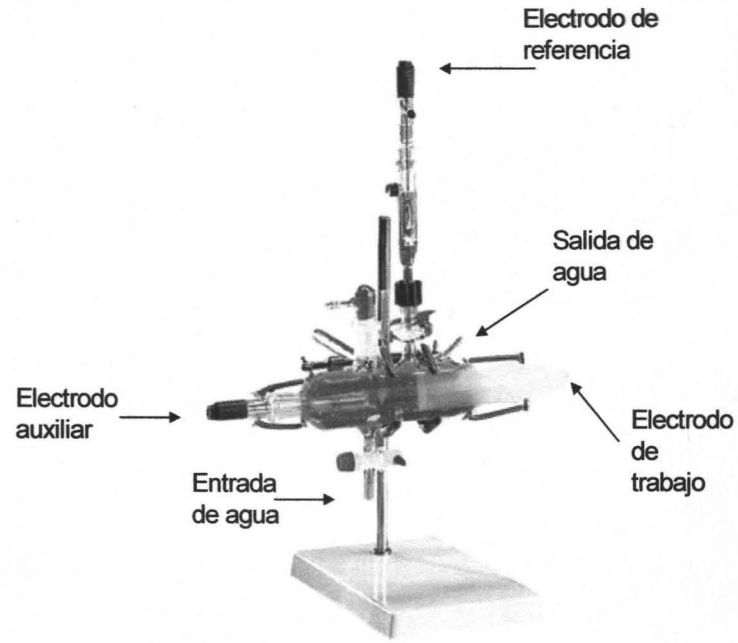


Figura 4. Celda de flujo lineal.

El arreglo experimental para esta celda es el que se muestra en la Figura 5.

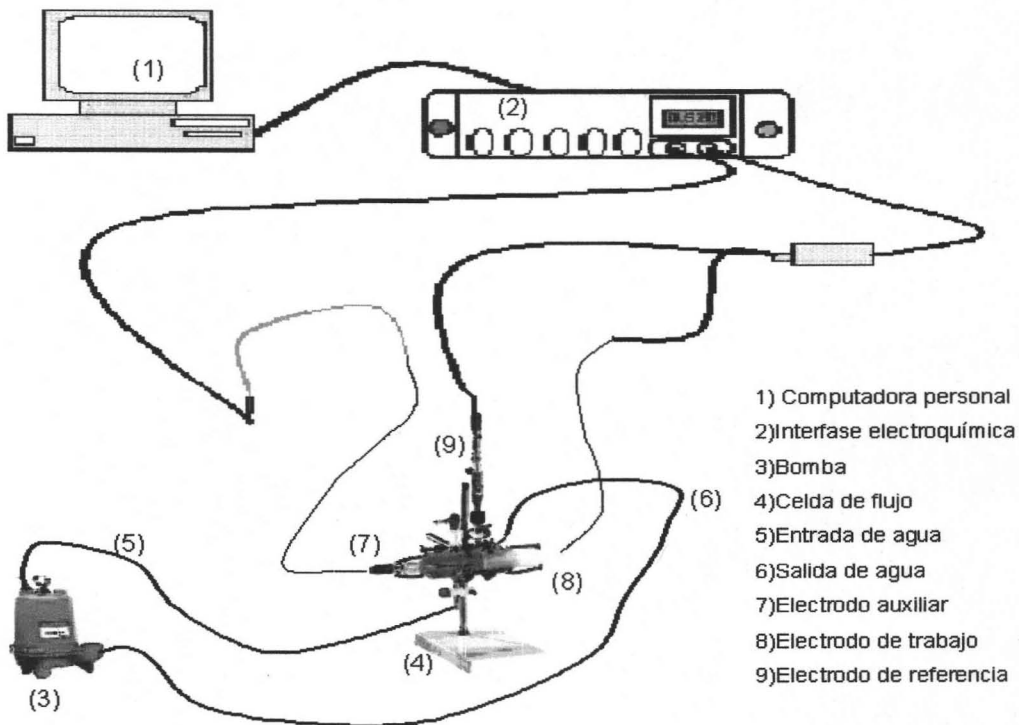


Figura 5. Sistema experimental para las pruebas electroquímicas en la celda de flujo.

2-2-3 Preparación del electrodo de trabajo y arreglo en la celda

El electrodo de trabajo se desbasta con el papel con SiC antes de ser colocado en el portaelectrodo de la celda de flujo. Los tipos de lija y el orden en que fueron utilizados es el mismo que para la celda de flujo inducido magnéticamente así como su tratamiento de enjuague final. Una vez colocada la probeta, se hace circular la solución en la celda y se inicia el conteo del tiempo de inmersión. Antes de introducir el electrodo en la celda se midió el pH de la solución a la temperatura de trabajo, 30°C. La celda se sella para evitar pérdidas de agua por evaporación, al igual que el contenedor del agua que circula y se mantiene tapado.

2-2-4 Pruebas electroquímicas en la celda de flujo lineal

Medición de Potencial de Circuito Abierto en celda de flujo lineal.

La medición del OCP se realizó en cuanto inicio el tiempo de inmersión. Se utilizó el Sistema Electroquímico Avanzado PARSTAT 2263 para realizar la medición. Se realizaron mediciones durante 20 horas para observar el tiempo de estabilización del sistema.

Experimentos de Impedancia Electroquímica (EIS).

Se empleó el Sistema Electroquímico Avanzado PARSTAT 2263 en un rango de frecuencias de 10 KHz hasta 10mHz, con amplitud de 10 mV. Los espectros de impedancia se llevaron a cabo cada hora, durante las 6 primeras horas, y posteriormente cada 10 horas, hasta completar 40 horas en primera lugar, y 90 horas como parte del segundo tiempo de inmersión que se programó para medir la velocidad de corrosión. Todos los experimentos a 30°C.

2-2-5 Adición del inhibidor

La adición del inhibidor se realizó siguiendo el mismo procedimiento para la celda de flujo inducido magnéticamente. Una vez estabilizado el sistema, se agregó el inhibidor en la concentración requerida.

2-2-6 Microscopía Electrónica de Barrido

Las fotografías se tomaron con alto vacío, en un microscopio electrónico de barrido XL30 ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) marca Phillips, en modo ambiental.

Para las fotografías SEM, las muestras se seleccionaron de cada experimento en sus tiempos de inmersión. Éstas se conservaron previamente en un desecador con drierita para evitar el contacto con aire, humedad o partículas.

Resultados y Discusión de Resultados

3 Resultados y Discusión de Resultados.

3-1 Potencial a circuito abierto (OCP).

Se midió el potencial a circuito abierto, OCP en la celda electroquímica con agitación inducida magnéticamente y en la celda de flujo, con el fin de observar el sistema en condiciones de estado estable y cuando el fluido (o electrolito) está sometido a movimiento continuo. Las dos condiciones se presentan en la Figura 6 y Figura 7, respectivamente.

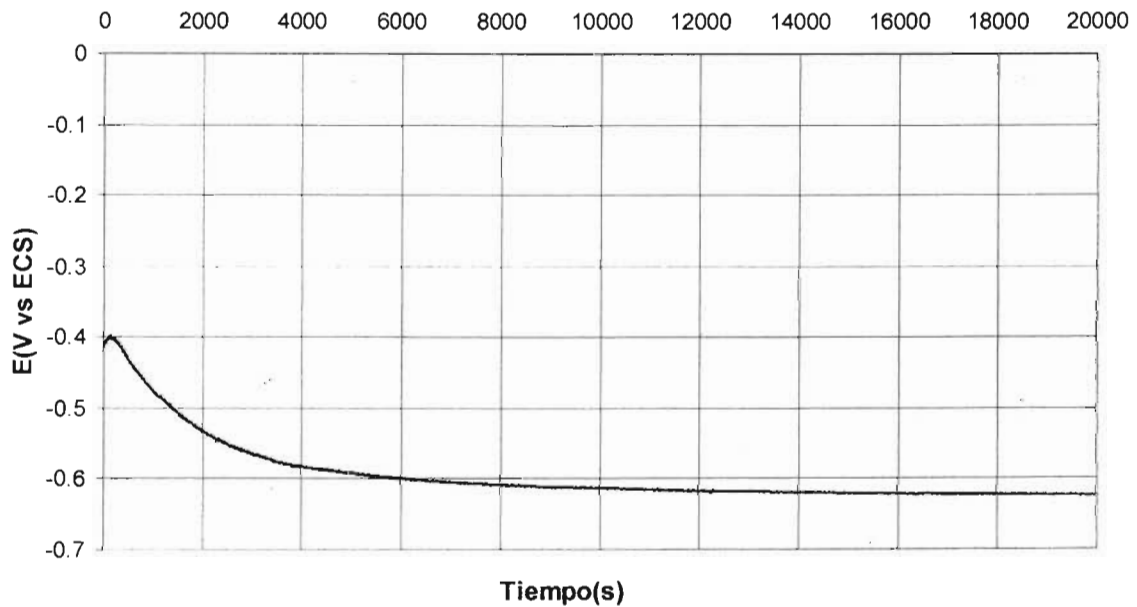


Figura 6. Comportamiento del potencial en la solución en condiciones estáticas.

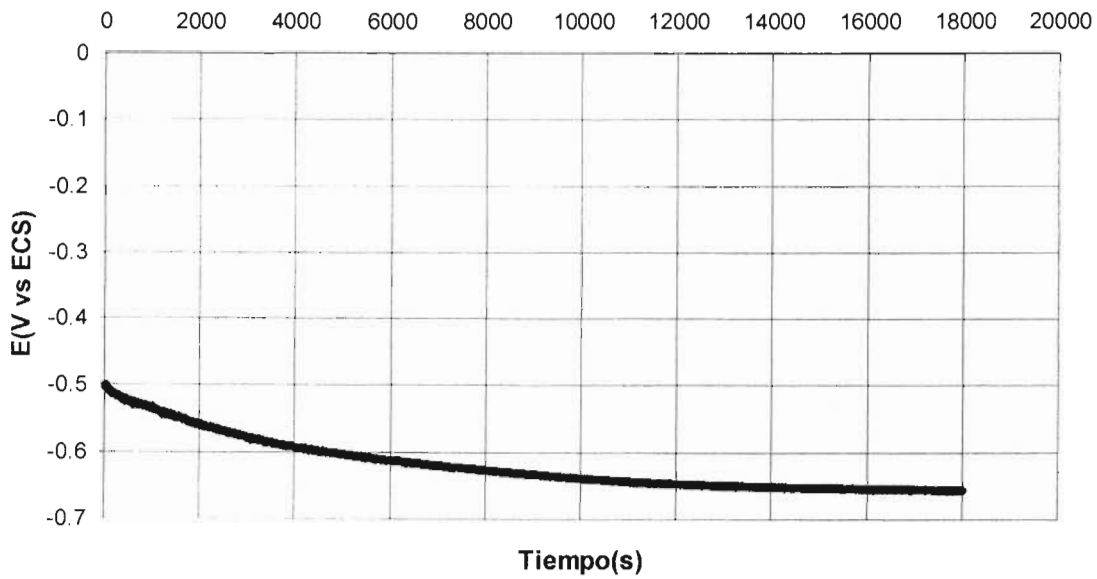


Figura 7. Comportamiento del potencial en condiciones de flujo.

En la Figura 6 y Figura 7, se observa, que el tiempo que se requiere para alcanzar un valor constante de potencial en el sistema es igual, siendo más activo a partir de esta condición, puesto que existe la formación de una película de productos de corrosión por reacciones electroquímicas como el caso del óxido de hierro, o de reacciones químicas homogéneas como el caso de la precipitación de carbonato de calcio. El tiempo total que tarda el sistema acero-electrolito en estabilizarse es de 5 horas. Por lo que el estado inestable se considera entre las primeras 5 horas de exposición, teniendo procesos de transporte y electródicos mezclados y de manera aleatoria.

Cuando se agrega el inhibidor, se tiene un efecto en el pH de la solución, hacia valores considerados como más ácidos, como se muestra en la Tabla 3, debido a la naturaleza del inhibidor, que como debido al carácter ácido del grupo carboxilo experimenta este cambio de pH. El potencial cambia a valores más nobles o positivos promoviendo así una película que cubre la superficie del electrodo, como se puede ver en la Figura 8. Así mismo, el tiempo que tarda en estabilizarse el sistema después de que se le ha agregado el inhibidor es muy corto, aproximadamente 1500 segundos (25 minutos), considerando así que es un inhibidor que estabiliza macroscópicamente la interfase y por lo tanto el potencial.

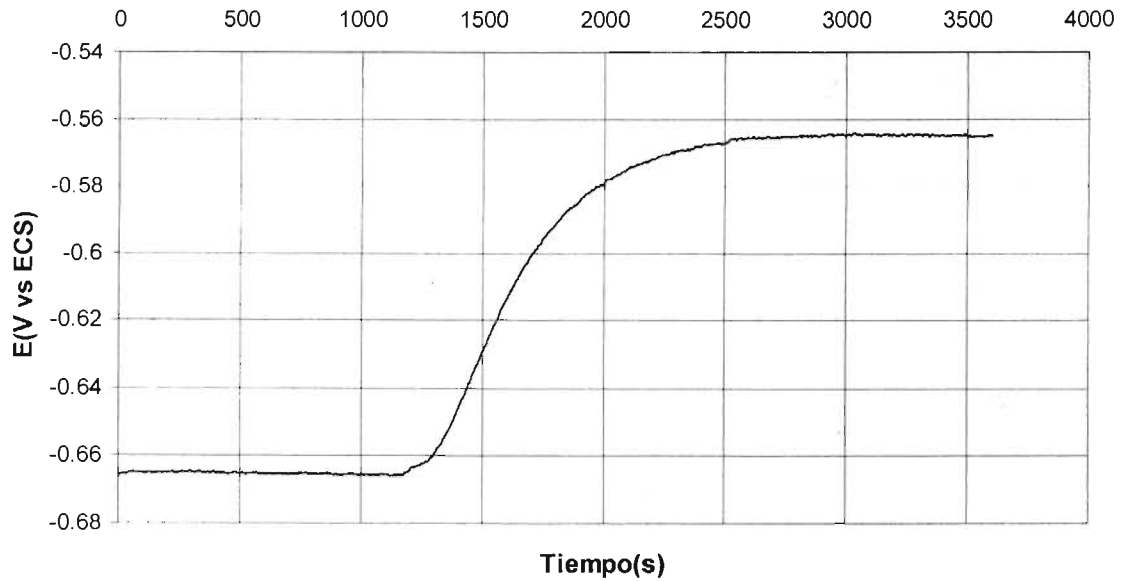


Figura 8. Efecto del inhibidor en el potencial en la celda estática.

El pH de la solución sin inhibidor y con inhibidor se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Datos de pH de la solución con y sin inhibidor.

	Sin inhibidor	Con inhibidor
pH	8.1	6.2

3- 2 Polarización Potenciodinámica.

La técnica de Polarización Potenciodinámica se empleó en la celda con agitación magnética para obtener resultados de la velocidad de corrosión, con inhibidor y sin inhibidor. De esta forma se obtuvo una valoración cuantitativa de cómo el inhibidor afecta la cinética de la disolución del metal. Las curvas de polarización sin inhibidor para distintos tiempos de inmersión se muestran en la Figura 9.

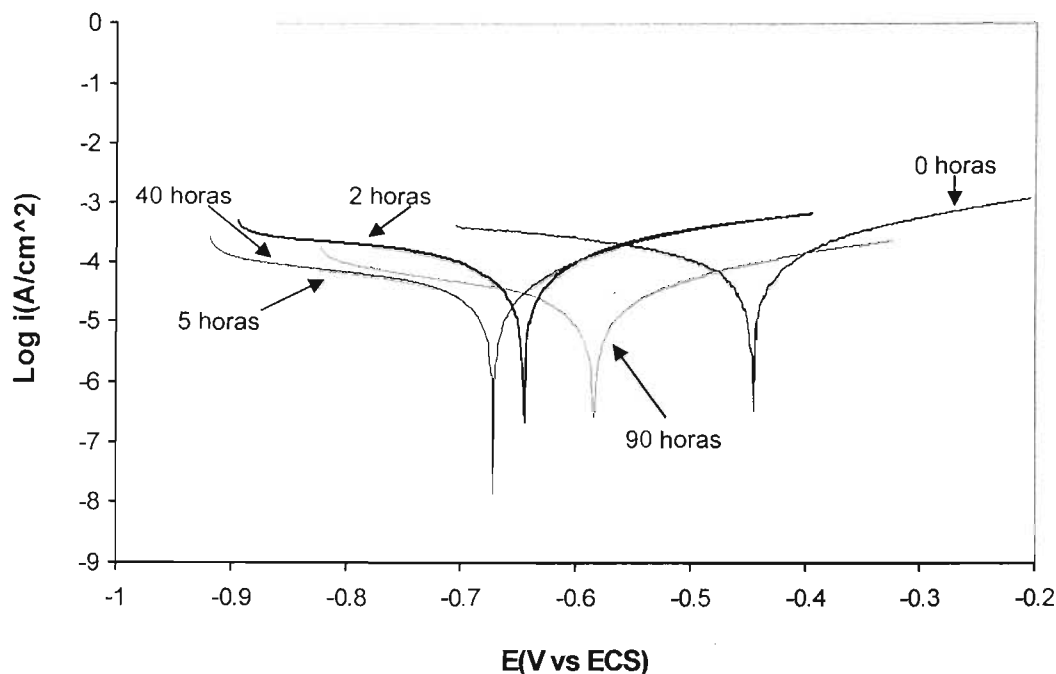


Figura 9. Curvas Log i vs E (V vs ECS) de los tiempos de inmersión de la solución sin inhibidor.

Las respectivas velocidades de corrosión para los tiempos de inmersión seleccionados, son las siguientes:

0 horas	2 horas	5 horas	40 horas	90 horas
40.5 mpy	36.6 mpy	29.8 mpy	26.2 mpy	15.2 mpy

Estas velocidades de corrosión se calcularon directamente con ayuda del software Corrview, que basa sus cálculos a partir de la ecuación de Stern-Geary [10] para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión, mismos que con factores como resistencia a la polarización, densidad del material, así como su peso equivalente y factores de conversión. Los experimentos fueron repetidos 8 veces para ver la reproducibilidad de cada ensayo en los tiempos de inmersión.

Posteriormente, se determinó el efecto en la velocidad de corrosión al agregar el inhibidor en cada tiempo de inmersión seleccionado. Lo anterior se observa en las curvas de polarización de la Figura 10, Figura 11, Figura 12, Figura 13 y Figura 14.

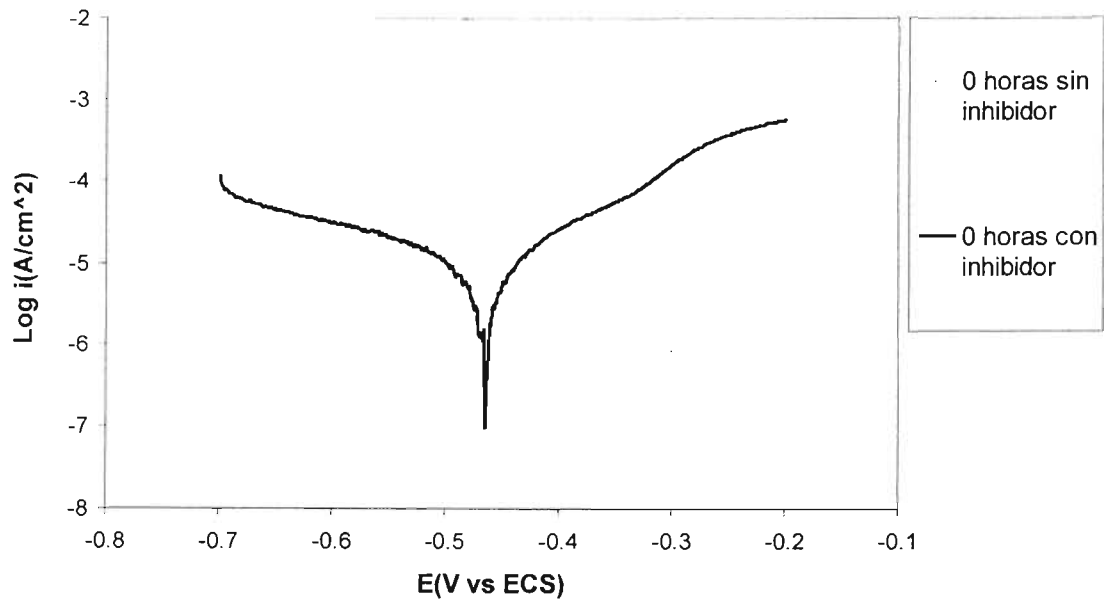


Figura 10. Curva $\text{Log } i$ vs $E \text{ (V vs ECS)}$ con y sin inhibidor, sin tiempo de inmersión.

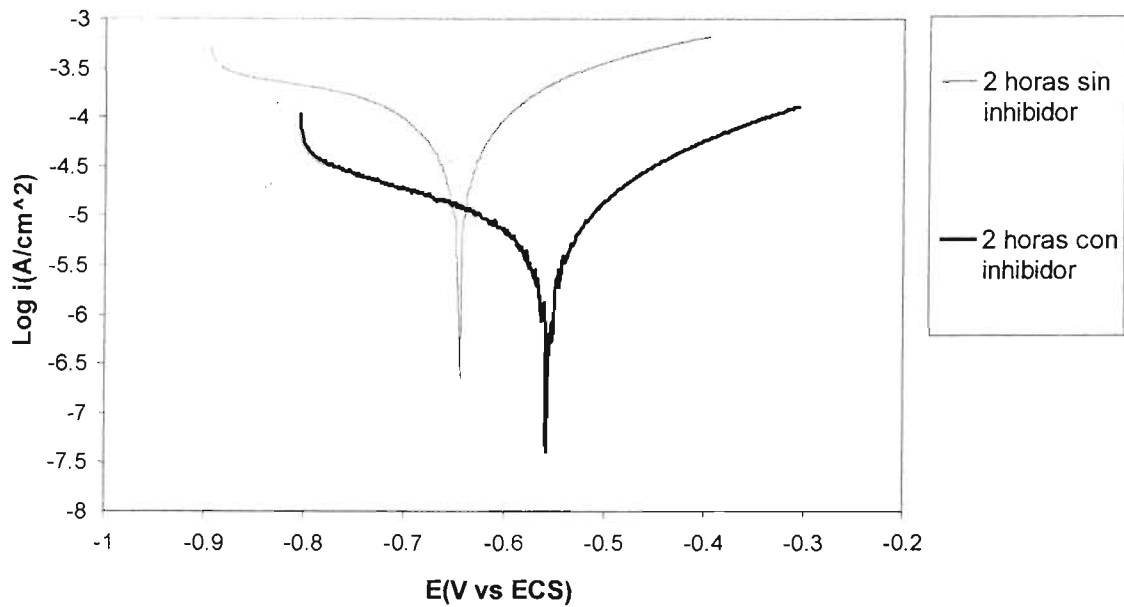


Figura 11. Curva $\text{Log } i$ vs $E \text{ (V vs ECS)}$ después de 2 horas de inmersión, con y sin inhibidor.

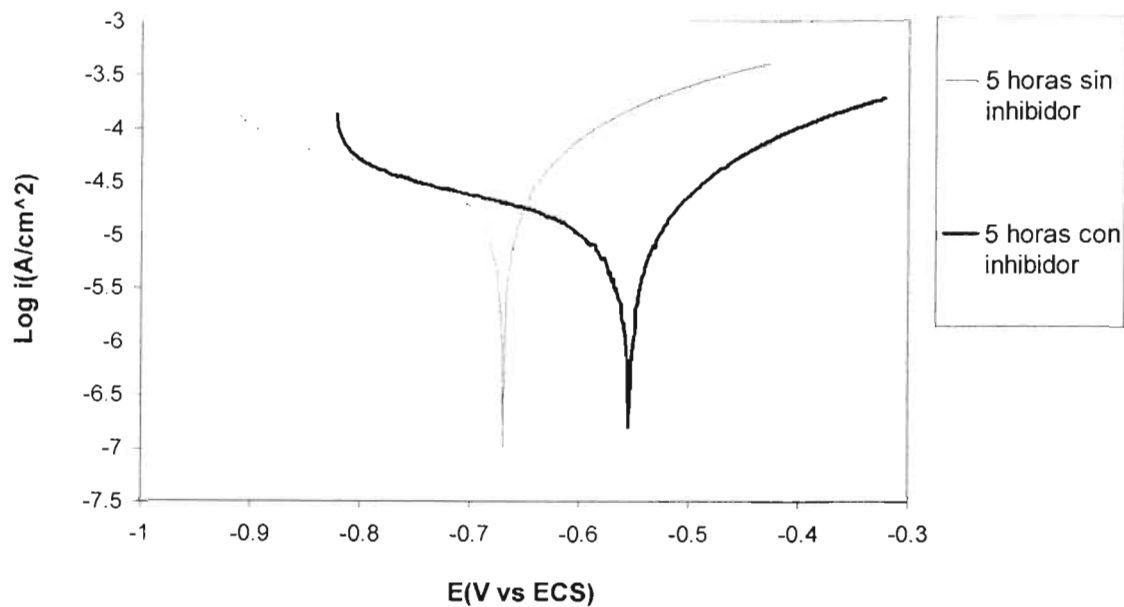


Figura 12. Curva Log i vs E (V vs ECS) después de 5 horas de inmersión, con y sin inhibidor.

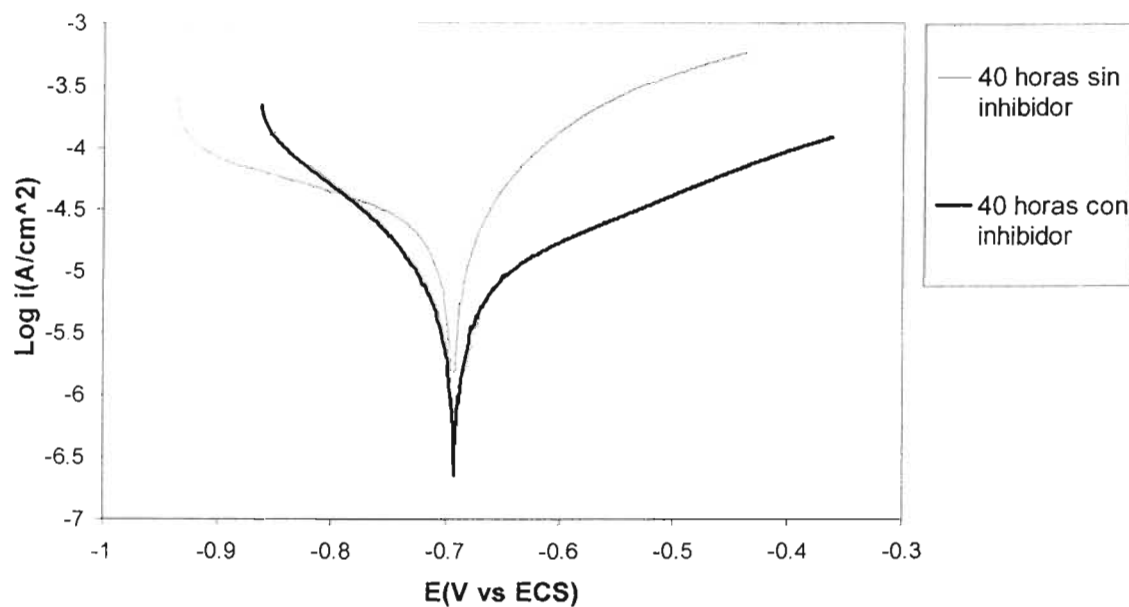


Figura 13. Curva Log i vs E (V vs ECS) después de 40 horas de inmersión, con y sin inhibidor

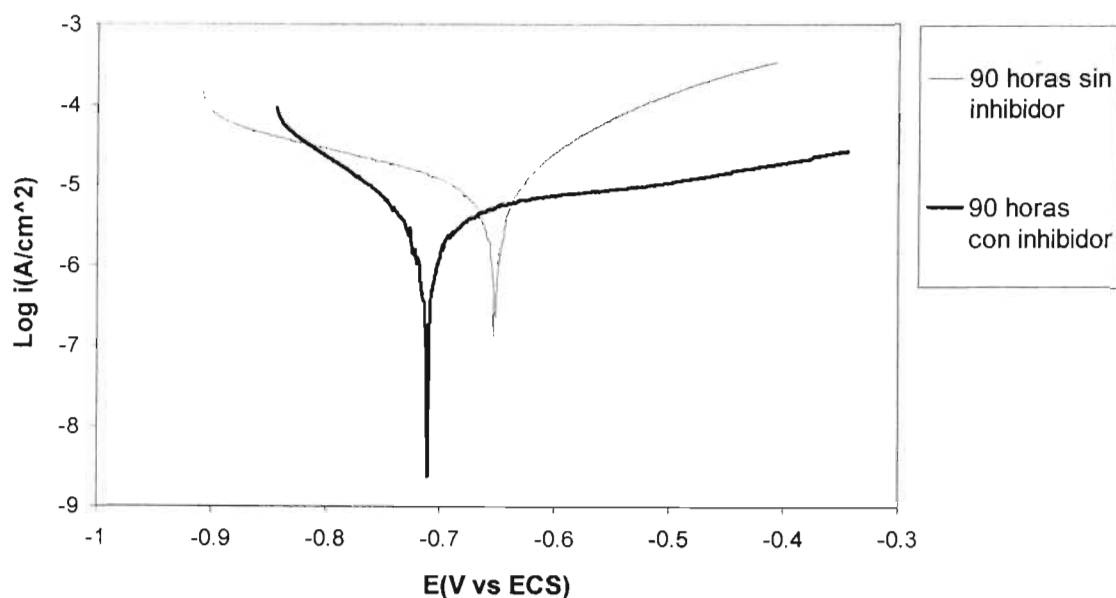


Figura 14. Curva Log i vs E (V vs ECS) después de 90 horas de inmersión, con y sin inhibidor.

Las velocidades de corrosión con inhibidor en los tiempos de inmersión seleccionados se muestran a continuación.

0 horas	2 horas	5 horas	40 horas	90 horas
6.3 mpy	5.3 mpy	15 mpy	5.67 mpy	2.45 mpy

En la Figura 9 se muestra el proceso de disolución del metal en el agua de enfriamiento, sin adición de inhibidor, y se observa que la velocidad de corrosión disminuye conforme transcurre el tiempo, lo cual se atribuye a las incrustaciones adheridas a la superficie del metal durante el periodo de inmersión, así como a los productos de corrosión que forman una capa pasiva no homogénea entre el electrolito y la estructura metálica. Sin embargo, el metal continua disolviéndose, y continua la difusión de iones a través de esta capa de productos, tales como Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Cinéticamente, las incrustaciones no se forman de manera homogénea como se espera en una capa que inhiba la disolución del metal. Lo que ocurre de manera ordenada es la forma en que se adhieren a la superficie del metal, ya que la incrustación del tipo calcita, tiene que estar adherida a la superficie del metal para

que la aragonita se adhiera posteriormente, esto es por debido a su estructura cristalina y orientación cristalográfica, ya que la calcita tiene forma de puntas, lo que facilita su adherencia, a diferencia de la aragonita que es de forma esférica y difícilmente permanecerá adherida a una superficie metálica. Por esta razón, se forman enlaces entre los compuestos formados (carbonatos y productos de corrosión) y el propio metal. Debido a que no hay un soporte físico que permita una adherencia en toda la superficie metálica que está en contacto con el electrolito, se generarán las condiciones para que se presente corrosión por picaduras.

El inhibidor agregado en este medio, tiene la función de reaccionar químicamente con la superficie metálica desnuda y/o con los productos que haya adheridos en la superficie del metal para formar un compuesto resistente que evite o impida el desprendimiento de esta nueva película. Al experimentar con inhibidor, se promovió que el metal adquiriera una película pasiva homogénea en su superficie, lo que retardaría la difusión de iones a través de ella, presentándose el transporte de masa como etapa controlante del proceso de la interfase, disminuyendo la velocidad de corrosión que se tiene en un proceso controlado por activación. Este comportamiento del inhibidor se corrobora con micrografía de SEM, en donde se observa el tipo de película formada cuando se ha agregado el inhibidor en el mayor tiempo de inmersión experimentado. La característica cristalina del compuesto formado con el inhibidor, como en el caso de la aragonita o la calcita, es que tiene una geometría definida que favorece la formación de una capa homogénea y compacta, dependiendo de la distribución del compuesto precipitado.

Como se puede notar en las Figuras 12, 13 y 14, el inhibidor disminuye la velocidad de corrosión para los tiempos de inmersión seleccionados. Las Figuras 10 y 11, con tiempos de inmersión de 0 y 2 horas, representan el hecho de que si se dieran las condiciones en donde el inhibidor se agregara antes de que el electrolito entre en contacto con el metal, la velocidad de corrosión permanecería en un valor muy bajo y que en tiempos más largos se parecería que se presenta una mejor protección contra la corrosión; sin embargo, en realidad, estas condiciones no se darán de forma real, ya que como se vió en la Figura 6, el tiempo que tarda en estabilizarse el metal en contacto con la solución es de 5 horas y en

condiciones de operación reales, el metal ya se encuentra en un estado estacionario con la solución en contacto.

En la Figura 12, se puede ver que el inhibidor actúa como inhibidor anódico, donde la corriente de corrosión disminuye teniendo un potencial más noble o positivo después de la adición. La estructura metálica que es el ánodo, se cubre por una capa que se forma y actúa en los sitios anódicos, lo que desplaza al potencial y hace que ésta sea una superficie con mayor resistencia a la transferencia de carga. En la Figura 12 se observa que el inhibidor actúa como un inhibidor mixto[1,2,29], es decir, tiene efecto en la cinética de las dos reacciones, tanto en la reacción de disolución anódica, y la reacción de reducción catódica, que es la reducción de agua, lo que se refleja en una disminución en la cinética de la reacción o como una disminución en el valor de las pendientes catódica y anódica, por lo que la densidad de corriente de corrosión disminuye. De la Figura 13, se puede decir que de igual forma, el inhibidor actúa como un inhibidor mixto, ya que aunque cambia el valor del potencial de corrosión hacia valores más negativos, también hay un efecto en la cinética de las reacciones catódica y anódica. Esta disminución en la velocidad de corriente es debida a que el inhibidor está estabilizando los productos de corrosión, así como las incrustaciones presentes en la superficie del metal., haciendo a éstas más resistivas y adherentes. Esta situación se verifica con micrografías SEM que se presentan en una sección posterior.

El efecto del inhibidor inicia el cambio con respecto al tiempo por las reacciones y procesos de transporte que se realizan a través de la interfase, debido a que difunde en a través de ésta y reacciona con los productos de corrosión (óxidos de hierro, carbonatos de hierro) que se han adherido previamente a la superficie. La cinética de formación de una capa nueva de productos de corrosión se detiene. Por eso, en la velocidad de corrosión después de 5 horas de inmersión, y con una hora de exposición del inhibidor, la velocidad de corrosión no disminuye de manera efectiva como a tiempos mayores donde la cinética de formación de productos de corrosión ha alcanzado un estado estable, como en el siguiente tiempo monitoreado, que es de 40 horas de exposición. La valoración cuantitativa del inhibidor se muestra a continuación, de acuerdo con la siguiente correlación [4]:

$$I_{\text{eff}} = \left(\frac{R_0 - R_i}{R_0} \right) * 100 \quad (12)$$

<i>Tiempo de inmersión</i>	<i>0 horas</i>	<i>2 horas</i>	<i>5 horas</i>	<i>40 horas</i>	<i>90 horas</i>
<i>% de eficiencia</i>	84.4	85.5	49.6	78.3	83.8

3-3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

En el capítulo anterior se estableció la velocidad de disolución del metal de manera cualitativa y asumiendo los procesos que controlan la cinética de formación de productos de corrosión, las curvas de polarización es una técnica que, en el dominio del tiempo, estima la velocidad de disolución de una estructura metálica en condiciones de reacción electroquímica. La EIS considera la cinética electródica y los procesos que controlan la interfase.

Los resultados para las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), se muestran a continuación. Aún y cuando la técnica de EIS considera los procesos en estado estable, el propósito de estos estudios fue observar el proceso de disolución del sistema con respecto al tiempo en condiciones naturales sin adición de inhibidor. El procedimiento utilizado fue el mismo para la celda de flujo y para la celda de flujo inducido magnéticamente, tal como se detalló en el Capítulo de Metodología Experimental.

Al agregar el inhibidor en la solución, se siguió la distribución de impedancias bajo las condiciones de flujo. En la Figura 15, se observan los espectros de impedancia de las primeras horas de inmersión, que muestran la inestabilidad del sistema en bajas frecuencias y corresponde con lo que se observó en la Figura 6 y 7, para el caso de la celda con flujo inducido magnéticamente y la celda de flujo, respectivamente, en donde se determinó que

el sistema tarda aproximadamente 5 horas para estabilizarse en las mismas condiciones de concentración y temperatura.

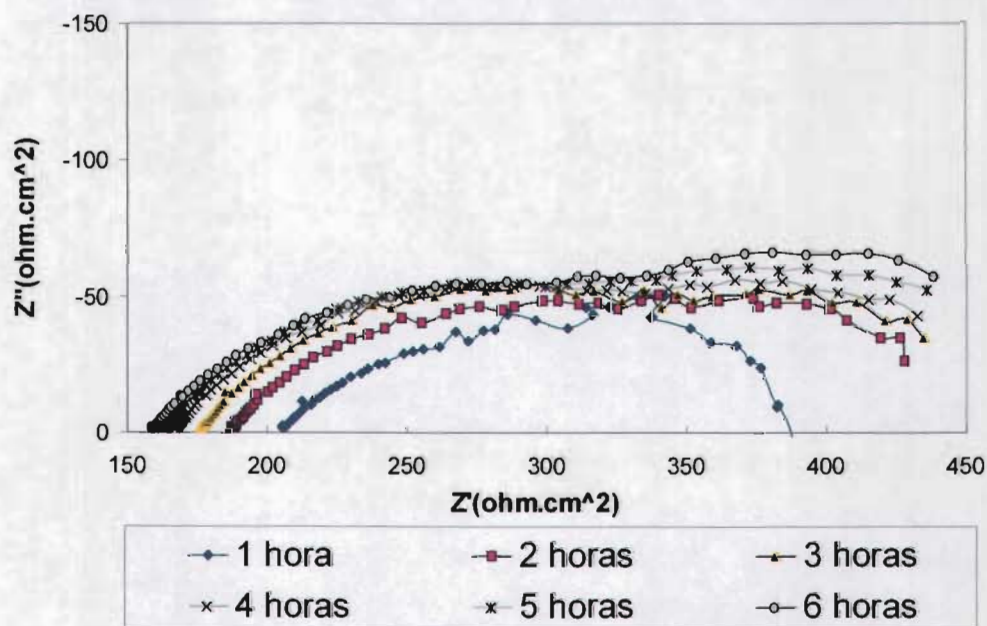


Figura 15. Diagrama de Nyquist de las primeras 6 horas en condiciones de flujo inducido magnéticamente sin inhibidor.

Se puede notar la presencia de fenómenos que proporcionan, en el caso de la celda con flujo inducido magnéticamente, información de la zona interfacial, es decir información acerca del mecanismo de transporte que controla el sistema electrodo-electrolito. En la Figura 16, se nota un pequeño aumento en la magnitud del ángulo de fase, en altas frecuencias en las primeras horas, es decir que hay evolución con el tiempo. Aunque este crecimiento no es significativo, se ve que hay una relación con el tiempo de inmersión y el ángulo de fase a altas frecuencias, lo cual puede ser atribuido al cambio en las propiedades eléctricas y de concentración en el electrolito. Por ejemplo, la conductividad del electrolito. Otro fenómeno que se presenta es el crecimiento de una capa más externa. Esta capa, es la primera que se forma en la superficie del electrodo, ya que es el proceso más rápido que se da en la interfase, es decir, está más cercana al electrolito y puede ser de producto de corrosión y/o sales precipitadas en la superficie del metal.

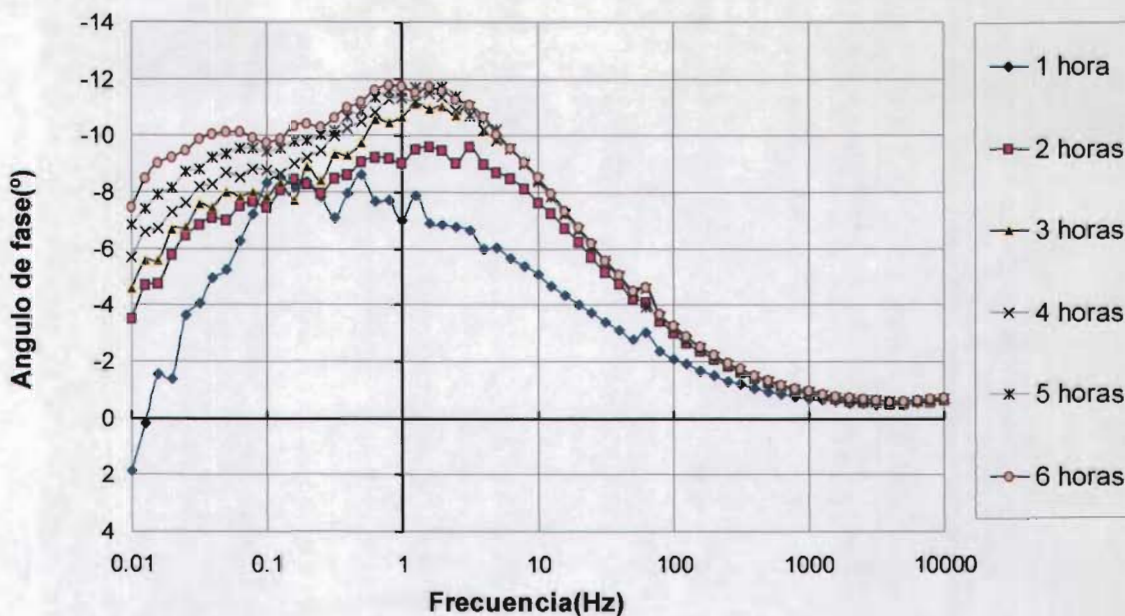


Figura 16. Diagrama de Bode de las primeras 6 horas de inmersión en condiciones de flujo inducido magnéticamente sin inhibidor.

Así mismo, también es apreciable la inestabilidad del sistema, para estos tiempos de inmersión en bajas frecuencias y se puede notar la presencia o indicios de la formación de otra capa, que es un proceso más lento. Esta capa se encuentra más cercana a la superficie metálica, es decir esta entre la primera capa formada y la superficie metálica. La presencia o formación de esta capa se manifiesta en el ángulo de fase, al ir aumentando en magnitud durante las primeras horas de inmersión, presentando un desfazamiento entre la corriente y el voltaje, lo cual es un indicio de la presencia de un material semiconductor (o menos conductor) que la superficie metálica. De acuerdo con lo que se observa en la Figura 15, para la celda con flujo inducido magnéticamente, considerando que en efecto se está formando una película en la superficie del metal, se aprecia que esta película es más resistiva, ya sea por el espesor de la capa que se forma o por la composición de las reacciones heterogéneas conforme avanza el tiempo.

En la Figura 17 se muestra que debido al cambio de propiedades físicas que hay en el electrolito, por el proceso de disolución del acero, los espectros de impedancia se recorren en magnitud hacia el lado izquierdo del eje real del diagrama complejo. Además, conforme

pasa el tiempo, la película o películas formadas se vuelven más resistivas, adquiriendo un valor máximo cuando se alcanzan las 90 horas de inmersión, lo cual es concordante con lo que se observaba en la Figura 9, en donde al trazar las curvas de polarización para los tiempos de inmersión seleccionados, se nota que hay una pequeña disminución en la velocidad de corrosión; este valor no es significativo comparado con los que se obtienen cuando se agrega inhibidor; por lo que si la película se está haciendo más resistiva, ésta no impide totalmente la difusión de especies, debido probablemente a la poca adherencia que tiene en la superficie metálica.

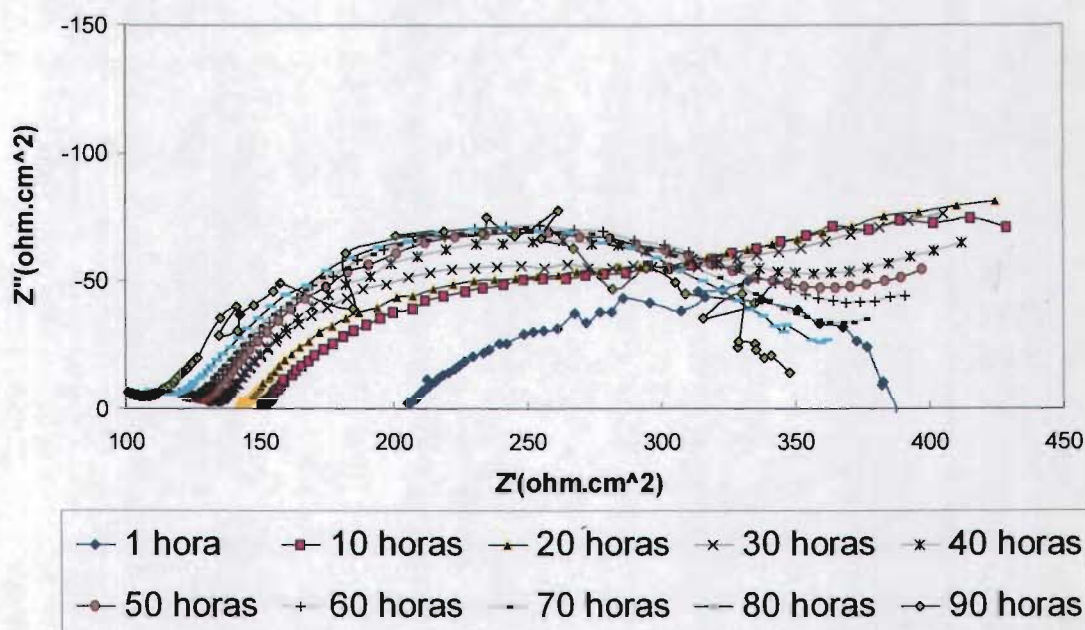


Figura 17. Diagrama de Nyquist de 1 a 90 horas de inmersión en condiciones de flujo inducido magnéticamente sin inhibidor.

En la Figura 18 se observan los ángulos de fase para los espectros de impedancias de las 90 horas de inmersión, de donde se puede complementar la información obtenida en la Figura 17, en el sentido de que efectivamente se presenta el crecimiento de dos películas; una se manifiesta en la magnitud del ángulo de fase a altas frecuencias, lo que no era tan apreciable en las primeras horas de inmersión. Esta película es externa y está ubicada entre una capa interna de productos de corrosión formados al inicio del tiempo de exposición en el electrolito; y la segunda, que se observa por la magnitud del ángulo fase en las

frecuencias bajas. Ésta hace que la corriente se desfase del potencial, y que ocasiona que se atrase la señal de impedancia.

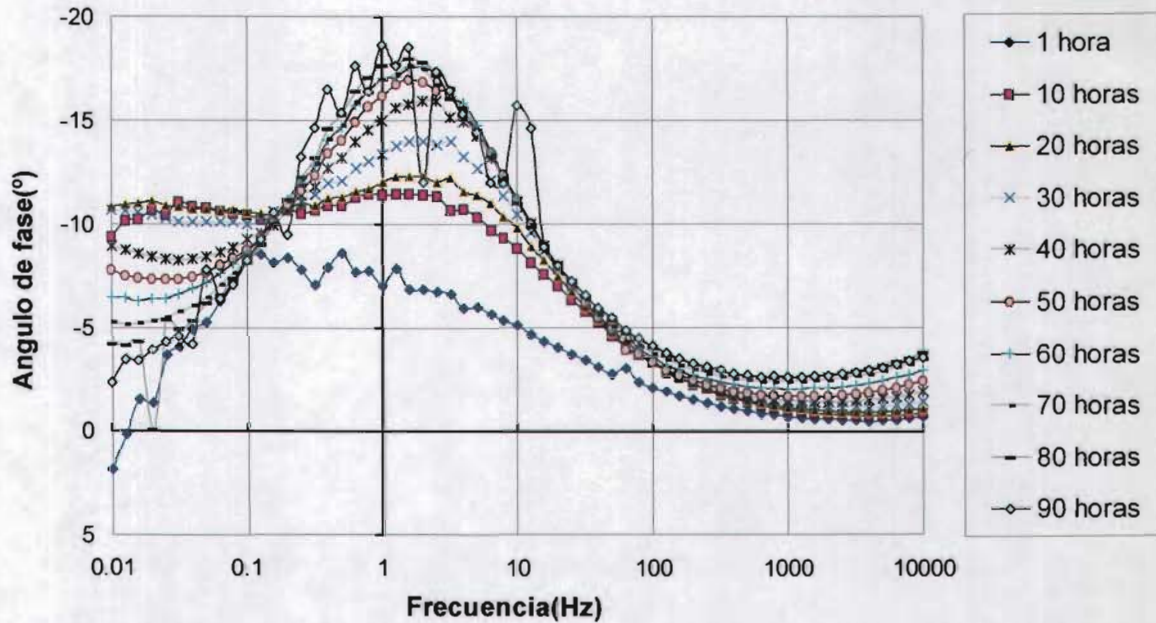


Figura 18. Diagrama de Bode de 1 a 90 horas de inmersión en condiciones de flujo inducido magnéticamente sin inhibidor.

En los espectros de impedancia tomados en la celda de flujo, el comportamiento es similar al observado en la celda de flujo inducido magnéticamente, donde se forman dos tipos de películas, lo cual es inherente al movimiento del fluido. Sin embargo, la naturaleza de las películas cambia de una celda a otra. En la Figura 19 se presentan los espectros de impedancia para las primeras horas de inmersión en la celda de flujo. En esta figura se muestra la celda de flujo, y la inestabilidad del sistema a bajas frecuencias, así como el cambio en la conductividad, lo que produce que haya un desplazamiento del espectro en el eje real del diagrama complejo, además de que conforme transcurre el tiempo, la magnitud de impedancia a bajas frecuencias se muestra más resistivo.

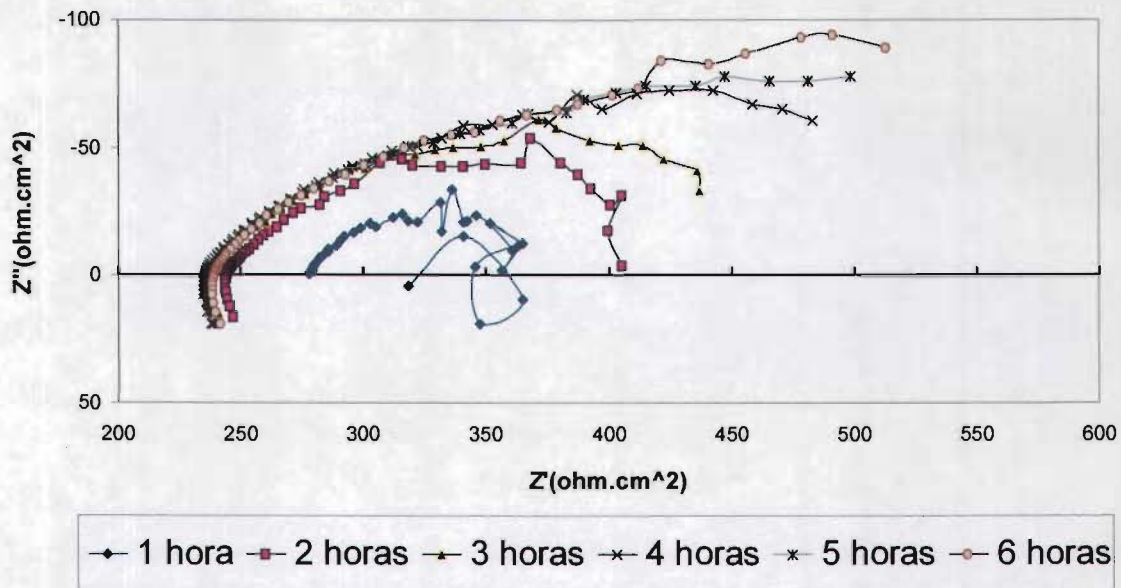


Figura 19. Diagrama de Nyquist de las primeras 6 horas de inmersión en condiciones de flujo, sin inhibidor.

En la Figura 20, se presentan los ángulos de fase para las primeras horas de inmersión, se observa que, a altas frecuencias, se presenta un decremento en el valor del ángulo de fase, lo cual puede ser atribuido al movimiento del fluido que cambia las características físicas iniciales del mismo. Cuando existe adherencia de una capa a la superficie del metal, con el esfuerzo mecánico del fluido, se desprende, por lo que se presenta ese decremento en el valor del ángulo de fase. También se observa, en bajas frecuencias que el sistema evoluciona en un tiempo menor al espectro completo de frecuencias en el barrido de impedancia. Además el crecimiento de una película sobre la superficie del metal está continua a la superficie metálica, en este caso no se está formando una segunda película, lo cual puede ser atribuido al movimiento del sistema, ya que los productos formados no son muy adherentes.

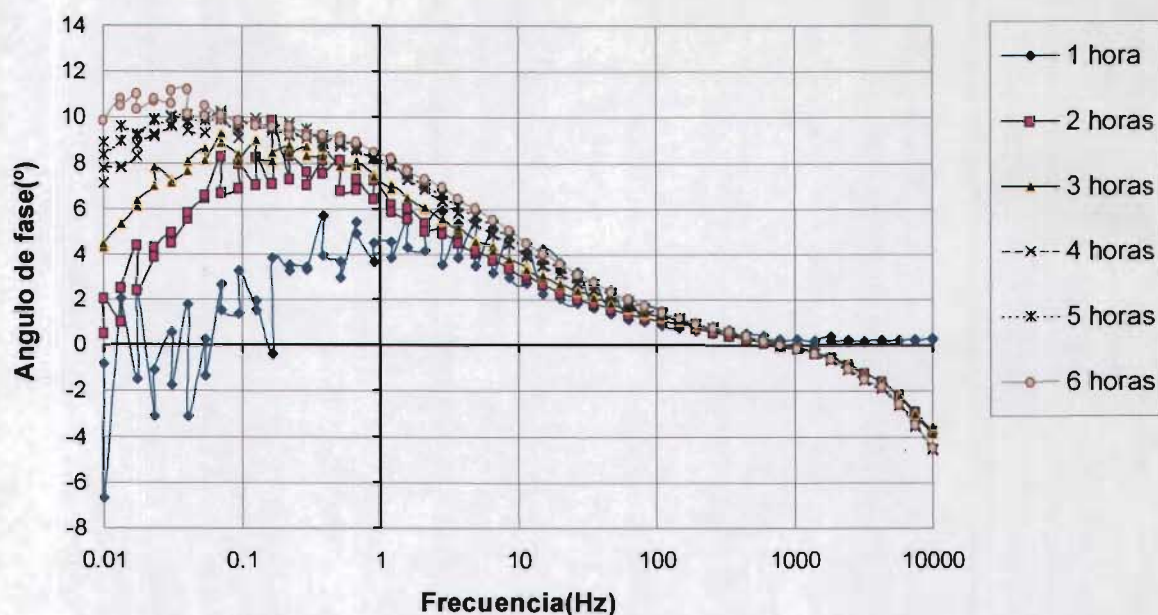


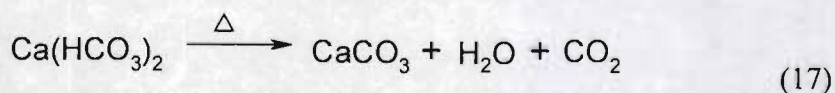
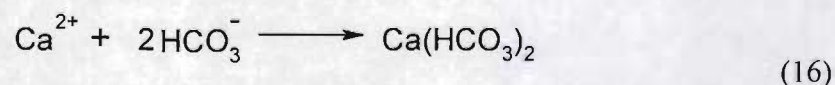
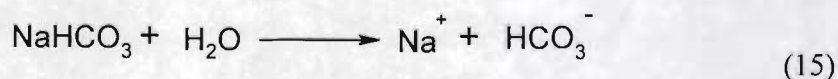
Figura 20. Diagrama de Bode de las primeras 6 horas de inmersión en condiciones de flujo sin inhibidor.

En la Figura 21, se presentan los espectros de impedancia para la celda de flujo, a mayores tiempos de inmersión. En este caso se muestra que conforme pasa el tiempo, el espectro presenta características diferentes en frecuencias muy bajas y muy altas. Estas características son: que hay un cambio el fenómeno de transporte que controla el proceso que se da en la superficie del acero, se nota el cambio en la conductividad de la solución, debido al desplazamiento que tienen los espectros. En la Figura 22, se aprecia un crecimiento en la magnitud del ángulo de fase a altas frecuencias, lo que indica que finalmente se presentó una segunda película en la superficie del metal, corroborándose con las fotografías SEM que se muestran en la siguiente sección, donde se presentan las películas que se están formando que son de incrustaciones de CaCO_3 , en su forma de calcita y aragonita, además de productos de corrosión. En bajas frecuencias, también el comportamiento es parecido al de la celda de flujo inducido magnéticamente, donde existe una capa externa, la cual va creciendo por encima de una capa interna de incrustaciones y de productos de corrosión formados espontáneamente en la estructura metálica. Sin embargo, debido a que el movimiento del fluido se encuentra en diferentes condiciones de agitación, se presenta un fenómeno distinto, es decir, existe un desplazamiento en el valor máximo de la frecuencia, hacia el lado izquierdo. Lo que significa que con el tiempo, es

más lento el proceso de crecimiento o engrosamiento de la película superficial, provocado por los procesos de transferencia de carga, que se observan en el diagrama de Nyquist de la Figura 21, donde el crecimiento de la película se basa en las reacciones electroquímicas como se escriben a continuación y la acumulación de la película, que retarda la adherencia de nuevas incrustaciones. En la superficie metálica se dan las siguientes reacciones electroquímicas:



Para la formación de la incrustación de CaCO_3 , es necesario partir de otras condiciones, ya que esta reacción se da en el electrolito, y no en la interfase. Inicia con la presencia de los iones disociados de calcio y bicarbonato, Ca^{2+} y HCO_3^- , presentes en el sistema como el agua proviene de los intercambiadores de calor, ésta experimenta un incremento en la temperatura, lo que provoca que ocurra la formación del precipitado insoluble que es la incrustación de CaCO_3 , a partir de las siguientes reacciones [34]:



Este producto es el que se adhiere en la superficie metálica; para que precipite en forma de calcita o aragonita, no depende de alguna variable en específico, tal vez solo de la forma en que se den los enlaces.

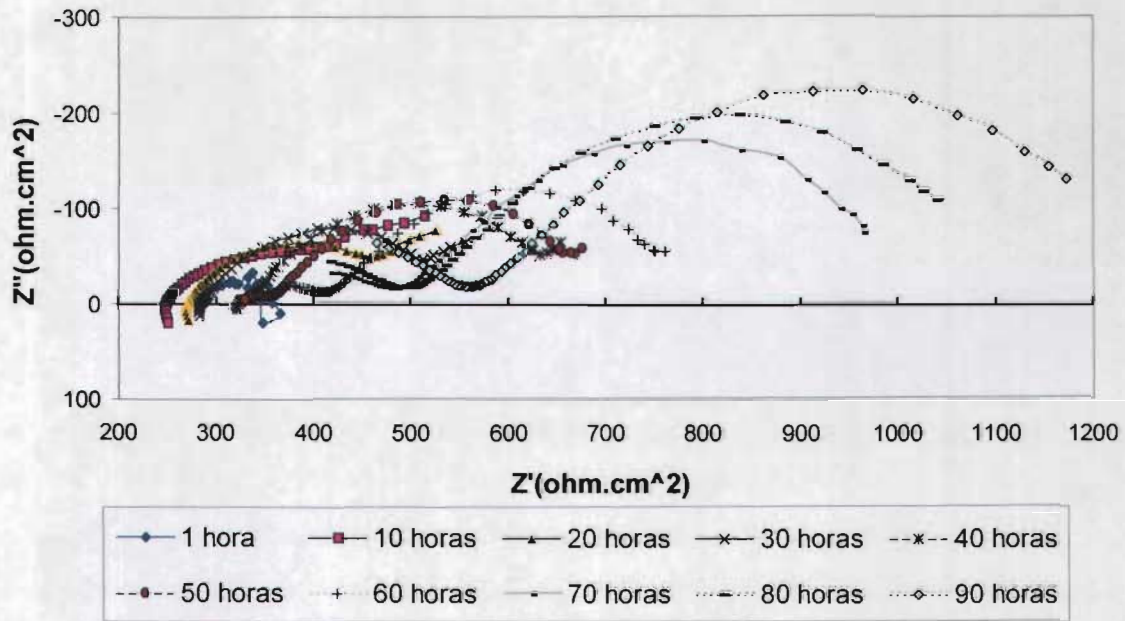


Figura 21. Diagrama de Nyquist de 1 a 90 horas de inmersión en condiciones de flujo, sin inhibidor.

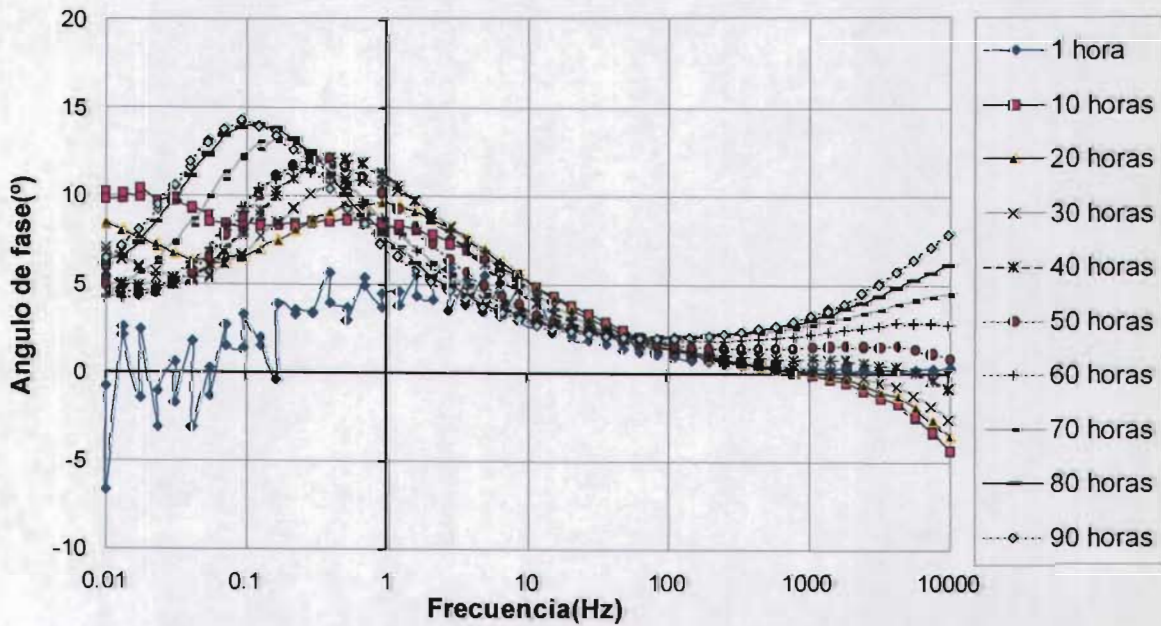


Figura 22. Diagrama de Bode de 1 a 90 horas de inmersión en condiciones de flujo, sin inhibidor.

Cuando se agrega el inhibidor en la solución, el efecto es inmediato, como se ilustra en la Figura 8, por lo que en las impedancias actúa de la misma forma.

El inhibidor utilizado, funciona formando un complejo, reaccionando con los productos adheridos en la superficie del metal, y con la superficie desnuda del metal. Al reaccionar y formar estos complejos, lo que hace es incrementar el área de cobertura de la capa de incrustaciones que está formada en la superficie del electrodo. Además de que ésta adquiere mayor homogeneidad, lo que provoca que haya un decremento en la velocidad de corrosión, debido a que ya no existen suficientes sitios activos por donde pueda haber transporte de las especies agresivas como HCO_3^- , Ca^{2+} y H^+ , entre otros, por lo que estos no pueden ingresar libremente en la estructura metálica. La estructura cristalina crece adhiriéndose o entrelazándose para cubrir el área del electrodo y de esta forma se evita la corrosión por picaduras que se presenta en estos sistemas.

En la Figura 23, se muestra las primeras horas de inmersión del sistema y el momento en que se agrega el inhibidor. Para la celda con flujo inducido magnéticamente, el inhibidor se agregó después de 5 horas, que es el tiempo de estabilización, teniendo una hora para actuar en la superficie del metal, por lo que el comportamiento no presenta un cambio significativo. El comportamiento es similar al descrito cuando no hay inhibidor presente en el medio, por lo que en la Figura 24, el ángulo de fase se comporta sin cambio alguno, es decir, se están formando las dos capas, la interna y la externa, la interna es más resistiva y la externa crece con un valor menor.

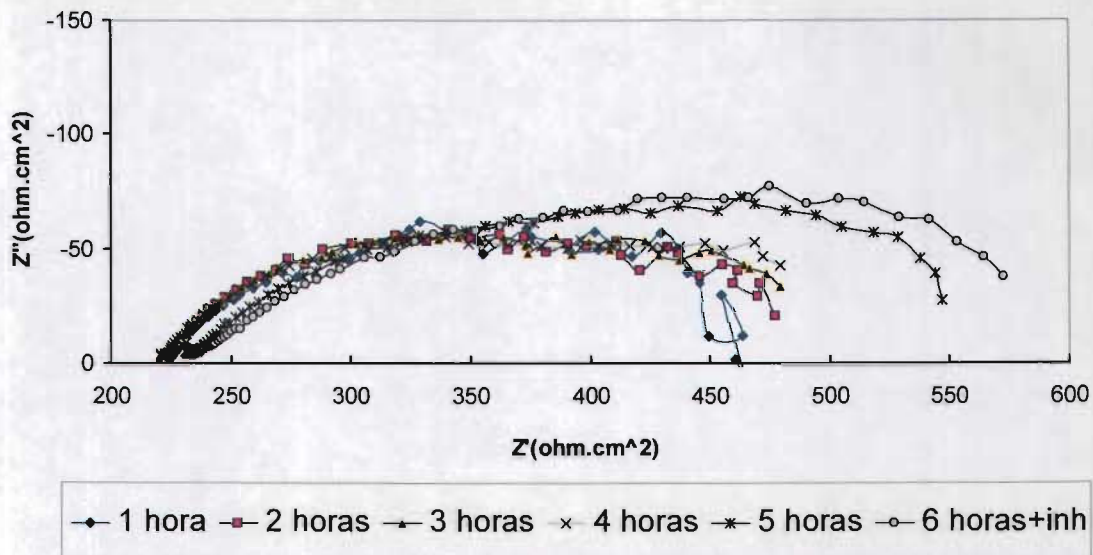


Figura 23. Diagrama de Nyquist de las primeras 6 horas en condiciones de flujo inducido magnéticamente con inhibidor.

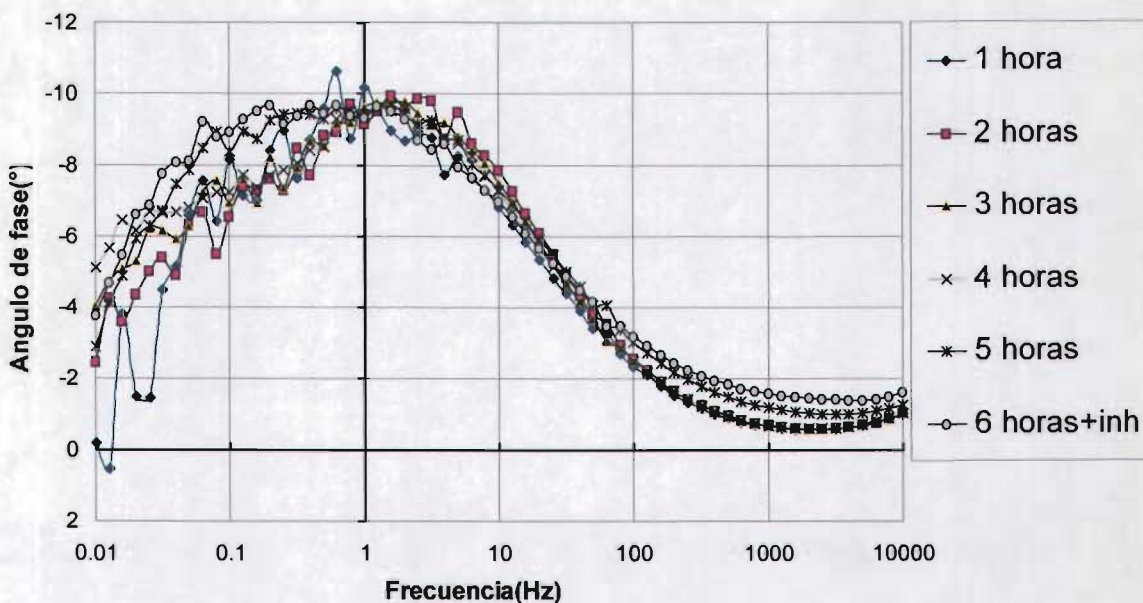


Figura 24. Diagrama de Bode de las primeras 6 horas de inmersión en condiciones de flujo inducido magnéticamente con inhibidor.

En la Figura 25 se presentan los espectros de impedancia para las 90 horas de inmersión. En este caso se aprecia un cambio considerable en la forma de la tendencia de los espectros, ya que conforme transcurre el tiempo, la película formada es más resistiva y el valor de resistencia eléctrica crece, y a partir de las 30 horas en adelante hasta 90, ya no se presenta un cambio considerable, ya que la resistencia que ofrece la película aparentemente no cambia y el cambio en el valor de impedancia es menor al observado en las primeras horas, teniendo así un punto de estabilización o estado estable donde no se genera ningún cambio en el mecanismo de transporte que controla a la naturaleza del sistema.

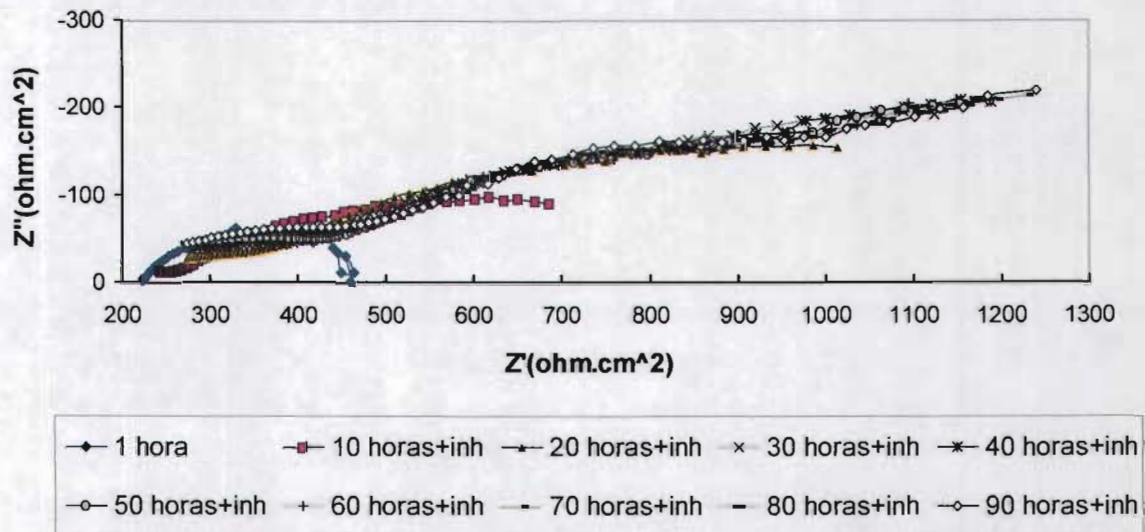


Figura 25. Diagrama de Nyquist de 1 a 90 horas de inmersión en condiciones de flujo inducido magnéticamente con inhibidor.

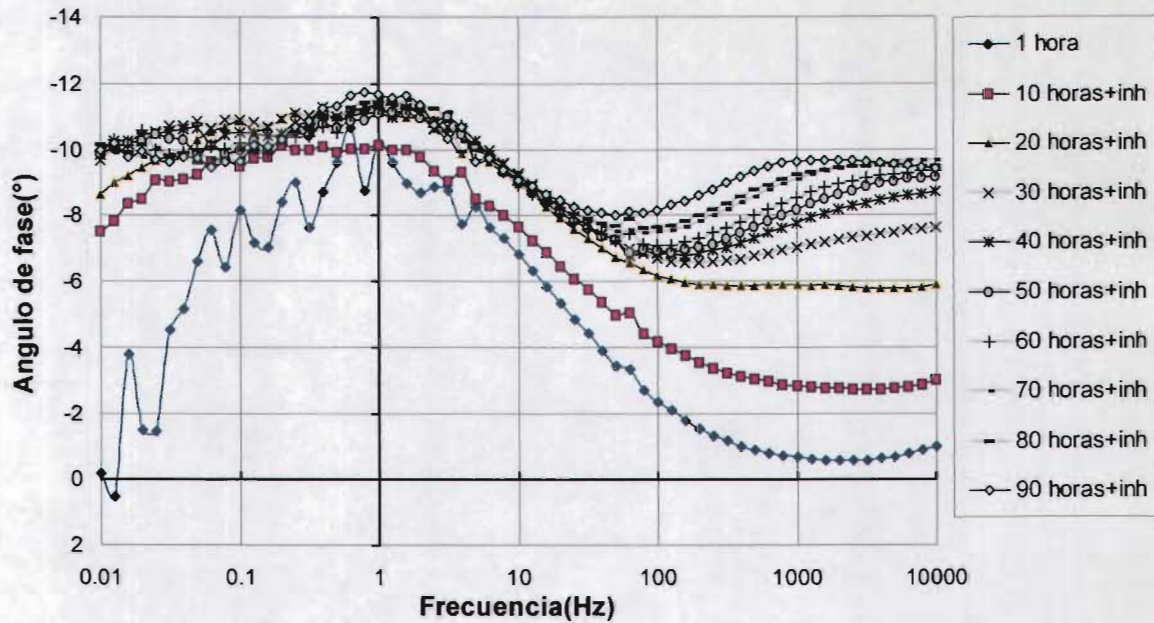


Figura 26. Diagrama de Bode de 1 a 90 horas de inmersión en condiciones de flujo inducido magnéticamente con inhibidor.

En la Figura 26, se presentan los ángulos de fase para los espectros mencionados. Estos ángulos proporcionan información importante acerca del funcionamiento del inhibidor: primero, que en altas frecuencias, corresponde a una película externa formada al inicio de la exposición de la estructura metálica con las especies en solución. Se considera el carbonato de calcio como capa externa o cualquier compuesto que precipite en los productos de corrosión que forman la capa interna, como los óxidos de hierro. La película externa se engrosa con el tiempo y las propiedades físicas cambian con esta variable. Por otro lado, la película interna, donde se están considerando los procesos químicos y de transporte del inhibidor está creciendo y haciéndose más homogénea ya que está formando una superficie más compacta con los productos y haciéndolos más resistentes [35, 36], y se puede corroborar experimentalmente con estos gráficos: el valor del ángulo de fase para las altas frecuencias, tiene un valor aproximado que se le asocia a la película interna. En este valor máximo en altas frecuencias se presenta una diferencia con la misma grafica cuando no tiene inhibidor, por lo que se puede asegurar que el inhibidor esta formando un compuesto, en este medio, que conforme pasa el tiempo, reacciona con el medio cambiando sus propiedades y la distribución de impedancias a lo largo del volumen. Para las bajas

frecuencias, en esta figura, se aprecia un comportamiento similar que cuando no hay inhibidor, incluso la magnitud del ángulo de fase no es tan diferente que cuando no hay inhibidor, con la diferencia que en este caso, cuando alcanza un valor máximo, que es después de 30 horas, éste permanece estable. En donde hay cambios conforme pasa el tiempo es en la película externa, y cuando no hay inhibidor presente, la película interna sigue cambiando e incrementando su espesor, sin llegar a presentar un crecimiento lineal, dentro del rango de tiempo de inmersión utilizado, lo que indica que una vez formada una película estable interna, el inhibidor actúa en la más externa, teniendo una capa de mayor impedancia, y con mayor compactación, es decir sin muchos espacios activos que perturben la estabilidad de la primera capa o película.

Es importante mencionar que la conductividad del electrolito no experimenta cambios importantes una vez adicionado el inhibidor, lo que se refleja en los espectros de impedancia en la Figura 25, a diferencia de lo que se apreciaba en la Figura 17, cuando no hay inhibidor, lo que indica que hay menos cantidad de especies disueltas en el electrolito.

En la celda de flujo, el inhibidor fue adicionado al electrolito siguiendo el mismo procedimiento que para la celda de flujo inducido magnéticamente. Una vez alcanzado el tiempo de estabilización de 5 horas, se procedió a agregar el inhibidor. Aquí, el efecto sí es significativo desde la primera hora de acción, lo cual se puede ver en la Figura 27, cuando se traza el espectro de impedancia de la sexta hora, ya hay un comportamiento mucho más resistivo que en las horas anteriores y diferente a lo observado en la Figura 23, que es la celda de flujo inducido magnéticamente con el mismo tiempo y misma cantidad de inhibidor. Se puede notar que aunque ya está actuando el inhibidor, éste presenta una cierta inestabilidad o evolución del sistema en un tiempo menor al que dura la prueba, que se ve en bajas frecuencias.

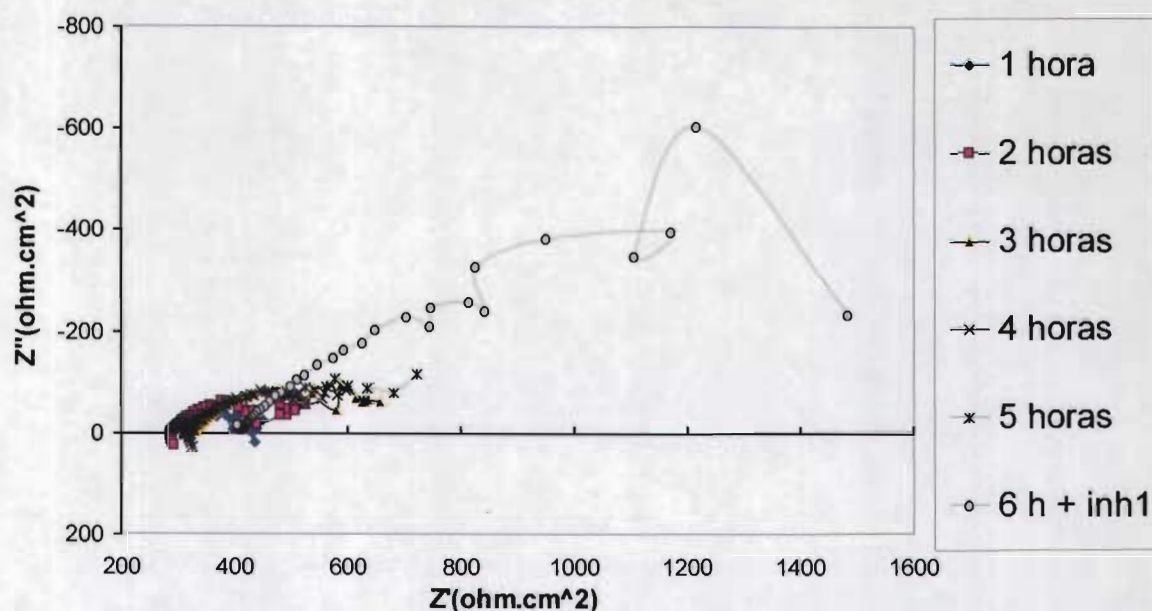


Figura 27. Diagrama de Nyquist de las primeras 6 horas en condiciones de flujo con inhibidor.

La magnitud de los ángulos de fase se puede ver en la Figura 28, en donde, de igual forma, se observa el efecto del inhibidor en el sistema y la no linealidad de los procesos que se presenta en las bajas frecuencias, lo que ayuda a corroborar lo observado en la Figura 27. El efecto del inhibidor en estado estacionario se observa en la Figura 29, donde se presentan dos constantes de tiempo o máximos en el diagrama complejo, mostrando características superficiales del sistema. A medida que se incrementa el tiempo, en el sistema se forma una capa externa con mayor impedancia o mayor atraso de la corriente con respecto al voltaje, considerando un cambio en la capa interna donde el valor del capacitor formado por las especies en solución y las especies cargadas en el electrodo se va incrementando. Este efecto es por el aumento de espesor de la capa interna o por las características físicas de la capa porosa formada, donde cambia la distribución de impedancias y aumenta la impedancia del sistema.

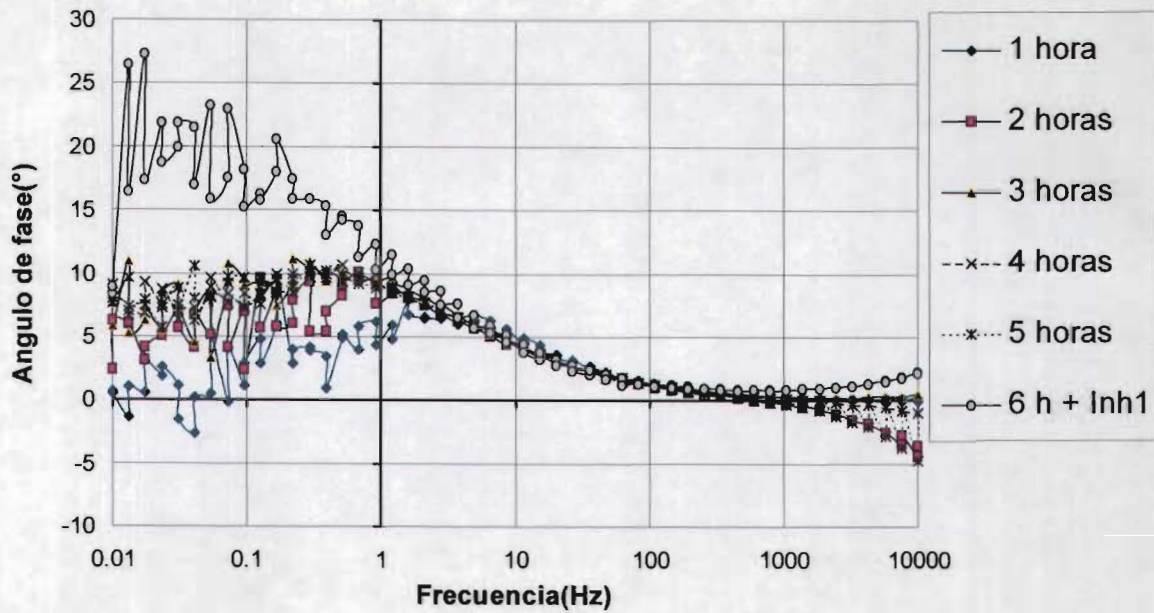


Figura 28. Diagrama de Bode de las primeras 6 horas de inmersión en condiciones de flujo con inhibidor.

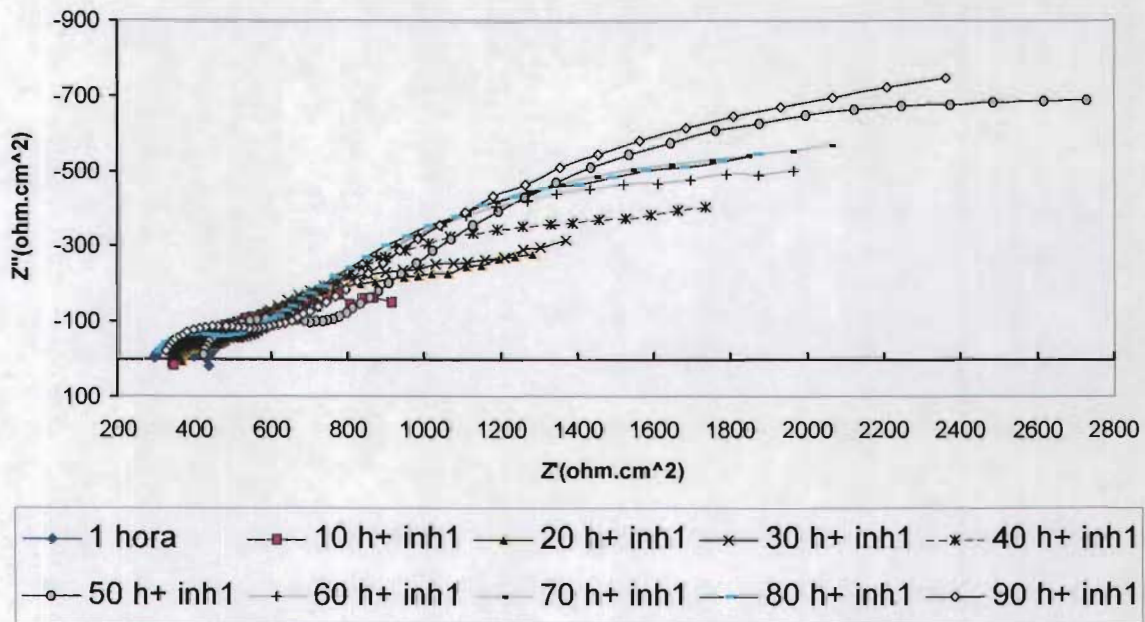


Figura 29. Diagrama de Nyquist de 1 a 90 horas de inmersión en condiciones de flujo con inhibidor.

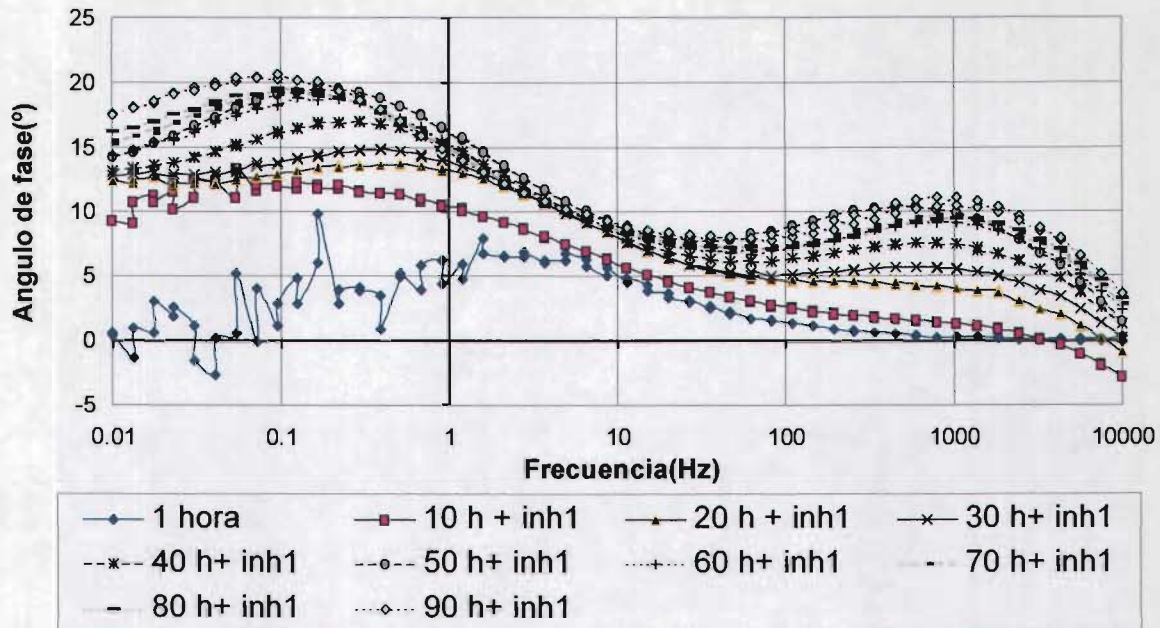


Figura 30. Diagrama de Bode de 1 a 90 horas de inmersión en condiciones de flujo con inhibidor.

La Figura 30 muestra la magnitud del ángulo de fase, con inhibidor en la celda de flujo, que proporciona otro indicio del comportamiento de la interfase. A bajas frecuencias se puede observar el mismo fenómeno que se notaba para la celda con flujo inducido magnéticamente: es decir, no existe diferencia significativa entre la magnitud de ángulo de fase de la celda con o sin inhibidor, por lo que se puede decir que el efecto del inhibidor en este caso, tampoco es en la capa interna que está adherida a la superficie del metal y sí se observa a las altas frecuencias, un cambio con respecto a cuando no hay inhibidor. De igual forma, que en el caso de la celda de flujo inducido magnéticamente, la película externa crece y se vuelve más resistiva, aunque no crece en la misma proporción que en la celda de flujo inducido magnéticamente. Lo anterior, debido al movimiento del fluido, que hace que este proceso de crecimiento sea más difícil por la continua renovación del electrolito en la zona interfacial. Sin embargo, sí hay interacción entre los productos formados por la reacción entre los precipitados y el inhibidor, los cuales se adhieren con bastante fuerza en la superficie del metal, ya que no se nota un desprendimiento de ellos en el ángulo de fase.

Por otro lado se aprecia que a diferencia de cuando no hay inhibidor presente, los procesos de adherencia o crecimiento de la película interna eran más lentos conforme pasaba el tiempo. En este caso, los procesos de crecimiento o engrosamiento de la capa de incrustaciones y productos de corrosión ocurren motivados por un solo mecanismo, y es por eso que se dan en un tiempo similar y debido al efecto del inhibidor en la superficie metálica, por que cuando hay inhibidor, éste actúa en la capa más externa, es por eso que los cambios más importantes se dan en esta capa. Así, la capa interna ya no experimenta alteraciones, al contrario de cuando no hay inhibidor, ya que debido a que no tienen la suficiente adherencia las películas formadas, éstas se desprenden con facilidad, y ya no es tan fácil cubrir esos espacios.

Para tener un punto de referencia cuando existe adición de inhibidor, se hace una comparación en las horas en donde se observan fenómenos de transporte importantes, es decir a las 6, 40 y 90 horas, que se muestra en los siguientes gráficos, para la celda de flujo inducido magnéticamente y la celda de flujo.

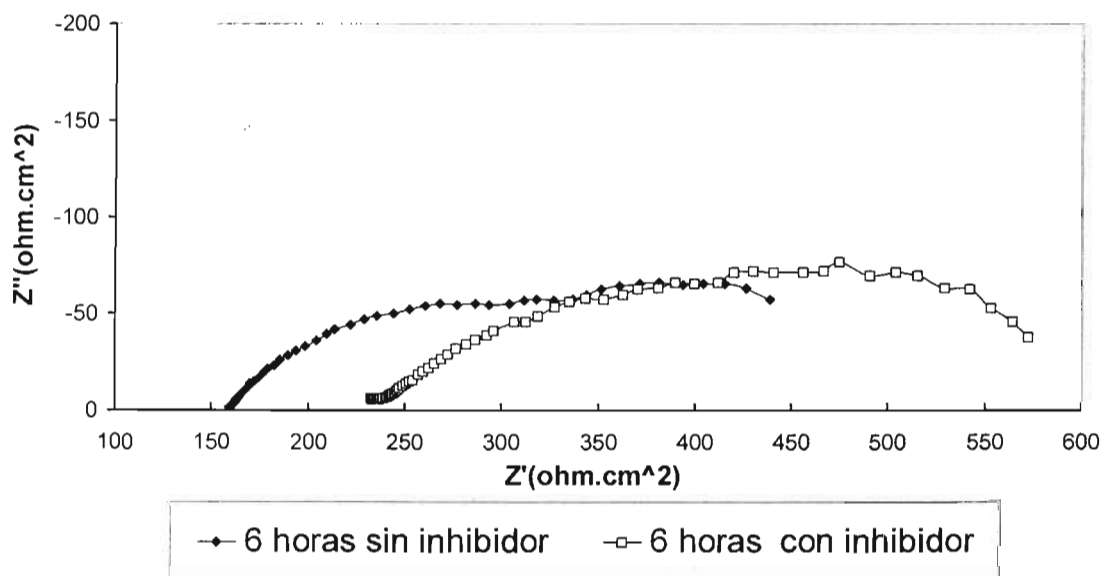


Figura 31. Diagrama de Nyquist de la celda de flujo inducido magnéticamente a las 6 horas de inmersión.

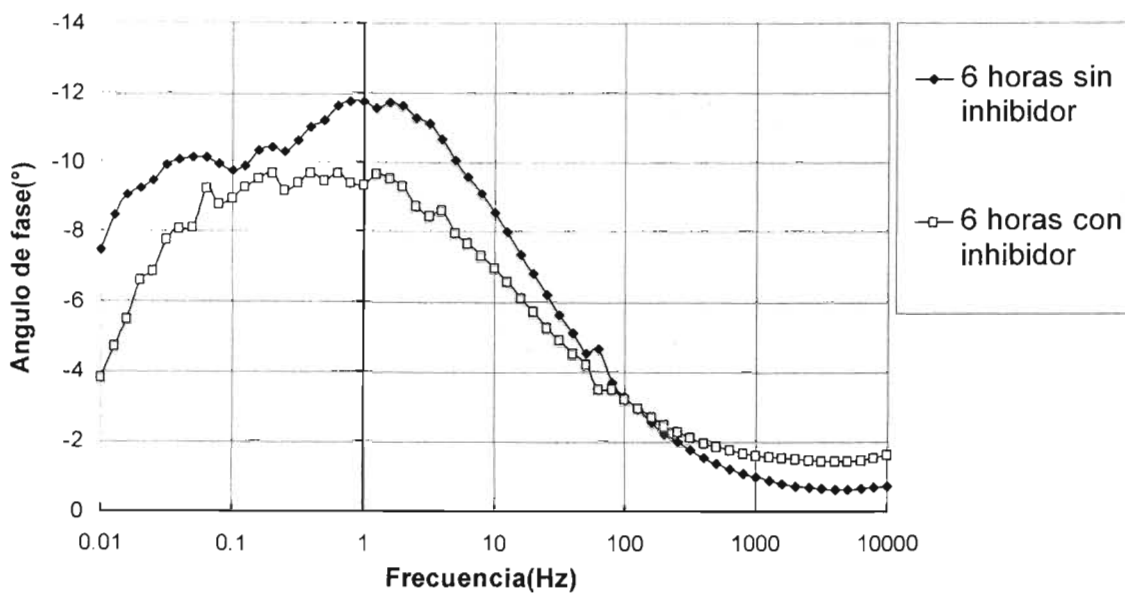


Figura 32. Diagrama de Bode de la celda de flujo inducido magnéticamente a las 6 horas de inmersión.

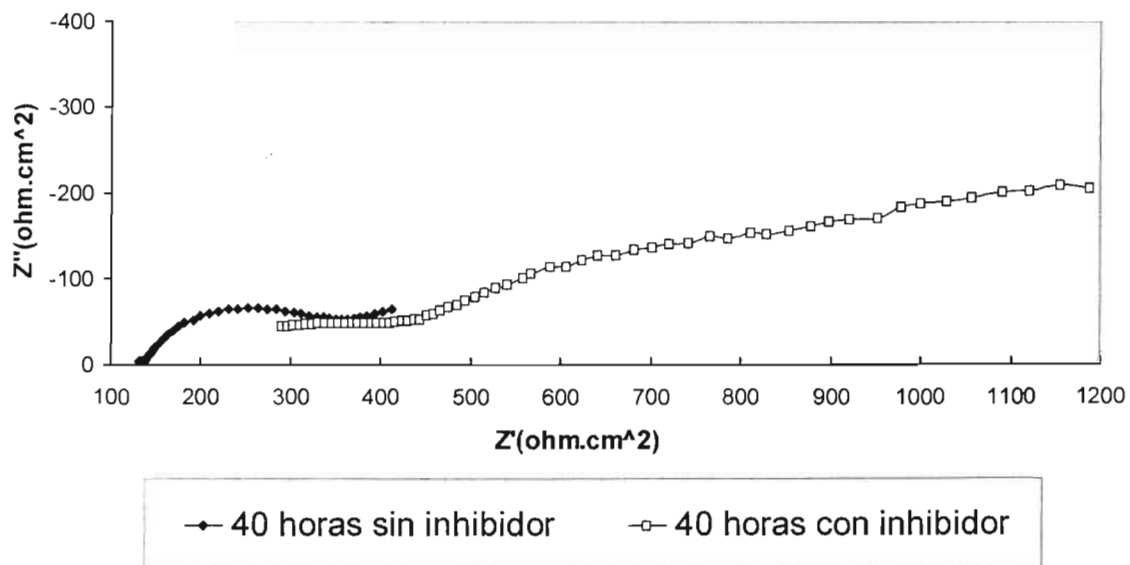


Figura 33. Diagrama de Nyquist de la celda de flujo inducido magnéticamente a las 40 horas de inmersión.

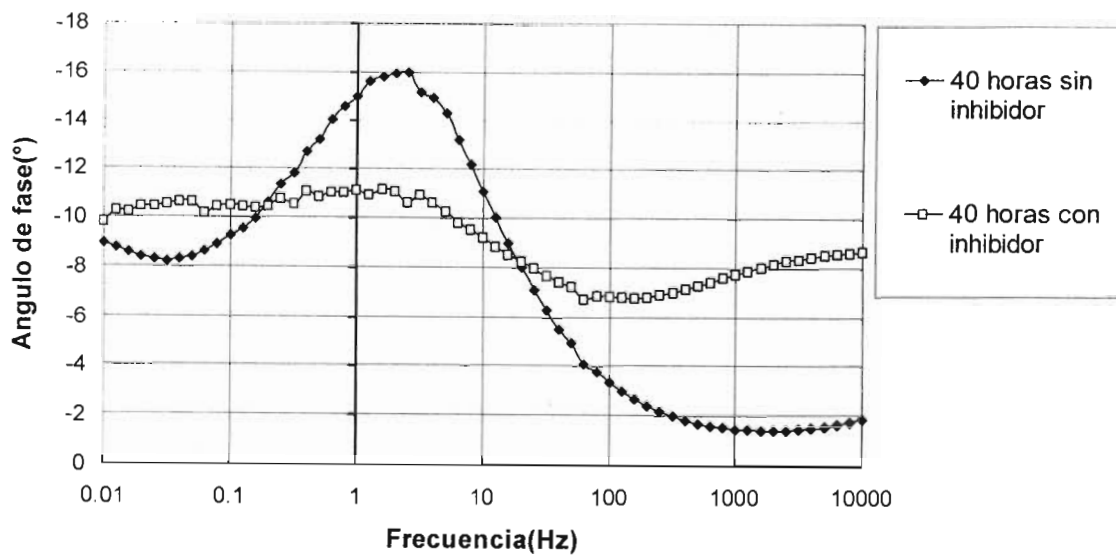


Figura 34. Diagrama de Bode de la celda de flujo inducido magnéticamente a las 40 horas de inmersión.

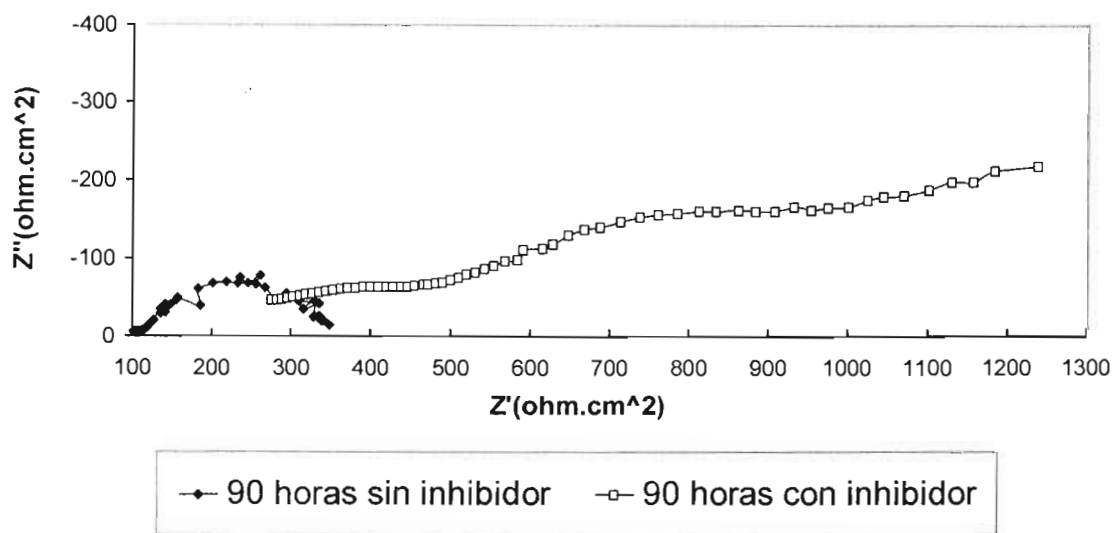


Figura 35. Diagrama de Nyquist de la celda de flujo inducido magnéticamente a las 90 horas de inmersión.

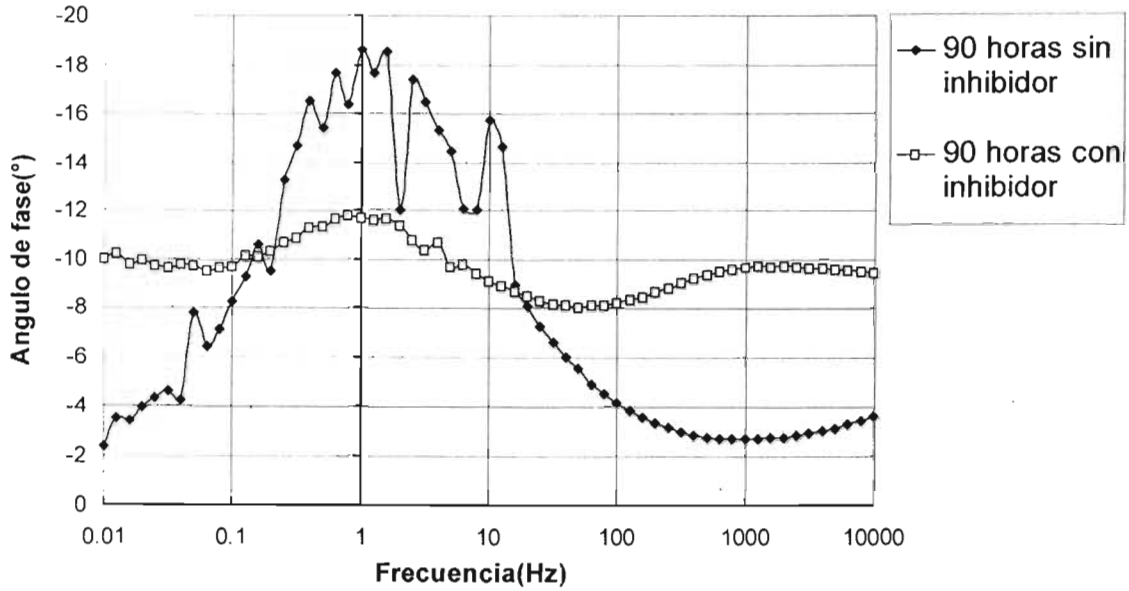


Figura 36. Diagrama de Bode de la celda de flujo inducido magnéticamente a las 90 horas de inmersión.

En las Figuras 31 a 36, se presenta el comportamiento de los tiempos de inmersión seleccionados, es decir 6, 40 y 90 horas respectivamente, cuando existe o no inhibidor en la celda de flujo inducido magnéticamente representados en el diagrama de Nyquist y Bode. Se observa cómo aumenta el valor de la impedancia en bajas y altas frecuencias, y el valor del ángulo de fase, que presenta un crecimiento diferente en bajas frecuencias, cuando hay inhibidor, lo cual es provocado por la reacción en la superficie y las incrustaciones presentes, CaCO_3 , formando un compuesto resistente y que crece conforme avanza el tiempo. Y en bajas frecuencias, se nota la estabilización de la película interna, formada básicamente de CaCO_3 y productos de corrosión como Fe_2O_3 , también por efecto del inhibidor en la superficie metálica, la cual ya no tiene un crecimiento tan grande, si no más controlado y homogéneo.

Para el caso de los mismos tiempos de inmersión para la celda de flujo, que se presentan en las Figuras 37 a 42, para 6, 40 y 90 horas de inmersión respectivamente, el comportamiento es diferente, lo cual era esperado debido a las condiciones de la celda. En estos casos, el valor de impedancia cuando hay inhibidor es más grande que cuando no lo hay, lo cual

también pasa en la celda de flujo inducido magnéticamente, con la diferencia de que cuando hay inhibidor, el crecimiento de la película interna es mayor, que cuando no hay inhibidor, y esto puede ser motivado por el efecto estabilizante del inhibidor, el cual por ser un compuesto derivado de un ácido fosfónico, formaría un complejo con el CaCO_3 , o con la superficie metálica. Este producto tendría una adherencia por la parte del OH^- [36] y con la parte “repelente” en el otro extremo de la molécula, que es la que le da la característica de repeler otras incrustaciones de CaCO_3 . Estos precipitados formados en la superficie del metal, son bastante fuertes para soportar el movimiento del fluido y crecer al mismo tiempo, además de bloquear los sitios activos de la superficie del metal, impidiendo o disminuyendo la disolución del metal. Por último, en el diagrama complejo y en el ángulo de fase se denota por los valores de impedancia o el máximo del ángulo de fase, que la película más externa crece, aunque en forma más controlada en la celda de flujo.

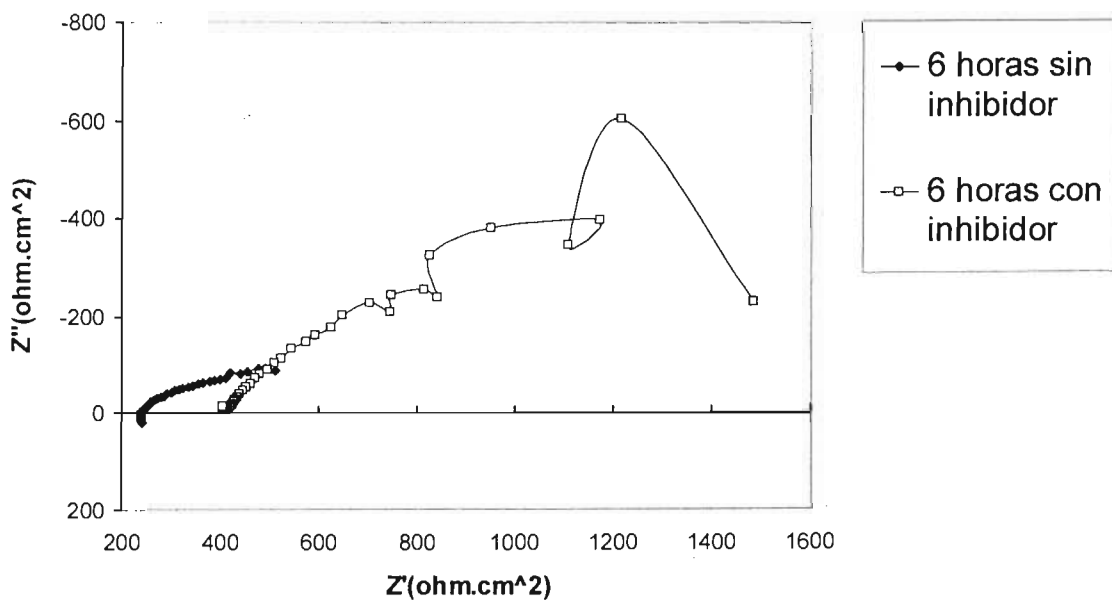


Figura 37. Diagrama de Nyquist de la celda de flujo a las 6 horas de inmersión.

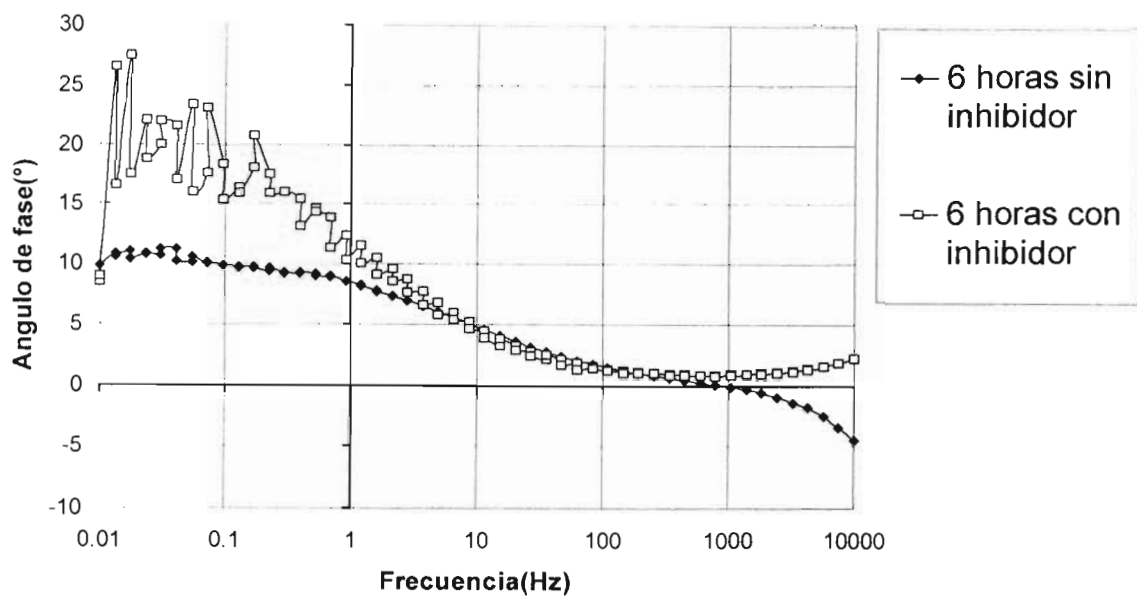


Figura 38. Diagrama de Bode de la celda de flujo a las 6 horas de inmersión.

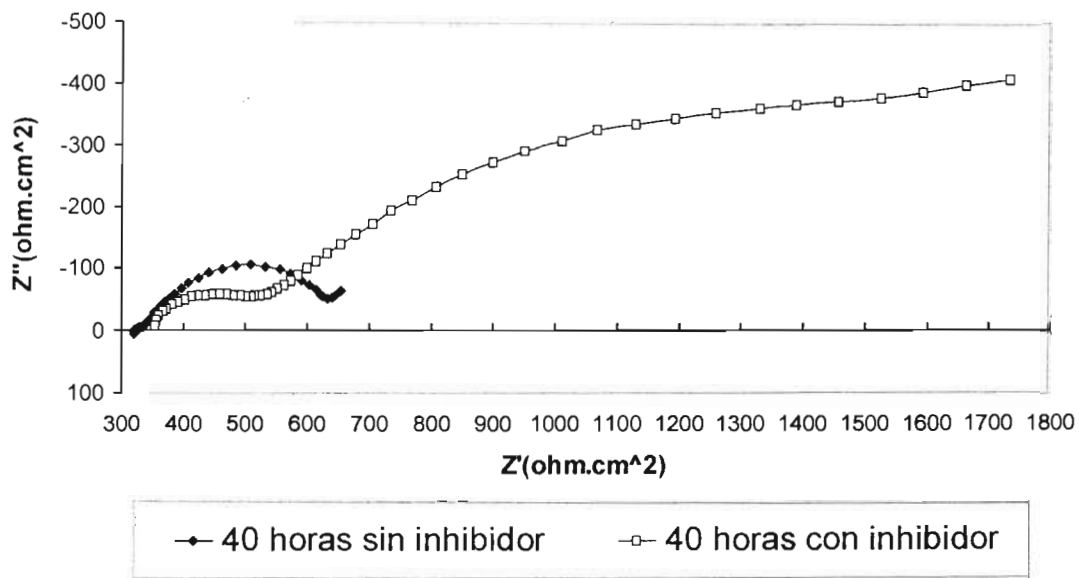


Figura 39. Diagrama de Nyquist de la celda de flujo a las 40 horas de inmersión.

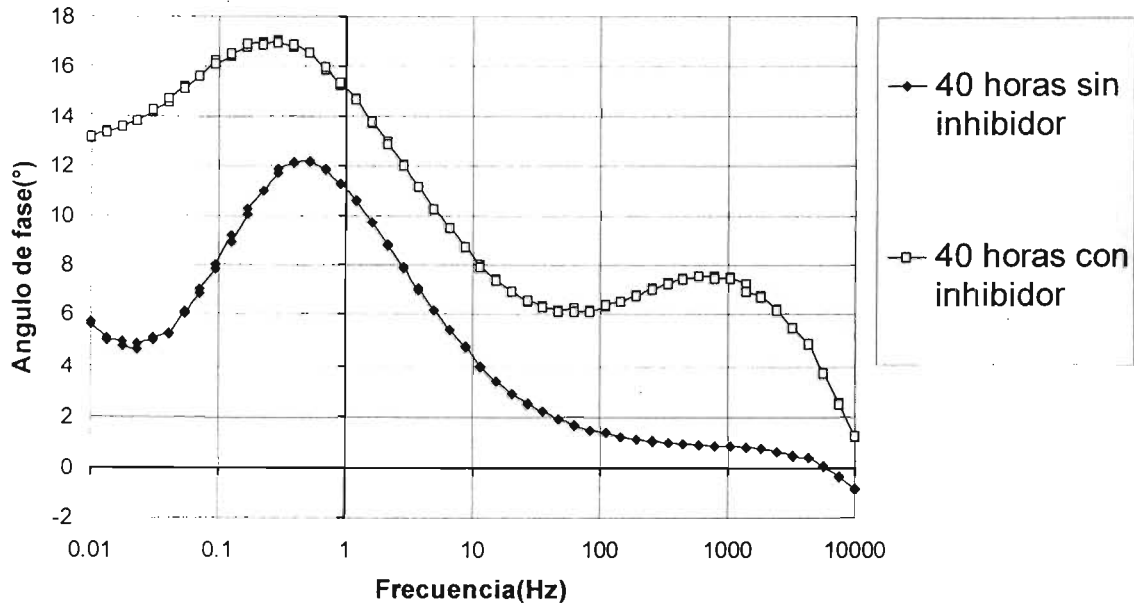


Figura 40. Diagrama de Bode de la celda de flujo a las 40 horas de inmersión.

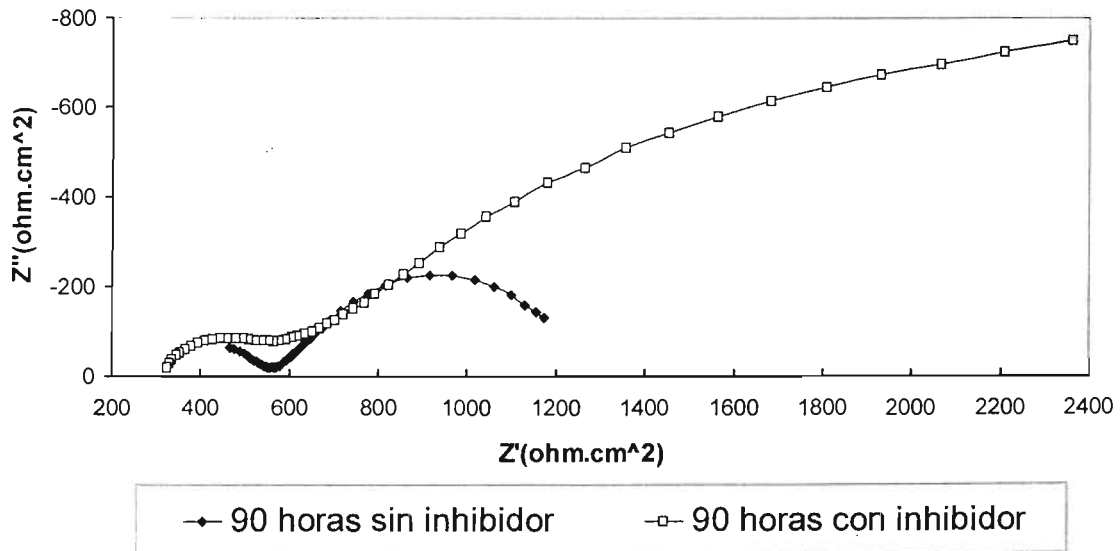


Figura 41. Diagrama de Nyquist de la celda de flujo a las 90 horas de inmersión.

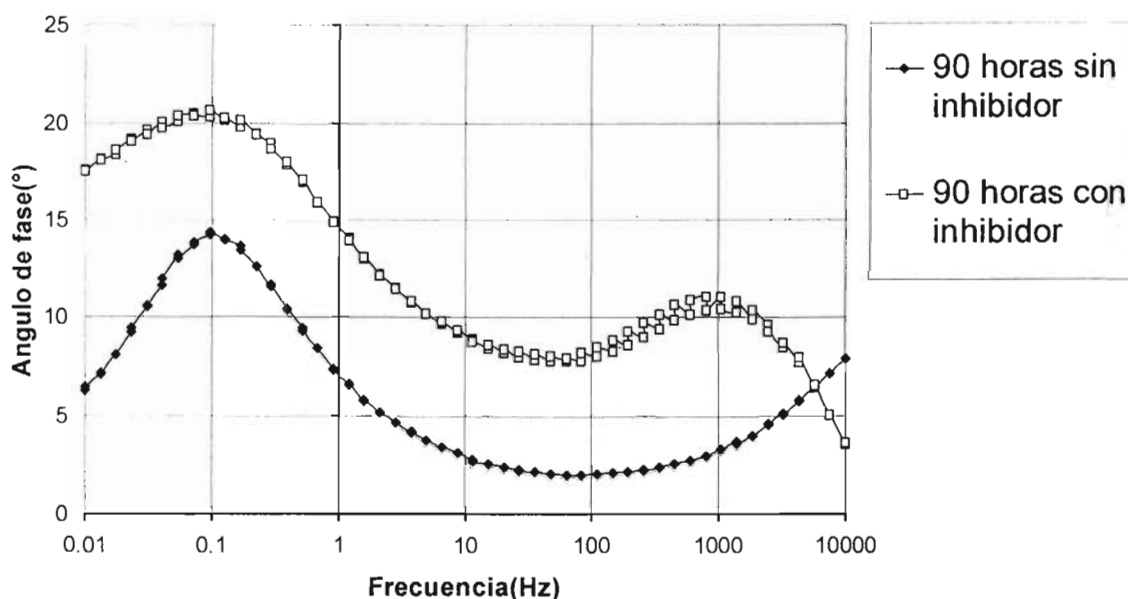


Figura 42. Diagrama de Bode de la celda de flujo a las 90 horas de inmersión.

3-4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Para corroborar la información mencionada anteriormente, se tomaron fotografías con ayuda del microscopio SEM, a fin de observar la película en la superficie del metal y su morfología. Se realizó solo para la celda de flujo inducido magnéticamente, ya que se asume que aunque el mecanismo y los fenómenos que se presentan en la celda de flujo inducido magnéticamente y la celda de flujo lineal son distintos, sí se puede inferir que los productos formados y precipitados serán similares.

La existencia de dos películas puede ser confirmada si se observan las Figuras 43, 44 y 45, las cuales son, como se mencionó en el primer capítulo, la misma sal, pero con distinta morfología. Estas dos sales precipitadas en la superficie del metal son de CaCO_3 . La que tiene forma de puntas es conocida como calcita, y la que se presenta en forma esférica es conocida como aragonita. Estos dos precipitados se presentan de forma natural en los sistemas de enfriamiento.

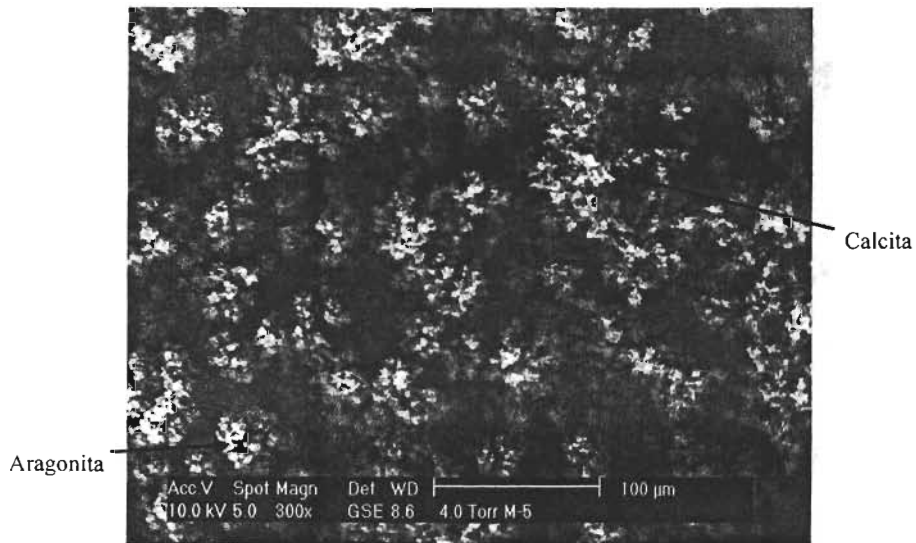


Figura 43. SEM de la muestra después de 6 horas de inmersión.

En la Figura 43 se presenta la fotografía tomada con ayuda del SEM a aumentos de 300X, para un tiempo de inmersión de 6 horas. Se puede notar la presencia de los dos tipos de incrustaciones, calcita y aragonita, las cuales están ya presentes desde ese tiempo de inmersión.



Figura 44. SEM de la muestra a mayores aumentos, incrustación de CaCO_3 en su forma de la calcita.

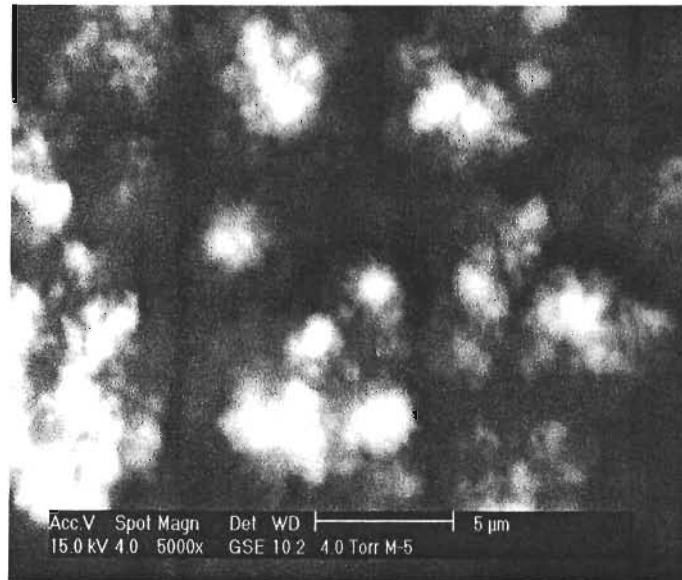


Figura 45. SEM de la muestra a mayores aumentos en donde se aprecia el CaCO₃ en forma de aragonita.

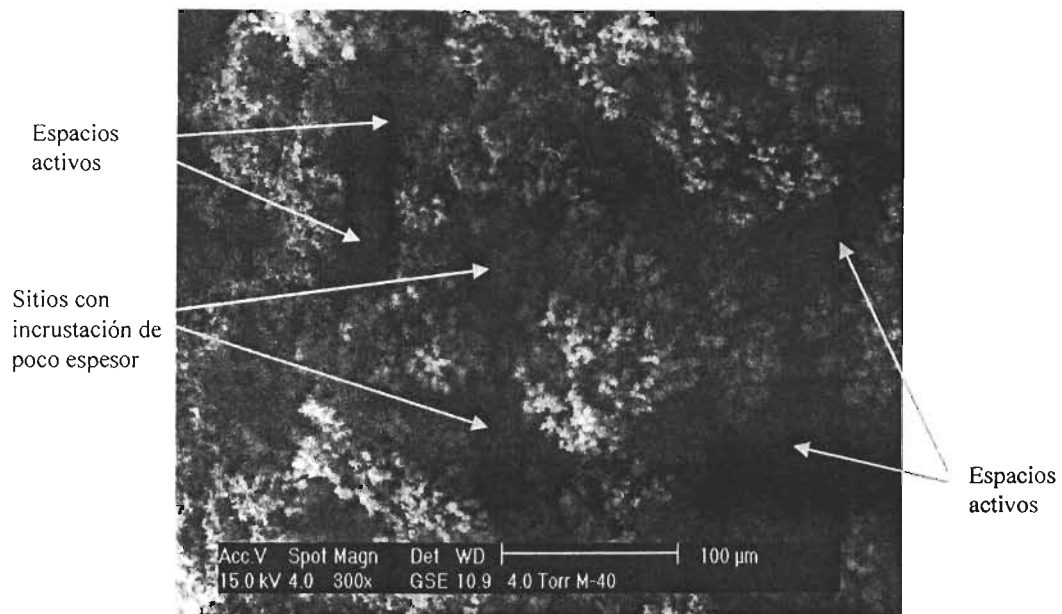


Figura 46. SEM de la muestra después de 40 horas de inmersión

En las Figura 44 y 45, se muestran la calcita y aragonita respectivamente. En el caso de la calcita, es la primera película formada o adherida a la superficie metálica, la capa interna, esto es debido a que su morfología le permite adherirse y no desprenderse fácilmente, debido a la forma de puntas que tiene, lo que no ocurriría con la aragonita, por su forma esférica. Es por esto que la primera película o más interna debe de ser de calcita y la segunda o más externa debe de ser de aragonita, para que se pueda adherir ésta.

En la Figura 46, se observa la superficie del metal después de 40 horas de inmersión en la celda estática, y se aprecia una gran diferencia con respecto a la de 5 horas de inmersión, ya que se presentan las sales incrustadas o adheridas con un mayor crecimiento, y se puede notar que hay puntos en donde aparentemente no hay incrustaciones o son de menor espesor, es decir, existen sitios activos, en donde ocurrirían más rápido los procesos de transferencia de carga, y provocaría corrosión por picaduras.

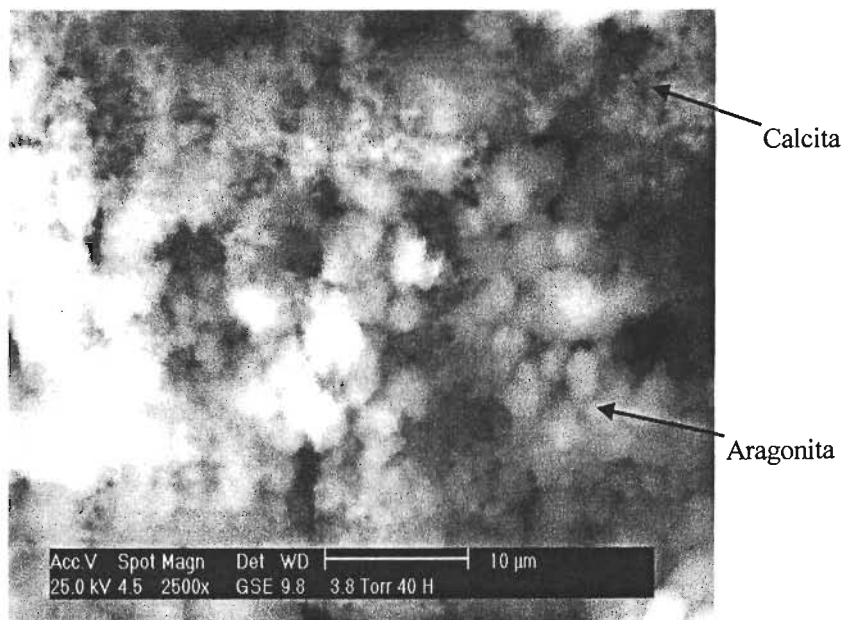


Figura 47. Acercamiento de la muestra después de 40 horas de inmersión.

En la Figura 47, a mayores aumentos en un punto de la fotografía mostrada en la Figura 46, se nota la presencia de las dos incrustaciones de CaCO_3 , como ya se había mencionado anteriormente. Se observa la presencia de una ramificación en forma de puntas y una aglomeración que tiene forma esférica, lo cual confirma todo lo mencionado en cuanto a las dos precipitaciones formadas en la superficie metálica.

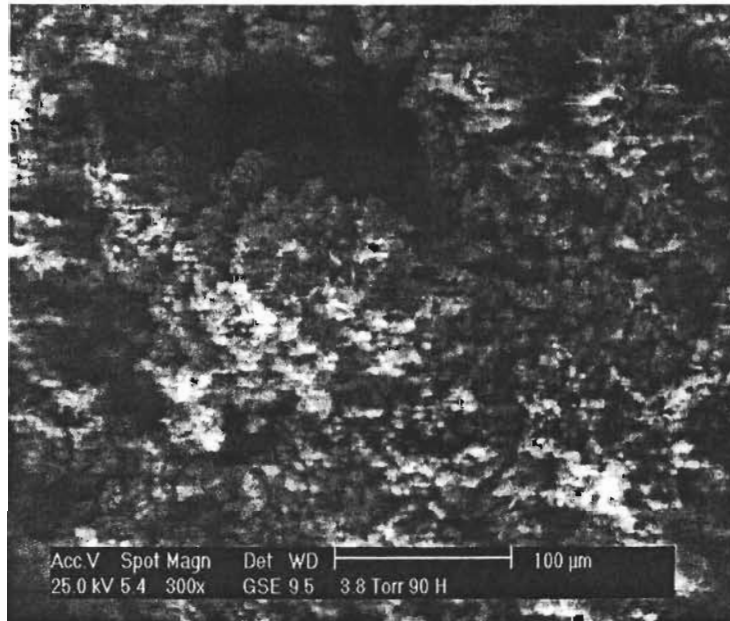


Figura 48. SEM de la muestra después de 90 horas de inmersión.

La Figura 48, muestra una fotografía de la superficie después de 90 horas de inmersión, en donde ya se observa cómo las incrustaciones de CaCO_3 no crecen igual en todos los puntos, por lo que el metal expuesto es susceptible de sufrir corrosión por picaduras o de tener sitios activos; también se observa cómo en las secciones en donde sí hay incrustación, presenta una gran aglomeración de ellas, ya que una vez que se pega la calcita a la superficie del metal, la aragonita rellena los espacios que hay entre la calcita, lo que provoca el crecimiento.

El inhibidor, como ya se había mencionado, forma un compuesto en la superficie del metal, con las incrustaciones que ya están adheridas en la superficie del mismo, y con la superficie el metal. Los complejos formados deben constituir una película más homogénea y resistente para evitar o disminuir la velocidad de corrosión. En la Figura 49 y 50, se muestra un acercamiento en la superficie del metal cuando no hay y cuando hay inhibidor, en los mismos aumentos. El inhibidor cambia la morfología de los productos que están adheridos en la superficie, así como sus propiedades físicas, lo cual se puede corroborar en la Figura 50.



Figura 49. Acercamiento de la muestra después de 90 horas de inmersión.

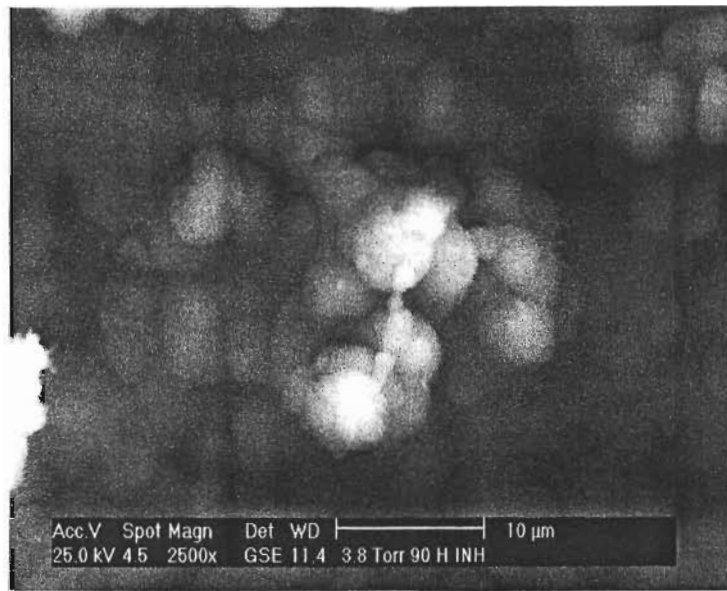


Figura 50. Acercamiento de la superficie de la muestra después de agregar el inhibidor y 90 horas de inmersión.

Una vez que se ha adherido el inhibidor, la morfología de las incrustaciones adheridas en la superficie del metal, adquieren una forma que es más estable en sus propiedades físicas, lo cual se puede corroborar en la Figura 50, que son de forma esférica. Esta forma les permite adherirse mejor a la superficie. Conviene mencionar que la primera capa, la más interna, de acuerdo con los diagramas de fase mostrados, permanece de la misma forma, es por eso que los productos de la reacción del inhibidor con la segunda capa, que en este caso es la aragonita, se adhieren mejor y rellenan los sitios vacíos que quedan en la superficie del metal, al mismo tiempo de que se van compactando, disminuyendo de esta forma la disolución del metal y por lo tanto, la velocidad de corrosión. En la Figura 51 se muestra la composición química de la superficie de la muestra, una vez que ya se adiciono el inhibidor y después de 90 horas de exposición; se aprecia que aparece ya el fósforo y oxígeno que son grupos funcionales del inhibidor utilizado. De acuerdo a todos los resultados anteriores, electroquímicos y de SEM, se propone que las interacciones probables de las reacciones que se pueden dar de acuerdo a la formulación del inhibidor se presentan en la Figura 52.

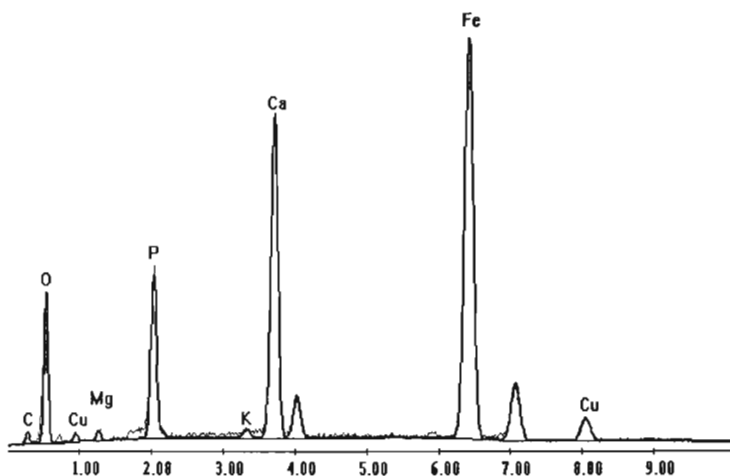
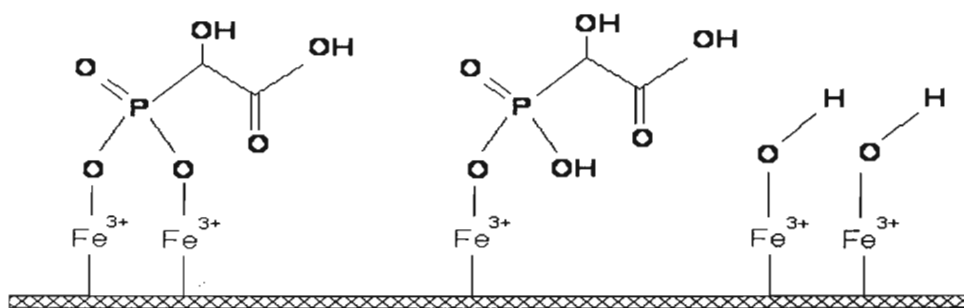
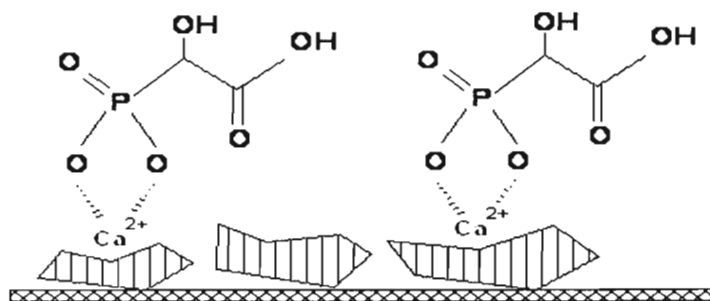


Figura 51. Composición química de la muestra una vez que han pasado 90 horas y con inhibidor.



(a)



(b)

Figura 52. Posibles complejos formados por el inhibidor en la superficie metálica, a) en sitios en donde se desprende la incrustación de $CaCO_3$, b) en donde hay incrustación de $CaCO_3$ en la superficie metálica.

Conclusiones

4.1 Conclusiones

Las conclusiones a las que se llegan al término de este trabajo son las siguientes:

- ✓ La velocidad de corrosión del acero sumergido en este electrolito sin inhibidor, disminuye ligeramente conforme pasa el tiempo, debido a la adhesión de incrustaciones de CaCO_3 .
- ✓ Probablemente un grupo funcional específico del inhibidor interacciona con los iones hierro de la solución y con las sales precipitadas que están adheridas en la superficie. En este momento, la capa de los productos de esta reacción todavía no es homogénea, por lo que la velocidad de corrosión todavía no presenta una disminución considerable.
- ✓ Posteriormente, esta capa se estabiliza e inicia el periodo de crecimiento o engrosamiento de la misma -40 horas-. A un tiempo de 90 horas, el inhibidor provoca que la capa de productos sea homogénea y que la velocidad de corrosión disminuya hasta un valor mínimo.
- ✓ En ausencia de inhibidor, el sistema cambia de un mecanismo de corrosión a otro, con la diferencia fundamental de la capa adherida en la superficie del metal. La capa que se forma en la superficie del metal, fundamentalmente de CaCO_3 , puede provocar que el mecanismo controlante de la reacción cambie de un proceso controlado por transferencia de carga a uno controlado por difusión. Ya que con mayor tiempo de inmersión, las propiedades físicas de la película formada cambian volviéndola más resistiva y gruesa. Aunque se presentan sitios activos debido a el desprendimiento de la misma.

- ✓ Una vez que el inhibidor ha actuado, difícilmente habrá sitios activos, por la influencia del inhibidor en el electrolito, pero de la misma forma el proceso controlante en este caso es la difusión de especies del seno de la solución hacia la superficie metálica.

- ✓ Los dos puntos mencionados anteriormente se verificaron con las fotografías SEM. Observando la muestra que se estudió en presencia y en ausencia de inhibidor a las 90 horas de inmersión, se notó la formación considerable de incrustaciones adheridas en la superficie, con la diferencia de que con el inhibidor esta capa es más compacta y homogénea, además de que presenta sólo un tipo de incrustación, en este caso de aragonita. Cuando no hay inhibidor, se presenta la formación de aragonita y calcita, por lo que la capa de incrustación no es tan compacta.

- ✓ Con la aplicación de otras técnicas electroquímicas como la cronocoulombimetría y cronoamperometría se podría obtener información adicional a este trabajo, respecto de la variación del espesor de la capa de CaCO_3 , en función del tiempo. De igual forma, se podrían aplicar condiciones más severas para tratar de modificar o controlar la interfase metal-electrolito. Adicionalmente, utilizando difracción de rayos X de polvos, sería posible comparar y complementar los resultados derivados de las técnicas electroquímicas, con los obtenidos por SEM para elucidar el mecanismo de disolución del acero, y el mecanismo de acción del inhibidor. De esta forma se detectaría los tipos de óxidos de hierro formados, y la interacción del inhibidor con la incrustación.

Referencias
Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

1. C .C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE International, Houston, Texas (1979).
2. F. Mansfeld, *Corrosion Mechanisms*, Chemical Industries/28, Ed. Marcel Dekker, New York (1987).
3. B. Mosayebi, M. Kazemeini. "Effect of phosphonate based corrosion inhibitors in a cooling water system". *Brit. Corros. J.*, **37**, 3, 217 (2002).
4. U.S. Sastri, *Corrosion Inhibitors, Principles and Applications*, Ed. John Wiley and Sons., USA (1998).
5. T. H. Kuehn and J.W. Ramsey, *Thermal Environmental Engineering*, 3a. Ed. Prentice Hall, p. 268, USA (1998).
6. W. M. Johnson, *Practical Cooling Technology*, Delmar Publishers, p. 553 USA (1997).
7. J. Lichtenstein, "Water Treatment for Cooling Systems", *Mater. Performance*; ProQuest Science Journals, **43**, 5, 62 (2004).
8. H. A. Becker, T. Armon. "Microbiological corrosion in cooling water systems". *Chem. Processing*, **58**, 7, 60 (1995).
9. W. M. Johnson. *Practical Cooling Technology*, p. 553, Delmar Publishers. U. S. A (1997).
10. E. E. Stansbury, R. A. Buchanan. *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*. ASM International, Ohio (2000).
11. M. G. Fontana. *Corrosion Engineering*. P. 63, Ed. McGraw-Hill, New York (1986).
12. B. Mosayebi, M. Kazemeini. "Effect of phosphonate based corrosion inhibitors in a cooling water system". *Brit Corros J.* **37**, 3, 217 (2002).
13. S. G. Choudhary "Monitor and control cooling water corrosion", *Hydrocarbon Processing* **83**, 5, 55 (2004).
14. D. A. Meier, B. E. Moriarty "Advanced cooling water performance with new dual functioning inhibitor" Official Proceedings The International Water Conference™ 63rd Annual Meeting. IWC-02-30 (2002).

15. M. A. Quraishi, I. H. Farooqi. "Investigation of some green compounds as corrosion and scale inhibitors for cooling systems" *Corrosion*, **55**, 5, 493 (1999).
16. Y. I. Kuznetsov. *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. ED. Plenum Press. p. 228, New York (1996).
17. D.B. Alexander and A.A. Moccari. "Evaluation of corrosion inhibitors for component cooling water systems" **49**, 11, 921 (1993).
18. W. Harpel, J.M. Donohue, "Effective Phosphate/Phosphonate Treatments Replace Chromate-based Programs", Cooling Tower Institute Annual Meeting, paper no. TP73-11, Houston, Texas (1973).
19. C. M. Mustafa, S. M. Shahinoor Islam Dulal, "Molybdate and nitrite as corrosion inhibitors for copper-coupled steel in simulated cooling water", *Corrosion*, **52**,1, 16 (1996).
20. C.M. Mustafa, S. M. Shahinoor. "Corrosion behaviour of mild steel in moderately alkaline to acidic simulated cooling water containing molybdate and nitrite", *Brit Corros J.*, **32**, 2, 133 (1997).
21. E. A Lizlovs, *Corrosion*. **32**, 263 (1976).
22. M. S. Vukasovich, R. D. Robitaille, "Corrosion Inhibition by Molybdate", Proc. 2nd Int. Conf. Chemistry and Uses of Molybdenum. London, p.225 (1976).
23. J. P. G. Farr, M..Saremi, *Surf. Tech.* **19**, 137 (1983).
24. J. P. G. Farr, M. Saremi, "Molybdate in Aqueous Corrosion Inhibition: The Anodic Behavior of Steel in the Presence of Molybdate and Other Passivators". Proc. Int. Conf. Chemistry and Uses of Cr, Mo, W. Sussex, p. 15, England. Royal Soc. Chem., Dalton Div., (1983).
25. C. M. Mustafa, "Corrosion Inhibition of Mild Steel by Molybdate in the Presence of Organic Compounds and Oxidizing Agents". Ph. D. thesis, University of Birmingham, England, Vukasovich, M. S., Robitaille, D. R. J. *Less Common Met.* **54**, 437, (1997).
26. S. M. Shahinoor Islam Dulal, "Corrosion Inhibition of Mild Steel in Alkaline and Acidic SCW Containing Molybdate and Nitrite" Master's thesis, University of Rajshahi, Rajshahi, Bangladesh, (1994).
27. Studere, "Anti-Corrosion Methods and Materials", *Anti-Corrosion*, August, (1972).

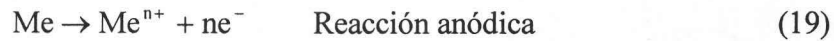
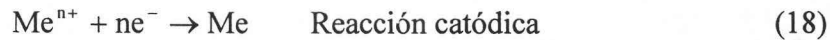
28. A. Bajhadur., *Mater. Trans.*, **37**, 4, 605 (1996).
29. M. A. Pech-Canul, L. P. Chi-Canul. "Investigation of the inhibitive effect of n-phosphono-methyl-glycine on the corrosion of carbon steel in neutral solutions by electrochemical techniques", *Corrosion*, **55**, 10, 948 (1999).
30. S. Rajendran, B. V. Apparao and N. Palaniswamy, *AntiCorros. Methods Mater.* **45**, 256 (1998).
31. E. Guilminot, F. Dalard, C. Degrigny, "Effect of Phosphate Concentration on the Corrosion of Iron in Water-Polyethylene Glycol Mixtures", *Corrosion*, **61**, 5 (2005).
32. A. A. Moccari. Corrosion Inhibitor Evaluation for Materials Used in Closed Cooling Water Systems. *Mater. Performance*, **38**, 9 (1999).
33. B. Yang, J. Morris, U. S. Patent W O 02/079105 A1. Corrosion Inhibitors for Aqueous Systems (2002).
34. R. Chang. *Química*, Ed. McGraw-Hill, U. S. A. (1992).
35. Mantel, K. E., Hartt, W. H., Chen, T.-Y. "Substrate, Surface Finish, and Flow Rate Influences on Calcareous Deposit Structure", *Corrosion*, **48**, 6 (1992).
36. C. Yee, G. Kataby, A. Ulman, "Self Assembled Monolayers of Alkanesulfonic and -phosphonic Acids on Amorphous Iron Oxide Nanoparticles" *Langmuir*, **15**, 21, 7111 (1999).

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Apéndice

Cálculo de la velocidad de corrosión.

En el proceso de corrosión se consideran las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción:



Considerando las reacciones 18 y 19 para la ecuación que describe la relación corriente-potencial conocida como ecuación de Butler-Volmer [10], se tiene:

$$i = i_0 \left[\frac{C_O(o,t)}{C_O^*} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} - \frac{C_R(0,t)}{C_R} e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (20)$$

La ecuación anterior considera que hay transporte de masa y transporte de carga. Considerando que no existe transporte de masa, que la solución esta estática y no existen gradientes de temperatura, se tiene que:

$$C_O(0, t) = C_O^* \quad (21)$$

$$C_R(0, t) = C_R^* \quad (22)$$

entonces, la ecuación de Butler-Volmer queda de la siguiente forma:

$$i = i_0 \left[e^{\frac{(1-\beta) n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\beta n F \eta}{RT}} \right] \quad (23)$$

en donde

i = es la densidad de corriente total del sistema

i_0 = es la corriente de intercambio

β = es un factor de simetría

n = son el numero de electrones intercambiados

F = es la constante de Faraday con un valor de 96500 C/eq

η = es el sobrepotencial aplicado al sistema

De esta ecuación se desprenden las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la velocidad de corrosión. Con un tratamiento matemático, se deducen dos ecuaciones que son utilizadas en técnicas de alto campo, como lo es la extrapolación de Tafel. Estas ecuaciones son las siguientes:

$$\eta_c = \frac{\ln i_0 RT}{nF(\beta)} - \frac{\ln i RT}{nF(\beta)} \quad \text{Ecuación de Tafel catódica} \quad (24)$$

$$\eta_a = \frac{\ln i_0 RT}{nF(1-\beta)} + \frac{\ln i RT}{nF(1-\beta)} \quad \text{Ecuación de Tafel anódica} \quad (25)$$

Si se reordena la ecuación 23, se llega a la ecuación de Stern-Geary, que es la siguiente:

$$i_{ex} = i_{corr} \left[e^{\frac{2.3 \eta}{\beta_{ox,M}}} - e^{-\frac{2.3 \eta}{\beta_{red,X}}} \right] \quad (26)$$

y considerando que se aplica un sobrepotencial que no rebasa la parte lineal de una curva E_{exp} vs. i_{ext} , es decir un sobrepotencial no mayor de 10 mV, se tiene que la ecuación 26 puede ser aproximada a

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \quad (27)$$

$$B = \frac{1}{2.3\left(\frac{1}{\beta_{ox,M}} + \frac{1}{\beta_{red,X}}\right)} \quad (28)$$

Donde :

Rp = La resistencia a la polarización, ohm-cm²

$\beta_{ox,M}$ y $\beta_{red,X}$ son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente.

Con las ecuaciones descritas anteriormente se obtiene una densidad de corriente de corrosión i_{corr} , (A · cm⁻²) que con ayuda de las leyes de Faraday y factores de conversión se transforma a unidades de velocidad de corrosión (milipulgadas por año) de espesor disuelto del metal. Los factores de conversión utilizados el software Corrview para estimar sus resultados es el siguiente:

$$i_{corr} \left(\frac{A}{cm^2} \right) * \left(\frac{1C}{1A*s} \right) * \left(\frac{1eq}{96500C} \right) * \left(\frac{1mol}{neq} \right) * \left(\frac{PesoMolecular}{1mol} \right) * \left(\frac{1cm^3}{Densidad} \right) * \left(\frac{1pul}{2.54cm} \right) * \left(\frac{10^3mpul}{1pul} \right) * \left(\frac{3600s}{1h} \right) * \left(\frac{24h}{1dia} \right) * \left(\frac{365d}{1año} \right) = V_{corr}(mpy)$$