

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**INVESTIGACIÓN SOBRE TÉCNICAS AVANZADAS E
INSTRUMENTACIÓN ELECTROQUÍMICA Y GRAVIMÉTRICA
PARA EVALUAR EL CONTROL DE LA CORROSIÓN EN
DUCTOS DE HIDROCARBUROS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ÁREA MATERIALES-CORROSIÓN

P R E S E N T A:

M. EN I. ANDREA DE LOS ÁNGELES CÁCERES JIMÉNEZ



**TUTOR:
LORENZO MARTÍNEZ GOMEZ**

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Ramiro Pérez Campos

Secretario: Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez

Vocal: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes

1^{er}. Suplente: Dr. Víctor Manuel Salinas Bravo

2^{do}. Suplente: Dr. Lorenzo Martínez Gómez

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE QUÍMICA.

INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

TUTOR DE TESIS:
DR. LORENZO MARTÍNEZ GÓMEZ

FIRMA

Agradecimientos

Al Consejo de Ciencia y Tecnología CONACYT, por el apoyo económico brindado mediante la beca (Reg. 215005) para realizar mis estudios de doctorado.

Al Dr. Lorenzo Martínez Gómez, por darme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su tutoría y dirección.

A la Dra. Maura Casalez Díaz, por brindarme todo su apoyo y cooperación para la ejecución de la experimentación de esta tesis. Al Dr. Gonzalo Gonzales Rodríguez por su asistencia y apoyo en la discusión de los resultados, al Dr. Joan Genescá Llongueras por su permanente disposición y sus valiosos consejos durante el desarrollo de esta tesis.

Al técnico académico Anselmo González Trujillo, por su valiosa colaboración en el diseño y maquinado de portaelectrodos y accesorios necesarios para la realización de los montajes de las pruebas electroquímicas.

A los miembros del jurado evaluador, Dr. Francisco J. Rodríguez, Dr. Bernardo Campillo, Dr. Ramiro Pérez y Dr. Víctor Salinas por todas sus observaciones y valiosas sugerencias.

Al Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM por ofrecerme todas las facilidades y medios para la realización de este trabajo.

A Will, por brindarme su amor y apoyo incondicional para seguir adelante con la culminación de mis estudios.

A mi familia, madre y hermanos, por brindarme su apoyo y entusiasmo durante la permanencia fuera de mi hogar.

A todos mis amigos, que hicieron más agradable mi permanencia en este país, por todo el apoyo, confianza y amistad que me brindaron.

ÍNDICE

Resumen	i
Abstract	iii
Introducción	vi
Objetivos e hipótesis	vii
Lista de figuras	VIII
Lista de Tablas	XV
Capítulo I Antecedentes	1
1.1 Corrosión en la industria del gas y el petróleo	1
1.2 Corrosión electroquímica	3
1.2.1 Corrosión por CO ₂	4
1.2.1.1 Factores que promueven la corrosión por CO ₂	7
1.3 Inhibidores de corrosión	11
1.3.1 Clasificación de los inhibidores	12
1.3.2 Mecanismo de adsorción de inhibidores orgánicos	14
1.3.2.1 Mecanismo de inhibición de inhibidores base imidazolininas	16
1.3.3 Modelamiento de inhibición; Isotermas de adsorción	18
1.3.4 Inhibidores utilizados en la industria del crudo y el gas	21
1.4 Técnicas de monitoreo de corrosión	22
1.4.1 Técnicas gravimétricas	26

1.4.1.1 Cupones de pérdida de peso	26
1.4.1.2 Cupón de resistencia eléctrica	27
1.4.2 Técnicas electroquímicas	28
1.4.2.1 Resistencia a la polarización Lineal (LPR)	31
1.4.2.1.1 Sistema de monitoreo de corrosión por LPR	32
1.4.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	33
1.4.2.3 Análisis de armónicos	34
Capítulo II Procedimiento experimental	37
2.1 Introducción	37
2.1.1 Procedimiento General	30
2.2 Material de estudio	40
2.2.1 Electrodo para Resistencia a la Polarización Lineal y Distorsión de Análisis de Armónicos	41
2.2.2 Electrodo y cupones gravimétricos para las pruebas de Resistencia Eléctrica y pérdida de peso	41
2.3 Preparación de electrodos	42
2.3.1 Limpieza de productos de corrosión	43
2.4 Soluciones de trabajo	43
2.5 Inhibidores de corrosión	44
2.6 Descripción de los equipos utilizados	48
2.6.1 Equipo SmartCET™ de InterCorr	48
2.6.2 Equipo Microcor® de Cosasco	49
2.6.3 Equipo GillAC de ACM Instruments	49
2.6.4. Equipo Gamry PC4-300 de Gamry instruments	49
2.6.5 Procesamiento de los datos	50
2.6.5.1 Análisis de los Datos obtenidos por las técnicas de resistencia eléctrica y cupones gravimétricos	50
2.6.5.2 Análisis de las medidas obtenidas por resistencia a la polarización lineal, análisis de armónicos y curvas de polarización	50
2.6.5.3 Análisis de las medidas de impedancia	52

2.7 Ensayos gravimétricos y electroquímicos realizados en los sistemas NaCl al 3% saturado con CO ₂ y NaCl al 3%- diesel, saturado con CO ₂	52
2.7.1 Desarrollo experimental utilizado para la evaluación gravimétrica por cupones gravimétricos	52
2.7.1.1 Desarrollo experimental utilizado para la evaluación de La formación de la película de FeCO ₃	53
2.7.2 Desarrollo experimental utilizado para la evaluación por resistencia eléctrica	55
2.7.3 Desarrollo experimental utilizado para la evaluación por resistencia a la polarización lineal, LPR y análisis de armónicos, HA	57
2.7.4 Desarrollo experimental utilizado para la evaluación mediante curvas de polarización potenciodinámica	60
2.7.5. Desarrollo experimental utilizado para la evaluación mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS	60
CAPITULO III Resultados y Discusión de Resultados	63
3.1 Introducción	63
3.2 Caracterización de materiales	64
3.2.1 Acero AISI-SAE 1018	64
3.2.2. Inhibidores de corrosión filmicos	66
3.3. Determinación de las Velocidades de corrosión por técnicas gravimétricas	72
3.3.1 Velocidades de corrosión obtenidas por cupones de pérdida de peso	72
3.3.1.1 Evaluación de la formación de la película de FeCO ₃	76
3.3.2 Determinación de la velocidad de corrosión mediante resistencia eléctrica	87
3.3.2.1 Determinación de la Velocidad de corrosión mediante resistencia eléctrica, sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂	87
3.3.2.2 Determinación de la Velocidad de corrosión mediante Resistencia Eléctrica, sistema NaCl al 3%-diesel saturado con CO ₂	91

3.4 Determinación de la velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas	96
3.4.1. Determinación de la velocidad de corrosión mediante resistencia a la polarización lineal; LPR y análisis de armónicos; HA.	97
3.4.1.1 Velocidades de corrosión obtenidas por resistencia a la polarización lineal; LPR, y análisis de armónicos; HA, en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂	97
3.4.1.2 Velocidades de corrosión obtenidas resistencia a la polarización lineal; LPR y análisis de armónicos; HA, en sistema salmuera-diesel	106
3.4.1.3. Determinación de Isotermas de adsorción	115
3.4.2 Evaluación mediante curvas de polarización potenciodinámica	118
3.4.3 Evaluación mediante espectroscopia por impedancia Electroquímica; EIS	126
3.4.3.1 Circuitos eléctricos equivalentes propuestos para el sistema estudiado	136
3.5 Evaluación comparativa de las técnicas de monitoreo de corrosión de uso en campo con respecto a la técnica convencional de pérdida de peso	138
CONCLUSIONES	147
ANEXOS	150
BIBLIOGRAFÍA	170

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Fallas presentes en la Industria Petrolera, 1995	1
Figura 1. 2 Tipos de corrosión presentes en la industria del petróleo	2
Figura 1.3. Mecanismo de corrosión por CO ₂ sobre acero al carbono	6
Figura 1.4. Parámetros que afectan el desempeño de sistemas con corrosión por CO ₂	7
Figura 1.7. (a) Molécula de inhibidor. (b) Adsorción sobre la superficie metálica	14
Figura 1.8. Estructura de inhibidor tipo imidazolina	17
Figura 1.9 Configuración de electrodos, técnica LPR	33
Figura 2.1 Secuencia de trabajo realizada para la experimentación de las pruebas de monitoreo de corrosión	39
Figura 2.2. (a) Vista transversal, (b) Probeta con arreglo convencional de tres electrodos para pruebas LPR y HA	41
Figura 2.3. Probeta de resistencia eléctrica	42
Figura 2.4 Celda para ensayos gravimétricos	54
Figura 2.5 Celda con electrodo cilíndrico para monitoreo de V _{corr} por resistencia eléctrica	56
Figura 2.6 Celda electroquímica con arreglo de 3 electrodos, para monitoreo de V _{corr} por LPR y HA	59
Figura 2.7 Celda electroquímica para obtención de curvas de polarización potenciodinámica	61
Figura 3.1. Microestructura electrodo AISI SAE 1018. Cupones gravimétricos planos	65
Figura 3.2. Microestructura electrodo AISI SAE 1018. Electrodo cilíndricos	65
Figura 3.3 Esquema de funcionamiento espectrofotómetro	67
Figura 3.4. Esquema del camino óptico dentro de un Espectrofotómetro FTIR	68
Figura 3.5 Espectro FTIR de inhibidores fílmicos tipo hidroxietil-imidazolina	69
Figura 3.6 Espectro FTIR de inhibidor fílmicos tipo aminoetil-imidazolina	69
Figura 3.7 Espectro FTIR de inhibidor fílmico tipo amidoetil-imidazolina	70

Figura 3.8 Espectro FTIR de inhibidor Fílmico tipo monopropanato	70
Figura 3.9. Velocidad de corrosión obtenida por pérdida de peso	74
Figura 3.10 Eficiencia de inhibición obtenida en pruebas de pérdida de peso	75
Figura 3.11 (a) Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. (b) Señales que se originan en la superficie de una muestra	77
Figura 3.12. Capa de productos de corrosión	80
Figura 3.13. Capa de productos de corrosión	81
Figura 3.14. Acero AISI SAE 1018 cubierto con inhibidor M70	82
Figura 3.15. Acero AISI SAE 1018 cubierto con inhibidor M70	83
Figura 3.16. Representación esquemática de la difracción de Rayos X	84
Figura 3.17. Difractograma de rayos X, película de FeCO_3 formada a 192 h de exposición y 50°C	85
Figura 3.18. Difractograma de rayos X, película de FeCO_3 formada a 336 h de exposición y 50°C	86
Figura 3.19. Difractograma de rayos X, película de FeCO_3 formada a 576 h de exposición y 50°C	86
Figura 3.20. Difractograma de rayos X, película de FeCO_3 formada a 768 h de exposición y 50°C	87
Figura 3.21. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%- CO_2 , en blanco y con adición de 25 ppm de cada uno de los inhibidores	89
Figura 3.22. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%- CO_2 , con la adición de 25 ppm de inhibidores tipo hidroxietil-Imidazolinas	89
Figura 3.23. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de Resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%- CO_2 , con adición 25 ppm de inhibidor tipo aminoetil-imidazolina	90
Figura 3.24. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%- CO_2 , con adición de 25 ppm de inhibidor tipo amidoetil imidazolina	90
Figura 3.25. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de Resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%- CO_2 , con adición de 25 ppm de inhibidor tipo monopropanato	91

Figura 3.26. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-diesel-CO ₂ , en blanco y con la adición de cada uno de los inhibidores.	93
Figura 3.27. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-diesel-CO ₂ , con adición de inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina	93
Figura 3.28. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-Diesel-CO ₂ , con adición de inhibidor tipo aminoetil-imidazolina	94
Figura 3.29. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-Diesel-CO ₂ , con adición de inhibidor tipo amidoetil-imidazolina	94
Figura 3.30. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-Diesel-CO ₂ , con adición de inhibidor tipo monopropanato	95
Figura 3.31. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂	99
Figura 3.32. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina	100
Figura 3.33. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo aminoetil-Imidazolina	100
Figura 3.34. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂ con la adición de 25 ppm de inhibidor tipo amidoetil-imidazolina	101
Figura 3.35 Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo monopropanato	101
Figura 3.36. Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema salmuera con la adición de 25 ppm de inhibidores de corrosión	103
Figura 3.37. Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema salmuera con la adición de 25 ppm de inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina	104

Figura 3.38. Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo aminoetil-imidazolina	104
Figura 3.39. Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo amidoetil-Imidazolina	105
Figura 3.40. Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂ con adición 25 ppm de inhibidor tipo monopropanato	105
Figura 3.41. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3%-diesel con adición de 25 ppm de inhibidores de corrosión	108
Figura 3.42. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina	109
Figura 3.43 Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3%-diesel saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo aminoetil-imidazolina	108
Figura 3.44 Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl Al 3%-diesel saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo amidoetil-imidazolina	109
Figura 3.45 Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% -diesel saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo monopropanato	110
Figura 3.46 Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3%-diesel saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidores de corrosión	111
Figura 3.47 Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3%-diesel saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina	112

Figura 3.48 Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3%-diesel saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo aminoetil-imidazolina	112
Figura 3.49 Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3%-diesel con adición de 25 ppm de inhibidor tipo amidoetil-imidazolina	113
Figura 3.50 Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO ₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo Monopropianato	113
Figura 3.51 Isotermas de adsorción de Frumkin para sistema de inhibidores de corrosión	117
Figura 3.52. Potencial de circuito abierto o potencial de corrosión para los sistemas al NaCl3%-CO ₂ y NaCl al 3%-diesel-CO ₂ a 50°C y con la adición de cada uno de los inhibidores de corrosión	119
Figura 3.53. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂ , con adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo hidroxietil-imidazolina	121
Figura 3.54. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3%-CO ₂ , con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo Amidoetil-Imidazolina	121
Figura 3.55. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3% saturado con CO ₂ , con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo aminoetil-imidazolina	122
Figura 3.56. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3%(salmuera)-CO ₂ , con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo monopropianato	122
Figura 3.57. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3%-diesel-CO ₂ , con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo hidroxietil-imidazolina.	124
Figura 3.58 Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3%-diesel-CO ₂ , con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo amidoetil-imidazolina.	124

Figura 3.59 Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3%- diesel-CO ₂ , con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo aminoetil-imidazolina	125
Figura 3.60. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema salmuera-diesel-CO ₂ , con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo monopropanato	125
Figura 3.61. Diagrama de Nyquist, para el sistema NaCl al 3%-CO ₂ en las primeras 24 horas de inmersión	130
Figura 3.62. Diagrama de Nyquist, para el sistema NaCl al 3%-CO ₂ hasta 336 horas de inmersión	130
Figura 3.63. Diagrama de Bode, para el sistema NaCl al 3%- CO ₂ en las primeras 24 horas de inmersión	131
Figura 3.64. Diagrama de Bode, para el sistema NaCl al 3%-CO ₂ hasta 336 horas de inmersión	131
Figura 3.65. Diagrama de Nyquist, para el sistema NaCl al 3%-CO ₂ con la adición de inhibidor de corrosión en las primeras 24 horas de inmersión	133
Figura 3.66. Diagrama de Nyquist, para el sistema NaCl al 3%-CO ₂ con la adición de inhibidor de corrosión, a tiempos de inmersión superiores a 24 horas hasta 336 horas de inmersión	133
Figura 3.67. Diagrama de Bode, para el sistema NaCl al 3%-CO ₂ , con la adición de inhibidor de corrosión en las primeras 24 horas de inmersión	135
Figura 3.68 Diagrama de Bode, para el sistema NaCl al 3%-CO ₂ con la adición de inhibidor de corrosión, a tiempos de inmersión superiores a 24 horas hasta 336 horas de inmersión	135
Figura 3.69. Circuitos planteados para el sistema de estudio	136
Figura 3.70. Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas en blancos NaCl al 3%-CO ₂ y NaCl al 3% -diesel-CO ₂ a 50°C	140
Figura 3.71 Comparativo de las velocidades de corrosión en el sistema NaCl al 3% -CO ₂ , a 50°C, obtenidas con las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión en campo	141

Figura 3.72 Comparativo de las Eficiencias de inhibición obtenidas en el sistema NaCl al 3%-CO ₂ , a 50°C, obtenidas con las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión en campo	142
Figura 3.73. Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas en el sistema salmuera-diesel-CO ₂ , a 50°C, obtenidas con las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión en campo.	143
Figura 3.74 Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas en el sistema NaCl al 3%-CO ₂ , a 50°C, obtenidas con las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión en campo	144

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Técnicas de medida directa de corrosión	25
Tabla 2.1. Composición del acero AISI SAE 1018	40
Tabla 2.2. Características composicionales de los inhibidores	46
Tabla 2.3. Descripción y nomenclatura química de inhibidores	47
Tabla 3.1 Velocidad de corrosión y eficiencia de los inhibidores determinada en pruebas de pérdida de peso	75
Tabla 3.2 Velocidades de corrosión en salmuera-Inhibidor y salmuera-diesel-inhibidor por la técnica de resistencia eléctrica	95
Tabla 3.3 Velocidades de corrosión en NaCl al 3%-saturado con CO ₂ , con la adición de 25 ppm de cada uno de los inhibidores de corrosión, mediante LPR y HA	106
Tabla 3.4 Velocidades de corrosión en salmuera-diesel-Inhibidor, mediante LPR y HA	114

RESUMEN

Dentro del campo de monitoreo y control de la corrosión interna en tuberías de transporte de gas y crudo, tanto a nivel de laboratorio como en campo, existen técnicas electroquímicas y gravimétricas destinadas a determinar qué tan corrosivo es el ambiente del sistema y a qué velocidad se experimenta la pérdida de metal. La medición de la corrosión como un método cuantitativo evalúa la efectividad de la técnica de control y prevención de la corrosión, y provee así la retroalimentación necesaria para optimizar los procedimientos de control. Así, el objetivo principal de esta investigación es realizar un estudio comparativo de las técnicas avanzadas e instrumentación electroquímica y gravimétrica para el monitoreo de la corrosión interior.

El objetivo principal de esta tesis se ha centrado en el estudio comparativo de las técnicas de monitoreo de corrosión como son la resistencia a la polarización lineal, (LPR); análisis de armónicos (HA), resistencia eléctrica (ER) y pérdida de peso, técnicas de uso para el monitoreo de la corrosión a nivel industrial. La experimentación fue realizada en medios de salmuera (NaCl al 3%) y salmuera-diesel (en relación de volumen 90-10), a $50^{\circ}\text{C}\pm 2$ y saturadas con CO_2 . Los estudios fueron realizados sobre un acero AISI-SAE 1018, adicionalmente se evaluó el uso de inhibidores de uso comercial base imidazolina, tipo hidroxietil, amidoetil y aminoetil y un monopropianato, dentro de los medios enunciados previamente.

Para el desarrollo de esta investigación se utilizó un equipo de monitoreo de corrosión en línea, el cual integra las técnicas electroquímicas de LPR y HA, un equipo de monitoreo de corrosión en línea por resistencia eléctrica y cupones gravimétricos para el monitoreo de la corrosión por pérdida de peso.

Complementariamente se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización potenciodinámica, con la finalidad de evaluar el mecanismo de la formación de capa de carbonato en el proceso de corrosión por CO₂ a 50±2 °C, y el efecto de inhibición de una película de inhibidor. Los resultados demostraron una diferencia significativa de la técnica de LPR respecto a la técnica de pérdida de peso sin el uso de inhibidores. Las técnicas de resistencia eléctrica y análisis de armónicos, mostraron un error bajo respecto a la técnica de pérdida de peso.

ABSTRACT

Monitoring the internal corrosion of pipelines is a critical element of the pipeline maintenance programs. The evaluation of standard and novel corrosion inhibitors is a motivation for the improvement of internal corrosion monitoring technologies, particularly real time monitoring devices. The corrosion tests were performed by benchmarking study of enhanced techniques for real time corrosion monitoring such as; a combination of linear polarization resistance and harmonic analysis, and enhanced electrical resistance in conjunction with standard metal coupon.

The transition of the corrosion processes occurring in metals immersed in corrosive electrolytes at the onset of inhibitor action after its injection was found a revealing item for study. This study considered electrolytes of 3 % NaCl solution with and without 10% diesel, saturated with CO₂ at 50±2 °C and standard AISI-SAE 1018 coupons and electrodes were used. A set of generic corrosion imidazolines based inhibitors were employed in this study. The benefits of employing real time corrosion monitoring devices include shortened test times, increased number of inhibitors evaluated, and an increase in data quality and quantity. The test show overestimate of the corrosion rates resulting from linear polarization resistance in the solution without inhibitor, while the harmonic analysis and enhanced electrical resistance present similar result with standard coupon. The enhanced electrical resistance monitoring proved also to be a good device to reveal the onset of corrosion protection after the inhibitor is applied.

Keywords: Internal corrosion, real time corrosion monitoring, corrosion inhibitors, linear polarization resistance, harmonic analysis, electrical resistance and coupons.

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de corrosión es una forma de deterioro que ha acompañado a la humanidad desde el uso de metales miles de años atrás, a partir de sus procesos de extracción y refinación, procesos que desplazan su propia naturaleza, y que por tanto, hacen inevitable su retorno nuevamente a sus formas oxidadas.

Estudios realizados por comités de expertos en corrosión y protección contra la corrosión han fijado las pérdidas anuales causadas por la corrosión, en los países industrializados y en vías de desarrollo. De acuerdo con los datos presentados por la organización mundial de corrosión en el congreso de corrosión NACE en marzo de 2010, el costo anual presentado de daños por corrosión en el mundo fue de 1.8 mil millones de dólares USD. Por otro lado el impacto nacional en los Estados Unidos en 2001, mostró que las pérdidas anuales por efecto del fenómeno de corrosión y desgaste de los metales excedieron los 276 billones de dólares, lo cual representó el 3.1 de su PIB y son cifras que continúan en ascenso. Otros estudios realizados en China, Japón, el Reino Unido y Venezuela mostraron resultados similares, dentro de este informe también se mostró, como aproximadamente el 60% de todas las fallas presentes en la industria del gas y el petróleo están relacionadas a corrosión por CO₂ [1, 2, 3, 4].

En México, a la fecha no se encuentra registros de un estudio formal, que muestre las pérdidas ocasionadas por el fenómeno de corrosión, sin embargo frente a este desconocimiento son evidentes los problemas presentes a nivel industrial en esta área.

El control y monitoreo de la corrosión en la industria del gas y del petróleo, ha sido un tema de gran importancia, debido a que, en esta industria, las pérdidas

por corrosión representan una de las principales fallas de deterioro de los equipos y estructuras [1,3]. Un estudio realizado en 2002 por CC Laboratories Technologies, Inc. para U.S. FHWA (Federal Highway Administration, 2002) y NACE, mostro que los costos por corrosión en la industria de producción de gas y petróleo en Estados Unidos estaba alrededor de U\$ 1.4 billones anualmente. Así, esta es un área en la cual se invierten día a día grandes cantidades de dinero, para su control y monitoreo.

El monitoreo de la corrosión se refiere al desempeño de las medidas de velocidad de corrosión bajo condiciones operativas industriales o prácticas. Por tanto, el monitoreo de la corrosión es descrito como la adquisición de datos de la velocidad de degradación de un material, sin embargo, tales datos e información deben ser utilizados en los programas de dirección y control en corrosión. Es así como la industria ha evolucionado en la utilización de instrumentos para el monitoreo de la corrosión y adquisición de datos en tiempo real. El monitoreo en tiempo real de tuberías de transporte, recipientes y otros equipos estáticos permite la evaluación casi instantánea, de la corrosividad de los fluidos producidos y transportados, así; si la actividad de la corrosión aumenta como resultado de la no conformidad de un proceso, la información de la corrosión puede ser vista a lo largo de las diferentes variables del proceso y de esta forma, las acciones correctivas podrán ser realizadas de inmediato.

Un amplio rango de técnicas y sistemas para el monitoreo de la corrosión a evolucionado de manera particular en las últimas décadas, para detectar, medir y predecir el daño sufrido por fenómenos de corrosión. En sectores como el de la industria de producción de gas y petróleo, sistemas sofisticados para el control y monitoreo de la corrosión han sido utilizados con éxito. Los sistemas de monitoreo de corrosión varían significativamente en complejidad, desde la simple exposición de cupones de corrosión o el manejo de data logger para el almacenamiento y adquisición de datos, hasta procesos integrados en planta con acceso a adquisición remota de datos.

Los sensores de corrosión (cupones) son elementos esenciales para los sistemas de monitoreo de corrosión. La naturaleza de los sensores de corrosión depende de varias técnicas individuales usadas para el monitoreo. Frecuentemente un sensor de corrosión puede ser visto como un cupón instrumentado cuya única conexión de acceso es realizada a alta presión para la inserción de la sonda de corrosión. Con las herramientas adecuadas el sensor puede ser instalado y retirado, manteniendo las condiciones de presión en el sistema. Independiente de los detalles del sensor, un sistema de adquisición de datos es utilizado para el monitoreo de corrosión en línea en tiempo real.

De esta manera, en este estudio, se planteó la evaluación de una serie de equipos utilizados para el monitoreo de la corrosión interior de tuberías, los cuales utilizan técnicas electroquímicas y gravimétricas. Estos equipos han sido adaptados al laboratorio, y así, el estudio de cada una de las técnicas, dentro de una de las principales formas de corrosión presentes en el interior de tuberías como es la corrosión por CO₂. De la misma forma se planteó su evaluación, a partir del uso de una serie de inhibidores de corrosión de tipo comercial, los cuales son la principal manera de control de la corrosión interior de tuberías. Las técnicas de monitoreo que se realizaron en este estudio fueron: técnica gravimétrica por pérdida de peso, resistencia a la polarización lineal (LPR, por sus siglas en inglés), análisis de armónicos (HA, por sus siglas en inglés) y resistencia eléctrica (ER).

OBJETIVOS E HIPOTESIS

Objetivo General

Investigar y estudiar comparativamente las técnicas avanzadas y la instrumentación electroquímica y gravimétrica para la evaluación del control de la corrosión en ductos de hidrocarburos y su desempeño con el uso de inhibidores de corrosión base imidazolinas de tipo hidroxietil, amidoetil y aminoetil.

Objetivos Específicos

- Estudiar comparativamente las técnicas de monitoreo de corrosión, utilizadas comúnmente en campo como son; resistencia a la polarización lineal, análisis de armónicos, resistencia eléctrica y pérdida de peso, sobre acero al carbón AISI-SAE 1018, en sistemas de NaCl al 3%, NaCl al 3%-diesel saturado con CO₂
- Evaluar la respuesta de las técnicas electroquímicas y gravimétricas en la aplicación de inhibidores de corrosión base imidazolinas de tipo hidroxietil, amidoetil y aminoetil, sobre el acero AISI-SAE 1018 en sistemas de NaCl al 3%, NaCl al 3%-diesel saturado con CO₂.
- Evaluar la posible formación de FeCO₃, en el sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ a 50°C y la inhibición de su formación con el uso de inhibidores de corrosión.

HIPOTESIS

- Las técnicas y equipos para el monitoreo y el control de la corrosión interior de tuberías de transporte de crudo utilizadas actualmente en la industria tales como: resistencia a la polarización, análisis de armónicos, resistencia eléctrica y pérdida de peso son eficaces y equivalentes para determinar la velocidad de corrosión sobre acero al carbón AISI-SAE 1018 en sistemas de NaCl al 3%, NaCl al 3%-diesel saturado con CO₂.
- La respuesta de inhibición de la corrosión con el uso de inhibidores de corrosión de tipo imidazolina, puede ser evaluada con el uso de técnicas de monitoreo de corrosión como resistencia a la polarización, análisis de armónicos, resistencia eléctrica y pérdida de peso.
- El acero AISI-SAE 1018 inmerso en el sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ a 50°C, exhibe la formación de una película de FeCO₃, la cual posee características no protectoras.

CAPITULO I

Antecedentes

1.1 Corrosión en la industria del gas y el petróleo

El efecto de la corrosión sobre equipos industriales produce anualmente pérdidas que presentan cifras muy elevadas; en países industrializados se valora en el 3% de su PBI. La valoración equivalente de la industria del gas y el petróleo puede ser cuantificada dentro del total de fallas que ocurren en este sector, de todas las fallas que ocurren en las operaciones de la industria del gas y del petróleo la más significativa es la corrosión la cual representa un 33%, Figura 1.1 (Tomado del trabajo de Kermany y Harrop de BP, 1995) [6].

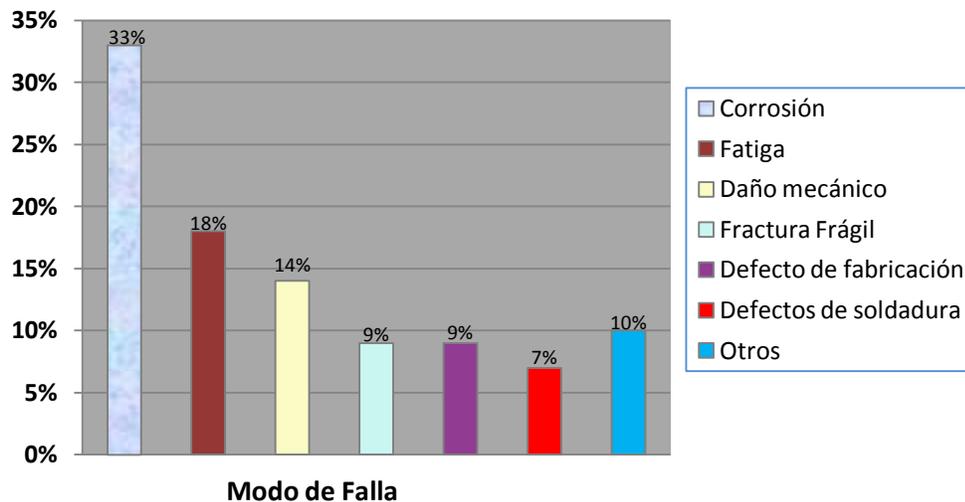


Figura 1.1 Fallas presentes en la Industria Petrolera, [6].

Dentro de los tipos de falla por corrosión presentes en la industria del gas y el petróleo, la corrosión por CO₂ representa el mayor tipo de deterioro presente en esta industria, como se observa en la Figura 1.2. Los registros presentados de

este tipo de falla, fueron documentados por primera vez en la década de los 40 en USA, [1, 5] y este es un problema que continúa aún vigente en la industria del petróleo y del gas [6].

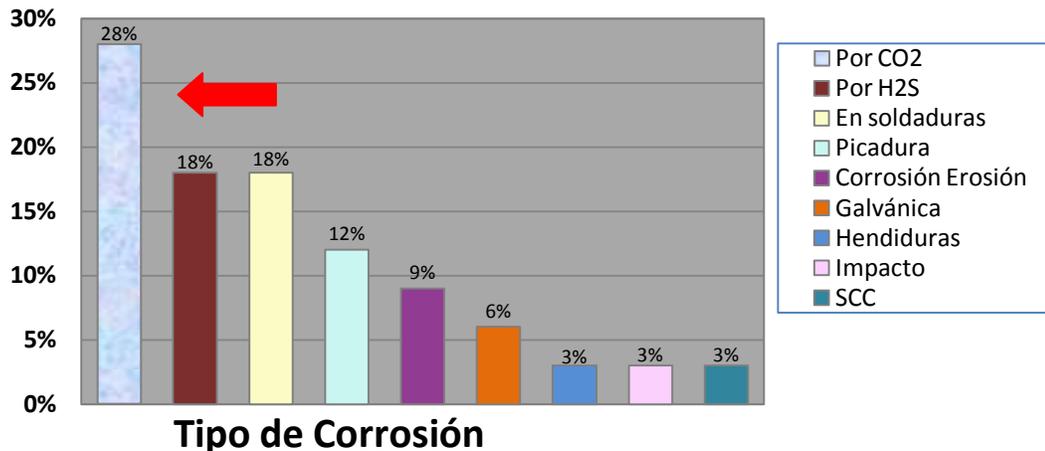


Figura 1. 2 Tipos de corrosión presentes en la industria del petróleo [6].

La corrosión por CO₂ o corrosión en sistemas multifásicos (debido a la presencia de diferentes fases en el sistema corrosivo, gas-liquido), proviene de la interacción electroquímica de las especies corrosivas (CO₂ y otros gases disueltos en medio acuoso) con el acero, lo que finalmente conlleva al deterioro del material y pérdida de espesor, y que en sistemas multifásicos se ve fuertemente influenciado.

En el control de la corrosión del acero en la industria del gas y el petróleo, el uso de inhibidores es una aplicación ampliamente utilizada, debido principalmente a su disponibilidad, bajo costo y fácil aplicación comparado con otros métodos. Los inhibidores de corrosión son una formulación de compuestos químicos, que adicionados en pequeñas proporciones a medios agresivos, tiene la capacidad de detener o disminuir la velocidad de corrosión sobre los metales, es por ello que tienen un papel clave en el control de la corrosión asociada a la producción y transporte de crudo y gas [3,7].

Debido a que la composición y las propiedades fisicoquímicas del crudo son muy variables, los estudios de corrosión y su monitoreo para el control, presentan un alto grado de complejidad, lo cual representa considerables dificultades de tipo experimental [8]. Sin embargo, se han presentado una gran cantidad de estudios, que simulando en laboratorio las condiciones presentes en los diferentes sistemas de esta industria, permitan evaluar y estudiar con más detalle cada uno de los fenómenos de corrosión presentes en dichos sistemas.

1.2 Corrosión electroquímica

Las primeras hipótesis acerca de la naturaleza electroquímica de la corrosión, datan de 1792, año en el que Fabbroni, relacionó sus investigaciones de la corrosión con las pilas galvánicas, su idea fue complementada a los estudios previos realizados por Thénard en 1819 y De la Rive en 1830. [9]. En 1932 Evans y Hoar lograron demostrar la correlación cuantitativa existente entre la corriente de las pilas de corrosión y su magnitud, dentro del contexto de las leyes de Faraday. Todos los indicios y esfuerzos de los investigadores mencionados hicieron que fuera posible el surgimiento del concepto de potencial mixto, es así como en 1938 Wagner y Traud, plantearon el proceso de corrosión ocurriendo como una superposición de semireacciones electroquímicas. De esta manera se establecieron las bases teóricas para la aplicación de las técnicas electroquímicas a los ensayos de corrosión.

La corrosión metálica en un sistema acuoso es un fenómeno de naturaleza electroquímica, donde, su velocidad es el resultado de un mecanismo electroquímico que depende de la velocidad de dos reacciones: la anódica (de oxidación) y la catódica (de reducción). Para cuantificar este proceso se involucra la medición de cargas eléctricas, donde los métodos electroquímicos empleados se basan en la excitación eléctrica exterior del sistema para analizar su respuesta [10].

Los fenómenos de corrosión en la industria del gas y el petróleo son principalmente mecanismos de tipo electroquímico. En la corrosión por CO₂, el

CO₂ como especie química, se encuentra en equilibrio con las diferentes fases del petróleo, su concentración en la fase acuosa y en la fase aceite está representada por la fugacidad de esta especie en la fase gaseosa, que puede tomarse como equivalente a su presión parcial en el gas. La presencia de CO₂ en la fase acuosa, permite su disociación, volviendo esta fase acida, en cuyo caso el pH se ve influenciado por la presión parcial de CO₂, además de las sales disueltas en esta fase, lo que generan un ambiente altamente corrosivo de naturaleza electroquímica [10].

1.2.1 Corrosión por CO₂

El mecanismo de corrosión por CO₂, ha sido estudiado por muchos investigadores, se han realizado estudios como la simulación de flujos multifásicos, mecanismo de corrosión, desempeño de la inhibición, y los tipos de técnicas de monitoreo de la corrosión [11,12]

La corrosión por CO₂ de los aceros al carbón es uno de los mayores problemas presentes en la industria de producción de gas y petróleo. Su mecanismo ha sido aceptado por muchos investigadores, a través del trabajo realizado por Waard and Milliams para Shell [13]. La reacción básica de corrosión por CO₂ ha sido bien estudiada y aceptada a través del trabajo hecho en décadas pasadas [13]. La principal reacción química involucra disolución de CO₂ e hidratación a la forma de ácido carbónico, como sigue;



La razón de la alta corrosividad del ácido carbónico no fue revelada sino hasta la década de 1970 cuando fueron realizadas investigaciones sistemáticas sobre el mecanismo de corrosión por CO₂. En 1975, una reacción de reducción catódica

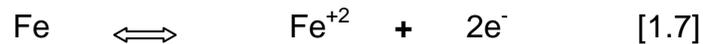
fue sugerida por Waard and Milliams. De sus resultados experimentales concluyeron que la evolución catódica de hidrogeno en la corrosión por CO₂, procede por un camino catalítico por reducción directa de acido carbónico no disociado. Del mecanismo sugerido por Waard and Milliams [13] se define;



Las reacciones catódicas son de reducción de protones y la reacción de reducción de acido carbónico:



La reacción electroquímica sobre la superficie del acero, incluye la disolución anódica del hierro, tal como:



Así, la reacción total de corrosión por CO₂ está dada por:



Es así como el fenómeno de corrosión por CO₂ sobre aceros de bajo carbono, conlleva a la formación de un producto principal de corrosión, el FeCO₃, el cual, cuando está precipitado, podría o no formar una película protectora dependiendo de la temperatura y de las condiciones de formación [14]. La estabilidad de dichas películas, su capacidad de protección y adherencia, determina la naturaleza y velocidad de corrosión en sistemas con presencia de CO₂. La Figura 1.3 ilustra el mecanismo de corrosión por CO₂. El mecanismo fue confirmado por Schmitt and Rothmann en 1977, [15]. Este mecanismo es ahora generalmente aceptado como explicación de la fuerte corrosividad del acido carbónico.

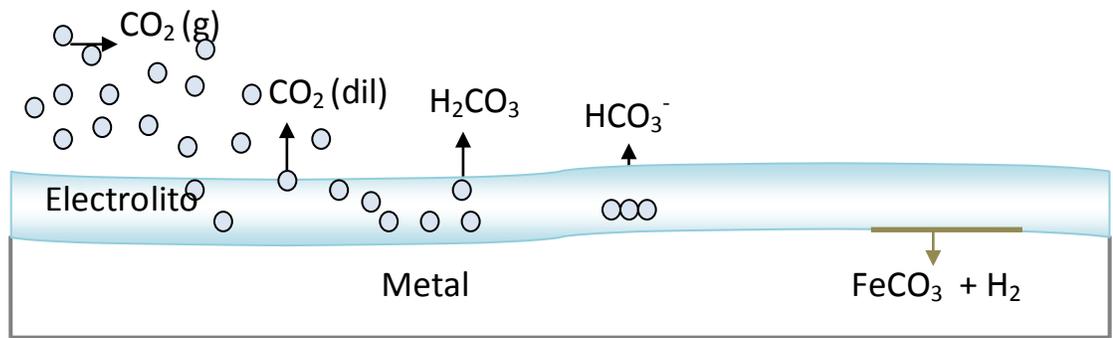


Figura 1.3. Mecanismo de corrosión por CO_2 sobre acero al carbono, [15].

La precipitación del carbonato de hierro en estado sólido, ocurre cuando las concentraciones de Fe^{+2} y CO_3^{-2} excede la solubilidad límite [15]. Así, la presencia del FeCO_3 sobre la superficie del acero reduce la velocidad de corrosión debido a que se presenta como una barrera de difusión de las especies involucradas en el mecanismo de corrosión. La estabilidad de esta película depende principalmente de la supersaturación de especies formadoras de la película y de la temperatura de formación [15]. Los iones Fe^{+2} son producto de la disociación anódica del hierro en medios acuosos, y su incremento de concentración puede generar supersaturación.

El aumento del pH conduce el incremento de la concentración de iones CO_3^{-2} y a su vez conduce el incremento de la saturación de iones CO_3^{-2} , y por lo tanto tendencia a la formación de FeCO_3 . La temperatura de formación también tiene un efecto marcado en la formación de la película de carbonato [16], su crecimiento es un proceso lento que depende de la temperatura. El incremento de la temperatura, decrece la solubilidad del carbonato de hierro, así, la velocidad de precipitación incrementa sustancialmente con la temperatura [15-17]. La influencia de los factores que promueven la velocidad de corrosión por CO_2 es presentada a continuación.

1.2.1.1 Factores que promueven la corrosión por CO₂

La corrosión por CO₂ es un fenómeno que está influenciado por una gran cantidad de parámetros, estos son de tipo ambiental, entorno físico y variables metalúrgicas relacionadas con el material [18], la Figura 1.4 ilustra las diferentes variables que pueden influenciar en el desempeño de sistemas que presentan corrosión por CO₂.

La interacción de todos estos parámetros puede actuar de manera sinérgica y promover así el mecanismo de corrosión por CO₂. Dentro de estos parámetros, encontramos los de tipo físico y de condiciones del fluido tales como contenido de agua en el sistema, presión y temperatura, presencia de gases ácidos entre otros. Así como también factores relacionados con el material estructural, tales como microestructura del acero, composición química y presencia de elementos aleantes, entre otros.

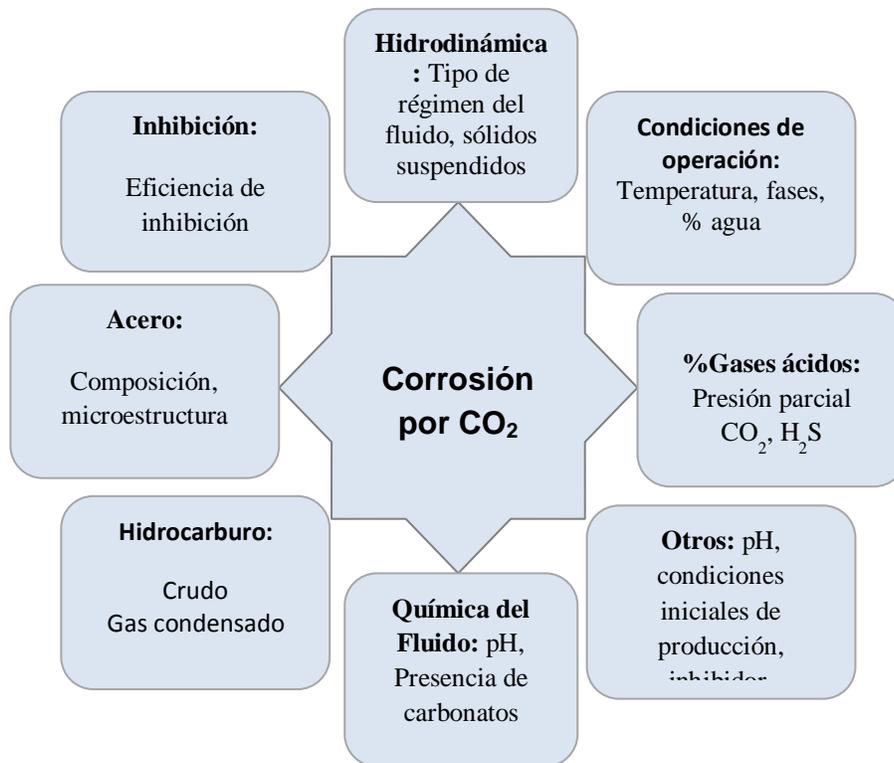


Figura 1.4. Parámetros que afectan el desempeño de sistemas con corrosión por CO₂ [18].

Es importante destacar que la presencia individual de gas seco CO_2 , es una condición no corrosiva, sin embargo, al entrar en contacto con la fase acuosa y la superficie del metal, se promueve el fenómeno de corrosión, es así como, para que el fenómeno de corrosión ocurra por efecto del CO_2 debe haber presencia de humedad.

Efecto de la presión: Los estudios realizados por Waard and Milliams [17], encontraron una relación entre la velocidad de corrosión y la presión parcial de CO_2 a las temperaturas de estudio (15°C , 25°C y 60°C) y las cuales presentan una relación exponencial de 0.67, otros autores encontraron resultados similares, con relaciones exponencial en el rango de 0.5-0.8 [19,20].

De manera general se puede decir que en la velocidad de corrosión se incrementa al aumentar la presión parcial de CO_2 , sin embargo algunos autores [14], indican que un incremento en la presión parcial de CO_2 produce un incremento en la actividad del ion carbónico, que favorece la formación de capas protectoras de siderita (FeCO_3) y por ello la velocidad de corrosión disminuye. Por lo que, se debe tomar en cuenta los factores determinantes de la solubilidad del dióxido de carbono como son: presión, temperatura, y composición del agua. [21,22]

Efecto de la Temperatura: La temperatura tiene una influencia significativa sobre la velocidad de corrosión, de manera general se ha establecido, que bajo una presión parcial de CO_2 determinada, la velocidad de corrosión incrementa al aumentar la temperatura hasta que se alcanza cierta temperatura. Más allá de esta temperatura de protección, se favorece la formación de películas protectoras, que disminuyen la velocidad de corrosión. La influencia de la temperatura afecta considerablemente la solubilidad del CO_2 y O_2 , varios autores han evidenciado como el aumento de la velocidad de corrosión generalmente aumenta con el aumento de la temperatura, (Johnson and Thonsom en 1991 y Dugstad 1992) [23]. De acuerdo con las diferentes investigaciones y estudios realizados, se han identificado dos mecanismos de corrosión por CO_2 en función de la temperatura. Uno, a bajas temperaturas

(<60°C) y dos, a temperaturas altas (>150°C). A bajas temperaturas, la corrosión por CO₂ es función del pH, concentración de sales, P_{CO₂} y la metalurgia del acero. Sin embargo, a altas temperaturas la corrosión por CO₂ es influenciada por sistemas hidrodinámicos debido a cambios en la superficie electroquímica [24].

Varios autores han encontrado la influencia de la temperatura en la formación de las películas protectoras de carbonato en sistemas de corrosión por CO₂, a bajas temperaturas (<60°C) la solubilidad del FeCO₃ es alta y su velocidad de precipitación es baja, allí, la película no se formara, y si lo hace su porosidad es alta y tiene poca adherencia a la superficie metálica, por lo tanto es una película no protectora. Se ha reportado que por encima de 60°C la protección de la película de carbonato de hierro aumenta con la temperatura debido a la disminución de su solubilidad [24,25].

pH: La influencia del pH sobre las reacciones electroquímicas y la precipitación de los productos de corrosión, tienen un fuerte efecto sobre las películas producto de la corrosión debido al efecto que ejercen sobre la solubilidad del FeCO₃ [15].

Productos de Corrosión: La presencia de carbonatos de hierro es otro factor que influencia la velocidad de corrosión en sistemas con CO₂. En los procesos de corrosión de aceros al carbono de baja aleación. En un ambiente húmedo y en presencia de CO₂, se forma carbonato de hierro, producto de la reacción de corrosión en la superficie del acero desnudo. Este producto forma una película sobre la superficie, dando como resultado una reducción de la velocidad de corrosión. Mediante microscopia electrónica de barrido, se puede identificar la morfología y cristalinidad de dichas películas, Dugstad [23] encontró que a bajas temperaturas (20-40°C), se formó principalmente carburo de hierro, pero películas protectoras de carbonato fueron formadas a 80°C. En estos estudios, mostró como la velocidad de corrosión aumentó con la temperatura y esta alcanzo un máximo en el rango de 60-90 °C. Esto se atribuyo a las altas

velocidades de precipitación de carbonato de hierro a elevada temperatura [26,27].

Velocidad del fluido: Otro de los factores que influencia el fenómeno de corrosión por CO₂ es, la velocidad del fluido; en fluidos con baja velocidad o estáticos usualmente se obtienen bajas velocidades de corrosión, y en estas condiciones se hace más probable que existan fenómenos de corrosión localizada, como picado. Las velocidades de corrosión usualmente aumentan con la velocidad; altas velocidades del fluido, y la presencia de sólidos suspendidos y formación de burbujas de gas pueden conllevar a fenómenos sinérgicos tales como corrosión, erosión y cavitación respectivamente [28].

Efecto de la microestructura y composición: La importancia de la composición química y la microestructura de aceros al carbón de baja aleación han sido estudiados, sin embargo diversos factores son aun inciertos. Varios autores han estudiado la influencia de la microestructura del acero sobre en proceso de corrosión en soluciones acuosas con contenido de CO. El efecto de estas variables sobre la formación de la película de productos de corrosión o efectos de acción de inhibición, son fenómenos que no han sido relacionados, por su propia complejidad.

López et al. [29] estudiaron la influencia de la microestructura en el desempeño de inhibidores, en sistemas de corrosión por CO₂. Mediante el uso de pruebas electroquímicas, evaluaron el efecto de la adición de 100 ppm de un inhibidor fólmico para diferentes microestructuras de acero de bajo carbono. Se reporto que la presencia del inhibidor mejoró la resistencia a la corrosión de las muestras con tratamiento térmico de recocido, mientras que para muestras con temple y revenido, el efecto fue contrario. Oblonski et al. [30] evaluaron la eficiencia de las condiciones superficiales y microestructura. Ellos estudiaron la adsorción de un inhibidor sobre acero al carbono con dos diferentes microestructuras. Ellos encontraron que este inhibidor actúa con eficiencias muy altas en microestructuras ferrítica-perlítica y débilmente sobre microestructura martensítica. Ellos atribuyeron las diferencias a la persistencia de las películas

pasivas en las dos microestructuras, con una película pasiva más estable en el acero ferrítico-perlítico que hace más favorable la adsorción del inhibidor.

1.3 Inhibidores de corrosión

Los inhibidores de corrosión son uno de los principales métodos utilizados a nivel industrial para controlar la corrosión, los cuales son generalmente adicionados de manera continua o intermitente para controlar así la corrosión. En la década de 1940, los primeros inhibidores orgánicos formadores de película tipo amina utilizados para protección frente a la corrosión fueron desarrollados, Gross y Andrews en 1948 y Blair y Gross en 1949 [31]. A partir de allí, se incentivo el desarrollo de formulaciones químicas de inhibición basados en la creación de inhibidores orgánicos formadores de película base aminas y de sus sales. Su uso en oleoductos y gasoductos de producción empezó a hacerse de manera satisfactoria en la década de 1950 [31,32]. Durante 1940 a 1960, una gran cantidad de nuevos inhibidores de tipo fílmico y sus derivados fueron desarrollados, normalmente son compuestos nitrogenados y se pueden clasificar como: (i) amidas/imidazolinas. (ii) sales de moléculas nitrogenadas con ácidos carboxílicos. (iii) cuaternarios de nitrógeno. (iv) polioxialquilatos amidas, aminas e imidazolinas. (v) heterocíclicos nitrogenados.

Los inhibidores comerciales son mezclas únicas que contienen tres elementos básicos: (i) base del inhibidor, el componente activo del inhibidor. (ii) una base de disolvente. (iii) aditivos, tales como surfactantes, potenciadores de formación de película, antiespumantes y transportadores de oxígeno

Los inhibidores de corrosión generalmente minimizan la corrosión por la formación de una película delgada, que actúa como barrera sobre la superficie del metal controlando su interacción con el medio corrosivo. De acuerdo con las diferentes hipótesis planteadas por investigadores y desarrolladores de productos de inhibición de corrosión, la película puede ser formada de diversas maneras; por adsorción, por formación de precipitados o que la combinación de

adsorción y los productos de corrosión que promueven la formación de una capa pasiva en la superficie del metal [9, 13].

1.3.1 Clasificación de los inhibidores

Su clasificación ha sido realizada de manera diferente por varios autores, una de las clasificaciones comúnmente presentada con respecto a su funcionalidad es [33]:

- a) Inhibidores anódicos (Pasivantes): En este tipo de inhibidores, el incremento en la polarización anódica, decrece la corriente de corrosión, y así, la velocidad de corrosión del ánodo. Este tipo de inhibidores debe ser utilizado con precaución, ya que ellos pueden causar incremento de la corrosión localizada, si ellos no cubren completamente la superficie anódica.
- b) Inhibidores catódicos: Este tipo de inhibidores causan polarización catódica, estos decrecen la corriente de corrosión y la velocidad de corrosion del anodo.
- c) Inhibidores de precipitación: Son compuestos que promueven la formación de precipitados sobre la superficie del metal, aislando así, totalmente la superficie del metal los más comunes incluyen silicatos y fosfatos.
- d) Inhibidores en fase vapor: Son compuestos orgánicos caracterizados por sus bajas presiones de vapor, las presiones de vapor características de este tipo de inhibidores es del orden de 0.013–66.66 Pa. Estos compuestos son transportados en sistemas cerrados hacia el ánodo mediante volatilización [14], quedando en contacto con la superficie del

metal, el vapor de estos inhibidores se condensa así sobre la superficie del metal.

- e) Inhibidores orgánicos (fílmicos): Pueden actuar como inhibidores anódicos o catódicos, sin embargo, son dosificados en la proporción suficiente actúan sobre la superficie total del metal, generalmente denominados como formadores de película. Protegen el metal por la formación de una película hidrofóbica sobre la superficie del metal, su eficiencia depende de su composición química, su estructura molecular y su afinidad por la superficie metálica.

Los inhibidores orgánicos se pueden adsorber sobre la superficie de acuerdo a la carga iónica del inhibidor y a la carga de la superficie. Los inhibidores catiónicos, como las aminas y los aniónicos tales como los sulfonatos, se adsorben preferencialmente, dependiendo de, si la superficie está cargada negativamente o positivamente. Estos inhibidores construyen una película protectora de moléculas adsorbidas sobre la superficie del metal la cual provee una barrera para la disolución del metal en el electrolito.

La naturaleza de la capa protectora formada por dichos inhibidores muestra claramente su eficiencia en presencia de fases hidrocarbonadas. Los inhibidores más comúnmente usados en la industria del petróleo son las aminas, diaminas, imidazolinas, pirimidinas y sus compuestos, con ácidos fáticos, ácidos naftenicos y sulfonatos [34]. Su mecanismo de adsorción ha sido documentado y estudiado por varios investigadores [34,35].

1.3.2 Mecanismo de adsorción de inhibidores orgánicos

Los trabajos realizados por Nesic et. [13] al. han descrito el fenómeno previo a la adsorción del inhibidor mediante la formación de micelas, la adsorción en función de la carga superficial del metal, la estructura química del inhibidor y el potencial electroquímico en la interface metal-electrolito. Describiendo una molécula de inhibidor como un agente superficial activo la cual está formada por una parte hidrofílica y otra parte hidrofóbica, esto se ilustra en la Figura 1.7.

La parte hidrofóbica (cadena hidrocarbonada) es forzada a disolverse en el agua por la parte hidrofílica. La molécula de inhibidor tiene una tendencia a asociarse con otras moléculas tanto en la interface como en la solución.

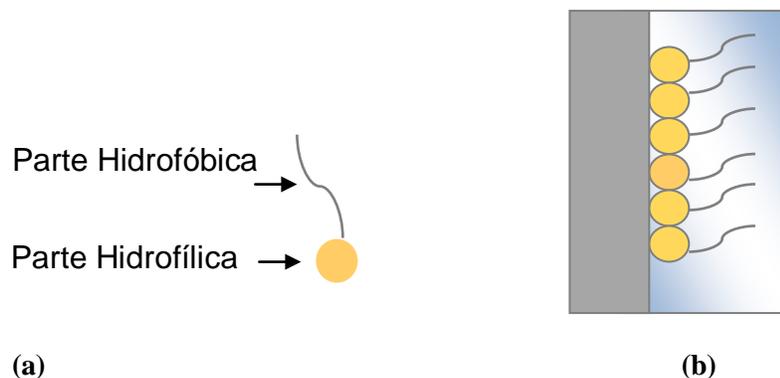


Figura 1.7. (a) Molécula de inhibidor. (b) Adsorción sobre la superficie metálica. [13]

Cuando la concentración de inhibidor es muy baja, las moléculas de inhibidor tienden a permanecer aisladas en la solución; a medida que la concentración de inhibidor incrementa, las moléculas tienden a segregarse en la interface metal-electrolito. Si la concentración de inhibidor sigue aumentando, las moléculas de inhibidor tienden a agregarse dentro de estructuras esféricas, denominadas

micelas. La concentración a la cual estas micelas son formadas ha sido llamada concentración crítica de micelas. El interior de la micela se asemeja a la parte hidrofóbica de la molécula y la parte externa, la parte hidrofílica.

En el fenómeno de adsorción, el primer estado del mecanismo de acción del inhibidor en un medio ácido es la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica. El proceso de adsorción es adicionalmente influenciado por la naturaleza de la superficie metálica y su carga superficial, además de la estructura molecular del inhibidor orgánico y el tipo de electrolito. La adsorción ocurre debido a que la energía de interacción entre el inhibidor y la superficie metálica es mayor que la energía de interacción entre las moléculas de agua y la superficie metálica. Dentro de los tipos de interacción existentes entre un inhibidor orgánico y la superficie metálica se destacan [36]:

- (a) Adsorción física: Es resultado de las fuerzas electrostáticas atractivas entre iones inhibidores orgánicos o dipolos y la superficie metálica cargada eléctricamente. Este tipo de mecanismo es dependiente de parámetros estructurales como longitud de la cadena de hidrocarburo, la naturaleza y posición de sustituyentes en anillos aromáticos, características eléctricas del inhibidor, tipo de iones presentes en la solución y el potencial del metal.
- (b) Quimiadsorción: En este las moléculas de inhibidor transfieren o comparten cargas con la superficie metálica para formar un enlace coordinado. Este proceso toma lugar más lentamente que la adsorción física y con energías de activación mucho más altas.

Dentro de los mecanismos de adsorción del inhibidor los postulados por Mansfeld, [25] se describen:

- (a) Cambios en la doble capa eléctrica: Los inhibidores de corrosión se relacionan con cambio en la estructura de la doble capa eléctrica en la

interface metal-solución, debido a la adsorción electrostática de especies inhibitorias ionizadas.

- (b) Formación de una barrera física: Las especies de inhibidor forman capas multimoleculares sobre la superficie del metal, las cuales actúan como una barrera que retarda la difusión de iones del electrolito hacia la superficie metálica. La obstaculización del transporte de masa causa inhibición de las reacciones de corrosión.

- (c) Reducción de la reactividad del metal: De acuerdo a este mecanismo, el inhibidor se adsorbe en sitios activos respecto a las reacciones electroquímicas parciales de corrosión. Actuando como bloqueadores de los correspondientes sitios anódicos o catódicos.

- (d) Acción de los inhibidores dentro de las reacciones: Los inhibidores adsorbidos pueden participar en la formación intermedia, decrecimiento o estimulación de las reacciones de electrodo dependiendo de la estabilidad de la compleja superficie adsorbida.

1.3.2.1 Mecanismo de inhibición de inhibidores base imidazolinas

Los inhibidores de uso común y más ampliamente usados en la industria del gas y el petróleo son los inhibidores orgánicos, base imidazolinas, amidas, aminas y sus sales [33, 35,37], las cuales han sido utilizadas en este estudio. La estructura de estos compuestos es mostrada en la Figura 1.8. La molécula de imidazolina está conformada por un grupo principal de la imidazolina o compuesto nitrogenado heterocíclico, un grupo corto o cadena lateral (R_1), y el grupo de hidrocarburo de cadena larga o cadena hidrocarbonada, R_2 .

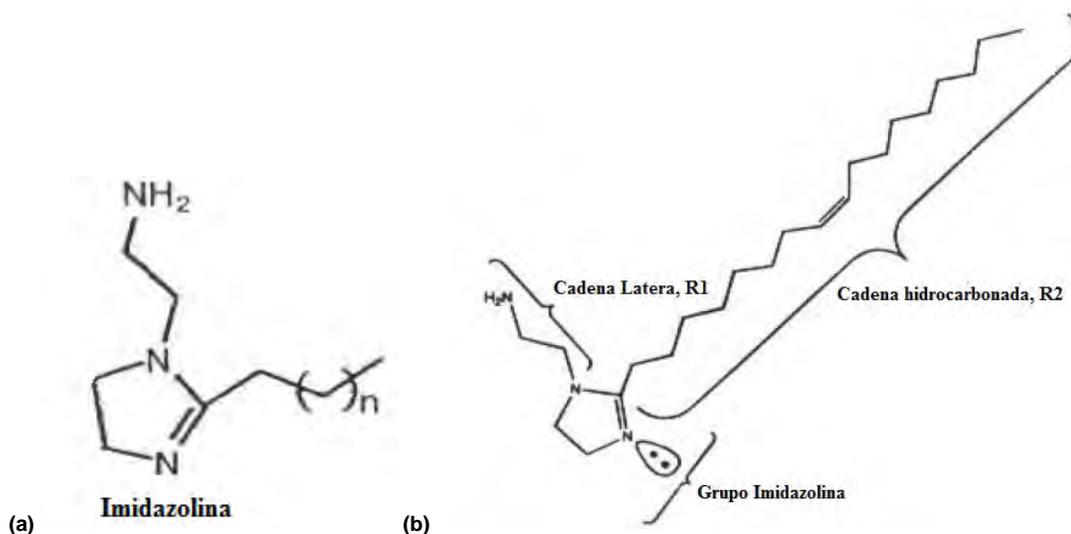


Figura 1.8. Estructura de inhibidor tipo imidazolina. a. Estructura general de la imidazolina (Jovancicevic. Et al. 1999)[39]b. Molécula típica de Imidazolina (Ramachandran. Et. al. 1996) [40]

Del trabajo hecho por estos investigadores se ha propuesto el mecanismo de inhibición de inhibidores tipo imidazolina, donde un par de electrones solitarios del grupo amino de la cadena lateral independiente son los responsables de la adsorción de la molécula y su anclaje a la superficie [38]. Muchos investigadores coinciden en que la larga cadena hidrocarbonada, es la principal responsable del mecanismo de inhibición. Jovancicevic et. al. en 1999 [39], mostró experimentalmente que la cadena hidrocarbonada fue extremadamente importante en un rango de C_8 - C_{20} , en el uso de imidazolinas como inhibidor de corrosión [39]. Esto en contraste con los resultados de Ramachandran et. al. [39] en 1996, mostraron el poco efecto de la larga cadena de hidrocarburo, C_{12} [40]. Explicaron el efecto del grupo hidrofóbico sobre la formación de la película de inhibidor por un incremento considerable de la energía de cohesión relacionada con la longitud de la cadena hidrocarbonada, por encima de C_8 . La baja actividad de C_8 , podría ser atribuida a la formación de pequeñas micelas esféricas en la solución y a la formación de una película de inhibidor no uniforme en la superficie del acero.

El efecto de la cadena lateral se pensaba que era debido al anclaje de la molécula a la superficie del metal a través del par de electrones libres del N del grupo amino, y por tanto se pensaba era parte importante del mecanismo de adsorción de la molécula [38]. Así, los inhibidores tipo imidazolina poseen una cadena lateral, tal como; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-X}$, donde $\text{X} = \text{NH}_2$ o OH y es un elemento polar. Estos grupos polares pueden formar enlaces tipo hidrogeno, donador-aceptor (esto involucra un par de electrones solitarios de N o de O, coordinados con el Fe), sin embargo, la sustitución del grupo amina por un grupo alquilo, no decrece la eficiencia de inhibición, de ello, Edwards et. al. [39-40] concluyeron que la cadena lateral es necesaria para aumentar la eficiencia de inhibición de la molécula.

Ramachandran et. al. [40] reportaron que la sustitución del grupo lateral con un grupo alquilo que actúa de igual manera que el grupo amino, pero, su remplazo por el grupo hidrogeno, presenta una disminución notoria en la eficiencia de inhibición, la razón dada para este efecto, fue que el grupo lateral podría actuar restringiendo la disposición de la cadena hidrocarbonada, esto es, que impediría el libre movimiento de la cadena larga hidrocarbonada. De esta manera cita que: el libre movimiento de la cadena, hace que sea más fácil que el agua difunda hacia la superficie entre dos cadenas hidrocarbonadas adsorbidas [41].

1.3.3 Modelamiento de la inhibición; Isotermas de adsorción

El modelamiento de la inhibición de la corrosión es realizado a través del uso de isotermas de adsorción, las cuales son usadas para describir la eficiencia de los inhibidores. A continuación se describen las isotermas de adsorción características más usadas para describir el desempeño de los inhibidores de corrosión [42].

- (a) Isoterma de Langmuir: La isoterma de Langmuir, fue uno de los modelos iniciales de adsorción de especies sobre una superficie desarrollado por Irving Langmuir en 1916. Langmuir asumió que una superficie consiste de

un número dado de sitios donde una especie puede adherirse física o químicamente. La adsorción física realizada a través de interacciones de Van der Waals, llamada fisisorción, mientras la adsorción química realizada a través de la formación de un enlace covalente llamada quimisorción.

Tomando x_0 , como la concentración total de sitios disponibles sobre un sustrato dado se define la fracción de cobertura (θ), como [42]:

$$\theta = \frac{x}{x_0} \quad [1.9]$$

Donde x es la concentración de sitios ocupados. La velocidad de adsorción V_a , será proporcional a la concentración de gas o líquido (C) sobre la superficie, y la fracción de superficie que no está cubierta ($1-\theta$), obteniendo la ecuación de velocidad de adsorción, v_a :

$$v_a = k_a C (1 - \theta) \quad [1.10]$$

Donde K_a es la constante de velocidad de adsorción. La velocidad de desorción es proporcional a la fracción de superficie ocupada, así, la ecuación de velocidad, v_d :

$$v_d = k_d \theta \quad [1.11]$$

K_d es la constante de velocidad para desorción. En el equilibrio, la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción, y la ecuación puede ser escrita como;

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_c} C \quad [1.12]$$

La relación de las constantes de velocidad en (1.12) es igual a la constante de equilibrio ($K = k_a/k_d$). Luego de sustituir y reordenar, la fracción de cobertura queda representada por:

$$\theta = \frac{k_c}{1 + k_c} \quad [1.13]$$

La funcionalidad del modelo de Langmuir, se presenta en casos donde hay una interacción intermolecular despreciable entre partículas adsorbidas y donde solo una monocapa puede potencialmente ser adsorbida, allí el modelo de Langmuir se ajusta bastante bien.

(b) Isoterma de Frumkin: La isoterma Frumkin es una de las isotermas más antiguas (1925), también conocida como isoterma de interacción lateral, la cual es una extensión de la isoterma de Langmuir. Supone que las moléculas adsorbidas interactúan y se afectan además de adsorción por efecto de repulsión o atracción entre ellas. Así, este modelo incluye un parámetro de interacción entre las moléculas adsorbidas de inhibidor, denominada g . Esta isoterma se representa por la ecuación:

$$\text{Log} \frac{\theta_c}{1-\theta} = \text{Log} K + g\theta \quad [1.14]$$

(c) Isoterma de Temkin: La isoterma de Temkin, conocida como isoterma de superficie heterogénea, fue desarrollada en 1941, en esta isoterma de adsorción se consideró una superficie heterogénea, donde existen interacciones no moleculares, se consideró la superficie dividida en diferentes zonas, lo que ocasiona zonas de no interacción entre moléculas, considerando que en cada uno de las zonas se ajustan al modelo de isotermas de Langmuir, así, incluye un parámetro de de interacción lateral entre moléculas adsorbidas, a través de la ecuación;

$$\text{Log} \frac{\theta}{c} = \text{Log} K + g\theta \quad [1.15]$$

(d) Isoterma de Flory Huggins: En esta isoterma el proceso de adsorción es considerado un proceso sustitucional. La molécula en la solución, que va

a ser adsorbida, deja espacios en la superficie del electrodo, debido al desplazamiento realizado por algunas moléculas de agua que lo cubren. Así, incluye el parámetro x , que mide las moléculas de agua previamente adsorbidas y que han sido desplazadas por una molécula de inhibidor, la ecuación que describe su comportamiento es:

$$\text{Log} \frac{\theta}{c} = \text{Log} xK + x\text{Log} (1 - \theta) \quad [1.16]$$

1.3.4 Inhibidores utilizados en la industria del crudo y el gas

En los inicios dentro de la industria de los productores de petróleo se utilizaban numerosos compuestos químicos, algunas veces con éxito, para minimizar los daños por corrosión en los equipos y sistemas de producción. Una vez que las aminas y las imidazolinas entraron en uso para la inhibición de la corrosión en la industria del gas y el petróleo, estas causaron un cambio dramático y altamente efectivo en esta industria. Los inhibidores modernos son aplicados en campo, de manera continua o por lotes de manera periódica, a concentraciones que van desde 15-50 ppm regularmente, en base a la producción total líquida.

Actualmente existe comercialmente una gran variedad de inhibidores químicos para el control de la corrosión en la industria del gas y el petróleo. En los últimos años, moléculas orgánicas con contenidos de S, P y N en diferentes combinaciones han sido desarrolladas. Estos tipos de inhibidores han extendido su desempeño como inhibidores de uso en la industria del gas y el petróleo en dirección a su tolerancia en sistemas con altos contenidos de oxígeno y en el control de la corrosión en sistemas asociados con CO_2 y H_2S . Una gran cantidad de los inhibidores utilizados actualmente en los campos petroleros son compuestos orgánicos nitrogenados.

Los tipos básicos son hidrocarburos de cadena larga (usualmente C_{18}) como parte de su estructura. Muchos de los inhibidores de gran éxito en esta industria

son base alifática diamina de cadena larga o imidazolinas con cadena larga de C. Varias modificaciones de este tipo de estructuras han sido realizadas para cambiar las propiedades físicas del material. Por ejemplo, el óxido de etileno es comúnmente aplicado con estos compuestos en varios porcentajes moleculares para obtener polioxi-etileno, derivado que tiene diferentes grados de dispersión en salmuera. También muchos ácidos carboxílicos son utilizados para sales de aminas o imidazolinas [33]. Una clasificación general presentada por Roberge, [33] destaca como los inhibidores utilizados en la industria del petróleo pueden ser clasificados así:

- Amidas/Imidazolinas
- Sales de moléculas nitrogenadas con ácidos carboxílicos.
- Nitrógeno cuaternario
- Polioxi-alquilatos aminas – amidas e imidazolinas.
- Nitrógenos heterocíclicos y compuestos que contienen P, S y O.

1.4 Técnicas de monitoreo de corrosión

El monitoreo en tiempo real de tuberías de transporte de crudo y gas, tanques y otros equipos estáticos permite la evaluación casi instantánea, de la corrosividad de los fluidos producidos y transportados. Así, el objetivo principal del monitoreo de corrosión, es optimizar los programas de manejo de corrosión mediante las medidas de velocidad de corrosión, predicción de medidas de penetración por corrosión y probable falla, y detectar cambios inesperados en el ambiente corrosivo, lo cual permita tomar acciones inmediatas de control.

Algunas tecnologías modernas de monitoreo de corrosión revelan la naturaleza altamente dependiente del tiempo de los procesos de corrosión. La integración de estas tecnologías de control de corrosión en los sistemas existentes puede servir como alerta temprana para prevenir los costosos daños causados por fenómenos de corrosión [43].

Un amplio grupo de técnicas y sistemas para el monitoreo de la corrosión ha evolucionado de manera particular en las últimas dos décadas, para detectar, medir y predecir el daño sufrido por fenómenos de corrosión. El desarrollo de técnicas eficientes para el monitoreo de la corrosión y la implementación de software de fácil uso, ha permitido el empleo de nuevas técnicas de monitoreo en campo, que hasta hace pocos años solo eran posibles en el laboratorio. En sectores como el de la industria de producción de gas y el petróleo, sistemas sofisticados para el control y monitoreo de la corrosión han sido utilizados con éxito [43].

Dentro de las técnicas de monitoreo de la corrosión en la industria del gas y el petróleo, se han aplicado diferentes técnicas de medición con el objeto de determinar la velocidad de corrosión.

Así, las técnicas de medición de la corrosión en línea permiten un monitoreo constante, el cual provee una medición directa de la pérdida de metal o velocidad de corrosión. Dentro de las técnicas para el monitoreo de la corrosión en campo y las cuales son motivo de esta investigación encontramos los cupones de corrosión o cupones gravimétricos y las probetas de resistencia eléctrica, cuyos datos son acumulativos y la técnica de resistencia a la polarización lineal, técnica electroquímica para monitoreo en tiempo real [43].

Muchas de las técnicas de monitoreo e inspección de la corrosión han sido recientemente organizadas por un grupo de especialistas y usuarios interesados en diferentes categorías del monitoreo y control de la corrosión, ver Tabla 1.1 [43]. En el reporte producido por este grupo, se define una técnica directa, como aquella que mide los parámetros directamente afectados por los procesos de corrosión y una técnica indirecta provee datos o parámetros que son afectados por la corrosividad del ambiente o por los productos de los procesos de corrosión. Adicionalmente una técnica puede ser descrita como intrusiva si esta requiere acceso a través de una tubería o sistema para realizar las mediciones.

La implementación del monitoreo de la corrosión es una necesidad y un compromiso que debe realizar la industria de gas y petróleo, el cual ve fuertemente afectada con problemas de corrosión que van desde costo relacionados con reparación y pérdidas en producción, hasta contaminación de productos pasando por daños de tipo ecológico y de seguridad humana.

Tabla 1.1 Técnicas de medida directa de corrosión [43].

TECNICAS INTRUSIVAS
<p>Técnicas físicas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Pérdida de masa-Cupones • Resistencia eléctrica (ER) • Inspección Visual
<p>Técnicas electroquímicas DC</p> <ul style="list-style-type: none"> • Resistencia a la polarización Lineal (LPR) • Amperímetro de resistencia cero (ZRA) entre electrodos disimiles (galvánica) • Amperímetro de resistencia cero (ZRA) entre electrodos de la misma aleación. • Polarización potenciodinámica – galvanodinámica • Ruido electroquímico (ECN)
<p>Técnicas electroquímicas AC</p> <ul style="list-style-type: none"> • Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) • Análisis de armónicos
TÉCNICAS NO INTRUSIVAS
<p>Técnicas físicas para la pérdida de metal</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ultrasónicas • Fuga de flujo magnético (Magnetic flux leakage-(MFL)) • Electromagnéticas: Corrientes de Eddy • Electromagnéticas: Técnicas de campo a distancia (Remote Field Technique (RFT)) • Radiografía • Superficie de activación y radiometría gamma • Trazado de campos eléctricos
<p>Técnicas físicas para la detección y propagación de grietas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Emisión acústica • Ultrasonido (detección de defectos) • Ultrasonido (Dimensionamiento de los defectos)

1.4.1. Técnicas gravimétricas

Dentro de las técnicas gravimétricas encontramos las técnicas de Pérdida de Peso de cupones gravimétricos o cupones de corrosión y la técnica de Resistencia Eléctrica (ER), estas técnicas son comúnmente denominadas técnicas de pérdida acumulativa.

1.4.1.1 Cupones de pérdida de peso

Los cupones de pérdida de peso, son un método tradicional y más ampliamente utilizado para el monitoreo de la corrosión en la industria del gas y el petróleo. En esta técnica los cupones son usualmente expuestos a las corrientes de crudo-agua o gas que circulan a través de las tuberías de transporte.

En esta técnica un material metálico cuya metalurgia es conocida, se expone en un ambiente determinado por un periodo de tiempo dado. Al final del periodo de exposición el cupón es inspeccionado visualmente; además, se realiza la evaluación de sus productos de corrosión y se realiza el pesado final para determinar el peso perdido por corrosión [43,44]. El tipo de corrosión puede ser evaluado en algunos casos por simple inspección visual. En el caso de picado, la velocidad de penetración puede ser determinada por la medición de la profundidad de las picaduras o la medida del espesor del material remanente.

Dentro de las ventajas que presentan los cupones de corrosión se encuentran:

- Medida de la pérdida de espesor real en el tiempo de exposición.
- Caracterización de los productos de corrosión formados sobre el cupón.
- Determinación de la forma de corrosión presente, sea esta general o localizada.
- Pueden ser diseñados para la evaluación de condiciones de corrosión específicas.
- Permite una evaluación simultánea de exposición de cupones de corrosión.

En este método, un cupón es pre-pesado e introducido en el sistema de corrosión, para luego ser removido, luego de un periodo de tiempo de exposición. El cupón es limpiado de todos sus productos de corrosión y es nuevamente pesado, así, se obtiene el valor de pérdida de peso por corrosión y se obtiene la velocidad de corrosión mediante:

$$V_{corr} = \frac{K*W}{A*T*D} \quad [1.17]$$

Donde,

V_{corr} es la velocidad de corrosión (mpy)

K es una constante ($3.45*10^6$) para el acero al carbono, v_{corr} en mpy

T es el tiempo de exposición en horas

A es el área del electrodo en cm^2

W es la masa pérdida durante el ensayo en gramos.

D es la densidad del material en $gr*cm^{-3}$

1.4.1.2 Cupón de resistencia eléctrica

La técnica de Resistencia Eléctrica (ER), mide el cambio en la resistencia eléctrica (Ohms) de un elemento metálico, expuesto al medio ambiente del proceso, su sensor de medida es un cupón electrónico. La acción de la corrosión en la superficie del elemento produce un decrecimiento en el área de la sección transversal de dicho sensor, lo cual representa un incremento en la resistencia eléctrica. El aumento en esta resistencia puede ser relacionada directamente con la pérdida de metal, y la pérdida de metal como función del tiempo representa la velocidad de corrosión.

Uno de los principales beneficios de la resistencia eléctrica es que la técnica es aplicable a la medición en la mayoría de los ambientes, es decir, conductores y no conductores. La técnica ER es un método para el monitoreo de la corrosión utilizado en línea. Su principio de operación se basa en la resistencia eléctrica del elemento metálico bajo evaluación, y la cual está dada por:

$$R = \frac{r \cdot L}{A} \quad [1.18]$$

Donde,

R = Resistencia eléctrica del elemento metálico

L = Longitud del elemento

A = Área de la sección transversal del elemento metálico

r = Resistencia específica del material.

Así, la reducción o pérdida de metal en la sección transversal del elemento producto del fenómeno de corrosión, viene acompañada de un proporcional incremento de la resistencia eléctrica del elemento.

1.4.2 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas han venido siendo utilizadas para el monitoreo de la corrosión en plantas industriales y equipos, principalmente en actividades de exploración, producción y transporte de crudo y gas natural [45]. Muchas técnicas electroquímicas han sido desarrolladas durante las décadas pasadas para la investigación de las causas y el mecanismo del proceso de corrosión, para la determinación de la corrosividad de un ambiente dado, para la evaluación de un material frente a la corrosión y la evaluación y el uso de inhibidores para el control de la corrosión, entre otros. Comparadas con las técnicas tradicionales, estas técnicas representan grandes ventajas, tales como, relativamente cortos

tiempos de medida, una alta precisión y la posibilidad de monitoreo continuo de acuerdo con la técnica usada [46].

La ecuación fundamental, para la descripción de la cinética de un proceso electroquímico se fundamenta en la ecuación de Butler –Volmer, [8] ecuación 1.19.

$$i = i_{corr} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{\beta n' F}{RT} \eta \right) \right] \quad [1.19]$$

Donde η es el sobrepotencial, i es la densidad de corriente de medida, i_{corr} la densidad de corriente de corrosión, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y n y n' es el numero de electrones transferidos en las reacciones anódica y catódica, α y β son los coeficientes relacionados con la caída de potencial a través de la doble capa electroquímica. Esta ecuación desarrollada por Butler (1924) y Volmer (1930), [8] es la fórmula fundamental, para la determinación de la cinética de las reacciones electroquímicas. De la cual se deriva la ecuación de Tafel, donde para valores suficientemente altos de potencial aplicado; para polarización anódica, cuando $\eta \gg \frac{RT}{\beta n' F}$, se obtiene:

$$i = i_{corr} \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) \right] \quad [1.20]$$

$$\eta = -\frac{2.3 RT}{\alpha F} \log i_{corr} + \frac{2.3 RT}{\alpha F} \log i \quad [1.21]$$

Para polarización catódica, cuando $-\eta \gg \frac{RT}{\alpha n' F}$, se obtiene:

$$i = i_{corr} \left[\exp \left(\frac{-\beta n' F}{RT} \eta \right) \right] \quad [1.22]$$

$$-\eta = -\frac{2.3 RT}{\beta F} \log i_{corr} + \frac{2.3 RT}{\beta F} \log i \quad [1.23]$$

Las ecuaciones (1.21) y (1.23), tienen la forma de la ecuación de Tafel:

$$|\eta| = a + b * \log i \quad [1.24]$$

Donde a y b son las constantes de Tafel, $a = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_{corr}$ y $b = \frac{2.3RT}{\alpha F}$ para polarización anódica, o $a = -\frac{2.3RT}{\beta F} \log i_{corr}$ y $b = \frac{2.3RT}{\beta F}$ para polarización catódica.

La ecuación de Butler-Volmer fue modificada en 1957 por Stern and Geary, para bajas polarizaciones (≤ 10 mV) y desarrolló la ecuación que puede ser usada con medidas de polarización lineal para cuantificar la velocidad de corrosión, ecuación.1.25;

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} * \frac{1}{R_p} \quad [1.25]$$

Donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, R_p es la resistencia a la polarización, la cual es definida como la tangente de la curva de polarización en el potencial de corrosión;

$$R_p = \left(\frac{d\eta_c}{di_c} \right) \eta_c \rightarrow 0 = \left(\frac{d\eta_a}{di_a} \right) \eta_a \rightarrow 0 \quad [1.26]$$

Donde η_c y η_a son los sobrepotenciales anodico y catodico, i_c y i_a son las densidades de corriente de polarización catodica y anodica.

Al medir la velocidad de corrosión utilizando el metodo de Stern and Geary, solo un pequeño voltaje de polarización (± 10 mV) es aplicado al electrodo que se corroe. Así, para el uso de la ecuación de Stern and Geary, es necesario la determinacion de la R_p .

Algunos investigadores han encontrado que grandes errores pueden ocurrir en la determinacion de las velocidades de corrosión por la técnica de polarizacion

lineal DC, donde la velocidad de corrosión determinada con el uso de esta técnica fue sobreestimada [47-51]. La principal razón de este error es que el valor de la R_p experimental, contiene contribuciones de la resistencia óhmica, tales como la resistencia del electrolito entre el capilar luggin y el electrodo de trabajo. Algunos autores han utilizado técnicas como “positive feedback” e “interrupter” , para remover el efecto de la resistencia óhmica, un estudio detallado de estas técnicas, ha mostrado que presenta limitaciones y son de aplicación compleja [51-55].

1.4.2.1 Resistencia a la polarización Lineal (LPR)

En esta técnica electroquímica, una pequeña perturbación del potencial (típicamente de 10-20 mV) es aplicada al electrodo de trabajo y la corriente resultante es medida. La relación del potencial de las perturbaciones conocida como resistencia a la polarización, la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión uniforme, ecuación 1.27. La resistencia a la polarización de un metal es definida como la pendiente de la curva potencial-densidad de corriente ($\Delta E/\Delta i$), al potencial libre de corrosión, y de acuerdo con la ecuación de Stern-Geary la Resistencia a la polarización puede ser relacionada con la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), como:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{\Delta E}{\Delta i} , \Delta E \rightarrow 0 \quad [1.27]$$

Donde R_p es la resistencia a la polarización; i_{corr} es la corriente de corrosión uniforme y B es la constante de resistencia a la polarización, la cual puede ser relacionada con las constantes de Tafel anódica y catódica, mediante la ecuación:

$$\beta = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 (b_a \cdot b_c)} \quad [1.28]$$

Las pendientes de Tafel requeridas para desarrollar los cálculos deben ser determinadas empíricamente de las curvas de polarización. Las pruebas de LPR usan una configuración de dos o tres electrodos idénticos, flush o proyectados. Dentro de las limitaciones del monitoreo de la corrosión por LPR, el electrolito debe poseer baja resistividad. Los electrolitos de alta resistividad producen velocidades de corrosión erróneas [43].

La resistencia a la polarización indica la resistencia a la oxidación que presenta el material durante la aplicación de un potencial externo. Finalmente la velocidad de corrosión puede ser determinada mediante la ecuación:

$$V_{corr} = 3.27 * 10^{-3} \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad [1.29]$$

Donde

EW es el peso equivalente del material en g

ρ es la densidad del material en g/cm³

$3.27 * 10^{-3}$ es un factor de conversión de unidades para obtener V_{corr} en mm*año⁻¹

1.4.2.1.1 Sistema de monitoreo de corrosión por LPR

La técnica de LPR ha venido siendo utilizada en la industria del gas y el petróleo, para el monitoreo de la corrosión en línea, en tiempo real. Comercialmente existen dos configuraciones de sondas de LPR para uso en sistemas industriales, estas son de dos y tres electrodos idénticos. En la sonda de dos electrodos el potencial aplicado al sistema requiere de un sobrepotencial, que permita superar la resistencia de la solución, consecuentemente la resistencia a la polarización será sobreestimada por la caída óhmica IR_s , y la velocidad de corrosión será subestimada. Así, la caída óhmica debe ser muy pequeña o insignificante para la validación de R_p .

El uso de una sonda de 3 electrodos, puede reducir este error, compensando la resistencia de la solución, en diversos grados, dependiendo de la posición y proximidad del electrodo de referencia y los electrodos de trabajo. Con un electrodo de referencia a gran proximidad, los efectos de R_s se pueden reducir hasta 10 veces aproximadamente [56]. El principio está en medir separadamente la ΔI y ΔE , en el circuito y medir así, la diferencia de potencial. En el circuito con el cual se realiza la medida de ΔE , usando una impedancia extremadamente alta, y de esta manera tornando despreciable el valor de R_s sobre el valor del potencial aplicado al electrodo de trabajo. La Figura 1.9 ilustra dicha configuración.

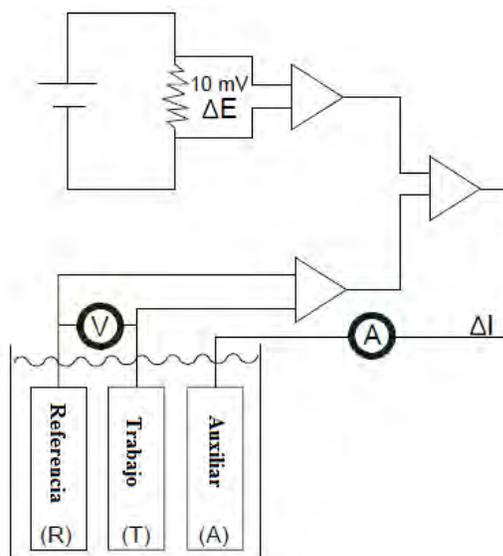


Figura 1.9 Configuración de electrodos, técnica LPR

1.4.2.2 Espectroscopia por impedancia electroquímica (EIS)

En esta técnica el elemento sensor es polarizado por la aplicación de un potencial alternante, que a su vez, produce una corriente respuesta. Para el monitoreo de corrosión, el intervalo de frecuencia de la polarización ac aplicada depende del sistema de estudio. El barrido de frecuencia completo provee información que puede ser utilizada en combinación con circuitos equivalentes para obtener información útil sobre la interface del sistema.

La respuesta en alta frecuencia es usada para determinar la componente de la resistencia de la solución (R_s). La resistencia a la polarización (R_p) puede ser determinada por sustracción del valor de R_s de las medidas de baja frecuencia. Para convertir la resistencia a la polarización en una velocidad de corrosión implica la medida empírica de las pendientes de Tafel determinadas por otras técnicas.

1.4.2.3 Análisis de armónicos

La principal ventaja del análisis armónico (HA) es que la medida de la velocidad de corrosión no emplea un valor asumido de las pendientes de Tafel [43].

HA ha sido aplicado en varios estudios de corrosión, pero la mayoría de las investigaciones han sido realizadas en hierro en medios ácidos y neutros, además con Zn, Cu, Fe [57] y acero al carbono en soluciones de NaCl [58], así como también en barras de acero de refuerzo en corrosión en concreto [30]. También se han reportado estudios de corrosión por dióxido de carbono en ausencia y presencia de inhibidores de corrosión [59,60]. La técnica HA es capaz de determinar la corriente de corrosión de las corrientes armónicas, junto con las pendientes de Tafel, permitiendo una determinación confiable de la velocidad de corrosión contrario a la técnica de LPR que emplea frecuentemente valores predeterminados de las pendientes de Tafel.

Partiendo del modelo de Stern de la doble capa eléctrica, un electrodo polarizado cerca del potencial de corrosión por un voltaje sinusoidal de frecuencia angular ω y amplitud de voltaje U_0 , en un periodo de tiempo t , dará una densidad de corriente faradaica, i , dada por [50]:

$$i = i_{corr} (\exp(2.3 U_0 \sin \omega t / b_a) - \exp(2.3 U_0 \sin \omega t / b_c)) \quad [1.30]$$

Donde, b_a y b_c son las pendientes anódica y catódica e i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión. La densidad de corriente de corrosión del proceso

farádico tendrá una forma sinusoidal distorsionada, debido a la naturaleza no lineal de los procesos parciales anódico y catódico en la curva de polarización y contendrán altos armónicos con frecuencia angular $k\omega$ ($k=2,3,\dots$). Este fenómeno es llamado distorsión farádica. Las amplitudes de las componentes armónicas pueden ser obtenidas por series de Fourier por expansión del término exponencial de la ecuación 1.30, es decir [50];

$$I_f = i_o + i_1 \sin \omega t - i_2 \cos 2\omega t - i_3 \sin 3\omega t + \dots \quad [1.31]$$

El primer término de la serie en la ecuación (1.31), i_o es la componente DC de la corriente causada por la rectificación farádica, mientras los coeficientes de los otros componentes (i_1, i_2, i_3, \dots), son las amplitudes de los componentes armónicos. La magnitud de los primeros tres componentes armónicos está dada por;

$$i_1 = 2i_{\text{corr}} \left[I_1 \left(\frac{U_o}{\beta_a} \right) + I_1 \left(\frac{U_o}{\beta_c} \right) \right] \quad [1.32]$$

$$i_2 = -2i_{\text{corr}} \left[I_{12} \left(\frac{U_o}{\beta_a} \right) - I_1 \left(\frac{U_o}{\beta_c} \right) \right] \quad [1.33]$$

$$i_3 = -2i_{\text{corr}} \left[I_3 \left(\frac{U_o}{\beta_a} \right) + I_3 \left(\frac{U_o}{\beta_c} \right) \right] \quad [1.34]$$

Donde $\beta_a = b_a / 2.303$, $\beta_c = b_c / 2.303$ y el primer orden de la función de Bessel es notado por I_n ($n=1,2,3,\dots$), las ecuaciones 1.32-1.35 pueden ser utilizadas con pequeñas y grandes amplitudes de voltaje alternante, con el valor de U_o limitado por el rango de potencial validado para la ecuación 1.30.

Las ecuaciones (1.32-1.35) fueron simplificadas por Devay and Meszaros [50] como:

$$i_1 = i_{\text{corr}} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) U_o \quad [1.35]$$

$$i_2 = -i_{\text{corr}} \left(\frac{1}{\beta_a^2} - \frac{1}{\beta_c^2} \right) \frac{U_0^2}{4} \quad [1.36]$$

$$i_3 = -i_{\text{corr}} \left(\frac{1}{\beta_a^3} - \frac{1}{\beta_c^3} \right) \frac{U_0^3}{24} \quad [1.37]$$

Devay y Meszaros [50], propusieron las siguientes ecuaciones para la determinación de la corriente de corrosión y las pendientes de Tafel, así:

$$i_{\text{corr}} = \frac{i_1^2}{\sqrt{48} \sqrt{2i_1 i_3 - i_2^2}} \quad [1.38]$$

$$\frac{1}{b_{a,c}} = \frac{1}{4.6U_0} \left(\frac{i_1}{i_{\text{corr}}} \pm 4 \frac{i_2}{i_1} \right) \quad [1.39]$$

Las medidas HA deben ser realizadas en condiciones potencioestáticas y alguna compensación IR debe ser despreciada si la resistencia del electrolito es mucho más pequeña que resistencia a la polarización esperada [61,62].

CAPÍTULO II

Procedimiento Experimental

2.1 Introducción

El objetivo principal de esta investigación fue el estudio comparativo de técnicas avanzadas y la instrumentación electroquímica y gravimétrica para la evaluación y control de la corrosión en ductos de hidrocarburos, y su desempeño con el uso de inhibidores de corrosión base imidazolininas.

Para la realización de esta investigación se planteó realizar un estudio metodológico, y de simulación en laboratorio en sistemas multifásicos [Solución NaCl al 3% (salmuera)-saturado con CO₂ y salmuera-diesel-saturado con CO₂], el material utilizado para el desarrollo de esta investigación fue el acero de bajo carbono AISI-SAE 1018

Las técnicas utilizadas para esta investigación y las cuales son de uso habitual para el control y monitoreo de la corrosión en ductos de transporte de hidrocarburo, fueron técnicas electroquímicas tales como: resistencia a la polarización lineal,(LPR, por sus siglas en inglés); análisis de armónicos, (HA, por sus siglas en inglés) ; y las técnicas gravimétricas de resistencia eléctrica, RE y cupones de pérdida de peso. Todas las técnicas fueron comparadas respecto a la técnica gravimétrica de pérdida de peso.

Adicionalmente se complementó el estudio con la experimentación de técnicas de uso en laboratorio como curvas de polarización potenciodinámica para todos

los sistemas estudiados y así, complementar las pruebas realizadas con las técnicas de uso para monitoreo en campo.

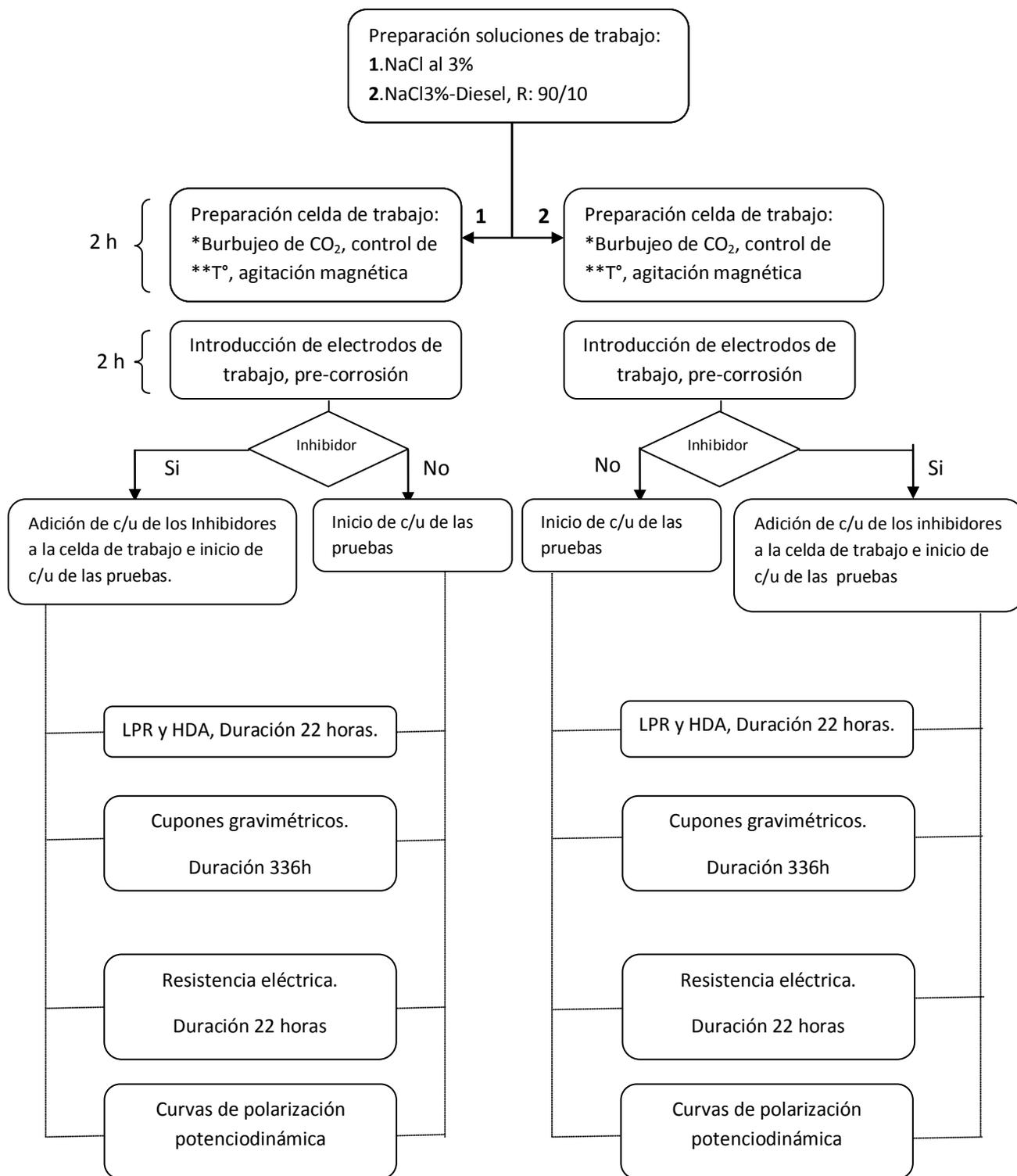
Complementariamente se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS en el sistema salmuera-CO₂ y adicionalmente Salmuera-CO₂ con la adición de un inhibidor, para evaluar la formación de carbonato de hierro FeCO₃, (siderita), y el efecto de inhibición.

2.1.1 Procedimiento general

Para cada una de las pruebas y de cada uno de los sistemas (NaCl al 3% saturado con CO₂ y NaCl al 3%-diesel-saturado con CO₂), inicialmente se realizó calentamiento de la solución de trabajo durante 2 horas hasta alcanzar una temperatura de 50 ± 2 °C. Así como también, se inicio el burbujeo de CO₂, a cada una de las soluciones de trabajo, el cual se mantuvo durante toda la prueba. Se realizó una agitación baja constante durante toda la prueba con un agitador magnético. Posterior a las 2 horas de estabilización de las soluciones de trabajo, esto es: temperatura y saturación con CO₂, se introdujeron los electrodos, y se dio inicio a la toma de lecturas para cada una de las pruebas.

Para la evaluación de los inhibidores de corrosión, los electrodos fueron pre-corroídos dentro de cada uno de los sistemas durante 2 horas, posteriormente fue adicionado el inhibidor de corrosión con una concentración de 25 ppm. Siendo esta concentración la que resultó más eficiente para inhibir la corrosión, esto se determino previamente con pruebas de LPR en concentraciones de 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm, para cada uno de los inhibidores.

La secuencia de trabajo seguida para la experimentación de pruebas de corrosión realizada es ilustrada en el diagrama de la Figura 2.1.



*El burbujeo es mantenido durante toda la prueba **La T° fue controlada durante todo el ensayo

Figura 2.1 Secuencia de trabajo realizada para la experimentación de las pruebas de monitoreo de corrosión.

Adicionalmente se realizaron pruebas de pérdida de peso y espectroscopia de impedancia electroquímica en el sistema salmuera-CO₂, sin la adición de inhibidor para evaluar la posible formación de la película de carbonato sobre la superficie del acero AISI-SAE 1018 con el transcurso del tiempo, así como también, con la adición de inhibidor posterior a 2 horas de pre-corrosión, y evaluar el comportamiento de la película de inhibidor con el tiempo.

2.2 Material de estudio

El material de estudio utilizado para esta investigación fue el acero AISI-SAE 1018. A pesar de su baja resistencia a la corrosión, comparada con la de aleaciones como aceros inoxidable, Inconel (Ni-Cr) o Hastelloy (Ni-Mo) [63]. Los aceros de bajo carbono son ampliamente utilizados en la infraestructura de la industria del gas y el petróleo, debido principalmente a sus características que relacionan costo-eficiencia [64]. Entre los aceros de bajo carbono, el 1018 es uno de los más versátiles y ampliamente utilizados, por sus buenas propiedades mecánicas frente a otros aceros del mismo tipo, debido a su alto contenido de manganeso, posee buena soldabilidad y buena maquinabilidad entre otras características

La tabla 2.1 muestra la composición química nominal de este acero. La microestructura de este acero tiene una proporción aproximada de 75% de fase ferrita y 25% de perlita [65].

Tabla 2.1. Composición del acero AISI SAE 1018

%C	%Mn	%P	%S	%Fe
0.15-0.20	0.6-0.90	0.04 máx.	0.05 máx.	Balance

2.2.1 Electrodo empleado para resistencia a la polarización lineal y análisis de armónicos

Como electrodos de trabajo para la técnica electroquímica LPR y HA, se emplearon en forma cilíndrica de aproximadamente 4.5 cm de longitud, 0.64 cm de diámetro y área aproximada de 9.4 cm², adquiridos a Metal Samples®. Este mismo tipo de electrodos fue utilizado para las pruebas complementarias de espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS y curvas de polarización potenciodinámica.

Para la evaluación electroquímica LPR y HA se utilizó un arreglo de 3 electrodos del mismo material e iguales dimensiones el cual es una configuración comúnmente denominada triangular, dicha configuración es por lo general usada en el monitoreo de la corrosión en campo. La Figura 2.2 muestra dicho arreglo [56].

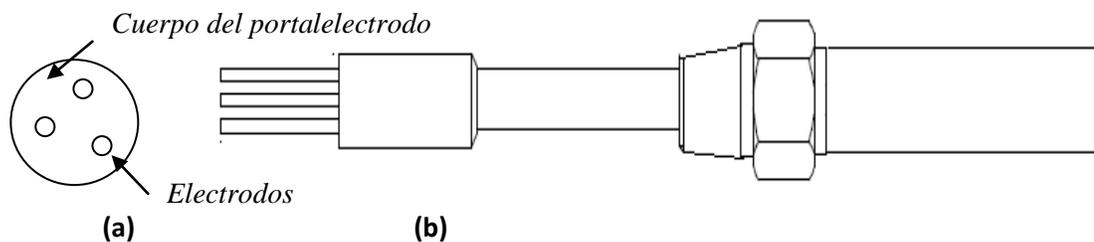


Figura 2.2. (a) Vista transversal, (b) Probeta con arreglo convencional de tres electrodos usado para la realización de las pruebas LPR y HA [56].

2.2.2 Electrodo y cupones gravimétricos para las pruebas de resistencia eléctrica y pérdida de peso

Electrodo de resistencia eléctrica

El electrodo de medida para pruebas de resistencia eléctrica, es un modelo de probeta fija la cual tiene un cuerpo de paredes cilíndricas, cuyo elemento sensor va soldado a un cuerpo del mismo material. El material estándar de construcción

para el cuerpo de las probeta es acero inoxidable AISI 316L, estando conforme con las especificaciones NACE MR-0175. (Metal Samples, Corrosion Monitoring System). El material del electrodo de trabajo o elemento sensor es acero AISI SAE 1018, cuya área de exposición es de 15.5 cm². La Figura 2.3 muestra dicho electrodo.

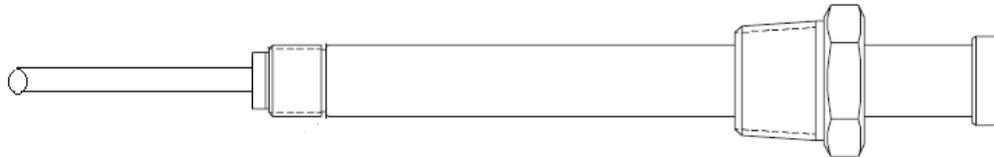


Figura 2.3. Probeta de resistencia eléctrica.

Cupones de pérdida de peso

Los cupones gravimétricos o de pérdida de peso representan el método más simple y más implementado para la estimación de la corrosión en planta y equipos. La determinación de la velocidad de corrosión a partir de cupones de pérdida de peso consiste en el análisis de la pérdida de peso de testigos o cupones de muestreo; una vez que han sido expuestos en un determinado medio, por un periodo de tiempo. Los cupones utilizados fueron cupones comerciales de uso en campo de acero AISI SAE 1018, manufacturados por Metal Samples®, cuyas dimensiones fueron de 7.5 cm de largo, 1,28 cm de ancho y un espesor de 1.5 mm.

2.3 Preparación de electrodos

Previo al inicio de los ensayos electroquímicos y gravimétricos, los electrodos de trabajo fueron preparados metalográficamente en papel de carburo de silicio de granulometría; 240, 320, 400 y 600, consecutivamente. Posteriormente fueron lavados con agua y detergente con el uso de un cepillo suave, desengrasados

con acetona, alcohol y finalmente lavados con agua destilada. (ASTM G-1) [66]. Para realizar la revelación de la microestructura, luego de ser preparados con papel de carburo de silicio 600, fueron pulidos en paño con alúmina de 0.5µm y posteriormente atacados con solución de nital al 3%.

2.3.1 Limpieza de productos de corrosión

Luego de ser retirados los cupones de corrosión, fueron limpiados químicamente para remover los productos de corrosión, en solución de ácido inhibido (HCl-Sb₂O₃-SnCl₂) [66]. A continuación los cupones fueron introducidos en un chorro de agua para así eliminar residuos, se lavaron con detergente, abundante agua y un cepillo suave. Posteriormente se enjuagaron con acetona, alcohol y se secaron con aire caliente. Inmediatamente se realizó la medida de peso de cada uno de los cupones. La medida de peso fue realizado 3 veces para cada uno de los cupones, obteniéndose así un valor promedio, para cada una de las pruebas; los cupones fueron colocados por duplicado, así finalmente el valor reportado, fue el valor promedio de estos.

2.4 Soluciones de trabajo

Para la realización de esta investigación se utilizaron dos soluciones de trabajo: Una solución base NaCl al 3% (R: P/V) y una mezcla NaCl al 3% y aceite.

La solución base NaCl al 3% se preparó a partir de cloruro de sodio (NaCl 99.98% pureza) en agua tridestilada. La mezcla salmuera-aceite, se preparó a partir de la solución base NaCl al 3% y diesel como fase aceite en relación salmuera-diesel (R: V/V), 90-10.

Las dos soluciones de trabajo fueron calentadas con una plancha cerámica de calentamiento durante dos horas hasta que la solución alcanzara una

temperatura aproximada de $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. La temperatura fue medida con un termómetro el cual se mantuvo en la celda durante todo el tiempo de la prueba. Simultáneamente con el calentamiento se realizó el burbujeo de las soluciones de trabajo con CO_2 (99.9% pureza); este burbujeo se mantuvo durante todo el tiempo de la prueba. Se realizó una agitación constante de la solución con un agitador magnético durante toda la prueba para mantener la temperatura homogénea dentro del sistema. Posterior a las dos horas de preparación de cada una de las soluciones y alcanzar la temperatura de trabajo y la saturación con CO_2 , fueron introducidas cada una de las probetas, para el inicio de cada una de las pruebas. Esta preparación se realizó para todas las pruebas.

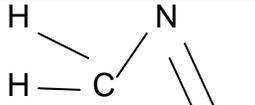
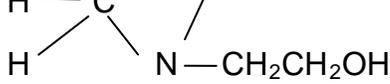
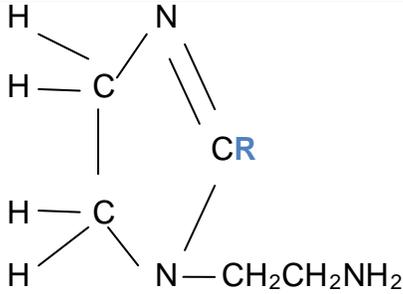
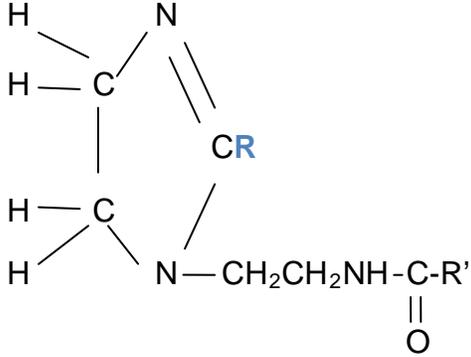
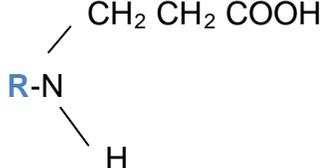
El pH fue registrado y promediado durante la prueba para cada una de las soluciones de trabajo, este fue de 4.65 para la solución NaCl al 3% saturado con CO_2 y 4.7 para la solución NaCl al 3 %-Diesel saturado con CO_2 . El pH fue determinado con el uso de un medidor de pH CONDUCTRONIC pH 120m, el cual fue previamente calibrado a dos puntos con soluciones patrón de pH 4 y pH 7. La concentración de CO_2 fue determinada con el uso del kit para medida de CO_2 de CHEMetrics del rango 100-1000 ppm, el valor medido y promediado para cada una de las soluciones fue de 300 ppm.

2.5 Inhibidores de corrosión

Los inhibidores utilizados en esta investigación fueron compuestos orgánicos (fílmicos) de tipo, hidroxietil-imidazolina (HEIO, HEIC, HEIE), aminoetil-imidazolina (AMN), amidoetil imidazolina (AMD) y un monopropianato (M70), todos de uso comercial. Las tablas 2.1 y 2.2 muestran las principales funciones y características composicionales de estos inhibidores. Los inhibidores de corrosión fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR, y sus resultados fueron comparados con los estándares proporcionados por la compañía que los comercializa, ver anexo A.

Para la aplicación de los inhibidores de corrosión, estos fueron previamente preparados en una solución de alcohol isopropílico de grado reactivo químico al 10% y agua tridestilada, esto para lograr la compatibilidad de los inhibidores con la fase acuosa al ser introducidos en el electrolito.

Tabla 2.2. Características composicionales de los inhibidores utilizados.

Tipo de Inhibidor		FÓRMULA	*R Cadena alquílica derivada
Hidroxietyl Imidazolina	HEIO		C17 (oleico) Cadena larga
	HEIC		C11/C13 (aceite de coco)
	HEIE		C17 (ácido esteárico)
Aminoetyl Imidazolina	AMN		C17 (oleico) Cadena larga
Amidoetyl Imidazolina	AMD		C17 (oleico) Cadena larga
Monopropianato	M70		C12/C14

R y R' cadena alquílica de C. *Lakeland labs.

Tabla 2.3. Descripción y nomenclatura química de inhibidores de corrosión usados.

		*Descripción	Nomenclatura química
Hidroxietil Imidazolina	HEIO	Es un compuesto de alto peso molecular, cuya base es un tipo de ácido graso oleico, contiene una amina terciaria que se combina con ácidos para formar sales y agentes alquilantes para producir compuestos cuaternarios.	1H-imidazole-1ethanol,4,5-dihydro,-2-C15-17 unsaturated alkyl derivatives
	HEIC	Es un compuesto de peso molecular medio, cuya base es un tipo de ácido graso de coco, contiene una amina terciaria, la cual combinada con ácidos, forma sales y agentes alquilantes, para producir compuestos cuaternarios	1H-imidazole-1 ethanol,4,5-dihydro,-2-nor coco alkyl derivatives
	HEIE	Es un compuesto de peso molecular alto, cuya base es un tipo de ácido esteárico.	1H-imidazole-1-ethanol,2-Heptadecyl-4,5- Dihydro
Aminoetil Imidazolina	AMN	Es un compuesto de alto peso molecular, su base es un tipo de ácido graso oleico, contiene una amina terciaria, la cual se combina con ácidos para formar sales y agentes alquilantes para producir compuestos cuaternarios.	Ácido graso de cadena larga aceitosa, producto de la reacción de ácidos grasos de cadena larga con dietileno triamina
Amidoetil Imidazolina	AMD	Es un aceite soluble de alto peso molecular, su base es una cadena grasa del alquilo C18. Contiene una amina terciaria que combinada con ácidos forma sales y agentes alquilantes, para producir compuestos cuaternarios.	9-Octadecenamida N-[2-[2-[(8-Heptadecenil) 4,5-Dihydro-1Himidazole-1Y]Ethyl]-
Monopropionato	M70	Es un Monopropionato, surfactante anfotérico libre de sales. Constituyente activo en un 70% (monopropionato), su constituyente activo está disuelto en 25% de glicol de monoetileno y 5% de agua.	N-Cocoalkylaminopropionic acid

*Lakeland Labs.

2.6 Descripción de los equipos utilizados

Para la realización de esta investigación se utilizaron los equipos comerciales SmartCETTM de InterCorr para las pruebas de resistencia a la polarización; LPR y análisis de armónicos, HA.

Para las pruebas de resistencia eléctrica; ER se utilizó el equipo Microcor[®] de Cosasco. El Potenciostato GillAC de ACM Instruments fue utilizado para la obtención de las curvas de polarización potenciodinámica y el potenciostato Gamry PC4-300 de Gamry instruments fue utilizado para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica; EIS. Para las pruebas gravimétricas se utilizaron cupones de pérdida de peso de Metal samples[®].

2.6.1 Equipo SmartCETTM de InterCorr

Este equipo está diseñado para el seguimiento de la corrosión en línea, tanto en laboratorio, como en campo. Las medidas de velocidad de corrosión son obtenidas a través de la técnica de resistencia a la polarización lineal; LPR, y análisis de armónicos; HA.

El Equipo SmartCETTM mide la velocidad de corrosión instantáneamente del material metálico inmerso en un medio conductor utilizando la técnica de resistencia a la polarización lineal (LPR). También mide la velocidad de corrosión con el uso de la técnica de análisis de armónicos (HA), aplicando una polarización en la interfase metal solución con una señal sinusoidal de frecuencia w baja, y realizando la medida de la corriente respuesta en los primeros tres armónicos de frecuencia $1w$, $2w$ y $3w$, obteniéndose la medida de los parámetros cinéticos de constantes de Tafel y densidad de corriente de corrosión.

2.6.2 Equipo Microcor® de Cosasco

El equipo Microcor de está diseñado para el monitoreo de la corrosión en campo. Este equipo fue implementado y adaptado para su uso en el laboratorio y consta de un sistema de monitoreo de corrosión de instrumentación digital de alta resolución el cual está constituido por un registrador de datos, en el cual son almacenados los datos de medida, provenientes del transmisor que se encuentra directamente conectado al sensor de medida de resistencia eléctrica.

2.6.3 Equipo GillAC de ACM Instruments

El equipo GillAC es un Potenciostato-Galvanostato y amperímetro de resistencia cero. El GillAC es operado por su aplicación: Secuencer and Core Running application V 5.0.4 y combinado con el software suministrado por ACM instruments. Este equipo fue utilizado para obtener las curvas de polarización potenciodinámica.

2.6.4. Equipo Gamry PC4-300 de Gamry instruments

El equipo utilizado para la realización de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), es un potenciostato PC4/300 de Gamry instruments, el cual consiste de dos circuitos integrados. El potenciostato PC4 puede operar como potenciostato/galvanostato y una tarjeta para la adquisición de datos, ensamblados en un equipo de cómputo. El generador de onda del potenciostato PC4 permite obtener medidas de impedancia hasta por lo menos de 100 kHz. El potenciostato es operado a través del software EIS300.

2.6.5 Procesamiento de los datos

2.6.5.1 Análisis de los Datos obtenidos por las técnicas de resistencia eléctrica y cupones gravimétricos

La determinación de la velocidad de corrosión por la técnica de resistencia eléctrica es realizada a través de la determinación de la pendiente de la grafica de los datos registrados por el equipo Microcor®; de pérdida de espesor en mils vs. tiempo de exposición en minutos. Los datos fueron importados a una hoja de cálculo de Microsoft Office Excel® y posteriormente fueron graficados en OriginLab® 8.0.

La velocidad de corrosión calculada para la técnica de pérdida de peso en mpy, fue realiza mediante la ecuación 2.1. Una vez conocido el peso en gramos perdido durante el tiempo de exposición en horas, donde: A es el área de exposición en cm², K es la constante dimensional que para velocidades de corrosión en mpy es de 3.45*10⁶ y D es la densidad del acero en gr*cm³:

$$V_{corr} = \frac{K*W}{A*T*D} \quad [2.1]$$

2.6.5.2 Análisis de las medidas obtenidas por resistencia a la polarización lineal, análisis de armónicos y curvas de polarización

El registro de datos obtenidos con el equipo SmartCET™ fueron importados a una hoja de cálculo de Microsoft Office Excel® y posteriormente fueron graficados en OriginLab® 8.0. Los valores graficados fueron las velocidades de corrosión obtenidas por la técnica de resistencia a la polarización lineal y análisis de armónicos. El equipo registra directamente las velocidades de corrosión en función del tiempo para cada una de las técnicas.

La velocidad de corrosión obtenida por la técnica de medida de resistencia a la polarización lineal, fue obtenida a partir de la relación de Stern y Geary. Para el uso de esta técnica se asumieron valores de constantes de Tafel anódicas y catódicas de 120 mV, de acuerdo con datos registrados en la bibliografía [67].

La densidad de corriente de corrosión es determinada por la ecuación 2.2 y la velocidad de corrosión es obtenida a través de la ecuación 2.3:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} * \frac{1}{2.3Rp} = \frac{\beta}{Rp} \quad [2.2]$$

$$V_{corr} = \frac{K_1(i_{corr})P_{eq}}{\rho} \quad [2.3]$$

Donde, V_{corr} es la velocidad de corrosión, K_1 es una constante (para V_{corr} en mpy K_1 es 0.1288), i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, P_{eq} es el peso equivalente y ρ es la densidad del material en gr/cm^3 .

La determinación de la velocidad de corrosión por análisis de armónicos es realizada a través de las ecuaciones descritas para los tres primeros armónicos de medida de la señal sinusoidal, determinando así, la densidad de corriente de corrosión, y las constantes de Tafel anódica y catódica., ecuación 2.4 y 2.5;

$$i_{corr} = \frac{i_1^2}{\sqrt{48} \sqrt{2i_1 i_3 - i_2^2}} \quad [2.4]$$

$$\frac{1}{b_{a,c}} = \frac{1}{4.6U_0} \left(\frac{i_1}{i_{corr}} \pm 4 \frac{i_2}{i_1} \right) \quad [2.5]$$

Para las curvas de polarización, los datos fueron importados a una hoja de cálculo de Microsoft Office Excel® y se graficaron en OriginLab® 8.0, en coordenadas semilogarítmica. El análisis de extrapolación de Tafel fue realizado con la ayuda del software corview electrochemistry 3.1.c. de Scribner Associates, Inc.

La estimación de los potenciales de corrosión y la determinación de la densidad de corriente de corrosión se realizó en la región comprendida en ± 50 mV alrededor del potencial de corrosión [62] con el uso del software corview.

2.6.5.3 Análisis de las medidas de impedancia

El análisis de los datos de impedancia obtenidos mediante el equipo Gamry PC4, fue realizado mediante el ajuste de los datos con su respuesta simulada de circuitos equivalentes, mediante el software ZView-Impedance 3.1.c de Scribner Associates, Inc. Los datos fueron importados a una hoja de cálculo de Microsoft Office Excel® y se graficaron en OriginLab® 8.0.

2.7 Ensayos gravimétricos y electroquímicos realizados en los sistemas NaCl al 3% saturado con CO₂ y NaCl al 3%- diesel, saturado con CO₂.

2.7.1 Desarrollo experimental utilizado para la evaluación gravimétrica por cupones gravimétricos

Para el planteamiento de la experimentación gravimétrica, se hizo uso de la norma ASTM G31, y así establecer el rango de volumen de solución a utilizar, de acuerdo con el área de exposición de los cupones de corrosión. La preparación de los electrodos y la solución de NaCl al 3% y de la mezcla NaCl al 3%-diesel fue descrita en la sección 2.3 y 2.4 respectivamente. Para los ensayos con la

mezcla NaCl al 3%-diesel, primero se adiciono la fase acuosa y posteriormente la fase aceite en una relación de volúmenes 90/10 respectivamente.

Para la evaluación de cada uno de los sistemas y con la adición de cada uno de los inhibidores se utilizo una celda de capacidad de 1 litro, la solución de trabajo se añadió a la celda, se inicio el calentamiento $\sim 50 \pm 2$ °C, este calentamiento se realizó con una placa cerámica, la medida de temperatura se realizó con un termómetro, el cual se mantuvo en la celda durante el ensayo. Se burbujeó con CO₂, esta preparación previa de la solución se realizo por un periodo de 2 horas, tiempo durante el cual se alcanzó la temperatura de trabajo y la saturación con CO₂ de la solución. Posteriormente se introdujeron los cupones gravimétricos los cuales se expusieron por un periodo de 336 horas. Estos fueron colocados por duplicado dentro del sistema. Para las pruebas con inhibidor de corrosión, se realizó un periodo de pre corrosión de 2 horas y luego fue adicionado el inhibidor en concentración de 25 ppm.

2.7.1.1 Desarrollo experimental utilizado para la evaluación de la formación de la película de FeCO₃ por cupones gravimétricos

Para evaluar la formación de la película de carbonato a 50°C en el sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ en el periodo total de 768 horas de exposición, se utilizó una celda de 2 litros, con la ubicación de 8 electrodos. Los cupones gravimétricos fueron expuestos en la solución de NaCl al 3%-saturado con CO₂ a 50 ± 2 °C por duplicado los cuales fueron retirados a 192 h, 384 h, 576 h y 768 h de exposición respectivamente. Posteriormente los productos de corrosión formados fueron analizados mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM) para cada uno de los tiempos de exposición. La Figura 2.4 muestra la celda y el arreglo de cupones utilizados en esta prueba.

De igual manera se realizó la prueba durante 768 h de exposición con la adición de uno de los inhibidores estudiados.

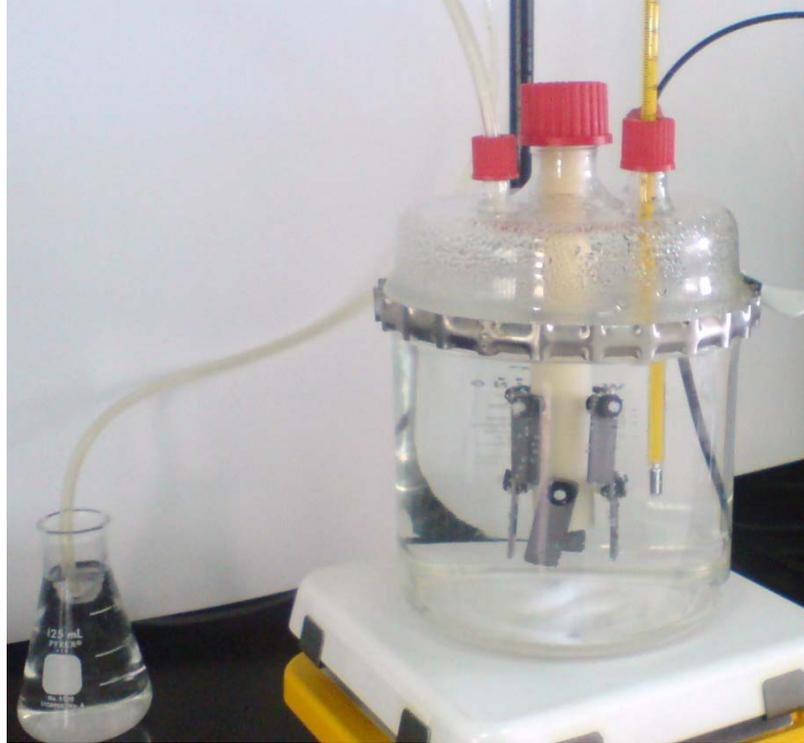


Figura 2.4 Celda para ensayos gravimétricos, disposición de cupones gravimétricos.

Adicionalmente fue evaluada la eficiencia de inhibición en cada uno de los sistemas, [E (%)] de acuerdo con la ecuación 2.6:

$$E (\%) = \frac{V_{corr,blanco} - V_{Corr,inh}}{V_{corr,blanco}} * 100 \quad [2.6]$$

Donde $V_{corr, blanco}$ es la velocidad de corrosión en ausencia de inhibidor, y $V_{corr, inh}$ es la velocidad de corrosión posterior a la adición de inhibidor.

2.7.2 Desarrollo experimental utilizado para la evaluación por resistencia eléctrica.

La técnica de resistencia eléctrica (ER) mide el cambio en la resistencia eléctrica del elemento metálico expuesto al medio ambiente del proceso. La acción de la corrosión en la superficie del elemento produce una disminución en el área de la sección transversal de dicho sensor, lo cual representa un incremento en la resistencia eléctrica. El aumento en esta resistencia, se relaciona directamente con la pérdida de metal. La pérdida de metal es función del tiempo nos determina la velocidad de corrosión. La ecuación que determina esta pérdida de metal fue descrita en el capítulo I sección 1.4.1.2

La Figura 2.5 muestra el montaje de la celda y el equipo de monitoreo para el desarrollo experimental con la técnica de resistencia eléctrica. Para la experimentación con la técnica de resistencia eléctrica fueron realizadas en cada uno de los sistemas NaCl al 3% saturado con CO₂ y NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂. Cada una de las soluciones de trabajo se preparo de igual manera que para la técnica de cupones gravimétricos. Las pruebas fueron realizadas sin inhibidor y con la adición de cada uno de los inhibidores en concentración de 25 ppm posterior a las 2 horas de pre-corrosión dadas. Las lecturas fueron tomadas durante 22 h consecutivas durante los cuales se controló y mantuvo constante la temperatura y la saturación de CO₂ en el sistema.

El ciclo de medida es realizado en períodos de lectura de 10 minutos. Periodo durante el cual se registra la pérdida de espesor en el tiempo del elemento sensor mediante el equipo Microcor® de Cosasco. La pérdida de espesor en el tiempo es registrada y almacenada durante cada ciclo de lectura en el transmisor. Este transfiere la información al registrador de datos, el cual es conectado al PC para extraer el registro de los datos mediante el software Microcor® Tools Versión 4.3.0. Los datos son presentados en gráficas de pérdida de espesor en mils vs. tiempo en minutos. Dentro del mismo software se puede obtener la

velocidad de corrosión de los datos obtenidos, a través del cálculo de la pendiente de la grafica perdida de espesor vs. tiempo

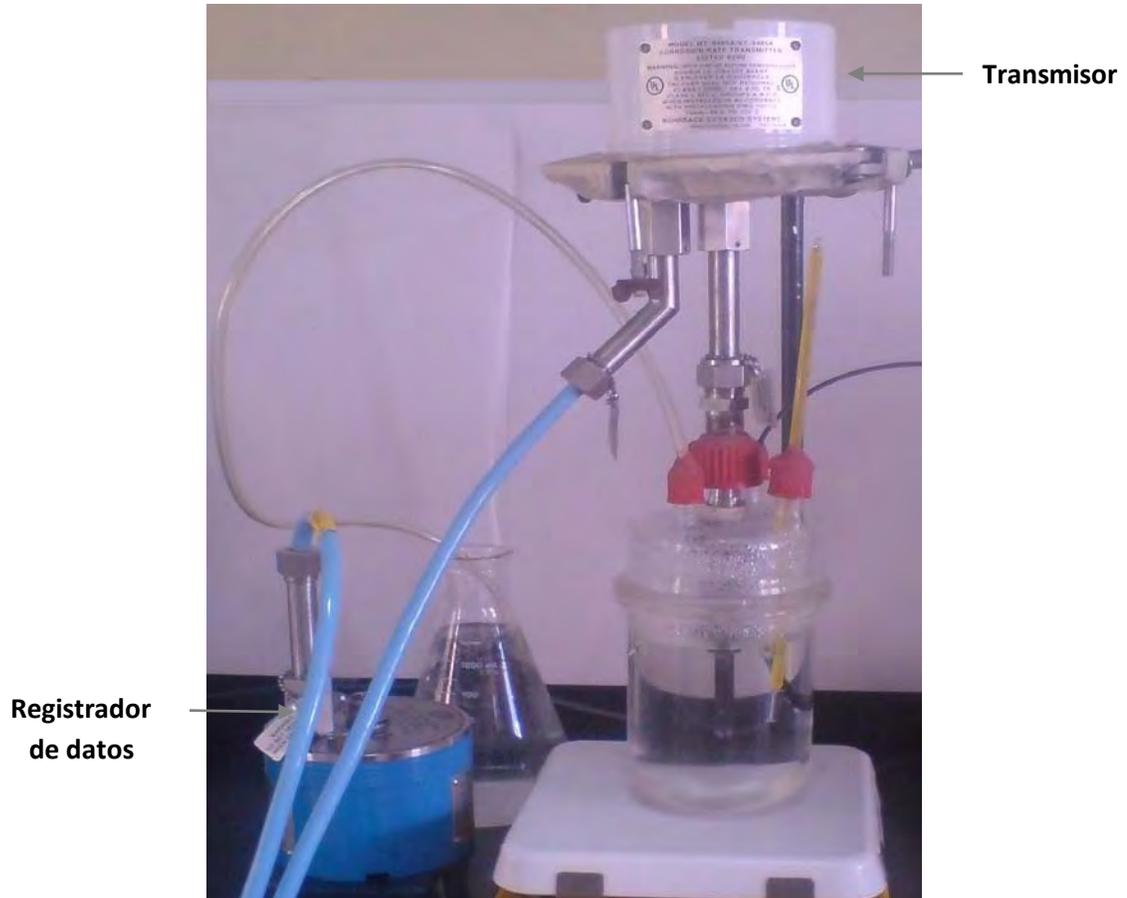


Figura 2.5 Celda con electrodo cilíndrico para monitoreo de V_{corr} por Resistencia eléctrica

Adicionalmente fue evaluada la eficiencia de inhibición en cada uno de los sistemas, $[E (\%)]$ de acuerdo con la ecuación 2.7:

$$E (\%) = \frac{V_{corr,blanco} - V_{Corr,inh}}{V_{corr,blanco}} * 100 \quad [2.7]$$

Donde $V_{corr, blanco}$ es la velocidad de corrosión en ausencia de inhibidor, y $V_{corr, inh}$ es la velocidad de corrosión posterior a la adición de inhibidor.

2.7.3 Desarrollo experimental utilizado para la evaluación por resistencia a la polarización lineal, LPR y análisis de armónicos, HA.

La Figura 2.6 muestra el montaje de la celda electroquímica utilizada para las pruebas de resistencia a la polarización lineal, LPR y análisis de armónicos, HA. La preparación de los electrodos, las soluciones de trabajo de NaCl al 3% y la mezcla NaCl al 3% -Diesel, saturadas con CO₂, fue descrita en las secciones 2.3 y 2.4 respectivamente. Una vez transcurridas las 2 horas de preparación de cada una de las soluciones de trabajo hasta alcanzar la temperatura de trabajo y la saturación con CO₂, los electrodos son colocados dentro de la celda y se inicia el seguimiento y registro de la velocidad de corrosión en el sistema durante un periodo de 22 de horas de exposición. Para las pruebas con inhibidor de corrosión, se realizó un periodo de pre-corrosión durante 2 horas, posterior a este, el inhibidor de corrosión fue adicionado en concentración de 25 ppm.

En las pruebas con la mezcla NaCl al 3%-Diesel, la agitación magnética fue suspendida momentáneamente en el momento en que fueron sumergidos los electrodos de trabajo, evitando el vórtice formado por la agitación, e introduciendo los electrodos cuidadosamente para obtener el mínimo contacto de estos con el diesel. El efecto del vórtice formado por la agitación fue disminuido con el termómetro y la entrada de gas. Las lecturas fueron tomadas durante 22 h consecutivas durante los cuales se controló y mantuvo constante la temperatura, y la saturación de CO₂ en el sistema.

La evaluación simultánea de la velocidad de corrosión por las técnicas de resistencia a la polarización lineal y análisis de armónicos fue realizada con el equipo SmartCETTM. El equipo SmartCETTM está diseñado para operar con un arreglo de dos o tres electrodos. El sistema utilizado en este estudio fue el de 3 electrodos, de igual material (AISI-SAE 1018) e idéntico tamaño, este es un arreglo simplificado para el monitoreo en campo, donde un electrodo de

referencia convencional sería muy difícil de utilizar, este arreglo fue descrito en el capítulo I sección 1.4.2.1.1.

El equipo SmartCET realiza el monitoreo de la velocidad de corrosión en línea mediante la combinación de múltiples técnicas electroquímicas; como son LPR, HA y ER., realizando ciclos de medida cada 7.16 minutos. Periodo durante el cual realiza de manera simultánea ER, LPR y HA. Así, mediante el monitoreo con LPR, las medidas de la resistencia a la polarización de un electrodo corroyéndose usa una pequeña amplitud de potencial de polarización de los electrodos de ~25mV, la resistencia a la polarización, es entonces, inversamente proporcional a la corriente de corrosión, esta resistencia a la polarización junto con la constante de Stern y Geary, son utilizadas para la obtención de la velocidad de corrosión. Para esta técnica se asumió un valor de las constantes de Tafel de 120 mV, para la obtención de V_{corr} .

Para HA, la interface metal solución es polarizada con una señal sinusoidal baja. El equipo usa una onda sinusoidal de 50 mV pico a pico con una frecuencia de 10 mHz y la señal es analizada a 10, 20 y 30 mHz (armónicos). La respuesta de los armónicos es utilizada para determinar ϕ e i_{corr} , mediante las ecuaciones descritas en capítulo I sección 1.4.2.3 ecuaciones 1.38 y 1.39, para finalmente registrar el valor de velocidad de corrosión a partir de la ley de Faraday. El registro de los resultados es presentado como velocidad de corrosión, en mpy o mmpy, dependiendo de los valores dados para la ecuación de Tafel.



Figura 2.6 Celda electroquímica con arreglo de 3 electrodos, para monitoreo de V_{corr} por LPR y HA.

Adicionalmente fue evaluada la eficiencia de inhibición en cada uno de los sistemas, $[E (\%)]$ de acuerdo con la ecuación 2.8:

$$E (\%) = \frac{V_{corr,blanco} - V_{Corr,inh}}{V_{corr,blanco}} * 100 \quad [2.8]$$

Donde $V_{corr, blanco}$ es la velocidad de corrosión en ausencia de inhibidor (para V_{corr} obtenidas por LPR y HA), y $V_{corr, inh}$ es la velocidad de corrosión posterior a la adición de inhibidor (para V_{corr} obtenida por LPR y HA).

2.7.4 Desarrollo experimental utilizado para la evaluación mediante curvas de polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica fueron realizadas con un Potenciostato-Galvanostato GillAC de ACM Instruments. Las pruebas fueron realizadas en los sistemas NaCl al 3% saturado con CO₂ y NaCl al 3%-Diesel, saturado con CO₂, con la adición de cada uno de los inhibidores en concentración de 25 ppm. Posterior al periodo de de horas de preparación de la solución de trabajo, el electrodo de trabajo fue introducido dentro de la celda de trabajo.

Para la realización de estas pruebas la probeta fue polarizada con un potencial de ~300mV respecto al potencial de corrosión iniciando con un barrido catódico (-300mV) y finalizando en un barrido anódico (300 mV). La velocidad de barrido utilizada fue de 10 mV*min⁻¹. Se utilizó un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y dos contraelectrodos de grafito.

Una vez transcurrido el tiempo de pre-corrosión, para los blancos fue iniciada la curva de polarización en el sistema.

Para el sistema de prueba en presencia de inhibidor, una vez terminado el periodo de pre-corrosión el inhibidor fue adicionado y se inicio la toma de lecturas de potencial en el sistema hasta su estabilización. El tiempo promedio para la estabilización fue 30 min y posteriormente se dio inicio a la obtención de la curva de polarización. La Figura 2.7 muestra el arreglo de la celda para la obtención de las curvas de polarización potenciodinámica.

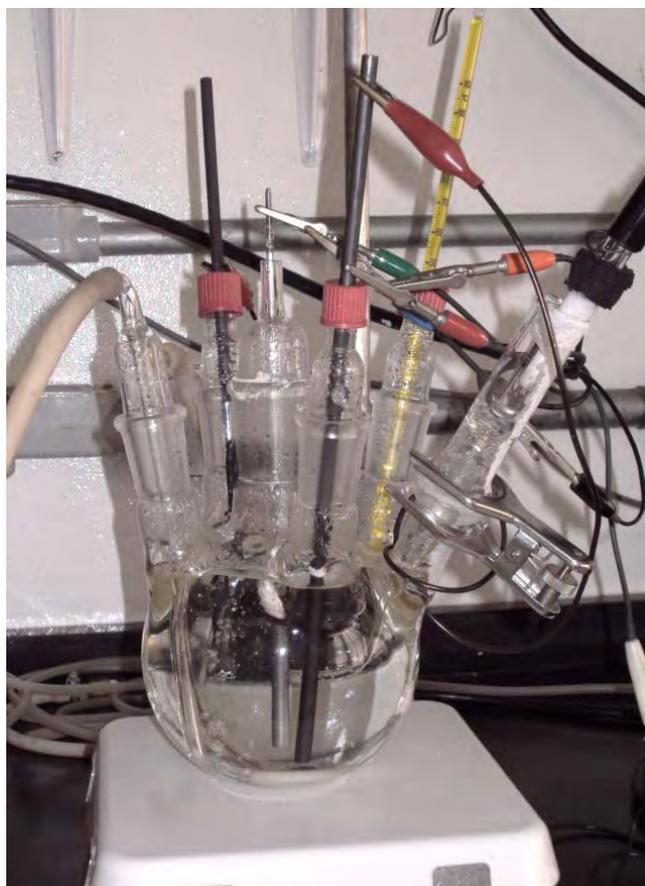


Figura 2.7 Celda electroquímica para obtención de curvas de polarización potenciodinámica, y análisis de espectroscopia de impedancia, EIS.

2.7.5. Desarrollo experimental utilizado para la evaluación mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS.

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) fueron realizadas con un potenciostato Gamry, modelo PC 300. Estas pruebas fueron realizadas para el sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ y adicionalmente con la adición de inhibidor M70, con el objetivo de complementar los estudios realizados en las mismas condiciones con la técnica de pérdida de peso, y así evaluar la formación de la película de carbonato de hierro sobre la superficie del acero y la inhibición ejercida en el acero por parte del inhibidor fílmico M70. El electrodo de trabajo fue introducido posterior a las 2 horas de preparación de la solución hasta alcanzar la temperatura de trabajo de 50°C y saturación con CO₂.

Las medidas fueron realizadas en el intervalo de frecuencias de 100 KHz a 100 mHz, con una señal sinusoidal de amplitud de voltaje de ± 10 mV rms Vs. Ecorr. Se utilizó como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado y dos contraelectrodos de grafito. En el sistema sin adición de inhibidor, las medidas de EIS fueron iniciadas luego de las 2 primeras horas de pre-corrosión cada hora hasta las primeras 6 horas, 12 horas, y posteriormente tomada cada 24 horas hasta alcanzar las 768 horas de exposición de igual manera se realizaron las medidas con la adición de inhibidor M70. El análisis de la respuesta mediante simulación con circuitos equivalentes fue realizado con ZView-Impedance Software 3.1.c.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y la discusión de la experimentación realizada sobre el acero AISI-SAE 1018, en dos sistemas de estudio, NaCl al 3% saturado con CO₂ y NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂, y con la adición de cada uno de los inhibidores de estudio, a 50 ± 2 °C. Es presentada la evaluación comparativa de las diferentes técnicas utilizadas a nivel industrial y de laboratorio para el monitoreo y control de la corrosión.

En la sección 3.2 se realiza la caracterización de los materiales utilizados como son; el acero AISI-SAE 1018 y la caracterización cualitativa mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), de los inhibidores de corrosión utilizados.

En la sección 3.3 se presentan los resultados obtenidos con las técnicas de pérdida de peso y resistencia eléctrica, se evalúa la formación de la capa de carbonato de hierro y se presentan sus análisis mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Los resultados y discusión de las técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), Análisis de Armónicos (HA), Curvas de Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) son presentados en la sección 3.4.

3.2 Caracterización de materiales

La microestructura del acero AISI-SAE 1018 fue revelada y observada mediante un microscopio metalográfico, junto con un analizador de imagen. La caracterización de los inhibidores fílmicos fue realizada mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier. Los picos característicos de los espectros FTIR obtenidos fueron comparados con los espectros FTIR estándar de los inhibidores comerciales.

3.2.1 Acero AISI-SAE 1018

La microestructura del acero AISI-SAE 1018 fue obtenida con previa preparación metalográfica hasta papel de carburo de silicio malla 600, pulido en paño con alúmina y ataque electroquímico con solución de nital al 3%. Las imágenes fueron obtenidas con un microscopio metalográfico marca Olympus®, acoplado con un analizador de imagen. Las Figura 3.1 y 3.2 muestran la microestructura del acero AISI SAE 10118 de los cupones gravimétricos y los electrodos para pruebas de LPR, HA, curvas de polarización potenciodinámica y EIS respectivamente. Su microestructura es una matriz de ferrita, con formación de granos de perlita.

Este es un acero de bajo carbono, con contenidos de manganeso de 0.6-0.9% y con contenido de S y P no mayor a 0.04% y 0.05% respectivamente.

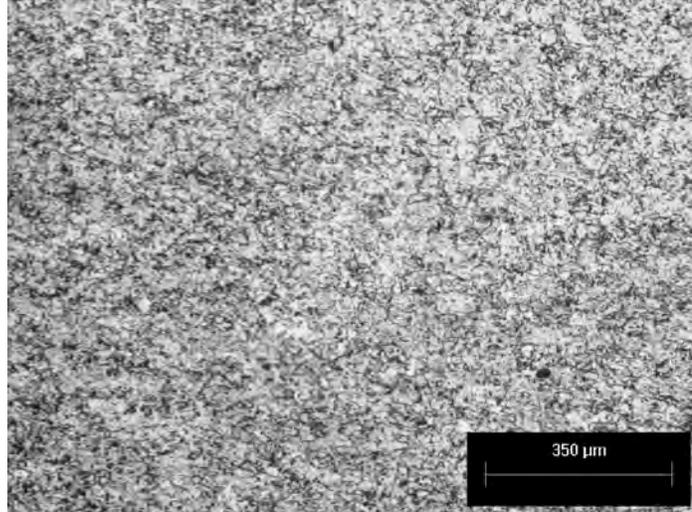


Figura 3.1. Microestructura electrodo AISI SAE 1018 atacado químicamente con solución de Nital al 3%. 50X, composición ferrita-perlita. Cupones gravimétricos planos.

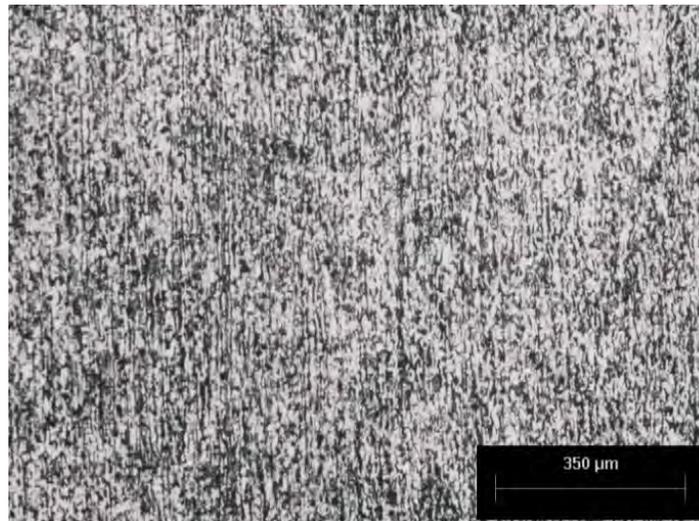


Figura 3.2. Microestructura electrodo AISI SAE 1018 atacado químicamente con solución de Nital al 3%. 50X, composición ferrita-perlita. Electrodo cilíndrico para LPR, HA, Curvas de polarización potenciodinámica y EIS.

3.2.2. Inhibidores de corrosión de tipo fílmico

La caracterización de los inhibidores usados para esta investigación fue realizada con espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). La espectroscopía de infrarrojo (IR), es una técnica utilizada para la caracterización de materiales, que provee información sobre la estructura molecular y entorno de un compuesto. La base de la espectroscopia infrarroja es la interacción entre las moléculas y la radiación electromagnética de un haz incidente de $\lambda > 800$ nm. Cuando se irradia con luz infrarroja (fotones) una muestra puede transmitir, dispersar o absorber la radiación incidente. La radiación infrarroja absorbida usualmente excita moléculas dentro de estados vibracionales de alta energía.

De las tres zonas del espectro infrarrojo, la región comprendida entre 2,5 y 16 μm (4000 a 625 cm^{-1}) es la utilizada en química orgánica para el estudio estructural de las moléculas [70]. En la Figura 3.3 se ilustra el esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro. El rayo de referencia tiene la misma intensidad que el rayo incidente esto nos permite conocer la intensidad de la radiación que entra en el tubo de muestra. La diferencia entre la intensidad del rayo de referencia y la del rayo transmitido mide la cantidad de radiación absorbida.

La frecuencia de la radiación varía automática y continuamente por medio de un monocromador. Las intensidades relativas de los rayos de referencia y transmitidos son comparados en el fotómetro y en el registro aparece el % de transmisión en función del número de onda.

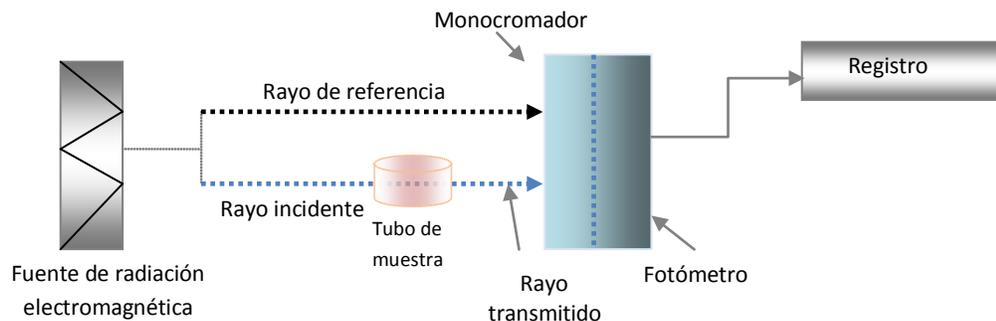


Figura 3.3 Esquema de funcionamiento espectrofotómetro [70].

La Figura 3.4 esquematiza el camino óptico dentro de un espectrofotómetro FTIR. En donde un generador de IR, produce un haz policromático que se separa en dos haces aproximadamente al 50% al pasar por el separador. Unos de los haces divididos se refleja en un espejo inmóvil mientras que el segundo haz se refleja en un espejo móvil y recorre así una distancia entera Δx . Una vez reflejados ambos haces se superponen e inciden sobre la muestra que absorbe parte de la radiación IR.

La intensidad del haz transmitido se registra con el detector IR. El conjunto del camino óptico se conoce como interferómetro $[I(t) \text{ vs } t]$, el cual mediante transformada de Fourier es convertido en un espectro $I(\nu)$, $[I(\nu) \text{ vs. } \nu]$.

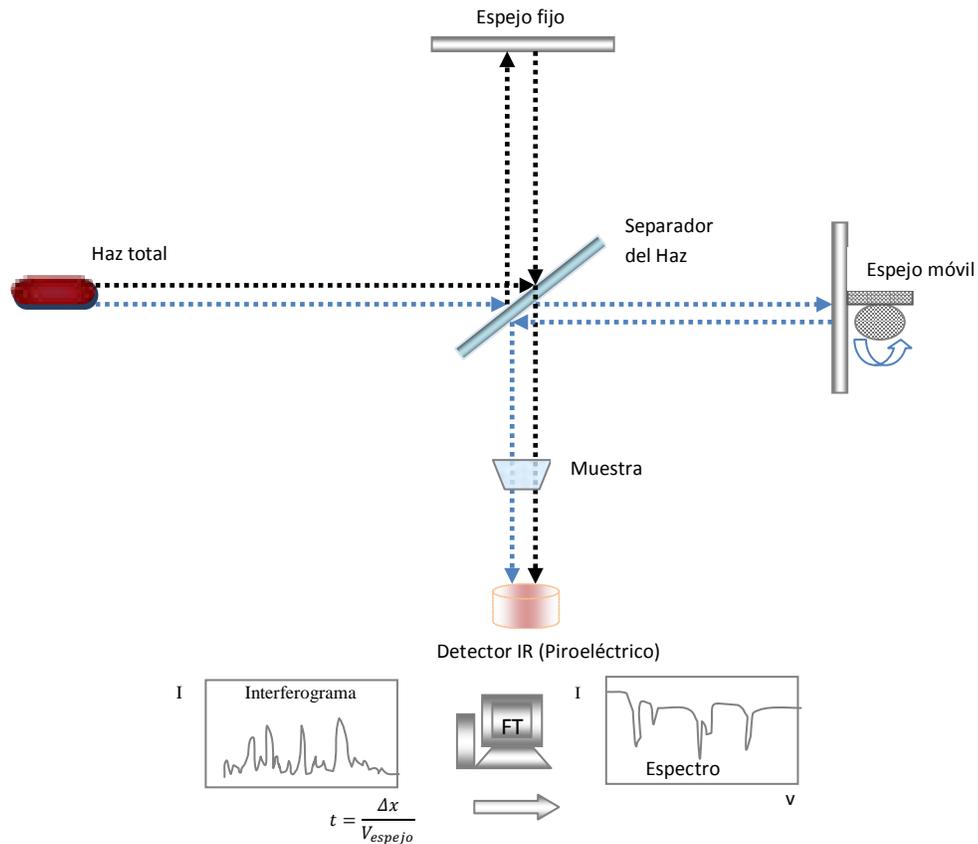


Figura 3.4. Esquema del camino óptico dentro de un espectrofotómetro FTIR [70].

Los espectros FTIR obtenidos en esta investigación fueron obtenidos con un espectrofotómetro Nicolet-5SX en el modo de transmisión, estos espectros fueron comparados con los espectros FTIR estándar de los inhibidores de corrosión comerciales. Las Figuras 3.5 - 3.8 muestran los espectros FTIR de estos inhibidores. Los espectros estándar de cada uno de los inhibidores comerciales suministrados por Labs. Lakeland, son incluidos como anexos al final de esta tesis.

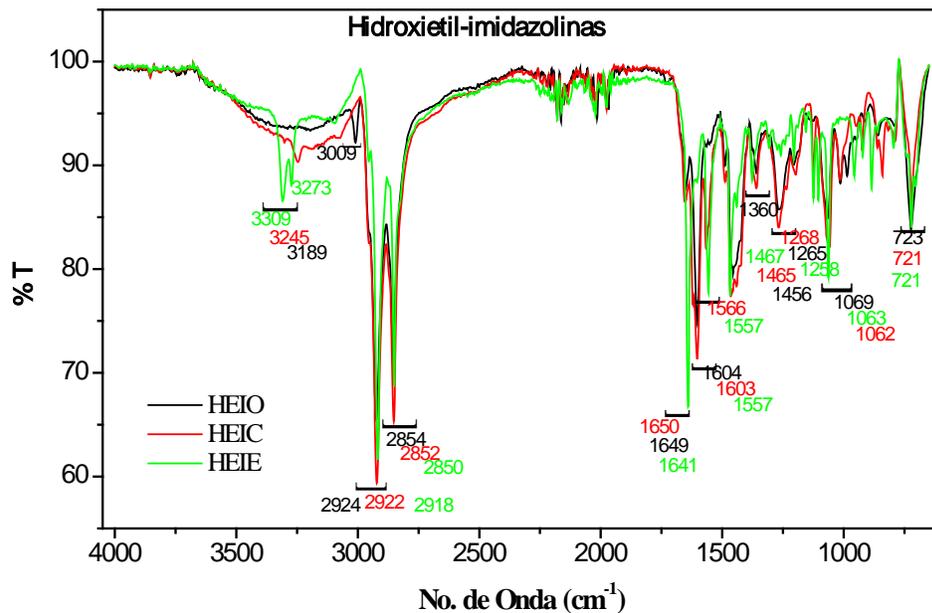


Figura 3.5 Espectro FTIR de inhibidores fílmicos tipo hidroxietil-imidazolina

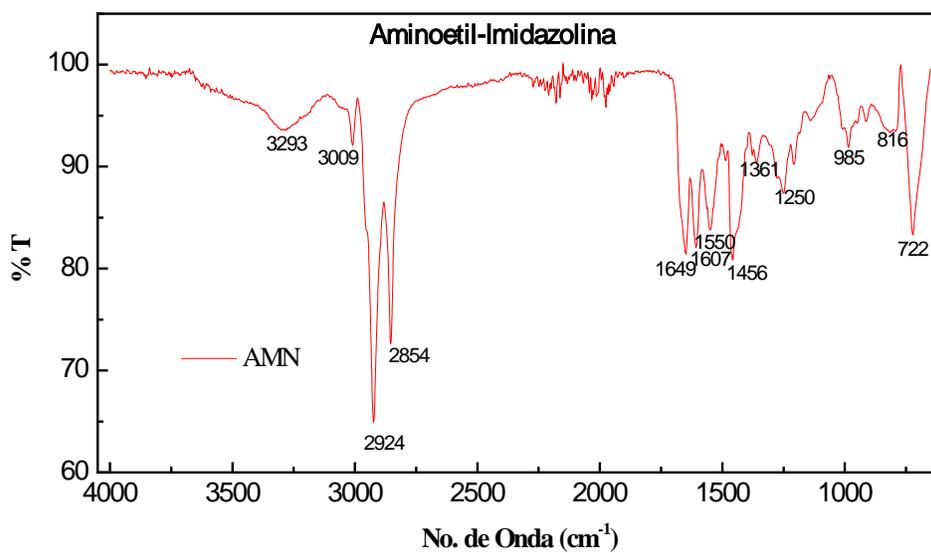


Figura 3.6 Espectro FTIR de inhibidor fílmicos tipo aminoetil-imidazolina

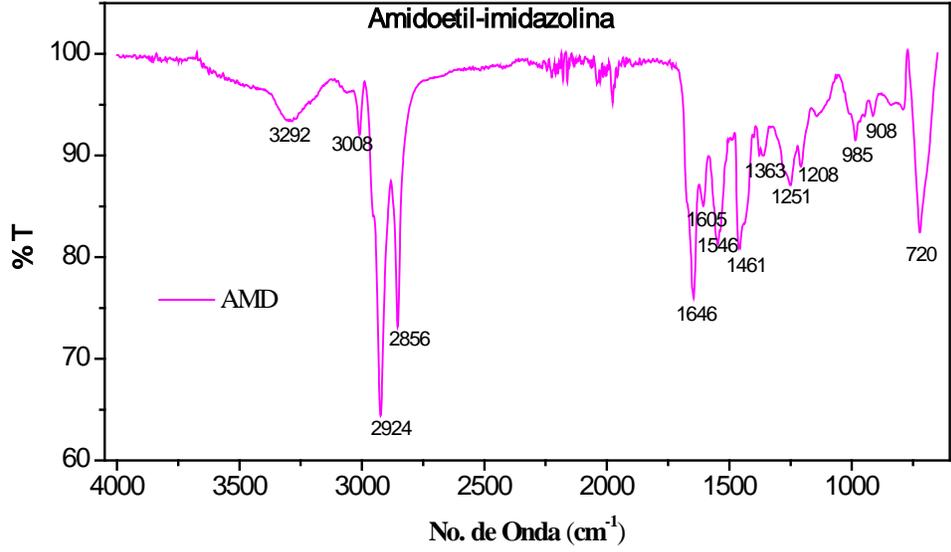


Figura 3.7 Espectro FTIR de inhibidor fílmico tipo amidoetil-imidazolina

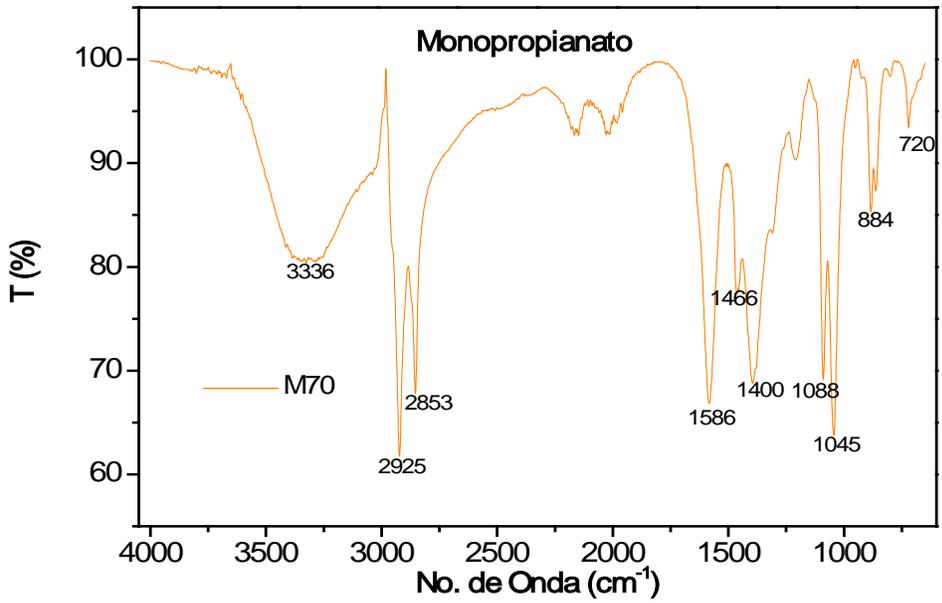


Figura 3.8 Espectro FTIR de inhibidor fílmico tipo monopropianato

Los espectros de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR; muestran las posiciones espectrales características de cada uno de los enlaces y grupos funcionales característicos de los inhibidores. Los picos característicos de la posición de las bandas de absorción de los espectros de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR; obtenidos, fueron comparados con los espectros FTIR estándar de los productos comerciales, los cuales fueron coincidentes.

En las Figuras 3.5-3.8 los picos de intensidad media correspondientes a las bandas de absorción de $3500-3100\text{ cm}^{-1}$, son atribuibles a los picos $\nu_{\text{N-H}}$ en tensión de los grupos funcionales primario o secundario de amida y/o amina en estos inhibidores con contenido de ácidos grasos. Para las hidroxietil-imidazolinas los picos $\nu_{\text{N-H}}$, fueron, ν (3309 cm^{-1}) y ν (3273 cm^{-1}) para HEIE, ν (3189 cm^{-1}) para HEIO y ν (3245 cm^{-1}) para HEIC. Para la amidoetil-imidazolina, AMD el pico presente ν (3293 cm^{-1}). Para la aminoetil-imidazolina, AMN el pico presente fue ν (3292 cm^{-1}). Para el M70 el pico presente fue ν (3336 cm^{-1}) [37,68].

Los picos correspondientes a la fracción hidrocarbonada de cada uno de los inhibidores, $\nu_{\text{C-H}}$ en tensión fueron; ν (3009 cm^{-1}), ν (2924 cm^{-1}), ν (2854 cm^{-1}) para HEIO, ν (2922 cm^{-1}); ν (2852 cm^{-1}) para HEIC y ν (2918 cm^{-1}), ν (2850 cm^{-1}) para HEIE. Para la amidoetil-imidazolina, AMD; ν (3008 cm^{-1}), ν (2924 cm^{-1}) y ν (2856 cm^{-1}). Los picos presentes para la aminoetil-imidazolina, AMN; ν (3009 cm^{-1}), ν (2924 cm^{-1}) y ν (2854 cm^{-1}). El M70 presentó los picos ν (2925 cm^{-1}) y ν (2853 cm^{-1}).

Los picos medios correspondientes a las bandas de absorción de $1650-1550\text{ cm}^{-1}$, son atribuibles a los picos $\nu_{\text{N-H}}$ en flexión de los grupos funcionales primario o secundario de amida y/o amina en estos inhibidores con contenido de ácidos grasos. Los picos $\nu_{\text{N-H}}$, fueron, ν (1641 cm^{-1}) y ν (1557 cm^{-1}) para HEIE, ν (1649 cm^{-1}) y ν (1604 cm^{-1}) para HEIO y ν (1650 cm^{-1}), ν (1603 cm^{-1}) y ν (1566 cm^{-1}) para HEIC. La amidoetil-imidazolina, AMD los picos presentes son: ν (1646 cm^{-1}

¹), ν (1605 cm^{-1}) y ν (1546 cm^{-1}). La aminoetil-imidazolina, AMN el pico presente fue ν (1649 cm^{-1}), ν (1607 cm^{-1}), ν (1649 cm^{-1}) y ν (1550 cm^{-1}). Para el M70 el pico presente fue ν (1586 cm^{-1}) [37,69].

Los picos presentados en las bandas de absorción de $\sim 1400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, corresponden a los grupos alcohol e hidroxilo; O-H, C-O, presentes en los inhibidores, [70-72]. Así, de manera general para todos los casos se observan los grupos funcionales característicos de cada uno de los inhibidores dentro de las correspondientes bandas de absorción como son los enlaces N-H característicos de amidas y aminas en tensión y en flexión. Así mismo se relaciona la fase hidrocarbonada de cada uno de los inhibidores correspondientes a las bandas de absorción C-H; (3000-2850 cm^{-1}) y (3100-3000 cm^{-1}).

3.3. Determinación de las Velocidades de corrosión por técnicas gravimétricas.

En esta sección se presentan los resultados y discusión de la obtención de la velocidad de corrosión obtenida en los sistemas NaCl al 3% saturado con CO_2 y NaCl al 3%-Diesel saturado con CO_2 sin inhibidor y con la adición de cada uno de los inhibidores de estudio.

3.3.1 Velocidades de corrosión obtenidas por cupones de pérdida de peso

La determinación de la velocidad de corrosión mediante la técnica de pérdida de peso es uno de los métodos más antiguos y más ampliamente utilizados [73,74], la técnica está directamente relacionada con variables de medida simple y directa como son; propiedades físicas del material y la masa de material perdido durante su inmersión en el medio corrosivo, en un periodo tiempo determinado.

Es importante notar que el fenómeno de corrosión presente en los sistemas de estudio, fue de corrosión uniforme lo que permite una evaluación uniforme y equivalente para todos los sistemas y técnicas. También es importante enfatizar

que los valores de corrosión determinados por la técnica de pérdida de peso son valores globales promedio con los cuales no se tiene información acerca de los cambios de velocidad de corrosión instantánea con lo cual, se pierde información relacionada con la cinética del proceso de corrosión, a diferencia de los ciclos de medida utilizados en técnicas como LPR.

Se obtuvieron las velocidades de corrosión mediante la técnica de pérdida de peso, sobre el acero AISI-SAE 1018 para los sistemas NaCl al 3%, saturado con CO₂ y NaCl al 3%-Diesel, saturado con CO₂, a 50 ± 2°C, descritos previamente en la sección 2.4, sin inhibidor y con la adición de cada uno de los inhibidores, posterior al periodo de precorrosión de 2 horas.

La Figura 3.9 representa las velocidades de corrosión en los sistemas NaCl al 3% y NaCl al 3%-Diesel, saturado con CO₂, con la adición del sistema de inhibidores de corrosión. Las velocidades de corrosión obtenidas en el sistema NaCl al 3% y NaCl al 3%-Diesel, sin adición de inhibidor luego de 336 horas de exposición fueron de 57 mpy y 54.9 mpy respectivamente. Las velocidades de corrosión obtenidas en los dos sistemas con la adición de inhibidor luego de 336 horas de exposición decayeron drásticamente, mostrando la eficiencia inhibitoria de cada uno de los inhibidores de corrosión, y como la formación de la película de inhibidor sobre la superficie del acero detuvo el proceso de corrosión en el acero y fue persistente en el tiempo.

La Figura 3.10 representa las eficiencias obtenidas con cada uno de los inhibidores en los sistemas NaCl al 3% y NaCl al 3%-Diesel. Para el sistema NaCl al, la eficiencia de inhibición estuvo por encima del 96.61% y para el sistema NaCl al 3%-Diesel la eficiencia de inhibición, fue superior al 98.16%, con el sistema de inhibidores utilizados.

En la Tabla 3.1 se resumen las velocidades de corrosión en los sistemas salmuera y salmuera diesel, sin inhibidor y con la adición de cada uno de los inhibidores posterior al periodo de precorrosión.

El fenómeno de corrosión presente en estos sistemas fue de corrosión general lo cual fue evaluado mediante simple inspección visual de los cupones de corrosión una vez estos fueron retirados del medio, luego del tiempo de exposición.

También se pudo observar para las pruebas realizadas con inhibidor de corrosión, el cual fue adicionado al sistema transcurridas 2 horas de pre corrosión, como la formación de la película de inhibidor sobre la superficie del acero, impidió la formación de productos de corrosión sobre la superficie del acero, durante el tiempo de exposición de los cupones gravimétricos. Esto evidencia la persistencia de la película de inhibidor formada sobre la superficie del acero, lo cual se corrobora con las bajas velocidades de corrosión obtenidas.

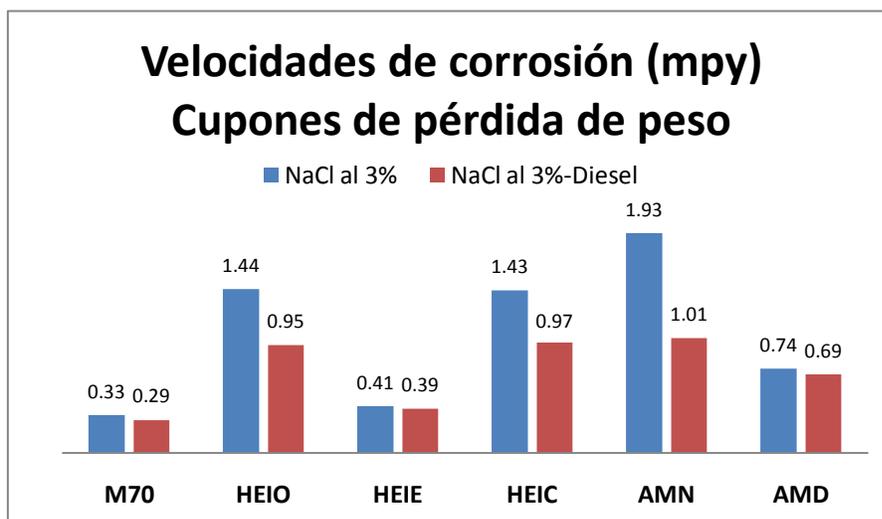


Figura 3.9. Velocidad de corrosión obtenida por pérdida de peso, en sistema NaCl al 3% y NaCl al 3%-Diesel, saturados con CO₂, con la adición de los diferentes inhibidores de estudio.

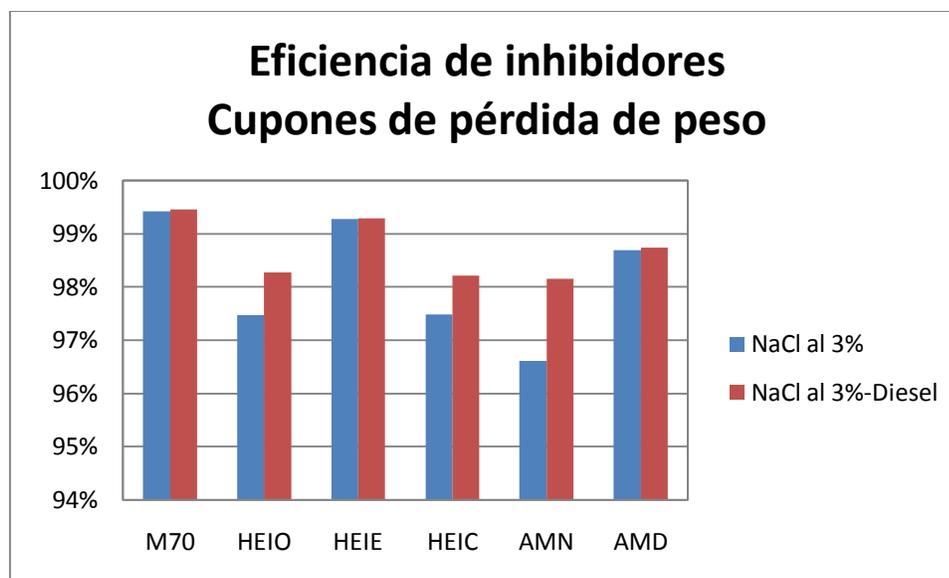


Figura 3.10 Eficiencia de inhibición obtenida en pruebas de pérdida de peso en sistema NaCl al 3% y NaCl al 3%-Diesel con la adición de los diferentes inhibidores de estudio.

Tabla 3.1 Velocidad de corrosión y eficiencia de los inhibidores determinada en pruebas de pérdida de peso, en NaCl al 3% y NaCl al 3%-Diesel, saturados con CO₂.

INHIBIDOR	NaCl al 3% saturado con CO ₂		NaCl al 3%-Diesel Saturado con CO ₂	
	Vcorr mpy	Eficiencia Inhibidor (%)	Vcorr mpy	Eficiencia Inhibidor (%)
Blanco	57.0	-----	54.9	-----
M70	0.33	99.42	0.291	99.46
HEIO	1.44	97.47	0.951	98.27
HEIE	0.41	99.28	0.399	99.27
HEIC	1.43	97.49	0.978	98.22
AMN	1.93	96.61	1.01	98.16
AMD	0.74	98.70	0.69	98.74

3.3.1.1 Evaluación de la formación de la película de carbonato de hierro (FeCO_3).

Para la evaluación de la película de FeCO_3 se realizaron pruebas de pérdida de peso con cupones gravimétricos en el sistema NaCl al 3% saturado con CO_2 a 50°C . Los cupones gravimétricos fueron retirados a las 192 h, 336 h, 576 h y 768 h de exposición. Adicionalmente se realizaron pruebas con el inhibidor fólmico M70, durante el mismo tiempo de exposición para evaluar la persistencia de la película de inhibidor en el tiempo. De igual manera y para las mismas condiciones se realizaron pruebas de espectroscopia por impedancia electroquímica, para evaluar la formación de la capa de productos de corrosión formada en la superficie del acero, lo cual será descrito en la sección 3.4.3.

La evaluación superficial de la formación de película de carbonato de hierro fue realizada mediante microscopia electrónica de barrido. El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) permite la observación y el análisis de toda clase de superficies. Las imágenes son obtenidas mediante un sistema óptico electrónico, ver Figura 3.11.a, y está constituido por [75]:

- ❖ Columna óptico-electrónica generadora de un haz de electrones
- ❖ Sistema de doble deflexión del haz electrónico
- ❖ Sistema de detección de señal originadas en la superficie de la muestra
- ❖ Sistema electrónico de amplificación de señal
- ❖ Sistema de visualización de imágenes

Con este microscopio (SEM), se pueden obtener imágenes de la superficie de material a partir de la visualización de las señales que generadas al incidir el haz de electrones en alto vacío sobre la superficie de la muestra, tal como se puede ver en la Figura 3.11b.

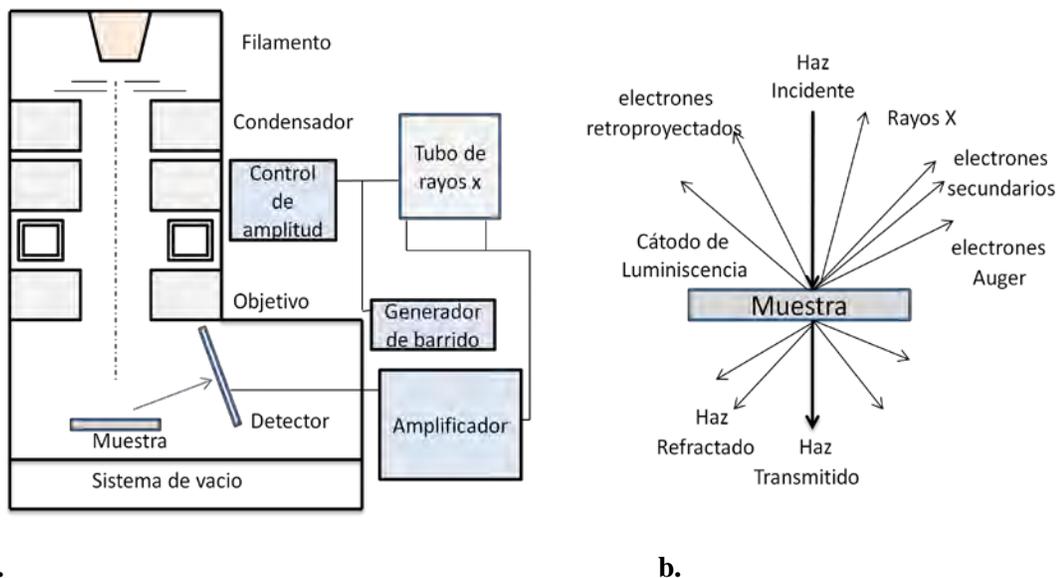


Figura 3.11 (a) Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. (b) Señales que se originan en la superficie de una muestra como resultado de la interacción con el haz de electrones [75].

Las Figuras 3.12 y 3.13 muestran los productos de corrosión formados en la superficie del acero AISI SAE 1018 para la evaluación de la película de carbonato formada sobre la superficie del acero en NaCl al 3% saturado con CO₂ a 50 °C, evaluados mediante el microscopio electrónico de barrido, Jeol 5900 LV (bajo vacío).

A pesar de la formación de la película de FeCO₃ sobre la superficie del acero AISI-SAE 1018 en el sistema NaCl al 3%-CO₂, las películas formadas, poseen baja adherencia al sustrato, esto puede ser observado en la Figura 3.12, a bajos aumentos; la adherencia de la película de FeCO₃ formada sobre la superficie del acero es baja, y se observan zonas de desprendimiento local de la película con el paso del tiempo. A altos aumentos, Figura 3.13 se pueden observar los cristales de FeCO₃ formados sobre la superficie del acero. Los cuales inicialmente crecen sobre la superficie del acero desnudo, son de forma irregular y su tamaño de grano tiende a disminuir con el paso del tiempo, debido principalmente a que el espacio disponible para su formación o sitios activos son

los intersticios existentes entre los granos previamente formados. La velocidad de corrosión global promedio en este sistema fue de 52.01 mpy.

Varios investigadores han reportado la formación de FeCO_3 sobre aceros de bajo carbono a temperaturas inferiores a 60°C , en los casos en que estas se formen a estas condiciones son películas delgadas, no adherentes a la superficie metálica. Esto ha sido atribuido principalmente a que durante la formación de la película de carbonato sobre la superficie metálica se crean sitios de alta y baja densidad electrónica, y como la temperatura no es suficientemente alta para formar la cantidad necesaria de núcleos de FeCO_3 ; el crecimiento de los cristales es lento y poco homogéneo, originándose capas de baja densidad y poco adherentes [76].

Las películas formadas a temperaturas entre 60 - 100°C , denominada por algunos autores, región de temperatura intermedia, presentan varios procesos. A 100°C ocurre un máximo de la disolución del hierro y se presentan altas velocidades de corrosión relacionadas con corrosión localizada de tipo picadura. En este rango de temperaturas la etapa más lenta o etapa controlante es la difusión de H_2CO_3 a través de la capa de productos de corrosión formados en la superficie metálica [76-78].

A temperaturas entre 100 y 150°C , en sistemas con corrosión por CO_2 a 150°C se ha reportado la formación de una capa delgada, compacta y de buena adherencia, compuesta por carbonato de hierro, la cual se forma como resultado de una nucleación homogénea de cristales de FeCO_3 . Así, la velocidad de corrosión disminuye debido a la formación de la capa de FeCO_3 homogénea, adherente, estable y de buenas propiedades mecánicas [77,78]. En este intervalo de temperatura, la velocidad de disolución de hierro y la velocidad de formación de FeCO_3 , son altas, de tal manera que la nucleación de los cristales de FeCO_3 sobre la superficie del acero es uniforme y rápida.

Farelas et. al. [64] reportó la formación de la película de FeCO_3 a 80°C , y en condiciones de flujo turbulento, utilizando EIS para monitorear la evolución de la disolución en la superficie del acero 1018 en sistemas salmuera- CO_2 , con un tiempo de exposición de 158 h. Clasifico tres estados diferentes en el tiempo. De acuerdo con el proceso interfacial y la señal de impedancia, estos estados fueron: a) un estado de adsorción activa, b) un estado de transición entre el estado activo y la película porosa y c) un estado de capa porosa mixta. Inicialmente la velocidad de corrosión dentro del sistema aumentó, debido a la disolución selectiva de la ferrita dejando una estructura intacta de carburo de hierro, lo que posteriormente causo un efecto de par galvánico, incrementando la superficie disponible para la reacción catódica y la formación de una película delgada porosa. Adicionalmente esta capa protectora de FeCO_3 formada dentro de los poros de la capa de carburo de hierro, reduce significativamente la velocidad de corrosión [64].

Así, de acuerdo con los trabajos reportados por Ikeda et. al. [78] quienes han discutido, que en caso de formarse la película de FeCO_3 , es una película de características no protectoras. Las películas formadas a temperatura de 50°C en esta investigación, son capas delgadas de FeCO_3 , de baja densidad y poca adherencia las cuales resultan ser películas no protectoras, que posiblemente en condiciones de flujo dinámico, podrían reportar, velocidades de corrosión severas. De acuerdo con las diferentes investigaciones reportadas, la formación de la película de FeCO_3 , el proceso de evolución de hidrogeno se cataliza con el CO_2 , siendo las reacciones de evolución de H y disociación de H_2CO_3 a HCO_3^- las etapas controlantes en el mecanismo de formación de la película de FeCO_3 , así como la disponibilidad de iones metálicos de Fe en el sistema, para que se dé la formación del carbonato.

Así, a las condiciones de estudio, la corrosión es homogénea, la disolución del hierro en el sistema es lenta, el producto de corrosión formado es no compacto y de baja adherencia, a este nivel de temperatura, se puede decir que inicia el

crecimiento del FeCO_3 sobre la superficie del metal, creándose sitios de alta y baja densidad electrónica, como la temperatura no es suficientemente alta, para formar la cantidad necesaria de núcleos de carbonato de hierro, el crecimiento del cristal es lento y poco homogéneo el cual origina una capa porosa de carbonato de hierro.

La evaluación completa de la formación de la película de carbonato formada y sus características será expuesta en la sección 3.4.3, donde su evaluación fue realizada mediante pruebas de impedancia por espectroscopia electroquímica.

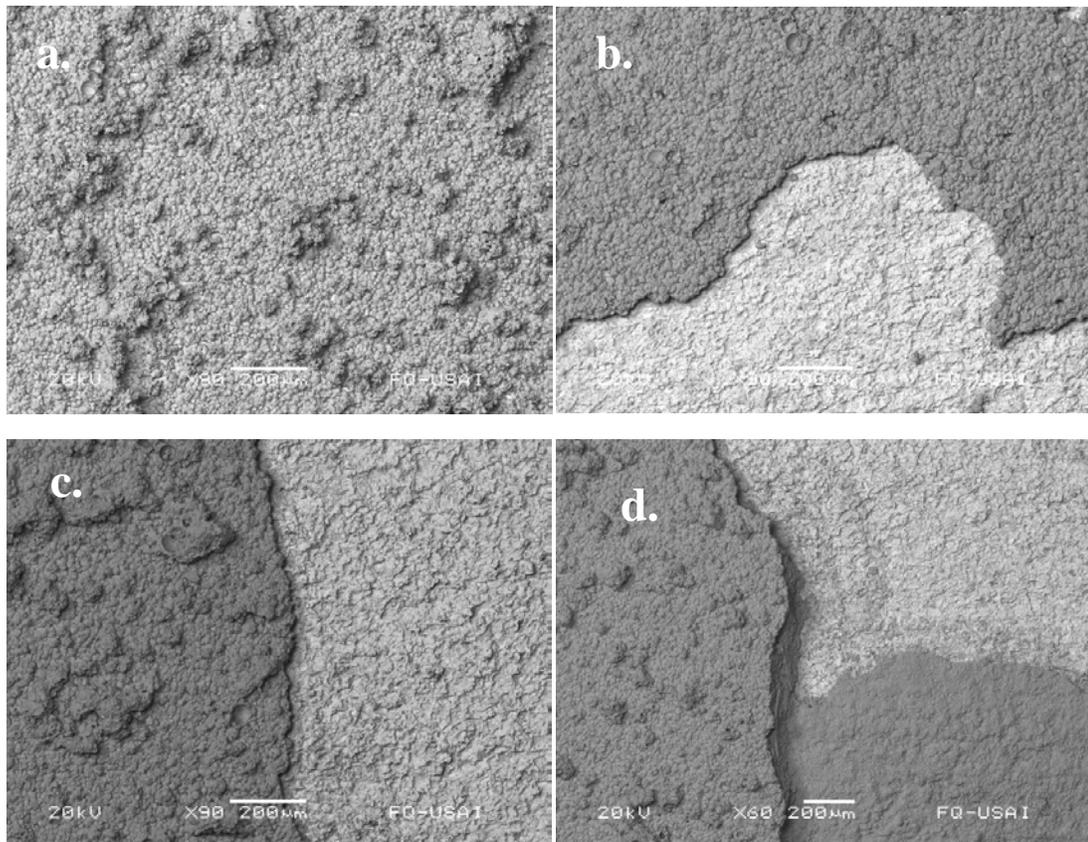


Figura 3.12. Capa de productos de corrosión en sistema NaCl al 3% saturado con CO_2 , a 50°C sin inhibidor. a. 192 h exposición b. 336 h exposición c. 576 h exposición d. 768 h exposición.

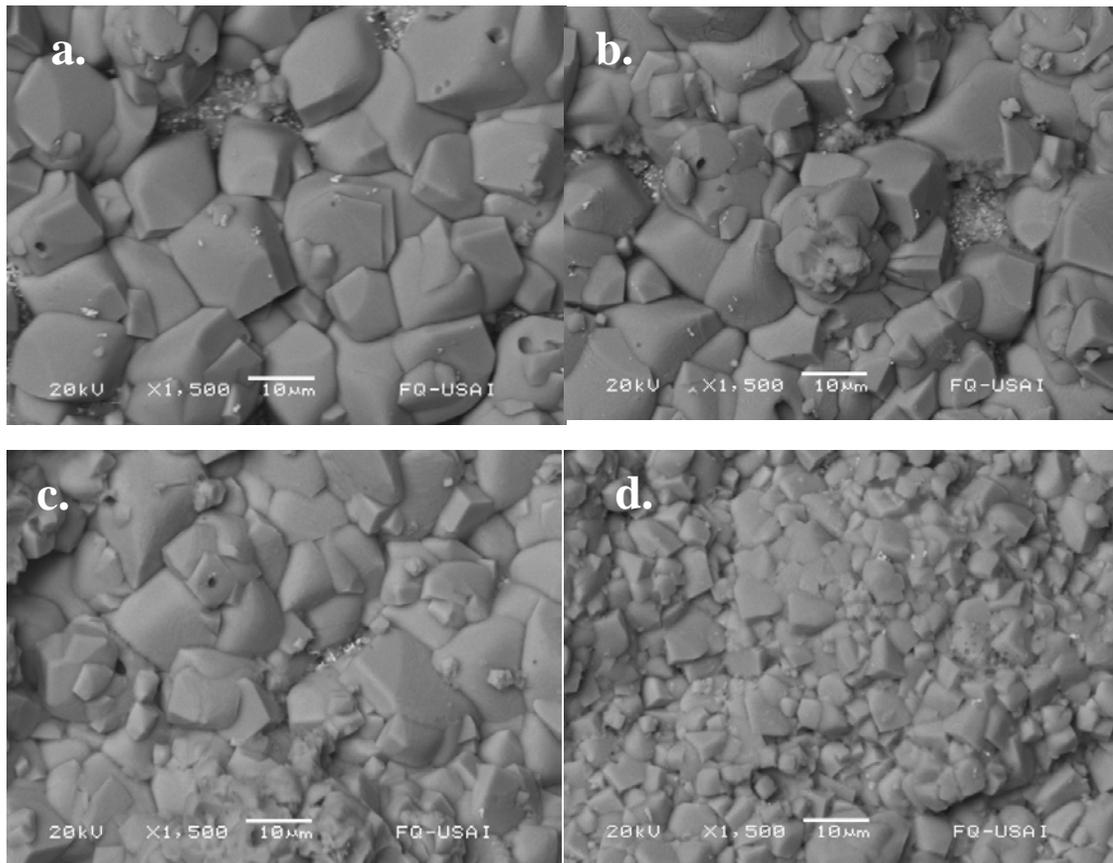


Figura 3.13. Capa de productos de corrosión en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂, a 50°C, sin inhibidor. a. 192 h exposición b.336 h exposición c. 576 h exposición d.768 h exposición

Las Figuras 3.14 y 3.15 muestran la superficie de los cupones de corrosión de acero AISI SAE 1018 para la evaluación de la persistencia de la película de inhibidor M70 en el sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ a 50 °C, el inhibidor fue aplicado posterior a 2 horas de precorrosión. Se puede observar como la presencia de la película de inhibidor presente sobre la superficie impide la formación de la película de FeCO₃. Con el tiempo de inmersión, su persistencia es continua en el tiempo. La velocidad de corrosión promedio reportada en presencia del inhibidor durante las 768 horas de exposición fue de 0.38 mpy.

Esta película ha sido adicionalmente evaluada con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, en la cual se evidencia la formación de la película de inhibidor adsorbida en la superficie metálica. Donde después de 72 horas de exposición, el comportamiento de capacitancia permaneció casi inalterado durante todo el tiempo de inmersión de la muestra. Esto será discutido en la sección 3.4.3

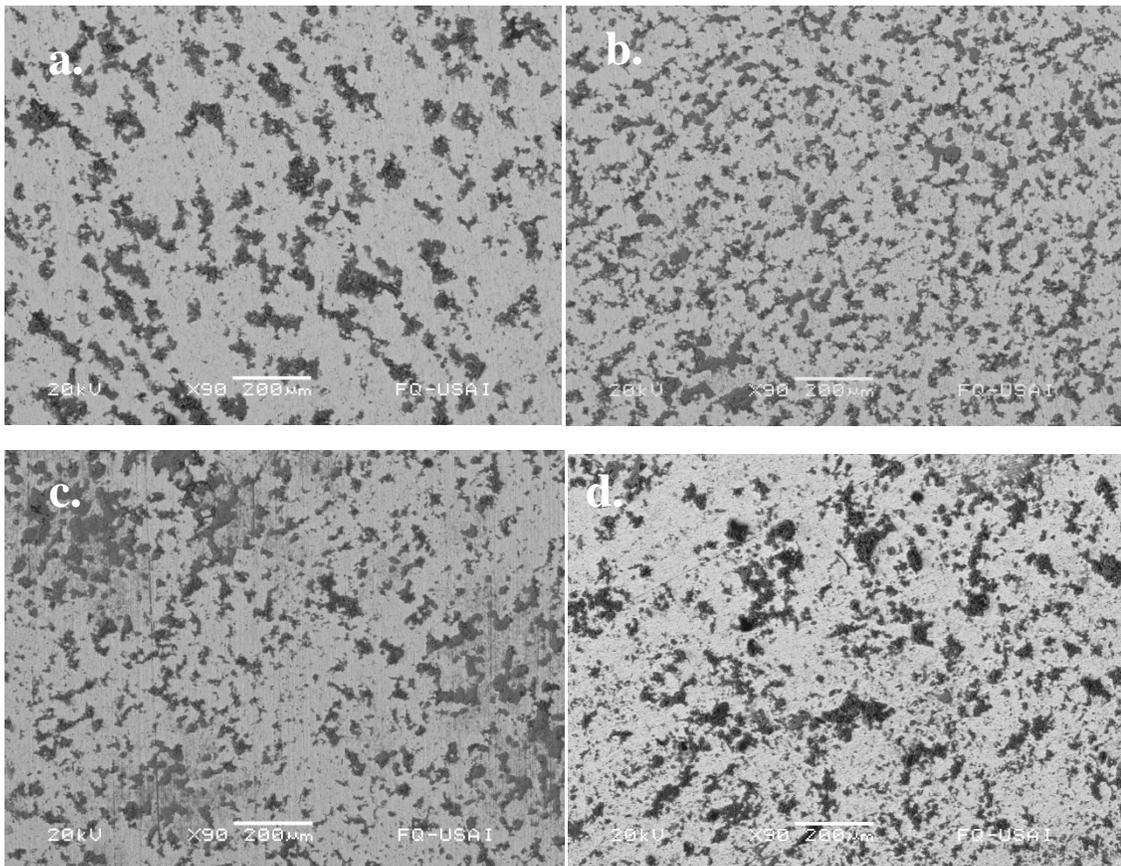


Figura 3.14. Acero AISI SAE 1018 cubierto con inhibidor M70 en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂, a 50°C. a.192 h exposición b.384 h exposición c. 576 h d. 768 h exposición.

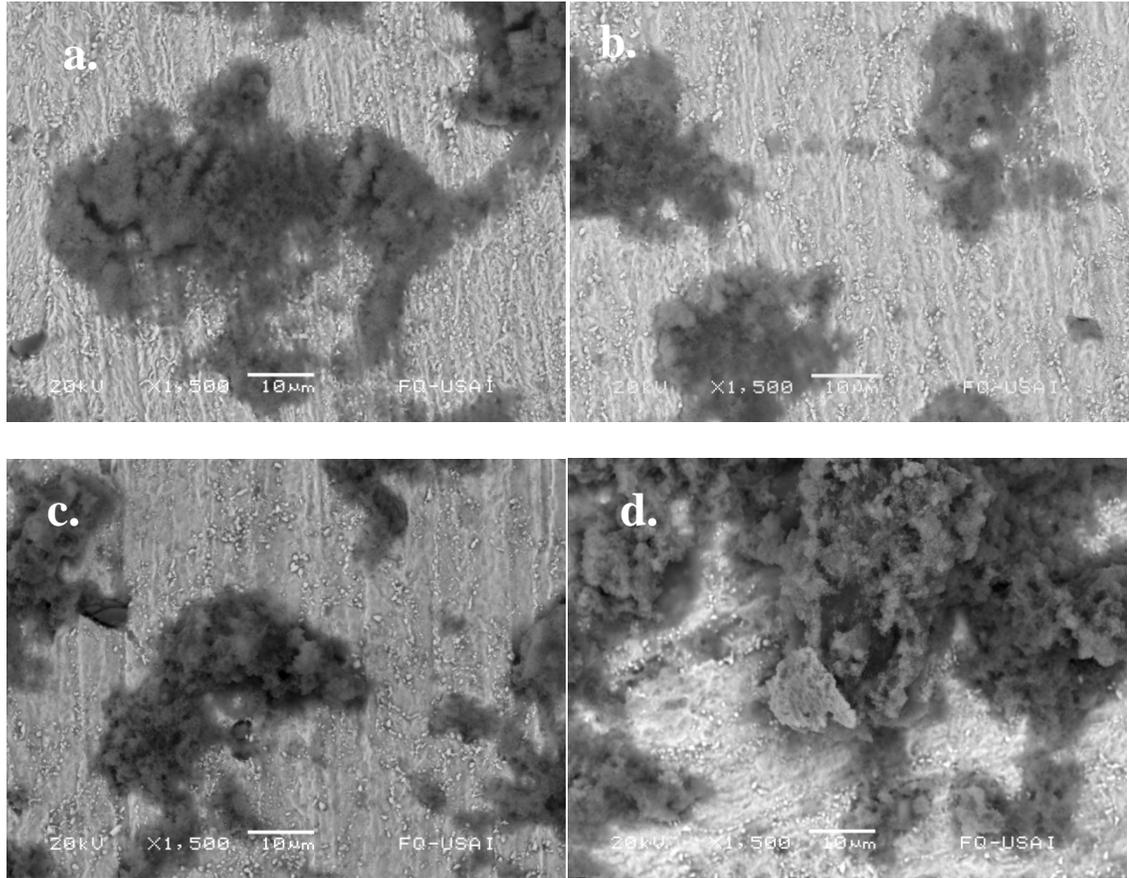


Figura 3.15. Acero AISI SAE 1018 cubierto con inhibidor M70 en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ a 50°C. a. 192 h de exposición b. 384 h de exposición c. 576 h de exposición d. 768 h de exposición.

El análisis de la película de carbonato formada en el sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ a 50 °C fue realizado mediante difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés). Esta técnica es utilizada para determinar las fases presentes, su proporción relativa, orientación cristalina (textura cristalina) y tamaño de grano. Esta técnica se basa en la ley de Bragg, la cual expone que los rayos X incidentes sobre una muestra cristalina producirán difracción de estos cuando se cumple la siguiente relación: [75]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9)$$

donde, λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de difracción (medida con respecto a los planos de difracción), d es la separación entre planos y n es el orden de reflexión, ver Figura 3.16.

Los Rayos X difractados son analizados según las siguientes características:

- Su posición angular respecto al haz incidente (identificación de fases y tensiones)
- La intensidad depende del plano difractante para una estructura cristalina dada y la fracción de volumen de los granos en condición de difractar (nos puede indicar la orientación preferencial)
- La forma, que relaciona la distribución de la intensidad alrededor del ángulo de difracción.

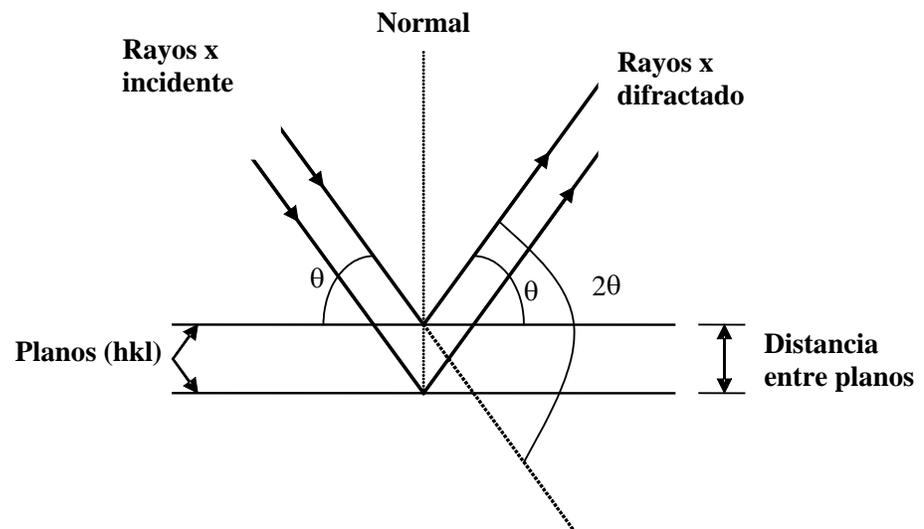


Figura 3.16. Representación esquemática de la difracción de Rayos X [75].

Los difractogramas de esta investigación fueron obtenidos mediante un equipo de difracción de rayos-X Rigaku DMAX 2200. Los espectros de difracción de rayos X de los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero AISI-SAE 1018, evidenciaron la formación de una película de FeCO_3 . La caracterización se realizó por medio de XRD y su comparación con el espectro XRD estándar de siderita [79],

Las Figuras 3.17 a 3.20, muestran los resultados XRD, de las películas de carbonato formadas en el tiempo, en ellas se muestran los planos cristalográficos identificados en las películas y característicos del FeCO_3 . Las figuras representan los espectros de análisis de la película formada a 192h, 336h, 576h, y 768 h de exposición, donde se puede ver la presencia de los planos cristalográficos representativos del FeCO_3 ; (siderita).

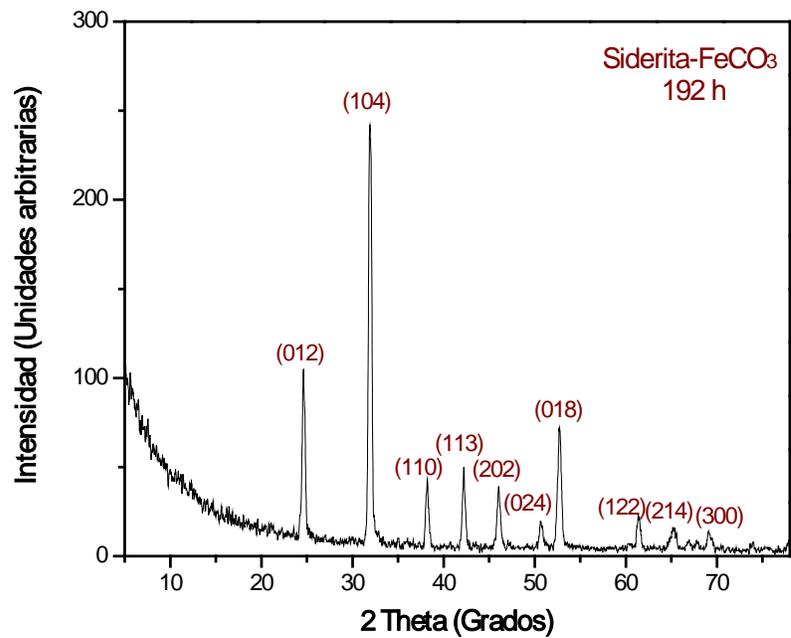


Figura 3.17. Difractograma de rayos X, película de FeCO_3 formada a 192 h de exposición y 50°C.

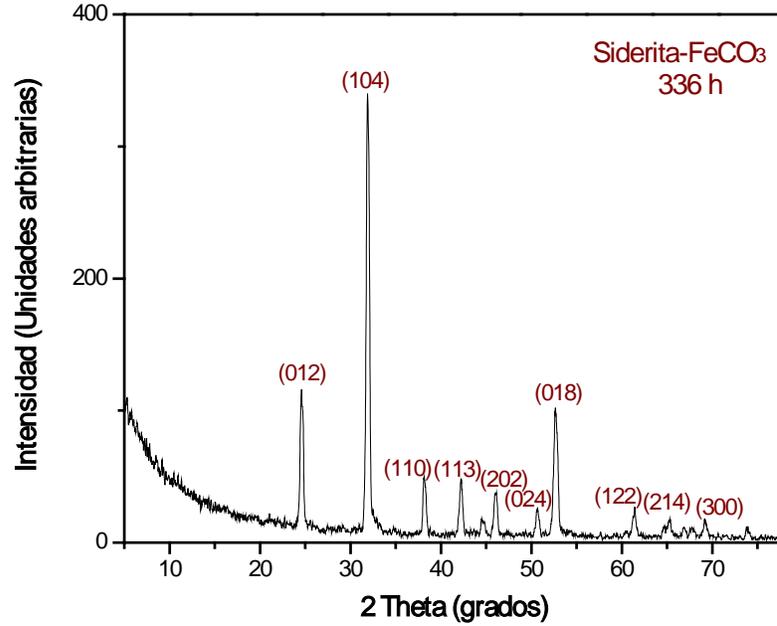


Figura 3.18. Difractograma de rayos X, película de FeCO_3 formada a 336 h de exposición y 50°C .

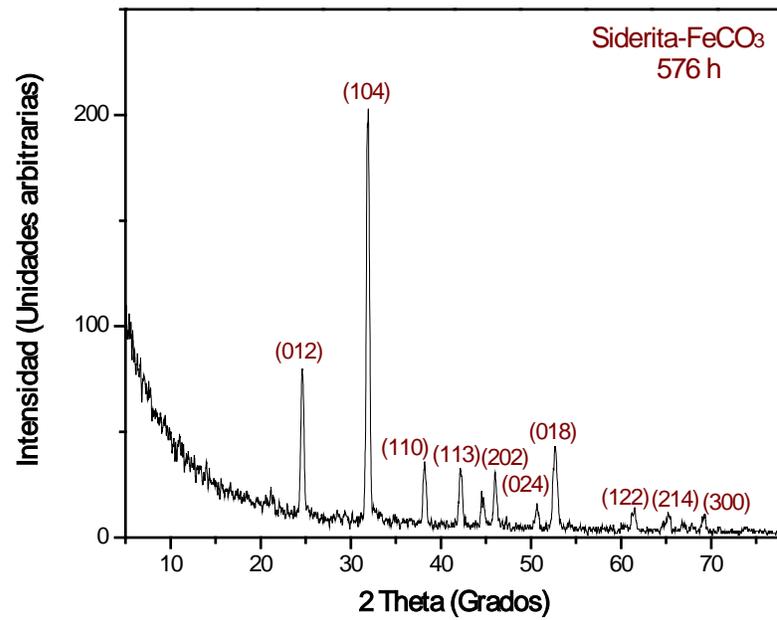


Figura 3.19. Difractograma de rayos X, película de FeCO_3 formada a 576 h de exposición y 50°C

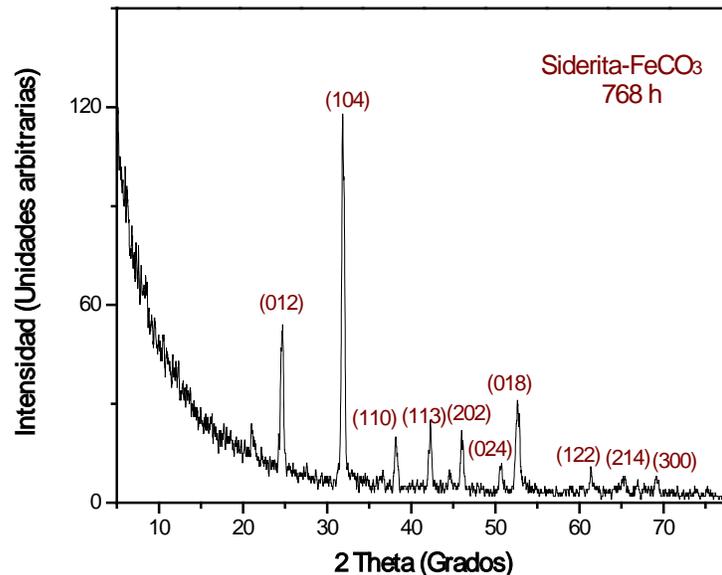


Figura 3.20. Difractograma de rayos X, película de FeCO_3 formada a 768 h de exposición y 50°C .

3.3.2 Determinación de la velocidad de corrosión mediante resistencia eléctrica

3.3.2.1 Determinación de la velocidad de corrosión mediante resistencia eléctrica, sistema NaCl al 3% saturado con CO_2

Las Figuras 3.21 a 3.25, muestran las velocidades de corrosión obtenidas en los sistemas NaCl al 3% saturado CO_2 a $50^\circ\text{C} \pm 2$, sobre el acero AISI-SAE 1018, sin la adición de inhibidor y con la adición de los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina, aminoetil-imidazolina, amidoetil-imidazolina y monopropanato. Como se describió previamente las velocidades de corrosión fueron determinadas mediante la determinación de la pendiente en la grafica perdida de metal en mils vs. tiempo.

En el sistema NaCl al 3%- CO_2 , durante las 2 primeras horas de exposición se observa una pendiente más marcada, la cual cambia y se mantiene casi

constante, esto debido principalmente a que inicialmente la superficie del acero se encuentra limpia y libre de cualquier producto de corrosión. Esta condición posee más sitios activos. Posterior a estas 2 primeras horas no se observan cambios bruscos de pendiente hasta el final de la prueba. La velocidad de corrosión determinada sobre el acero AISI SAE 1018 sin adición de inhibidor fue de 63.66 mpy.

Para el sistema NaCl al 3%-CO₂ a 50°C, las velocidades de corrosión en el periodo de precorrosión se mantuvieron en el rango de 53.6 a 78 mpy, con la adición de los diferentes tipos de inhibidores de corrosión se puede notar claramente, la acción inhibitoria de los mismos, y la presencia de una película fílmica sobre la superficie del acero que impide que el fenómeno de corrosión continúe sobre la superficie del acero. Las velocidades de corrosión, decayeron por debajo de 1mpy a excepción del inhibidor tipo hidroxietil-imidazolina; HEIE, y de la amidoetil-imidazolina; AMD; cuyas velocidades de corrosión fueron de 1.24 mpy y 2.4 mpy respectivamente.

Así, para el sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ a 50°C, la eficiencia de inhibición del sistema de inhibidores, fue superior a 96.92%. En las graficas se puede observar la sensibilidad que presenta la sonda de resistencia eléctrica, y como una vez adicionado el inhibidor de corrosión, la pendiente de la gráfica pérdida de metal vs tiempo decae rápidamente, e impide que el fenómeno de corrosión continúe sobre la superficie del acero. Así que para el monitoreo y control de la corrosión, la técnica de resistencia eléctrica, en sistemas de NaCl al 3% saturado con CO₂, y con adición de inhibidores de corrosión, es una buena alternativa para evaluar la eficiencia que presentan los inhibidores de corrosión tipo fílmico en estos sistemas.

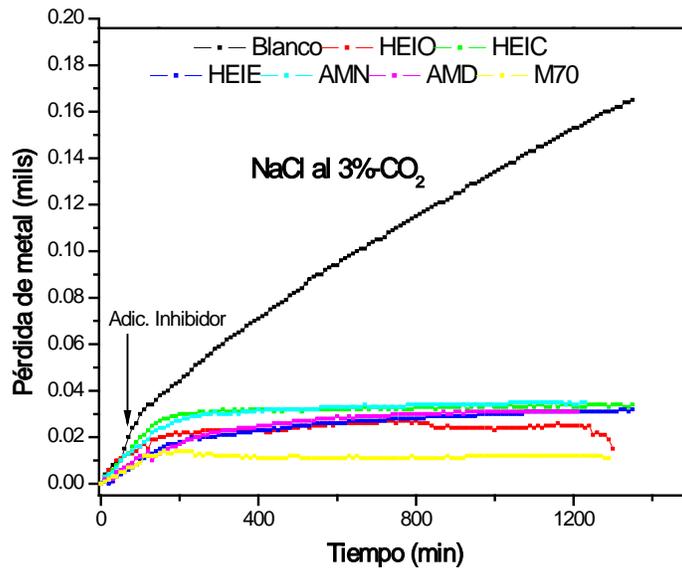


Figura 3.21. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-CO₂, en blanco y con adición de 25 ppm de cada uno de los inhibidores

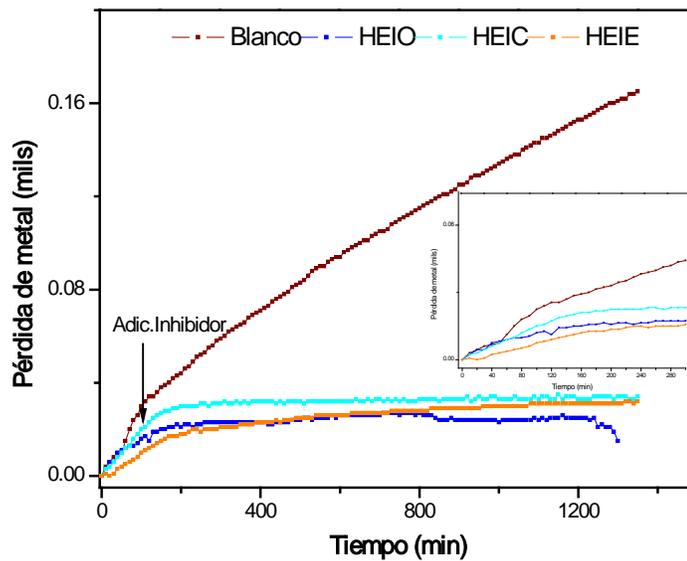


Figura 3.22. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-CO₂, con la adición de 25 ppm de inhibidores tipo hidroxietil-Imidazolininas.

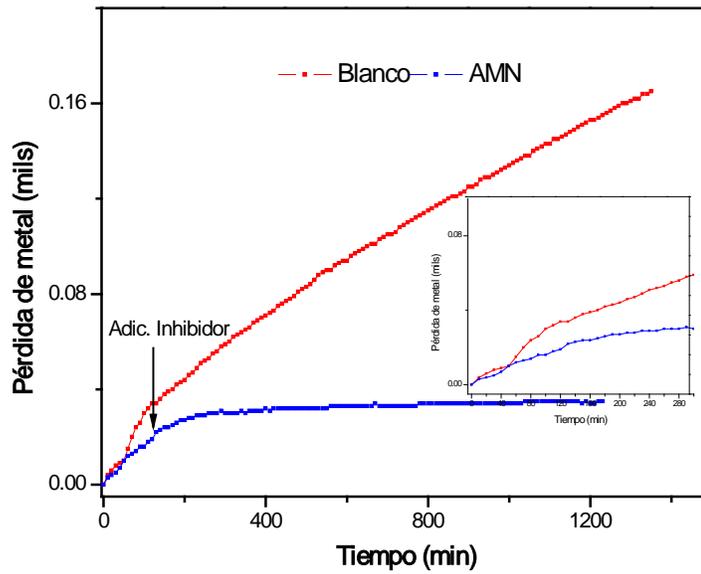


Figura 3.23. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-CO₂, con adición 25 ppm de inhibidor tipo aminoetil-imidazolina

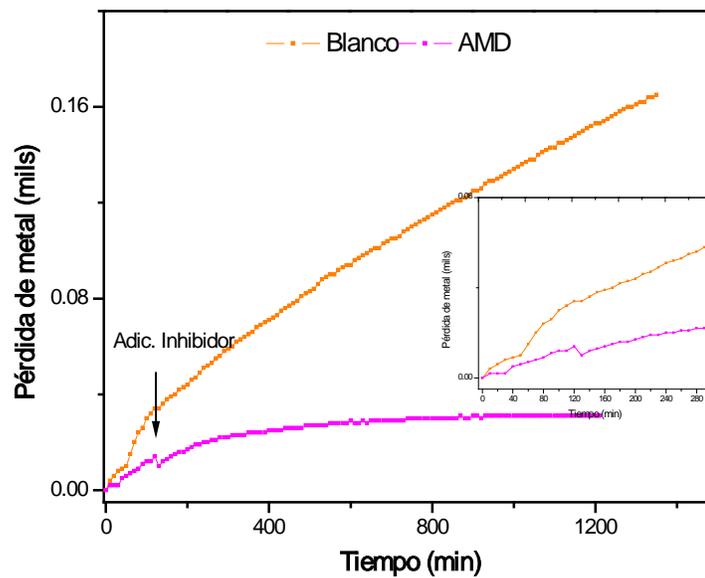


Figura 3.24. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-CO₂, con adición de 25 ppm de inhibidor tipo amidoetil-imidazolina

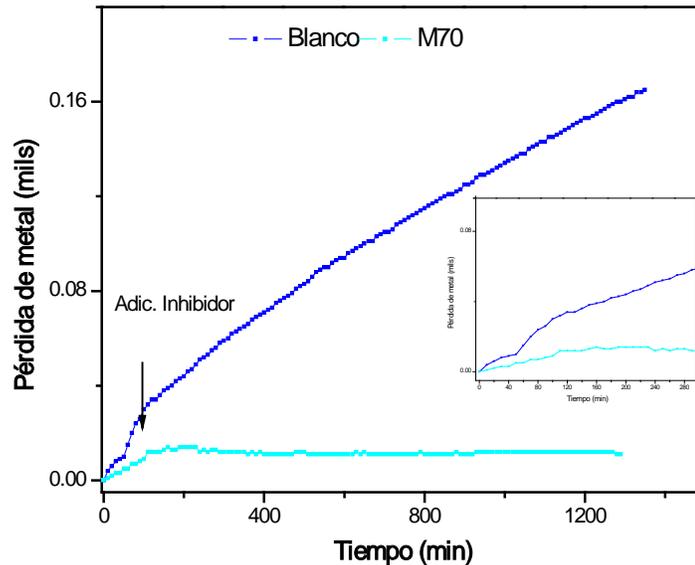


Figura 3.25. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de Resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-CO₂, con adición de 25 ppm de inhibidor tipo monopropanato.

3.3.2.2 Determinación de la Velocidad de corrosión mediante resistencia eléctrica, sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂

En las Figuras 3.26 a 3.30 se representan las velocidades de corrosión obtenidas en los sistemas NaCl al 3%-Diesel, saturado con CO₂ a 50°C ± 2, sobre el acero AISI-SAE 1018, sin la adición de inhibidor (blanco) y con la adición de los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina, aminoetil-imidazolina, amidoetil-imidazolina y monopropanato.

En el sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂ sin la adición de inhibidor, a diferencia de lo que se observó en las curvas para el sistema NaCl al 3%-CO₂, no se observa, un cambio repentino de la pérdida de metal en las primeras 2 horas de inmersión, esto puede ser atribuido a un cubrimiento parcial de la superficie del acero con algo de diesel, aunque de debe aclarar que los electrodos fueron inmersos en la mezcla de manera cuidadosa, tratando de evitar al máximo el contacto con el diesel, pero dicho contacto no puede ser despreciado. Es

importante resaltar que mediante inspección visual se pudo observar una vez retirado el electrodo de resistencia eléctrica, corrosión uniforme sobre el electrodo, sin adición de inhibidor. Para las pruebas con adición de inhibidor una vez transcurrido el periodo de precorrosión de 2 horas, se pudo observar una vez retirado el electrodo de resistencia eléctrica, pequeñas zonas más oscuras que otras lo que puede atribuido a un cubrimiento parcial con diesel del electrodo, desde el inicio de la prueba. La velocidad de corrosión promedio determinada para el acero AISI SAE 1018 en sistema NaCl al 3% sin adición de inhibidor fue de 62.67 mpy.

Para el sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂, las velocidades de corrosión en el periodo de precorrosión se mantuvieron en el rango de 70 a 80 mpy, con la adición de los diferentes tipos de inhibidores de corrosión, las velocidades de corrosión, decayeron en el rango de 0.3 mpy - 2 mpy. Así, para el sistema salmuera-diesel-CO₂, la eficiencia de inhibición del sistema de inhibidores estuvo en un rango de 97.5%-99.62%.

En sistemas de NaCl al 3%-Diesel, saturados con CO₂ a 50°C, la técnica de resistencia eléctrica para el monitoreo de la corrosión, puede ser usada para evaluar la velocidad de corrosión presente en el sistema. Así mismo muestra gran utilidad para evaluar la eficiencia del control de la corrosión con el uso de inhibidores en estos sistemas. Esto se debe a la alta sensibilidad de la técnica, que permite detectar de manera inmediata la presencia de inhibidores de tipo fílmico sobre la superficie del acero. Estos detienen el incremento de la velocidad de corrosión y muestran la persistencia en el tiempo de la película de inhibidor sobre la superficie del acero.

La Tabla 3.2 resume las velocidades de corrosión promedio en cada uno de los sistemas; NaCl al 3% saturado con CO₂, NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂, sin adición de inhibidor de corrosión, y con la adición de cada uno de los inhibidores de corrosión

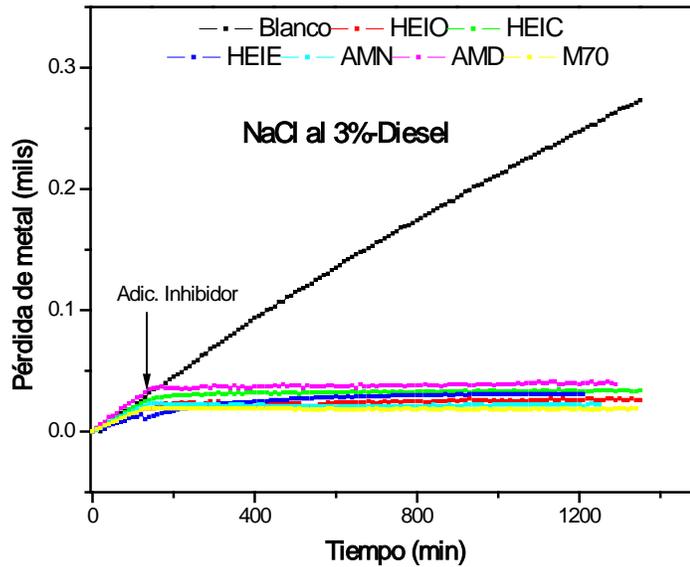


Figura 3.26. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂, en blanco y con la adición de cada uno de los inhibidores.

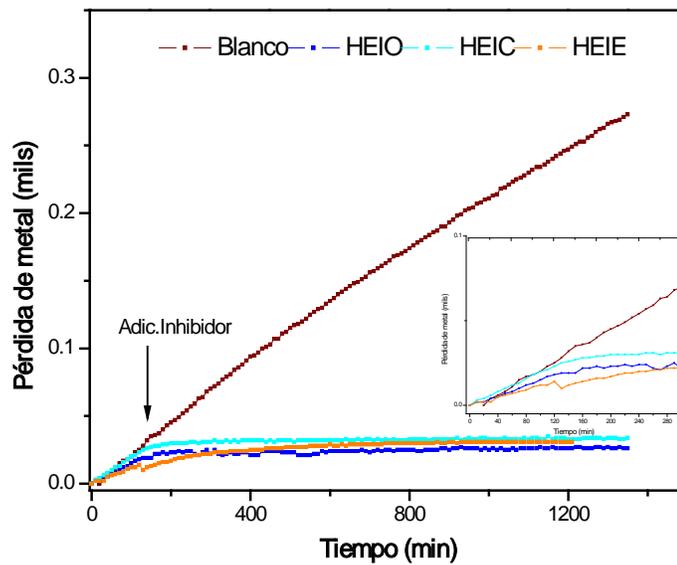


Figura 3.27. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂, con adición de inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina.

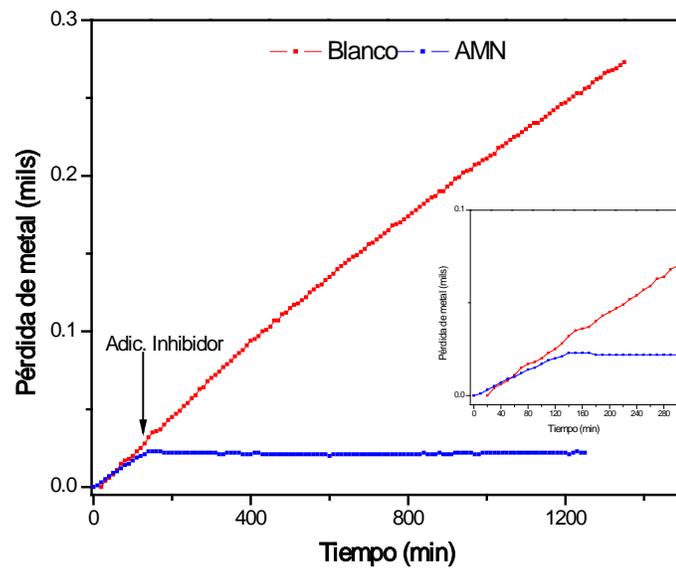


Figura 3.28. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂, con adición de inhibidor tipo aminoetil-imidazolina

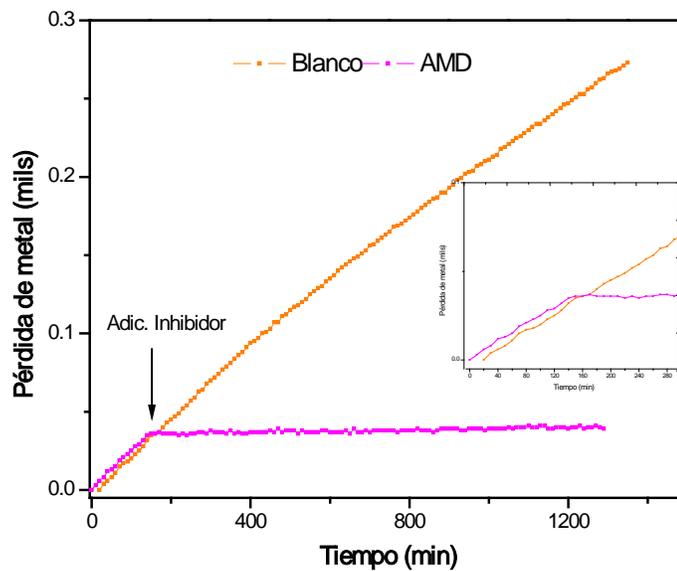


Figura 3.29. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂, con adición de inhibidor tipo amidoetil-imidazolina

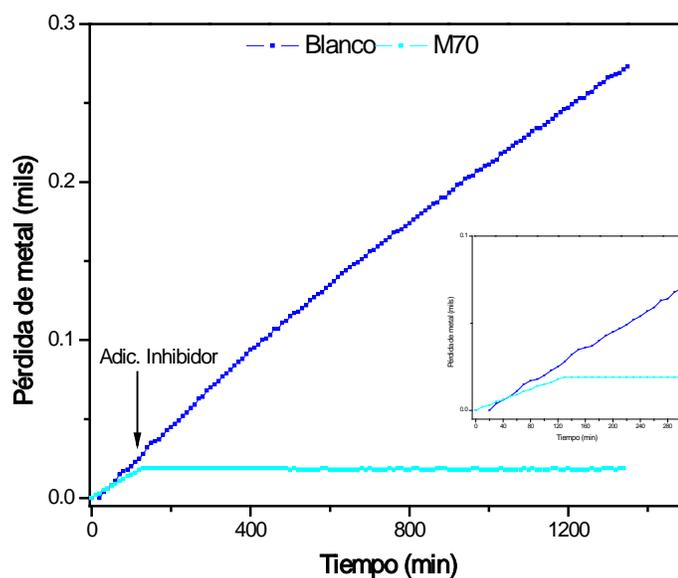


Figura 3.30. Velocidad de corrosión obtenida por la técnica de resistencia eléctrica; RE, en sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂, con adición de inhibidor tipo monopropanato.

Tabla 3.2 Velocidades de corrosión en salmuera-inhibidor y salmuera-diesel-inhibidor por la técnica de resistencia eléctrica a 50°C

Inhibidor	Sistema: NaCl al 3% Saturado con CO ₂ -Inhibidor			Sistema: NaCl al 3%-Diesel-Saturado con CO ₂ -Inhibidor		
	V _{corr} (blanco) (mpy)	V _{corr} (inhibidor) (mpy)	Eficiencia (%)	V _{corr} (blanco) (mpy)	V _{corr} (inhibidor) (mpy)	Eficiencia (%)
M70	53.6	0.6	98.88	77	0.4	99.48
HEIO	62	0.65	98.95	76	0.7	99.07
HEIE	78.9	0.3	99.61	80	0.3	99.62
HEIC	77	1.24	98.39	76	1.5	98.02
AMN	68.7	0.76	98.89	76	0.9	98.81
AMD	78	2.4	96.92	80	2	97.5

La técnica de resistencia eléctrica es una de las técnicas de monitoreo de corrosión más ampliamente usadas para el monitoreo de la corrosión en línea a nivel industrial. Es ampliamente utilizada para el monitoreo de la corrosión en concretos y las investigaciones han reportado una buena correlación de datos de velocidad de corrosión frente a otras técnicas de monitoreo [80].

Estudios realizados en sistemas de calentamiento de agua han señalado la alta sensibilidad que posee la técnica, mostrando buena correlación frente a pruebas realizadas con cupones gravimétricos. Dentro de estos mismos estudios se obtuvo sobreestimación de la velocidad de corrosión obtenida con la técnica de LPR [81]. En la industria del gas y el petróleo se ha reportado que esta técnica para el monitoreo de corrosión en línea, presenta inconvenientes en ambientes con presencia de sulfuros, asociados a la formación de productos de corrosión tales como sulfuros de hierro los cuales son eléctricamente conductores y por lo tanto subestiman la pérdida de metal en estos sistemas. Este fenómeno limita el uso de la técnica en sistemas de producción y transporte de gas y petróleo en medios amargos [82,83].

Para el presente estudio, la técnica mostro una buena correlación de los datos de la velocidad de corrosión respecto a la técnica de cupones gravimétricos en sistemas NaCl al 3% saturado con CO₂, con y sin la fase Diesel, a 50°C y con el uso de inhibidores filmicos de corrosión.

3.4 Determinación de la Velocidad de Corrosión por técnicas Electroquímicas

En esta sección se presentan los resultados y discusión, de la determinación de la velocidad de corrosión en los sistemas NaCl al 3%-saturado con CO₂ y NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂ a 50°C, con y sin la adición de inhibidores de corrosión, evaluadas mediante las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización, análisis de armónicos, curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica.

3.4.1. Determinación de la velocidad de corrosión mediante resistencia a la polarización lineal (LPR) y análisis de armónicos (HA).

3.4.1.1 Velocidades de corrosión obtenidas por resistencia a la polarización lineal y análisis de armónicos en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂

Las Figuras 3.31-3.35 representan las curvas de velocidades de corrosión obtenidas por resistencia a la polarización lineal; LPR para el sistema NaCl al 3%-saturado con CO₂ a temperatura de 50 ±2 °C, sobre el acero AISI-SAE 1018, sin inhibidor, y con la adición de cada uno de los inhibidores lo cual se realizo posterior a un periodo de pre-corrosión de 2 horas en una concentración de 25 ppm.

Para todas las pruebas en los sistemas NaCl al 3%-saturado con CO₂, con la adición de inhibidores de corrosión formadores de tipo fílmico, los valores de la resistencia a la polarización lineal, cambian drásticamente una vez el inhibidor ha sido adicionado, esto indica un fuerte descenso de las velocidades de corrosión, debido a la formación de una película protectora adsorbida sobre la superficie del acero [84].

Los valores de resistencia a la polarización y por tanto de velocidad de corrosión, alcanzaron un valor más o menos estable luego de 4 h que el inhibidor de corrosión fue adicionado, indicando la naturaleza protectora del inhibidor. A cortos periodos de tiempo se podría indicar que actúa bloqueando sitios activos hasta alcanzar el cubrimiento total de la superficie del acero en largos periodos de tiempo [85,86]

En la Figura 3.31 muestra las curvas de las velocidades de corrosión obtenidas por LPR para todo el sistema de inhibidores, exponiendo la acción inmediata del inhibidor luego de su aplicación, mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal en sistemas de NaCl al 3% saturado con CO₂, se puede evaluar la presencia del inhibidor de tipo fílmico sobre la superficie del acero y su persistencia en el tiempo, para el control de la corrosión.

En las siguientes figuras se representan las velocidades de corrosión para cada tipo de inhibidor. Las Figuras 3.32 a 3.45 muestran las curvas de velocidades de corrosión para los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina, HEIO, HEIC y HEIE, el inhibidor tipo aminoetil-imidazolina, AMN, el inhibidor tipo amidoetil-imidazolina, AMD y el inhibidor tipo monopropionato, M70.

De manera general para todos los sistemas de inhibición, la velocidad de corrosión en el periodo de precorrosión se mantiene en el rango de 132-149.24 mpy (en el blanco la velocidad de corrosión promedio fue de 150.87 mpy), luego de la adición del inhibidor, la formación de la película fílmica adsorbida sobre la superficie del acero es notoria y su efecto fue registrado en los primeros ciclos de lectura de datos transcurrido.

Para el sistema de hidroxietil-imidazolinas y aminoetil-imidazolina alrededor del tercer ciclo de lectura de datos posterior a la aplicación del inhibidor, la velocidad de corrosión disminuyó a la tercera parte respecto a la velocidad inicial (sin inhibidor de corrosión). Para los inhibidores tipo aminoetil-imidazolina y monopropionato la velocidad de corrosión registrada luego del tercer ciclo de lectura de datos posterior a la aplicación, disminuyó drásticamente la velocidad de corrosión con valores inferiores a 8 mpy, lo que muestra el alto poder de inhibición de este tipo de inhibidores.

Los inhibidores de tipo hidroxietil-imidazolina HEIO y HEIC a pesar de ser moléculas más solubles en sistemas acuosos respecto al inhibidor HEIE del mismo tipo o los demás inhibidores evaluados, no se observa que su eficiencia se vea desfavorecida por su naturaleza. Esto nos podría evidenciar la influencia que tiene la cadena carbonada en la eficiencia de este tipo de inhibidores, la cual ha sido ampliamente discutida en la literatura en la cual en la mayoría de los casos, la eficiencia de inhibición ha sido atribuida a esta cadena carbonada [2, 87,88].

De manera general en todas las figuras se puede notar el efecto de la película fílmica de inhibidor adsorbida sobre la superficie del acero, mediante la eficiencia de inhibición en el sistema, y la persistencia de la película adsorbida con el tiempo. Mediante el monitoreo en línea con la técnica de resistencia a la polarización lineal se puede realizar un control y monitoreo eficiente de la corrosión en sistemas NaCl al 3% saturado con CO₂.

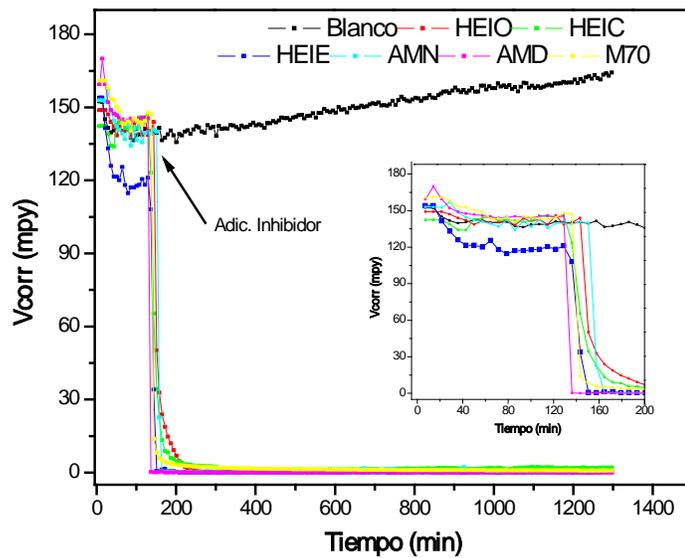


Figura 3.31. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂, con la adición de 25 ppm de inhibidores

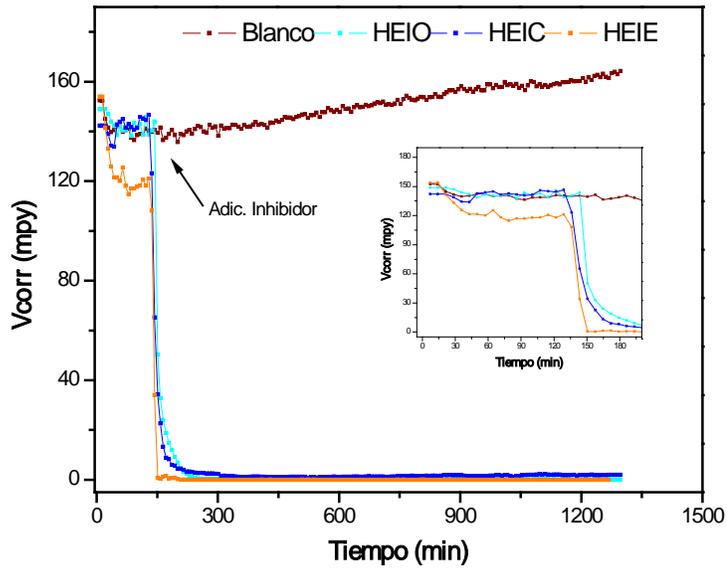


Figura 3.32. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% saturado con CO_2 con adición de 25 ppm de inhibidores tipo hidroxietilimidazolina

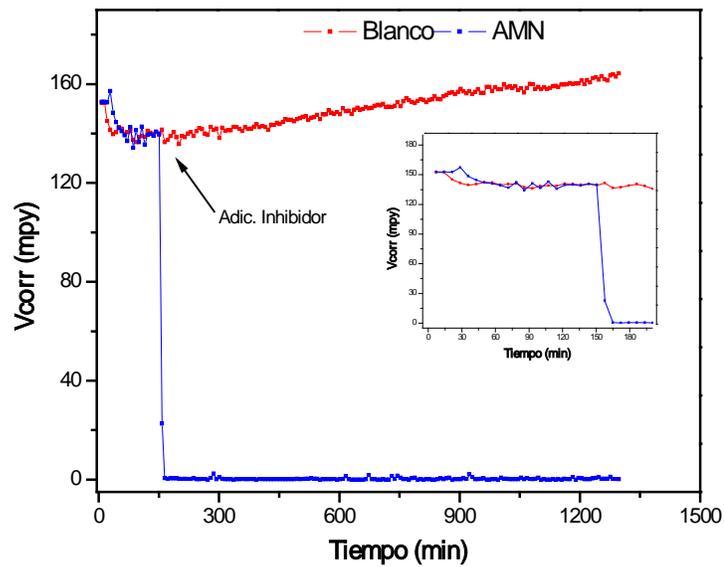


Figura 3.33. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% saturado con CO_2 con adición de 25 ppm de inhibidor tipo aminoetilimidazolina.

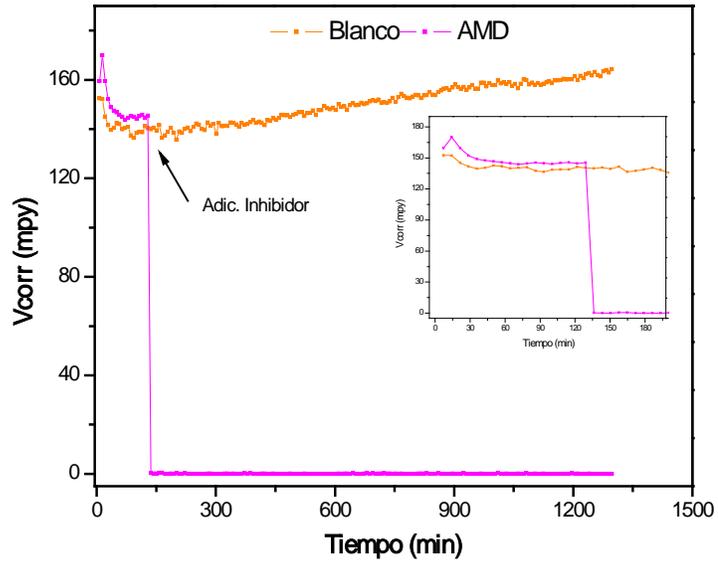


Figura3.34. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ con la adición de 25 ppm de inhibidor tipo amidoetilimidazolina.

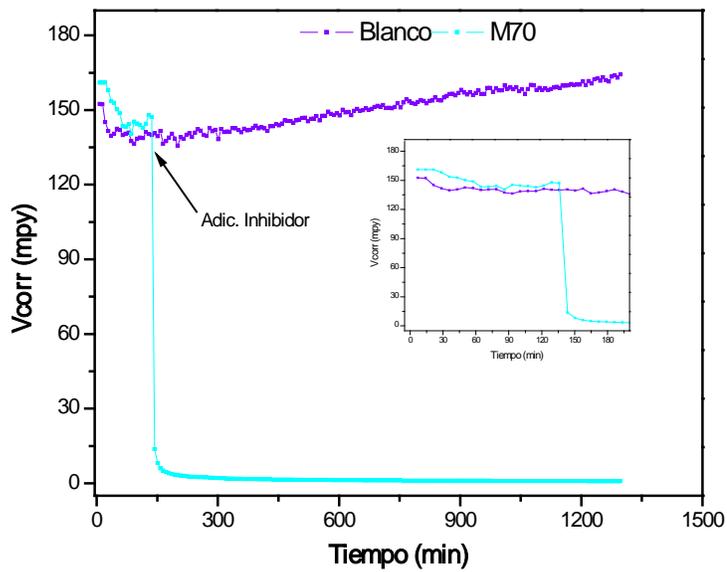


Figura 3.35. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo monopropanato

Las velocidades de corrosión promedio, estimadas mediante la técnica de análisis de armónicos sin adición de inhibidor y en el periodo de pre corrosión, son aproximadamente la tercera parte de los valores de velocidad de corrosión estimados por resistencia a la polarización lineal. Esto puede ser principalmente atribuido a que para el cálculo de los valores de la velocidad de corrosión evaluada por la técnica de análisis de armónicos se utilizan valores de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas calculas en línea en cada ciclo de medida (ver secciones 1.4.2.3 y 2.6.1). A diferencia de la técnica de polarización lineal, donde para el cálculo de la velocidad de corrosión, se utilizan valores predeterminados de las constantes de Tafel anódica y catódica, de 120 mV respectivamente. Sin embargo es importante notar las grandes fluctuaciones de velocidad de corrosión presente con la técnica de análisis de armónicos.

En las Figuras 3.36 a 3.40 se representan las curvas de velocidades de corrosión obtenidas por la técnica de análisis armónicos; HA, para el sistema NaCl al 3% saturado con CO₂, a 50±2 °C, sin inhibidor y con la aplicación de los diferentes tipos de inhibidores de corrosión en concentración de 25 ppm, posterior a 2 horas de pre corrosión.

En la Figura 3.36 se representan las curvas de las velocidades de corrosión obtenidas por HA para todo el sistema de inhibidores en la cual se evidencia la acción de la película de inhibidor adsorbida sobre la superficie del acero una vez el inhibidor ha sido adicionado.

Las figuras 3.37, 3.38, 3.39 y 3.40 representan las curvas de velocidades de corrosión obtenidas por HA, para los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina, HEIO, HEIC y HEIE, aminoetil-imidazolina, AMN, amidoetil-imidazolina, AMD, y monopropianato, M70, respectivamente.

La velocidad de corrosión promedio obtenida por la técnica de análisis de armónicos, HA previo al periodo de pre corrosión se encuentra en el rango de 45.7-56.6 mpy, para el blanco la velocidad de corrosión promedio fue de 53.21 mpy. Al igual que con la técnica de resistencia a la polarización lineal, en todas

las graficas se puede apreciar la acción de la formación de la película de inhibidor sobre la superficie del acero una vez este ha sido adicionado. En estos sistemas se puede apreciar como la velocidad de corrosión se reduce a la mitad para los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina luego del tercer ciclo de lectura, posterior a la adición del inhibidor. Para los inhibidores tipo amidoetil-imidazolina y el monopropanato, posterior a la adición del inhibidor, la velocidad de corrosión se redujo por debajo de 2.5 mpy, estabilizándose finalmente y alcanzando valores del mismo orden que los obtenidos con la técnica de LPR.

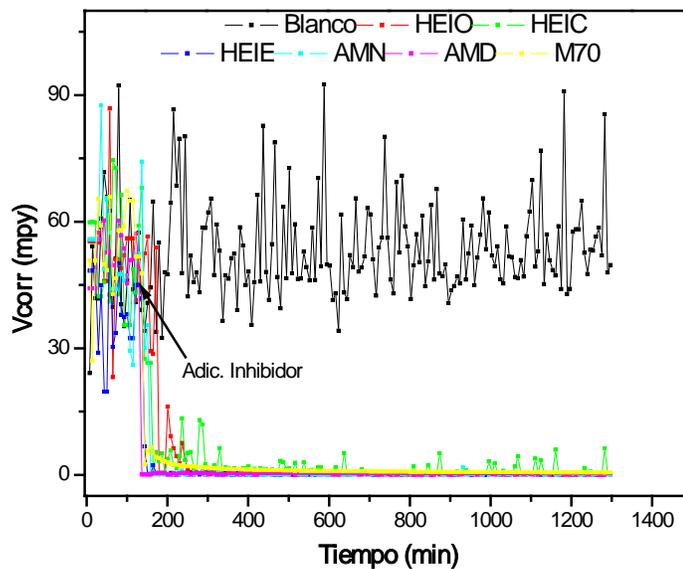


Figura 3.36. Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema salmuera con la adición de 25 ppm de inhibidores de corrosión.

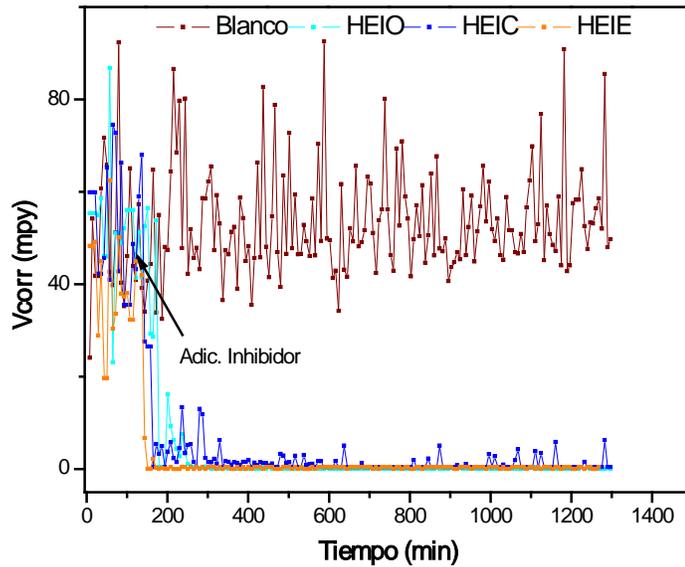


Figura3.37. Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema salmuera con la adición de 25 ppm de inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina.

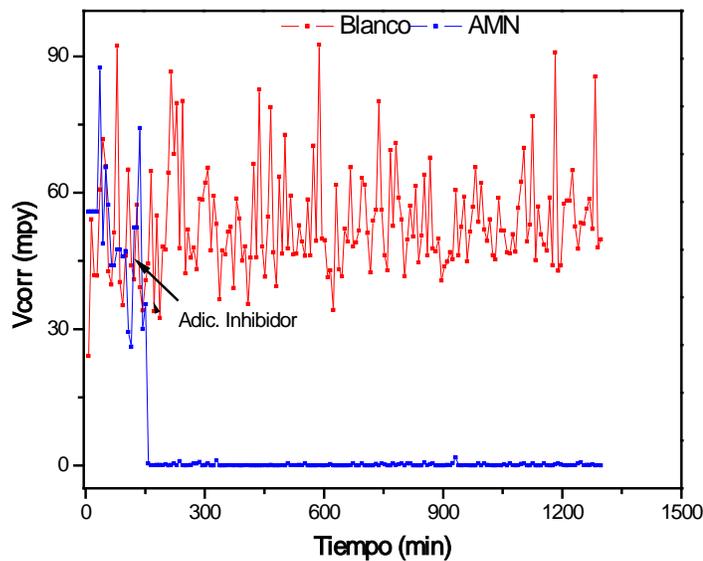


Figura3.38. Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo aminoetil-imidazolina.

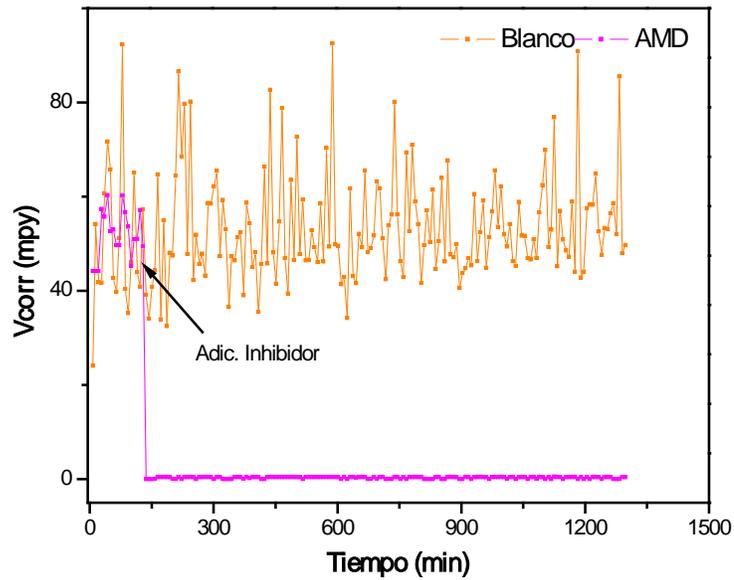


Figura 3.39. Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo amidoetilimidazolina

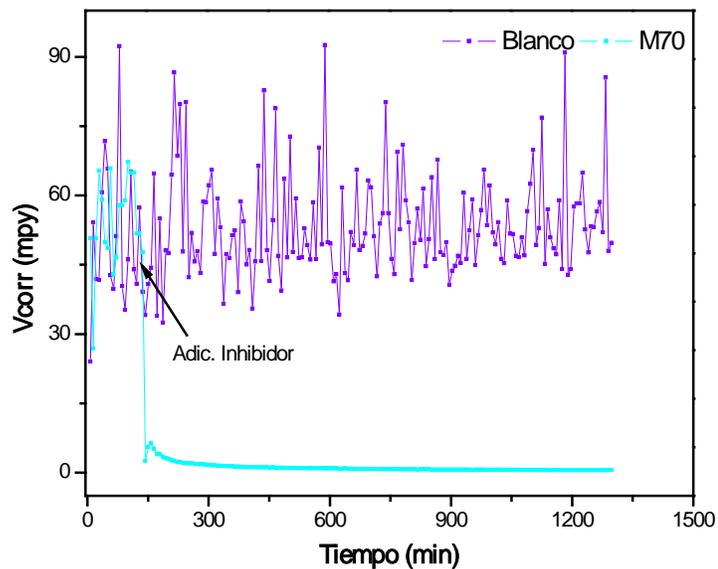


Figura 3.40. Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ con adición 25 ppm de inhibidor tipo monopropanato

La Tabla 3.3, resume las velocidades de corrosión obtenidas para el sistema salmuera-inhibidor, donde se puede apreciar como la eficiencia de inhibición estuvo sobre el 98.56% en las velocidades de corrosión obtenidas por la técnica de LPR y sobre el 98.48% para las velocidades de corrosión obtenidas por la técnica de HA.

Tabla 3.3 Velocidades de corrosión en NaCl al 3%-saturado con CO₂, con la adición de 25 ppm de cada uno de los inhibidores de corrosión, mediante LPR y HA a 50°C.

Sistema: NaCl al 3% saturado con CO₂-Inhibidor						
Inhibidor	LPR			HA		
	V_{corr} (blanco) (mpy)	V_{corr} (inhibidor) (mpy)	Eficiencia (%)	V_{corr} (blanco) (mpy)	V_{corr} (inhibidor) (mpy)	Eficiencia (%)
M70	149.24	0.84	99.43	54.18	0.57	98.94
HEIO	143.20	0.81	99.43	58.81	0.78	98.67
HEIE	136.01	0.14	99.89	45.72	0.29	99.36
HEIC	132.11	1.89	98.56	56.61	0.86	98.48
AMN	143.05	0.37	99.74	51.10	0.17	99.66
AMD	149.10	0.17	99.88	53.43	0.31	99.41

3.4.1.2 Velocidades de corrosión obtenidas resistencia a la polarización lineal (LPR) y análisis de armónicos (HA), en sistema salmuera-diesel

Las Figuras 3.41-3.45 representan las curvas de velocidades de corrosión obtenidas por resistencia a la polarización lineal para el sistema NaCl al 3% Diesel-saturado con CO₂, a 50 ± 2°C, sobre el acero AISI-SAE 1018, sin inhibidor (blanco) y posterior a 2 horas de pre corrosión se realizó la aplicación

de cada uno de los diferentes tipos de inhibidores de corrosión en concentración de 25 ppm.

En el sistema NaCl al 3%-diesel, las velocidades de corrosión decrecen de manera más rápida, respecto a las registradas en el sistema NaCl al 3% sin presencia de la fase aceite, registrándose velocidades de corrosión por debajo de 1 mpy luego del tercer ciclo de lectura (aproximadamente 21 min) para varios de los inhibidores HEIE, AMN, AMD y M70, los inhibidores HEIO y HEIC que presentan mayor solubilidad en sistemas acuosos disminuyeron su velocidad de corrosión por debajo de 1 mpy luego del 5 ciclo de medida (aproximadamente 35 min). Es importante destacar que una vez adicionados los inhibidores de corrosión en el sistema con la fase aceite producen una dispersión de la fase aceite en el agua, la cual cesa si la leve agitación mantenida en el sistema es detenida.

En la Figura 3.41 se representa las curvas de las velocidades de corrosión obtenidas por LPR para todo el sistema de inhibidores en el cual representa el efecto de acción inmediato del inhibidor luego de su aplicación.

Las figuras 3.42, 3.43, 3.44 y 3.45 representan las curvas de velocidades de corrosión obtenidas por LPR para los inhibidores HEIO, HEIC y HEIE, AMN, AMD y M70, respectivamente.

La velocidad de corrosión obtenida por el LPR previo al periodo de precorrosión se encuentra en el rango de 135.5 – 163.20 mpy, para el blanco la velocidad de corrosión promedio fue de 144.47 mpy. Para todas estas pruebas la acción de inhibidor se puede apreciar una vez este es adicionado. Donde la velocidad de corrosión se reduce a la mitad para los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina luego del tercer ciclo de lectura, posterior a la adición del inhibidor, para los inhibidores tipo amidoetil-imidazolina y el monopropionato, posterior a la adición del inhibidor, la velocidad de corrosión se redujo por debajo de 1 mpy.

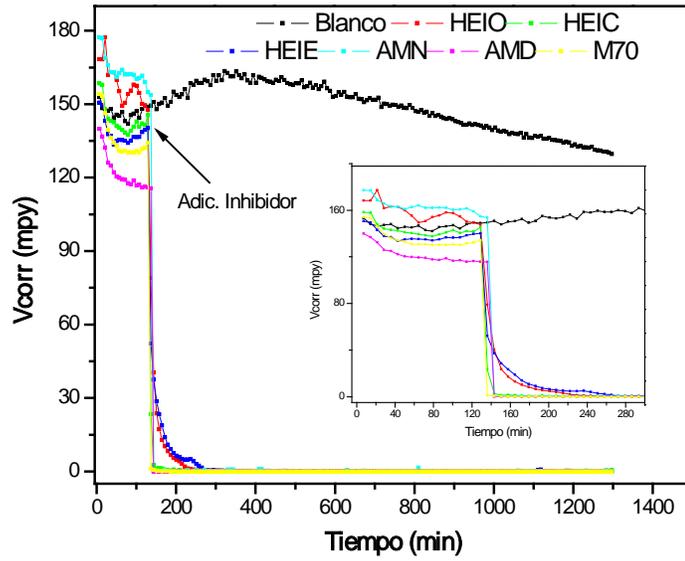


Figura 3.41. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3%-Diesel con adición de 25 ppm de inhibidores de corrosión.

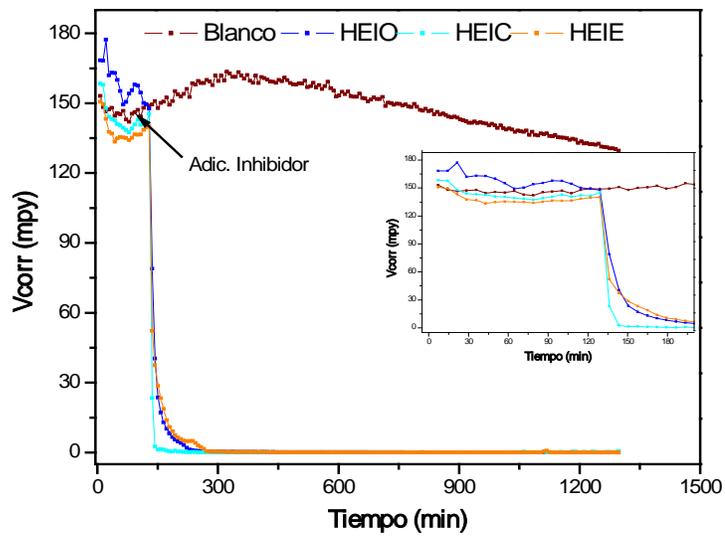


Figura 3.42. Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidores tipo hidroxietilimidazolina

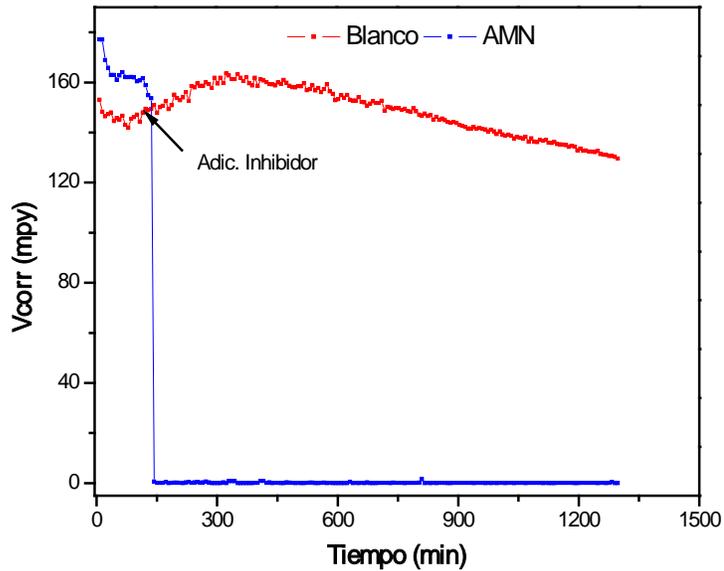


Figura 3.43 Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo aminoetilimidazolina

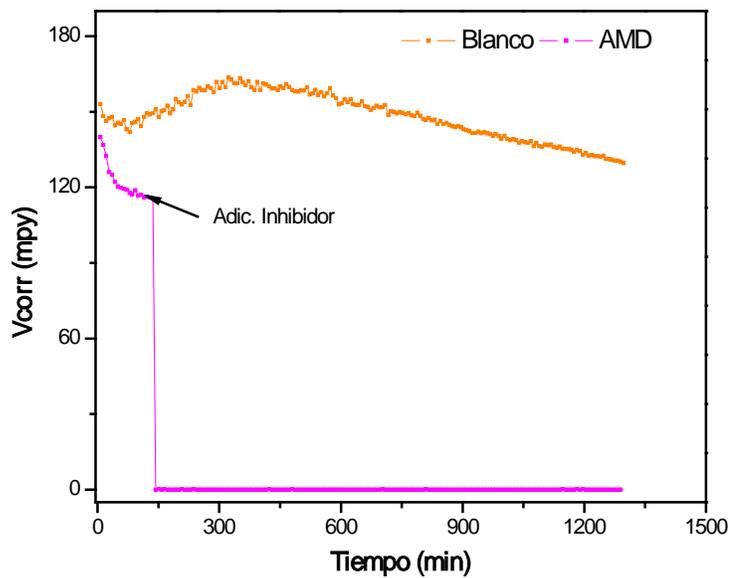


Figura 3.44 Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo amidoetilimidazolina

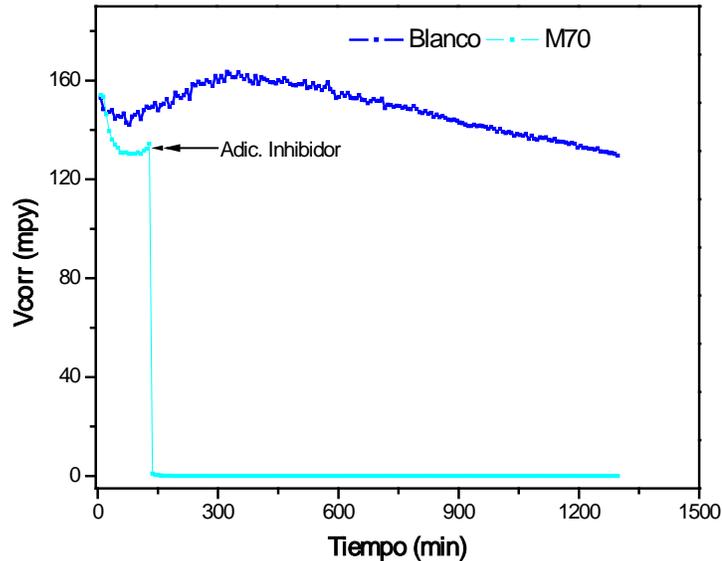


Figura 3.45 Velocidad de corrosión obtenida por LPR en sistema NaCl al 3%-diesel saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo monopropanato

Al igual que para la técnica de LPR en el sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂, las velocidades de corrosión decrecen de manera más rápida respecto a las registradas en el sistema NaCl al 3%-CO₂, sin embargo se presentan grandes diferencias de las velocidades de corrosión, lo cual es atribuido al efecto de las pendientes de Tafel calculadas en la técnica de análisis de armónicos respecto a las constantes de Tafel asumidas en la técnica de resistencia a la polarización Lineal.

Las Figuras 3.46 a 3.50 representan las curvas de velocidades de corrosión obtenidas por análisis de armónicos (HA) sobre el acero AISI-SAE 1018 para el sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂ a 50 ± 2°C de temperatura, sin inhibidor y con la adición de cada uno de los inhibidores luego de 2 horas de precorrosión en concentración de 25 ppm.

En la Figura 3.46 se representa las curvas de las velocidades de corrosión obtenidas por HA para todo el sistema de inhibidores en la cual de muestra el efecto de acción inmediato del inhibidor luego de su aplicación.

La Figura 3.47, 3.48, 3.49 y 3.50 representan las curvas de velocidades de corrosión obtenidas por HA para los inhibidores HEIO, HEIC y HEIE, AMN, AMD y M70, respectivamente

La velocidad de corrosión obtenida por la técnica de análisis de armónicos; HA, previo al periodo de pre corrosión se encuentra en el rango de 50.04 – 58.06 mpy, para el blanco la velocidad de corrosión promedio fue de 54.00 mpy. Para todas las pruebas la acción de inhibidor se puede apreciar una vez este es adicionado. Después del quinto ciclo de medida, una vez que es adicionado el inhibidor, la velocidad de corrosión se reduce por debajo de 1 mpy, a excepción del inhibidor AMN, cuya velocidad de corrosión luego de aplicar el inhibidor fue de 3.39 mpy.

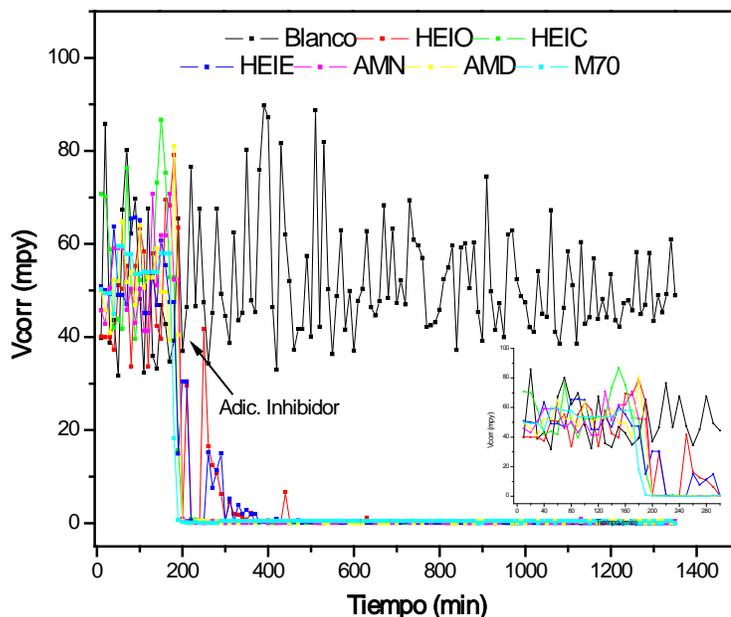


Figura 3.46 Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidores de corrosión.

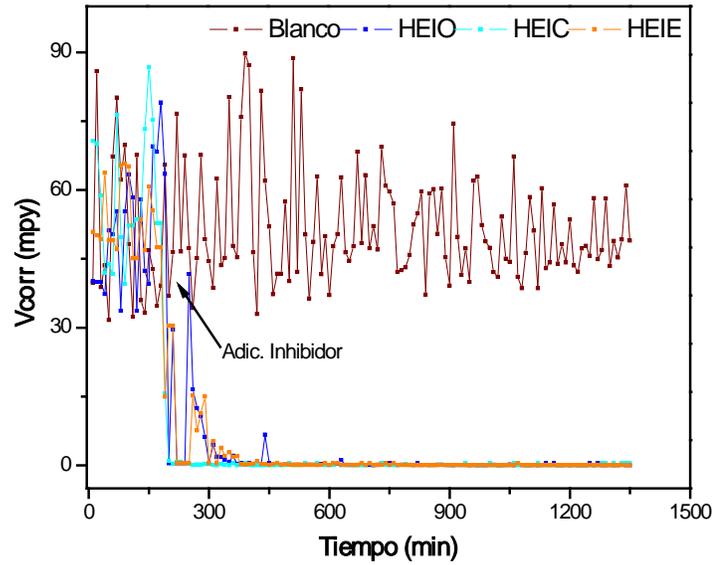


Figura 3.47 Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidores tipo hidroxetilimidazolina

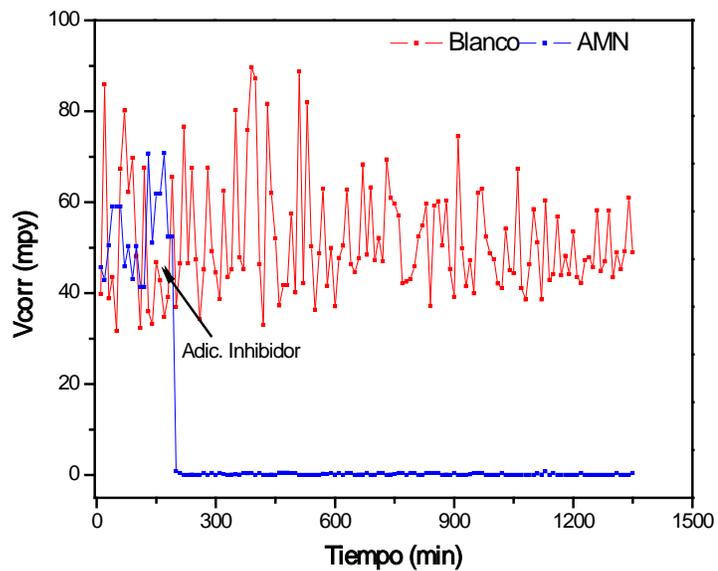


Figura3.48 Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo aminoetilimidazolina

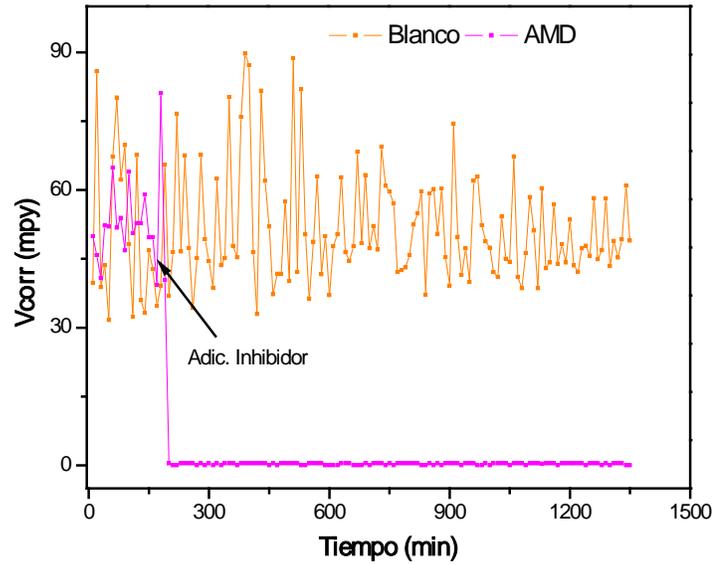


Figura 3.49 Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3%-Diesel con adición de 25 ppm de inhibidor tipo amidoetil-imidazolina.

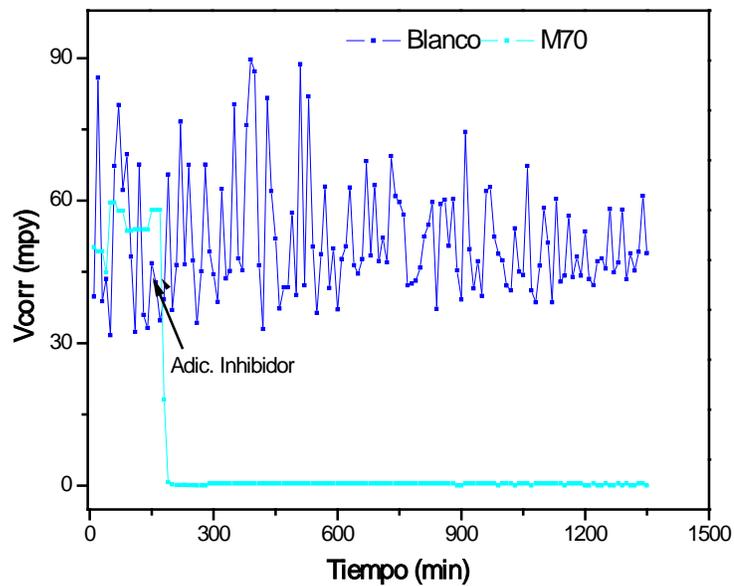


Figura 3.50 Velocidad de corrosión obtenida por HA en sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂ con adición de 25 ppm de inhibidor tipo monopropanato.

La Tabla 3.4 resume las velocidades de corrosión promedio en el sistema salmuera-diesel, en el blanco con 2 horas de pre-corrosión previas a la adición del inhibidor y una vez adicionado cada uno de los inhibidores de corrosión, mostrando la eficiencia de inhibición en el sistema. Para el monitoreo de las velocidades de corrosión, obtenidas mediante la técnica de LPR, la eficiencia de inhibición estuvo sobre el 99.88%, y para la técnica de HA las eficiencia de inhibición se presento sobre el 93.39%.

Tabla 3.4 Velocidades de corrosión en salmuera-Diesel-Inhibidor, mediante LPR y HA a 50°C.

Sistema: NaCl al 3%-Diesel saturado con CO ₂ -Inhibidor						
Inhibidor	LPR			HA		
	V _{corr} (blanco) (mpy)	V _{corr} (inhibidor) (mpy)	Eficiencia (%)	V _{corr} (blanco) (mpy)	V _{corr} (inhibidor) (mpy)	Eficiencia (%)
M70	135.5	0.03	99.97	54.46	0.45	99.17
HEIO	157.98	0.04	99.97	50.84	0.42	99.17
HEIE	138.28	0.062	99.95	53.16	0.088	99.83
HEIC	143.51	0.16	99.88	58.06	0.46	99.2
AMN	163.20	0.05	99.96	53.13	3.38	93.39
AMD	128.90	0.04	99.96	51.06	0.44	99.13

Así, los resultados obtenidos muestran una posible interacción de la fase hidrocarbonada con la película de inhibidor en el sistema NaCl al 3%-diesel-CO₂, dicha interacción favorece las propiedades de hidrofobicidad de la película de inhibidor adsorbida en la superficie metálica.

3.4.1.3. Determinación de Isotermas de adsorción.

Como se describió previamente, inicialmente se realizó experimentación mediante la técnica de resistencia a la polarización lineal; LPR, en sistema NaCl al 3% con todos los tipos de inhibidores, en concentraciones de 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm y 100 ppm, de esta experimentación se determinó que la concentración más eficiente en el proceso de control de la corrosión, fue la de 25 ppm. Con el uso de estas concentraciones para cada uno de los tipos de inhibidores y la eficiencia de inhibición como factor de cobertura en las ecuaciones para cada uno de los inhibidores y cada una de las concentraciones, fueron calculadas y graficadas las isotermas de adsorción de Frumkin, Langmuir, Temkin y Flory Huggins.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el tipo de isoterma que más se ajustó en este sistema de inhibidores fue la de Frumkin. Esto supone una interacción lateral entre moléculas de inhibidor. Este modelo de isoterma es una extensión de la isoterma de Langmuir, el cual propone que las moléculas adsorbidas, interactúan y se afectan además del fenómeno de adsorción superficial, por efecto de atracción o repulsión entre ellas.

Esto podría correlacionarse con la acción previa a la adsorción de inhibidores propuesto por algunos investigadores en donde considerando a la molécula de inhibidor como un agente superficial activo, el cual está formado por una parte hidrofílica y otra hidrofóbica.

La interacción del inhibidor es función de su concentración en el medio. Cuando la concentración de inhibidor es muy baja, las moléculas de inhibidor tienden a permanecer aisladas en la solución. A medida que la concentración de inhibidor incrementa, las moléculas tienden a segregarse en la interface metal-electrolito. Si la concentración de inhibidor sigue aumentando, las moléculas de inhibidor tienden a agregarse dentro de estructuras esféricas denominadas micelas. Este límite de concentración es denominada concentración crítica de micelas. Con el

aumento de la concentración crítica de micelas, el espacio disponible en el medio disminuye. La forma de la micela depende de este espacio disponible, del tamaño del grupo hidrófobo, de la energía de cohesión de las moléculas y de la concentración de inhibidor [89,90].

Dentro del sistema de estudio de todas las isothermas, la isoterma que más se ajusto a los datos fue la isoterma de Frumkin. La Figura 3.51 a-f muestra las isothermas de adsorción de Frumkin para cada uno de los inhibidores, en el anexo B se representan las isothermas de adsorción de Lagmuir, Temkin, y Flory-Huggins calculadas para todo el sistema de inhibidores en estudio.

Es importante notar que el factor de correlación lineal obtenido para las isothermas de Frumkin no fue superior a 0.95 en ninguno de los casos. Sin embargo, la covarianza es positiva, así, la relación lineal es directa. Los valores del factor de correlación R, para las isothermas de Frumkin estuvieron en el rango de 0.7051-0.9472, siendo éste, un buen factor de correlación.

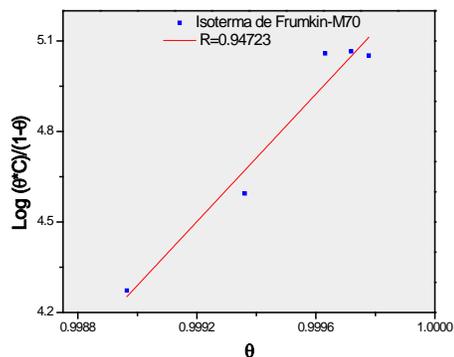
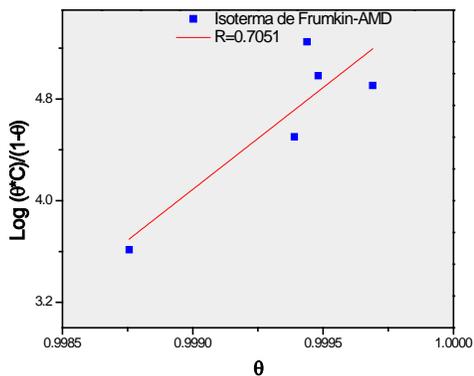
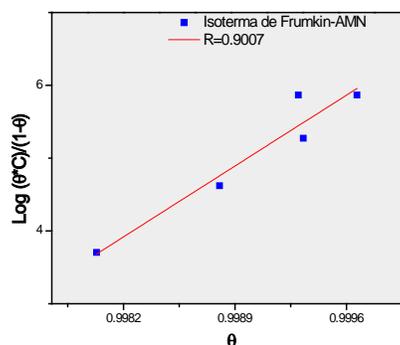
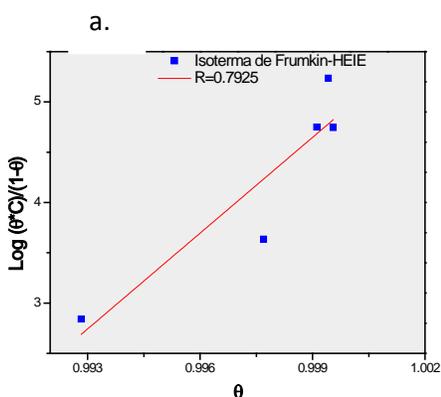
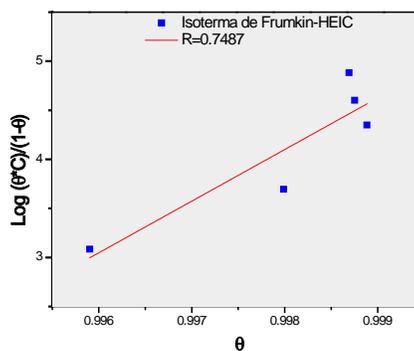
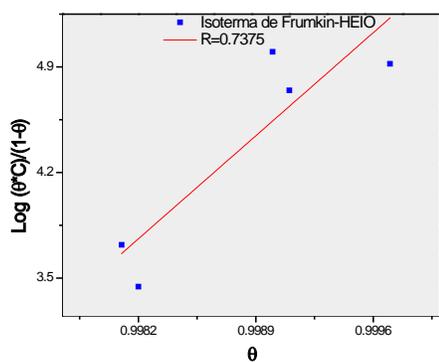


Figura 3.51 Isotermas de adsorción de Frumkin para sistema de inhibidores de corrosión, en a, b y c hidroxietil-imidazolinás HEIO, HEIC y HEIE, en d. aminoetil-imidazolina, AMN, en e. aminodoetil-imidazolina, AMD y en f. monopropanato, M70.

3.4.2 Evaluación mediante curvas de polarización potenciodinámica

Para determinar la velocidad de corrosión mediante esta técnica, el barrido se inicia desde potenciales catódicos, pasando por el potencial de corrosión, hasta potenciales anódicos, sin embargo, cuando la reacción anódica está afectada por factores diferentes al control por activación, y tenemos un control difusional, la velocidad de corrosión se estima a en la zona catódica, en el valor de la densidad de corriente límite.

Inicialmente se registro el potencial de circuito abierto en cada sistema. En la Figura 3.52, se representan los potenciales de corrosión o de circuito abierto para cada sistema. Estos potenciales se estabilizaron en cada sistema luego de aproximadamente 60 min para los sistemas con adición de inhibidor, para los blancos; NaCl al 3%-CO₂ y NaCl al 3%-Diesel-CO₂ se requirió menor tiempo para su estabilización.

Con la adición de cada uno de los inhibidores de corrosión, el potencial de corrosión para todos los casos se desplazó hacia valores menos negativos respecto al potencial del blanco, salmuera-CO₂ y salmuera-Diesel-CO₂. De acuerdo con la teoría de potencial, los mecanismos de oxido-reducción presentes en un sistema electroquímico influyen de manera conjunta, generando una polarización en el sistema, o disminución de la velocidad de corrosión en el sistema, o en el sentido contrario despolarización y por tanto aumento en la velocidad de corrosión. Es decir, que la adición de cada uno de los inhibidores en concentración de 25 ppm tiende a polarizar el sistema en la dirección noble. El efecto más marcado sobre el desplazamiento del potencial de corrosión, E_{corr} , respecto al blanco, se observó en el inhibidor M70, los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina presentaron comportamientos en el desplazamiento del potencial de corrosión, muy similares. El comportamiento mostrado del potencial de corrosión para toda la serie de inhibidores mostró la tendencia que tiene el inhibidor a formar sobre la superficie del acero películas pasivantes [91].

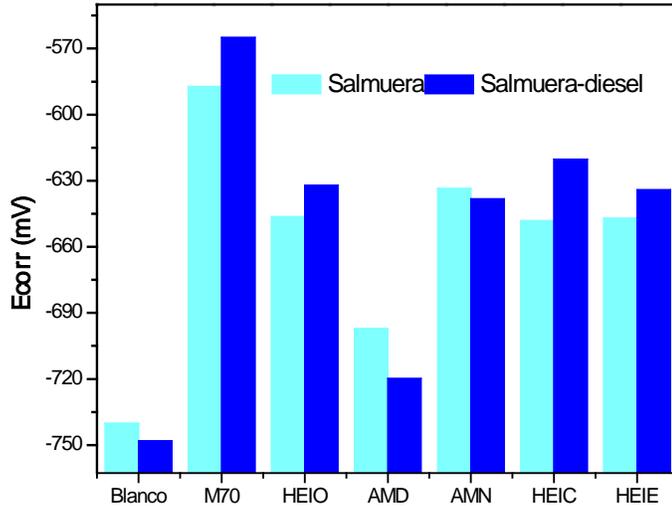


Figura 3.52. Potencial de circuito abierto o potencial de corrosión para los sistemas al NaCl 3%-CO₂ y NaCl al 3%-Diesel-CO₂ a 50°C y con la adición de cada uno de los inhibidores de corrosión.

Las curvas de polarización para el acero AISI SAE 1018 expuesto a la solución de NaCl al 3% saturada con CO₂ a 50 °C, con y sin la adición de 25 ppm de inhibidor, en las dos condiciones (con y sin inhibidor), los datos describen un comportamiento únicamente activo, sin evidencia de la formación de una capa pasiva. Para el sistema sin inhibición la presencia de la corriente catódica limitante es asociado con la reacción catódica principal que ocurre en los sistemas de corrosión por CO₂, debida a la hidratación de CO₂, para obtener ácido carbónico, H₂CO₃. Se han reportado que a temperaturas por debajo de 50°C, la velocidad de reacción está limitada por la formación de H₂CO₃ a partir de CO₂ disuelto, y su posterior disolución a la forma iónica y así la corriente limitante se asocia principalmente a la lenta producción de CO₂ diluido [92].

En las Figuras 3.53 a 3.56 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica en los sistemas salmuera-CO₂, con la adición de cada uno de los inhibidores, en la Figura 3.53 se muestra el comportamiento presentado de

los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina el cual fue similar, el potencial de corrosión se desplazó en la dirección anódica $\sim 93\text{mV}$ respecto al potencial del blanco. Sin embargo, la velocidad de corrosión no disminuyó drásticamente con la adición del inhibidor de corrosión. Para el blanco NaCl al 3%-CO₂ la velocidad de corrosión fue de 68 mpy. Con la adición de los inhibidores de corrosión tipo hidroxietil-imidazolina, las velocidades de corrosión estuvieron en el rango de 26.87 mpy a 49.11 mpy. En la Figura 3.54 se presenta la curva de polarización, para el inhibidor tipo amidoetil-imidazolina, donde el potencial de corrosión se desplazó en la dirección anódica $\sim 43\text{ mpy}$ y la velocidad de corrosión disminuyó de 68 mpy en el blanco a 48.59 mpy con la adición del inhibidor.

Las Figuras 3.55 y 3.56 representan las curvas de polarización potenciodinámica, para el inhibidor tipo aminoetil-imidazolina, y para el inhibidor tipo monopropianato, respectivamente, se observa como el potencial de corrosión se desplazó en la dirección anódica $\sim 107\text{ mV}$ para el inhibidor AMN, y $\sim 153\text{ mV}$ para el inhibidor M70, la velocidad de corrosión con la adición de inhibidor pasó a 39.17 mpy para el inhibidor AMN y 43.6 mpy para el inhibidor M70, respecto a la velocidad de corrosión del blanco en salmuera-CO₂ la cual fue de 68 mpy.

De acuerdo con el desplazamiento del potencial de corrosión con la adición de cada uno de los inhibidores de corrosión, podría decirse que el inhibidor es de tipo anódico, para los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina y amidoetil-imidazolina, puede observarse un cambio en la rama anódica de la curva de polarización, lo cual es indicativo de que el inhibidor está polarizando la reacción anódica, formando una película protectora sobre los sitios anódicos [93]. Para las curvas realizadas sobre el inhibidor tipo aminoetil-imidazolina y monopropianato el cambio en las ramas anódica y catódica supone la acción de un inhibidor mixto, que actúa tanto en los sitios anódicos, como en los sitios catódicos de la superficie metálica.

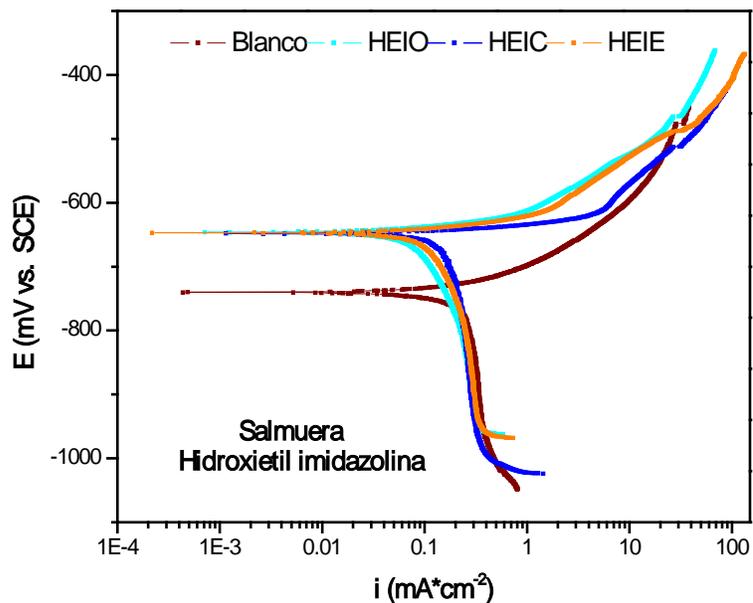


Figura 3.53. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂, con adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo hidroxietil-imidazolina.

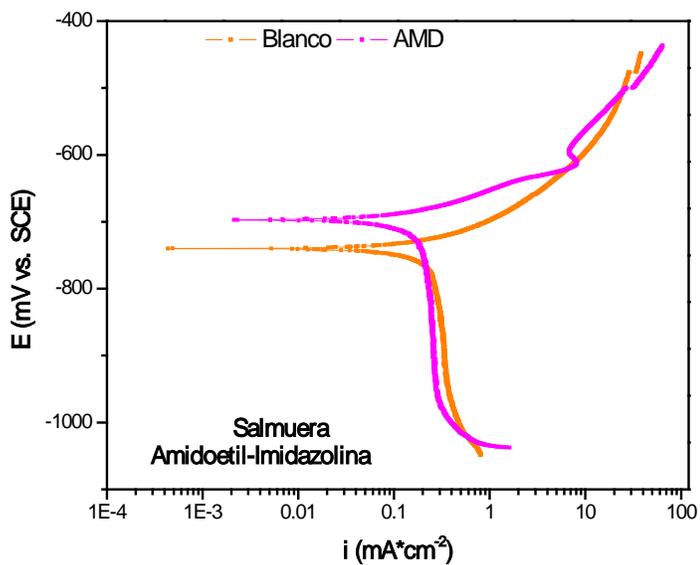


Figura 3.54. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3%(salmuera)-CO₂, con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo amidoetil-imidazolina

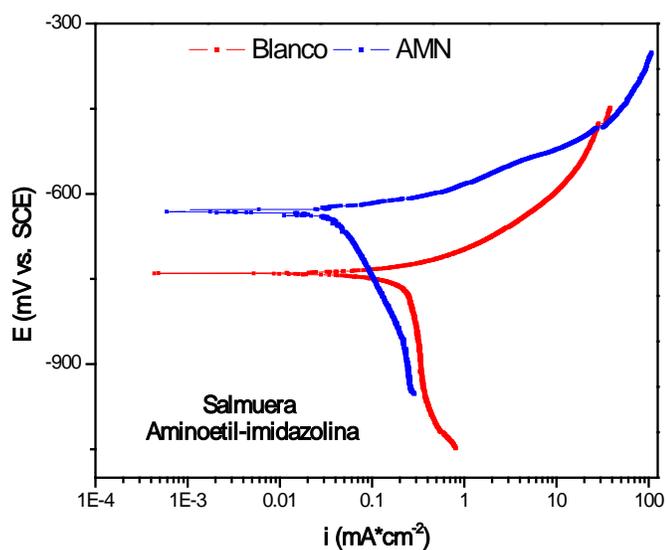


Figura 3.55. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂, con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo aminoetil-imidazolina

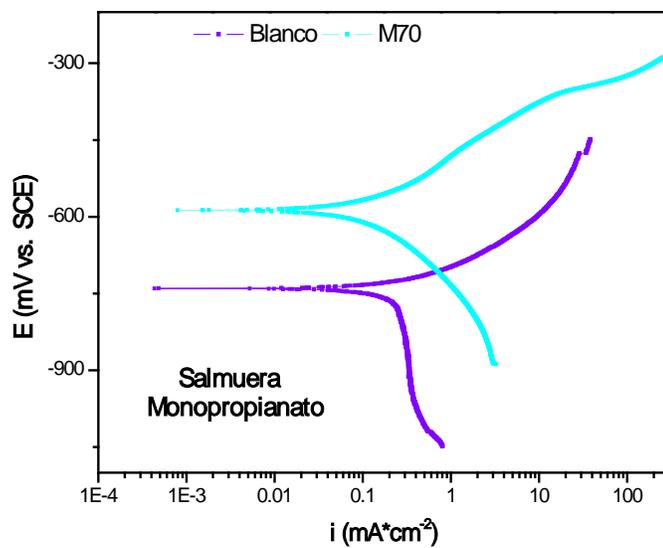


Figura 3.56. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3%(salmuera)-CO₂, con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo monopropianato

Las Figuras 3.57 a 3.60 representan las curvas de polarización en el sistema NaCl al 3%-diesel-CO₂, con la adición de cada uno de los tipos de inhibidores. En la Figura 3.57 se representa las curvas de polarización correspondientes a los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina, donde el potencial de corrosión se desplazó en la dirección anódica respecto al potencial de corrosión del acero sin adición de inhibidor, el desplazamiento fue de ~ 113 mV, 114mV y 128 mV para HEIO, HEIE y HEIC respectivamente, la velocidad de corrosión registrada disminuyó considerablemente, mostrando el efecto protector del inhibidor. La velocidad de corrosión registrada en el blanco; salmuera-diesel-CO₂, fue de 90.04 mpy, y la velocidad de corrosión obtenida luego de la adición del inhibidor fue de 10.2 mpy, 21.8 mpy y 0.87 mpy para los inhibidores HEIO, HEIE y HEIC respectivamente.

En las figuras 3.58, 3.59 y 3.60 se representan las curvas de polarización potenciodinámica, para los inhibidores AMD, AMN y M70 respectivamente, los potenciales de corrosión registrados, se desplazaron en la dirección anódica en todos los sistemas aproximadamente 29 mV, 110 mV y 184 mV para AMD, AMN y M70 respectivamente. Para todos los sistemas de inhibición las velocidades de corrosión registradas fueron inferiores a 1 mpy para los tres sistemas.

De acuerdo con el desplazamiento anódico de los potenciales de corrosión podría decirse que el inhibidor en el sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂, actúa como un inhibidor anódico, sin embargo también puede observarse que el inhibidor en cada uno de los sistemas causó un cambio tanto en la rama anódica, como en la rama catódica, a diferencia del uso de este mismo tipo de inhibidores en el sistema salmuera-CO₂, donde solo se observó cambio en la rama anódica, lo que podría suponer un inhibidor de tipo mixto, actuando tanto en sitios anódicos como catódicos en el sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂.

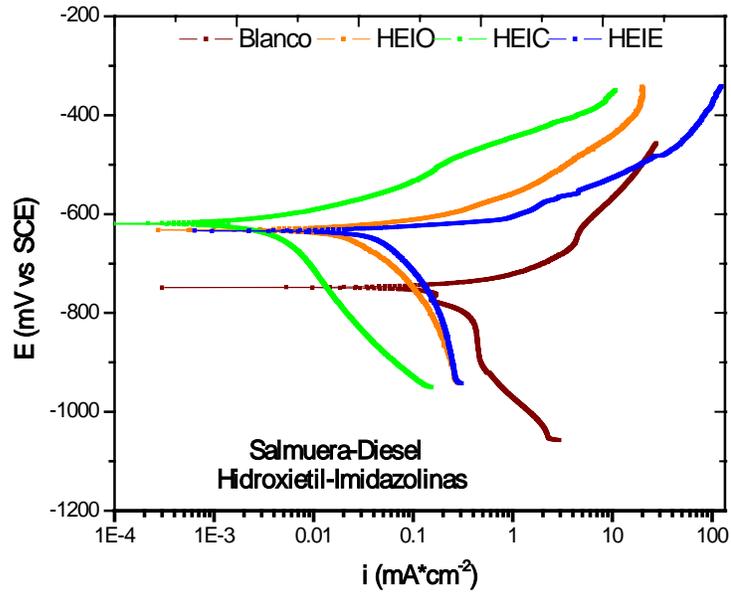


Figura 3.57. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3%(salmuera)-Diesel-CO₂, con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo hidroxietil-imidazolina.

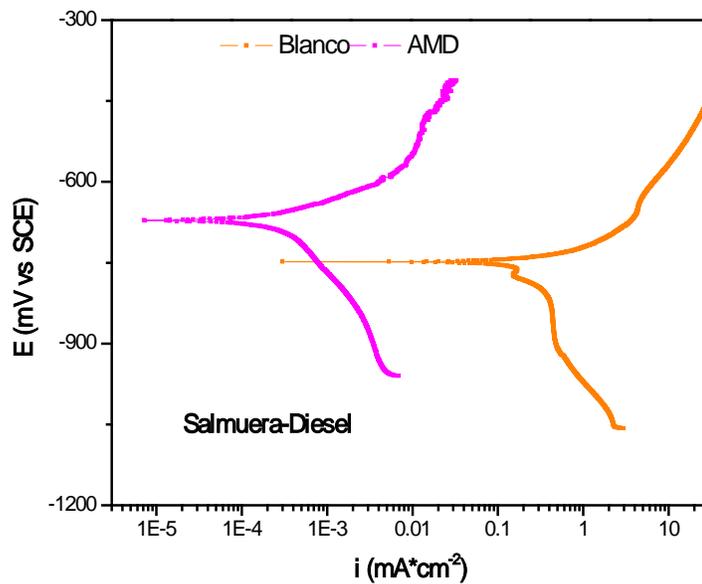


Figura 3.58 Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3%-diesel-CO₂, con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo amidoetil-imidazolina.

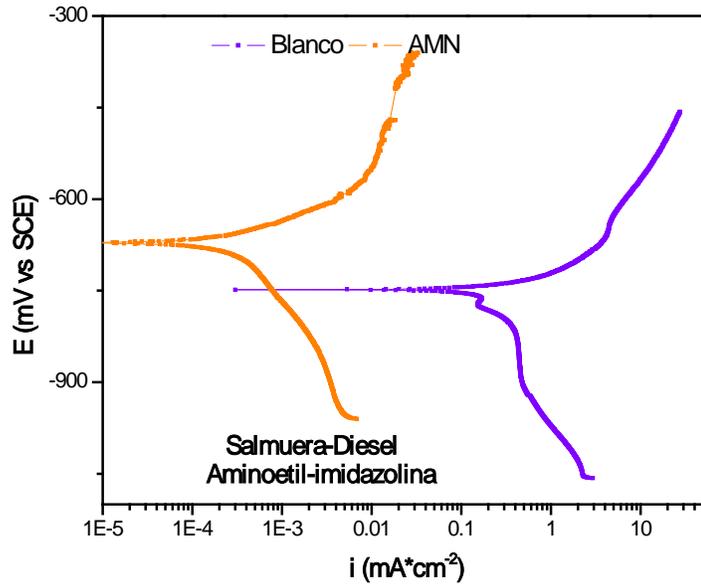


Figura 3.59 Curvas de polarización potenciodinámica en sistema NaCl al 3%(salmuera)-Diesel-CO₂, con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo aminoetil-imidazolina.

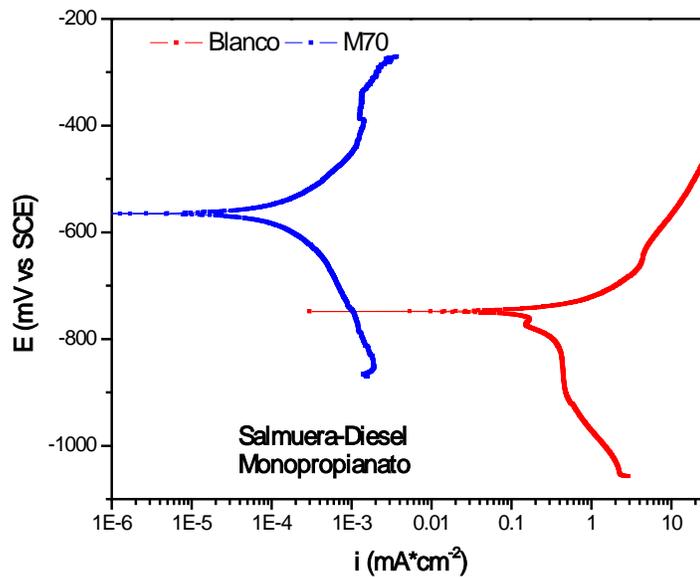


Figura 3.60. Curvas de polarización potenciodinámica en sistema salmuera-Diesel-CO₂, con la adición de 25 ppm de inhibidor de corrosión tipo monopropanato.

3.4.3 Evaluación mediante Espectroscopia por Impedancia Electroquímica EIS

La técnica de EIS tuvo sus inicios en 1920 y desde allí se ha ido desarrollando rápidamente, desde que Randles sugirió los circuitos equivalentes para el estudio de la interface electroquímica. Desde 1970 se han venido realizando estudios en diferentes tipos de sistemas con el uso de la técnica de espectroscopia de impedancia A.C. [77].

El concepto básico de esta técnica se fundamenta en que la interface electroquímica del electrodo de corrosión puede ser vista como una combinación de elementos de circuitos eléctricos pasivos tales como; resistencias, capacitancias e inductancias. Un arreglo de estos elementos responderá a una señal de A.C aplicada y el resultado de la corriente que pasa por el circuito puede ser determinado por la ley de ohm; $V= I \cdot R$. Las componentes más comunes son: la resistencia de la solución; R_s (ohm.cm^2), la resistencia a la transferencia de carga; R_t (ohm.cm^2), la capacitancia de la doble capa; C_d (F), la impedancia de difusión de Warburg; Z_w (ohm.cm^2) la resistencia de la película, R_f (ohm.cm^2) y la capacitancia del film; C_f (F).

Su representación gráfica puede ser realizada a través de diagrama de Nyquist, el diagrama de Bode y el diagrama de circuito equivalente. El análisis de los datos de impedancia es comúnmente realizado en un amplio rango de frecuencias a través de diagramas de Nyquist para determinar los componentes individuales del modelo de circuito equivalente. En este diagrama se representan los puntos de la impedancia del circuito a una frecuencia determinada. La parte real de la impedancia representa la parte resistiva. La ordenada (parte imaginaria) la capacitancia; es dependiente de la frecuencia y su valor varía a lo largo de la curva.

La resistencia de la solución se calcula en el valor de la impedancia a alta frecuencia, mientras que a baja frecuencia se determina la suma de la resistencia a la polarización y la resistencia de la solución.

A altas frecuencias, el capacitor conduce fácilmente, así la intercepción del lado izquierdo del semicírculo es la resistencia de la solución. A medida que la frecuencia disminuye, el capacitor cada vez conduce menos, y la gráfica muestra el semicírculo hasta que el capacitor deja de conducir corriente y la impedancia de la celda corresponde a la resistencia a la transferencia de carga sumada a la resistencia de la solución. Esto corresponde al intercepto del lado derecho del semicírculo.

En un sistema controlado por activación, la resistencia a la transferencia de carga es equivalente a la resistencia a la polarización, lo que es una medida de la transferencia de electrones y por lo tanto de la velocidad de corrosión. Para procesos controlados por difusión, se genera un elemento adicional al circuito (impedancia de Warburg) la cual es combinada en serie con R_{ct} y se representa sobre el diagrama de Nyquist por una línea a 45 grados de la ordenada. La impedancia de Warburg aparece a bajas frecuencias, por lo que la difusión es un proceso lento y no es perturbado por altas frecuencias.

En los diagramas de Nyquist y de Bode-fase, son representados en líneas sólidas los ajustes de la simulación del diagrama en el plano complejo y el diagrama de Bode-fase, simulados con el software Zview®. Los datos presentados describen el comportamiento del sistema en el tiempo total de exposición 336 h, los diagramas de Nyquist y Bode para todos los tiempos de exposición total, con las medidas realizadas cada 24 horas son anexados al final de esta tesis, en el anexo C.

Para el sistema NaCl al 3%-CO₂, sin adición de inhibidor, a $50 \pm 2^\circ\text{C}$ para el acero AISI-SAE 1018, los diagramas de impedancia de Nyquist y los diagrama de Bode son representados en las Figuras 3.61-3.62 y 3.63-3.64, para los tiempos de exposición que van desde 0-336 horas, en estos diagramas vemos, como los datos describen en todo momento, formación de semicírculo achatado

capacitivos, con su centro en el eje real, lo cual indica que el proceso de corrosión se encuentra bajo control de transferencia de carga del metal al electrolito, a través de la doble capa electroquímica. El diámetro del semicírculo aumenta con el tiempo, esto es, la magnitud de la impedancia aumenta continuamente con el tiempo de inmersión. Sin embargo al alcanzar las 24 horas de inmersión en el medio el diámetro del semicírculo permanece casi constante con el tiempo de inmersión, mostrándose un leve decrecimiento posterior a las 192 h de exposición. Este aumento de la impedancia es debido a la formación y crecimiento de la película de FeCO_3 . Las micrografías mostradas previamente de la película de carbonato formada (figuras 3.12 y 3.13), muestran la formación de una película porosa y poco adherente, la cual es no protectora.

El diámetro del semicírculo capacitivo permanece casi constante con el tiempo de inmersión, esto puede ser observado claramente en los diagramas de Nyquist en el sistema NaCl al 3%- CO_2 , para todos los tiempo de exposición, en el capítulo de anexos, anexo C, al final de esta tesis, donde el leve decrecimiento del semicírculo capacitivo se presenta a partir de 168 horas de exposición, y permanece casi constante, hasta alcanzar las 336 horas de exposición total. Todas las curvas de impedancia en el sistema salmuera- CO_2 , figuras 3.61 a 3.62, con el transcurso del tiempo presentan la forma de un semicírculo achatado en el plano complejo Z' . Esto significa que la reacción de electrodo es solamente por transferencia de carga. A altas frecuencias no se observa la formación de otro semicírculo, y por tanto los diagramas de Nyquist representan solo una constante de tiempo.

Para el diagrama de Bode, figuras 3.63 a 3.64, en el sistema salmuera- CO_2 , sin la adición de inhibidor, solo se presenta un pico a ~ 100 Hz al inicio de la prueba, el cual se desplaza hacia frecuencias más altas a medida que transcurre el tiempo, así, la naturaleza no protectora de los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero es evidente con la presencia de un solo pico en los diagramas de Bode. Esto fue registrado mediante micrografías de SEM de los productos de corrosión formados con el tiempo, así, la película de carbonato de

hierro formada con el transcurso del tiempo, es una película, porosa, poco adherente, sin características capacitivas a las condiciones que se formó, lo cual puede asociarse principalmente con su temperatura de formación [76]. En esta investigación mediante difracción de rayos X, se evidenció la formación de FeCO_3 a las condiciones de estudio, sin embargo, y como se muestra en las micrografías obtenidas por SEM, la película formada es poco adherente a la superficie metálica, lo que supone la formación de una película no protectora.

En los diagramas de Bode también se observa un leve crecimiento en la altura del pico de las curvas, alcanzando un valor máximo a las 192 horas de inmersión. Al observar las figuras en los diagramas anexos C, podemos observar claramente que este valor máximo se presenta a partir de las 168 horas de inmersión, periodo de tiempo a partir del cual tiende a decaer muy levemente. Esto también puede ser atribuible a que la película de FeCO_3 formada sobre la superficie del acero, es una película porosa, poco adherente, no protectora, la cual no posee características capacitivas en las condiciones que esta fue formada. El ángulo de fase presente en este sistema puede ser atribuible a propiedades de transferencia de carga y a la capacitancia de la doble capa eléctrica de la interfase metal-electrolito.

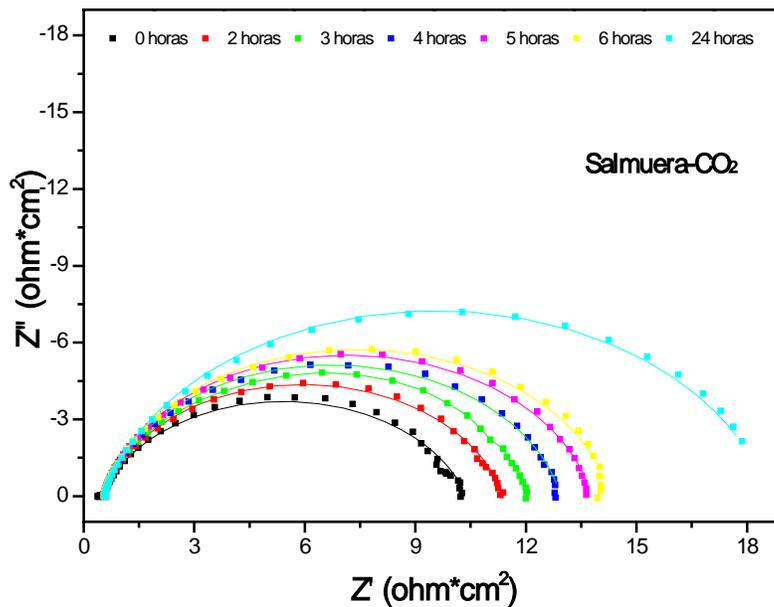


Figura 3.61. Diagrama de Nyquist, para el sistema NaCl al 3%(salmuera)-CO₂ en las primeras 24 horas de inmersión.

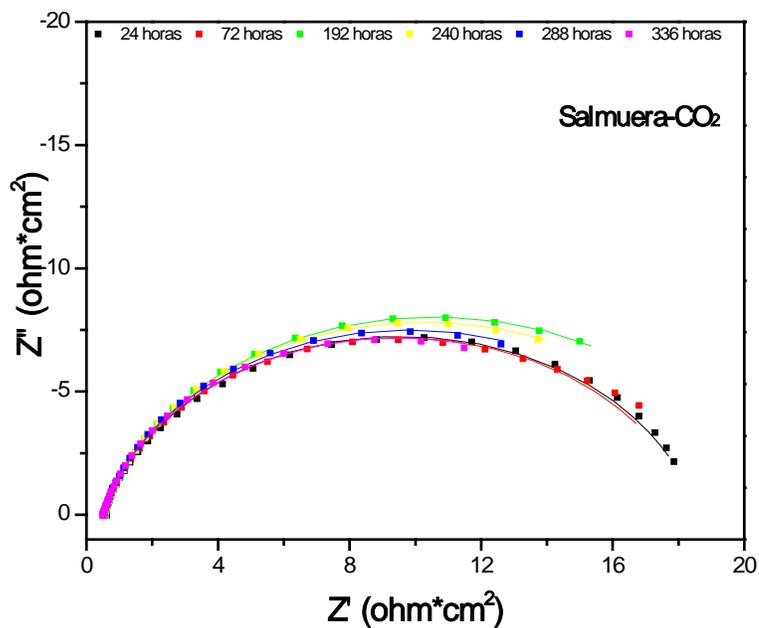


Figura 3.62. Diagrama de Nyquist, para el sistema NaCl al 3%(salmuera)-CO₂ a tiempos de inmersión superiores a 24 horas hasta 336 horas de inmersión.

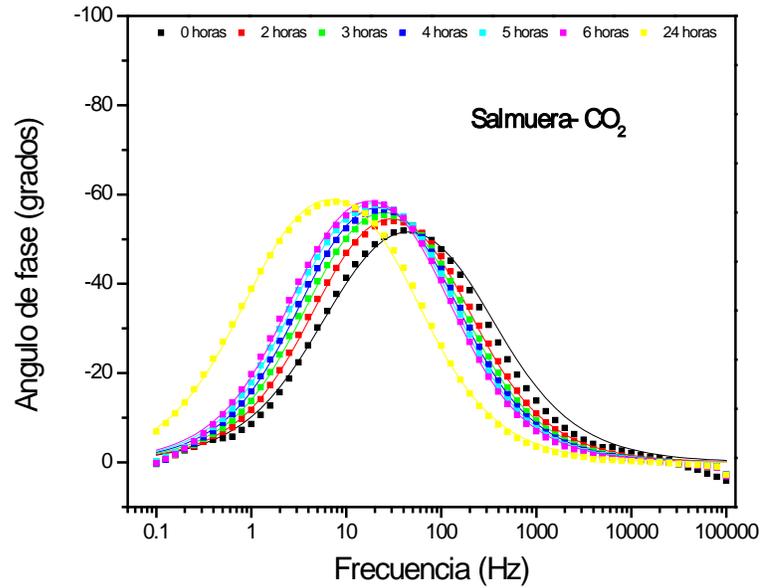


Figura 3.63. Diagrama de Bode, para el sistema NaCl al 3%(salmuera)- CO₂ en las primeras 24 horas de inmersión

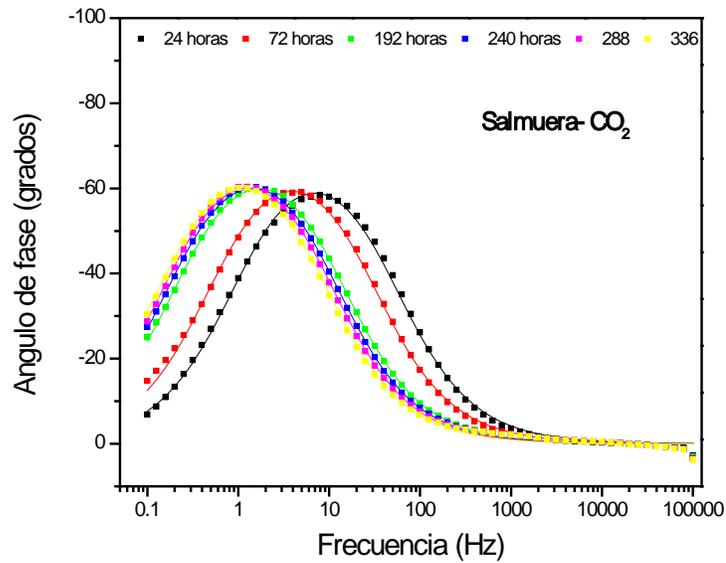


Figura 3.64. Diagrama de Bode, para el sistema NaCl al 3%(salmuera)-CO₂ a tiempos de inmersión superiores a 24 horas hasta 336 horas de inmersión.

Para el sistema NaCl al 3%-CO₂ con la adición de 25 ppm de inhibidor tipo monopropionato, posterior al periodo de pre-corrosión de 2 horas, a 50 ± 2 °C sobre el acero AISI-SAE 1018, los diagramas de Nyquist y de Bode son representados en las Figuras 3.65-3.66 y 3.67-3.68 respectivamente, para los tiempos de exposición que variaron desde 0-336 horas de exposición.

En el diagrama de Nyquist de la figura 3.65, los datos describen para todos los tiempos inferiores a 24 horas la formación de un semicírculo capacitivo achatado, con su centro en el eje real y su diámetro incrementa con el tiempo. Indicando que el proceso de corrosión tiene un control bajo transferencia de carga, del metal hacia el electrolito a través de la doble capa electroquímica, se aprecia claramente un cambio significativo en el diámetro del círculo capacitivo. Una vez que es inyectado el inhibidor de corrosión, se registra un crecimiento continuo significativo de la magnitud de la impedancia con el tiempo de inmersión. Posterior a las primeras 24 horas de exposición en el medio corrosivo los datos describen una línea recta a altas frecuencias y en las frecuencias intermedias y bajas los datos describen un semicírculo achatado. Esto es indicativo de que el proceso de corrosión se encuentra bajo un control mixto, controlado por la difusión de especies a través de la película de inhibidor formada y el control por transferencia de carga de la superficie del acero hacia el electrolito a través de la doble capa electroquímica, la impedancia total en este caso es mucho más alta, cerca de 3 órdenes de magnitud comparada con la impedancia obtenida en el sistema sin inhibir.

De manera general, el incremento de la magnitud de los valores de impedancia con el tiempo de inmersión indica claramente que este minimiza fuertemente la velocidad de corrosión electroquímica sobre la superficie metálica [94,95].

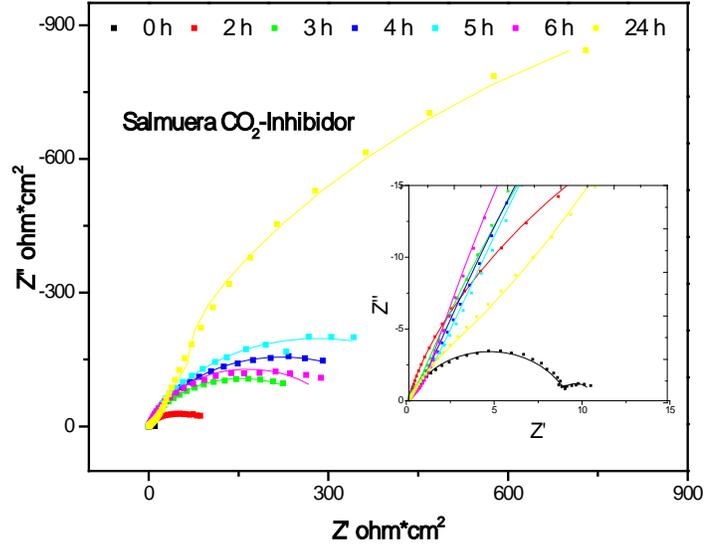


Figura 3.65. Diagrama de Nyquist, para el sistema NaCl al 3% (salmuera)-CO₂ con la adición de inhibidor de corrosión en las primeras 24 horas de inmersión.

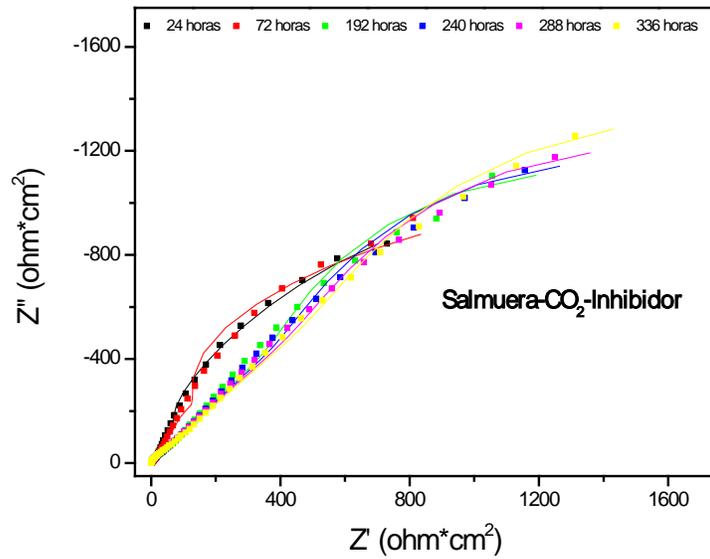


Figura 3.66. Diagrama de Nyquist, para el sistema NaCl al 3% (salmuera)-CO₂ con la adición de inhibidor de corrosión, a tiempos de inmersión superiores a 24 horas hasta 336 horas de inmersión.

Las figuras 3.67 y 3.68 representan los diagramas de Bode-fase, en el sistema NaCl al 3%-CO₂, con la adición de inhibidor, luego de 2 horas de precorrosión, se puede observar que las curvas muestran cambios drásticos respecto a tamaño y forma en comparación con el blanco, lo cual implica que la presencia del inhibidor está afectando la cinética del proceso de corrosión sobre la superficie del electrodo. En estos diagramas se muestra la presencia de dos picos en el tiempo, esto sugiere la presencia en el sistema de dos o más procesos cinéticos ocurriendo en la superficie del acero, como se describió previamente [12,96].

En cada uno de los diagramas de Bode, se muestra un nuevo ángulo de fase en el rango de altas frecuencias y un continuo crecimiento del mismo. Este nuevo ángulo de fase significa que la película de inhibidor ha cambiado las propiedades interfaciales del electrodo, dando como resultado una constante de tiempo adicional.

La formación y altura de cada uno de los picos relacionados con la nueva constante de tiempo se hace más definida con el paso del tiempo de inmersión. Este aumento de altura de la nueva constante de tiempo, representa el efecto capacitivo de la película de inhibidor, lo que representa la eficiencia de la película de inhibidor absorbida sobre la superficie del acero que impide la penetración del electrolito hacia la superficie metálica y por ende un aumento en la velocidad de corrosión.

En los diagramas de Bode-fase, anexos (ver anexo C) para todos los tiempos de exposición en presencia de inhibidores puede compararse como después de 24 horas de ser adicionado el inhibidor no se observan cambios significativos en la posición de los picos con el tiempo de inmersión. Se observa casi el mismo comportamiento después de las 72 horas de exposición, esto es un indicativo, de la estabilidad de la película de inhibidor adsorbida en la superficie metálica.

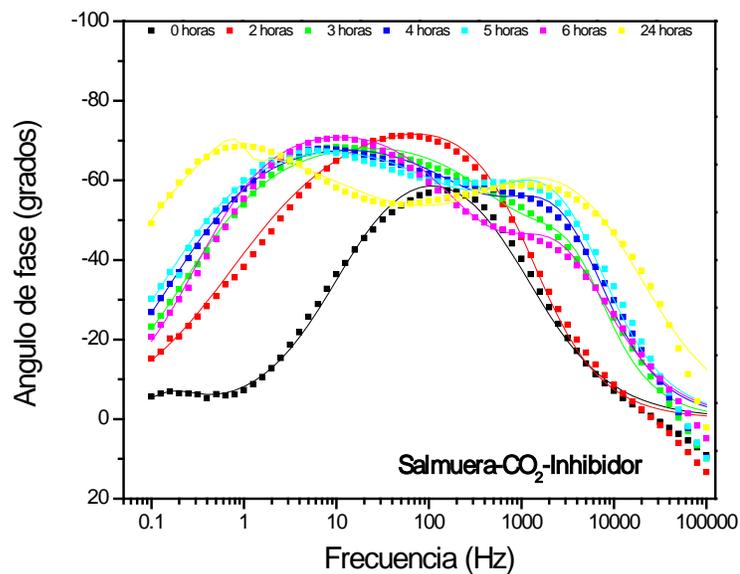


Figura 3.67. Diagrama de Bode, para el sistema NaCl al 3%(salmuera)-CO₂, con la adición de inhibidor de corrosión en las primeras 24 horas de inmersión

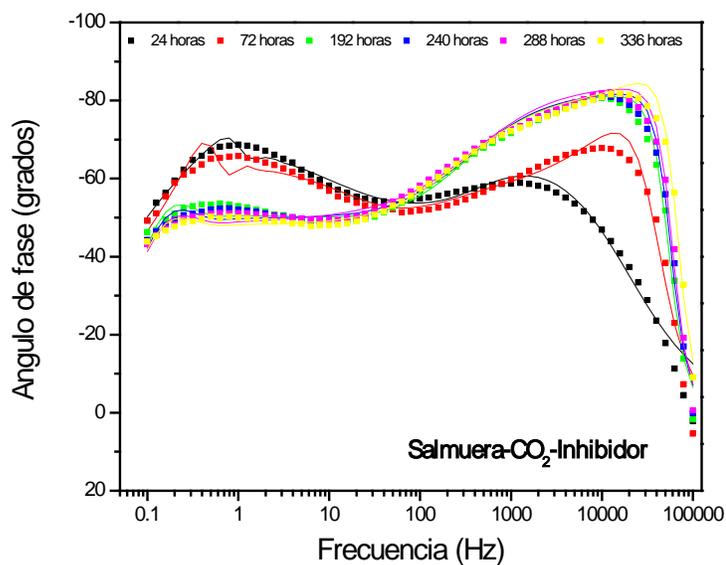


Figura 3.68. Diagrama de Bode, para el sistema NaCl al 3%(salmuera)-CO₂ con la adición de inhibidor de corrosión, a tiempos de inmersión superiores a 24 horas hasta 336 horas de inmersión

3.4.3.1 Circuitos eléctricos equivalentes propuestos para el sistema estudiado

Los diagramas de impedancia para el acero AISI SAE 1018 en sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ a 50 °C, fueron modelados por circuitos equivalentes. Se obtuvieron 3 tipos de circuitos para el análisis, de acuerdo con los diagramas de Nyquist y Bode para cada sistema. La figura 3.69 representa los circuitos planteados para el análisis, el circuito (a) representa el comportamiento del sistema *salmuera*-CO₂ para todos los tiempos de inmersión (0 horas a 336 horas), el circuito (b) representa el comportamiento para el sistema *salmuera*-CO₂-*Inhibidor*, desde 0 horas de inmersión hasta 6 horas de inmersión y el circuito (c) representa el comportamiento del sistema *salmuera*-CO₂-*Inhibidor*, desde 12 horas de inmersión hasta 336 horas de inmersión. Luego de las 24 primeras horas de inmersión las lecturas de impedancia en el sistema fueron tomadas cada 24 horas hasta completar las 336 horas de exposición total.

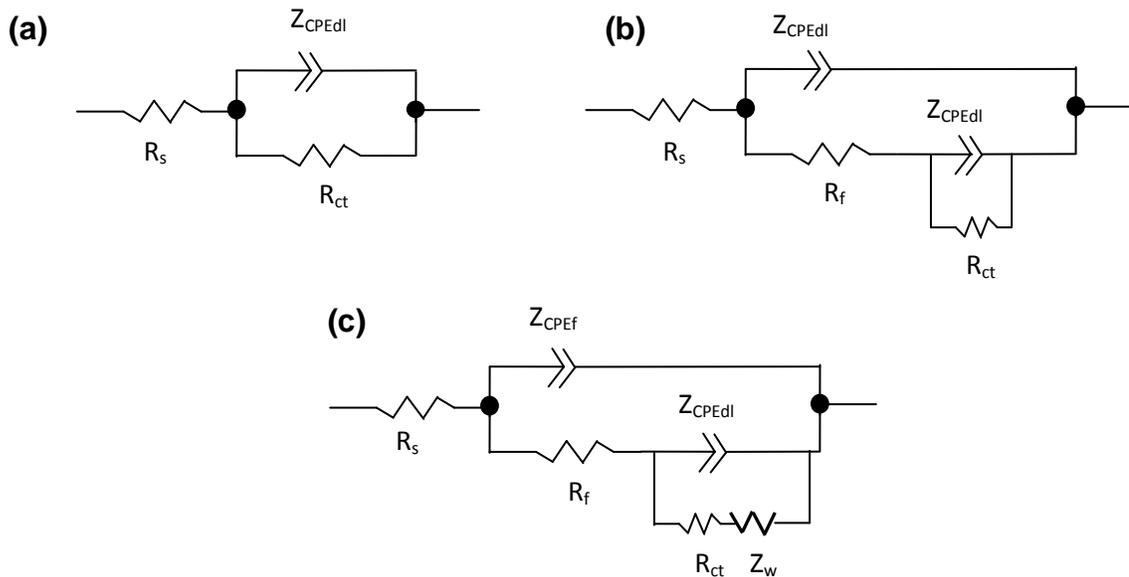


Figura 3.69. Circuitos planteados para el sistema de estudio.

Donde

R_s = Resistencia de la solución

R_{ct} = Resistencia a la transferencia de carga

R_f = Resistencia de la solución de la red de poros, la película de inhibidor

$Z_{CPE_{dl}}$ = Impedancia de la doble capa electroquímica

Z_{CPE_f} = Impedancia de la película de inhibidor formada

Z_W = Impedancia de Warburg

Se ha utilizado un elemento de fase constante $Z_{CPE_{dl}}$, en el lugar de los valores de capacitancia $Z_{C_{dl}}$, para ajustar mejor la depresión del semicírculo capacitivo, debido a alteraciones de la superficie metálica, tal como rugosidad en la superficie. La impedancia Z_{CPE} , está dada por:

$$Z_{CPE} = Y_o^{-1}(j\omega)^{-n}$$

Para un capacitor ideal Y_o es igual a $1/C$ y $n=1$, para un capacitor no ideal n es menor que 1. Para el electrodo sin ningún tipo de recubrimiento, el diámetro del semicírculo a altas frecuencias es ajustado como la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} [97], el cual se puede usar para valorar la velocidad de corrosión del metal. Para los electrodos con presencia de una película superficial, el semicírculo a altas frecuencias está relacionado con las propiedades de barrera y protección asociadas al recubrimiento [98], además de las constantes de tiempo de relajación asociadas con los procesos Faradaicos, las cuales se presentan comúnmente a bajas frecuencias, ya que estas constantes de tiempo son relativamente altas. Diferentes autores han propuesto diversos circuitos equivalentes para interpretar el comportamiento de impedancia de electrodos cubiertos con películas de moléculas orgánicas adsorbidas en su superficie [58, 71,72].

3.5 Evaluación comparativa de las técnicas de monitoreo de corrosión de uso en campo con respecto a la técnica convencional de pérdida de peso

La evaluación de la velocidad de corrosión con las técnicas de resistencia a la polarización lineal; LPR, análisis de armónicos; HA y Resistencia eléctrica RE, fueron comparadas respecto a la técnica de pérdida de peso. La técnica de pérdida es una de las técnicas más antiguas y más ampliamente utilizadas. Esta técnica está directamente relacionada con variables de medida simple y directa como son la masa de material perdido durante su inmersión en el medio en un tiempo determinado y propiedades físicas del material.

Esta técnica es ampliamente utilizada y aceptada para el control y monitoreo del seguimiento de la corrosión a nivel industrial, estos pueden ser utilizados, siempre y cuando su ubicación sea adecuada, evaluando y monitoreando la corrosividad de un sistema determinado; así como para la evaluación de la eficiencia de inhibición en el control de la corrosión [99]. Su principal desventaja se presenta en que el seguimiento de la corrosión no puede ser realizado en línea a diferencia de técnicas de monitoreo en campo, tales como resistencia a la polarización lineal y resistencia eléctrica. Estas son técnicas de uso común reciente en la industria de producción de transporte de gas y petróleo, donde el uso de una u otra está condicionado principalmente por la conductividad del medio donde se pretende monitorear la corrosión [43].

La figura 3.70 representa las velocidades de corrosión obtenidas para los sistemas NaCl al 3%-CO₂ y NaCl al 3%-Diesel-CO₂, denominados blancos para estudio comparativo de las técnicas de monitoreo. Los valores de velocidad de corrosión registrados con las técnicas análisis de armónicos y resistencia eléctrica, muestran una alta correlación de estas respecto a la técnica de pérdida de peso. Por el contrario, las velocidades de corrosión obtenidas por la técnica de resistencia a la polarización lineal en los blancos, no muestra una buena correlación, donde las velocidades de corrosión registradas por LPR en los

sistemas sin adición de inhibidor son casi 3 veces los registrados con la técnica de pérdida de peso. Este error en la determinación de las velocidades de corrosión mediante la técnica de LPR, puede ser atribuido a la imposición de las constantes de Tafel realizada en esta técnica, a diferencia de la técnica de Análisis de Armónicos, donde las pendientes de Tafel son calculadas, constantemente en cada ciclo de medida de la velocidad de corrosión.

W. Durnie [37] ha documentado como el monitoreo de corrosión por dióxido de carbono en aceros de bajo carbono mediante las técnicas de resistencia a la polarización lineal y análisis de armónicos, han evidenciando errores sistemáticos del 100% de la técnica de LPR respecto a la técnica de HA.

En este estudio, los errores absolutos de la determinación de la velocidad de corrosión obtenidos en cada uno de los sistemas, sin adición de inhibidores, fueron superiores al 100% para la técnica de LPR, respecto a la técnica de pérdida de peso. Las técnicas de análisis de armónicos y resistencia eléctrica mostraron errores menos marcados respecto a la técnica de pérdida de peso. Para la técnica de análisis de armónicos, este comportamiento es atribuible principalmente a que la velocidad de corrosión es medida de manera instantánea, en cada ciclo de medida con el cálculo simultaneo de las constantes de Tafel dentro del sistema, eliminando la aproximación impuesta con el uso de constantes de Tafel asumidas en la técnica de LPR [50,51,53,100,101].

Fue realizado el recálculo de la velocidad de corrosión para los datos R_p obtenidos por la técnica de resistencia a la polarización lineal, a partir de las pendientes de Tafel obtenidas con la técnica de análisis de armónicos, y se obtuvo una velocidad de corrosión promedio de 56.9 mpy en el sistema NaCl al 3%-saturado CO_2 y una velocidad de corrosión promedio de 55.53 mpy en el sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO_2 .

Las velocidades de corrosión obtenidas por la técnica de resistencia eléctrica son realizadas mediante un cupón eléctrico de pérdida de peso, por lo cual, el

error respecto a la técnica de pérdida de peso mediante cupones gravimétricos es bajo, el error obtenido puede ser atribuible a la sensibilidad que presenta en el medio este tipo de cupón. Varios autores han destacado la eficiencia del monitoreo en línea realizado con la técnica de resistencia eléctrica dentro de plantas de tratamiento químico en la industria del gas y el petróleo, eficiencia en el control y monitoreo en la implementación de programas de inhibición de la corrosión, y monitoreo continuo [102].

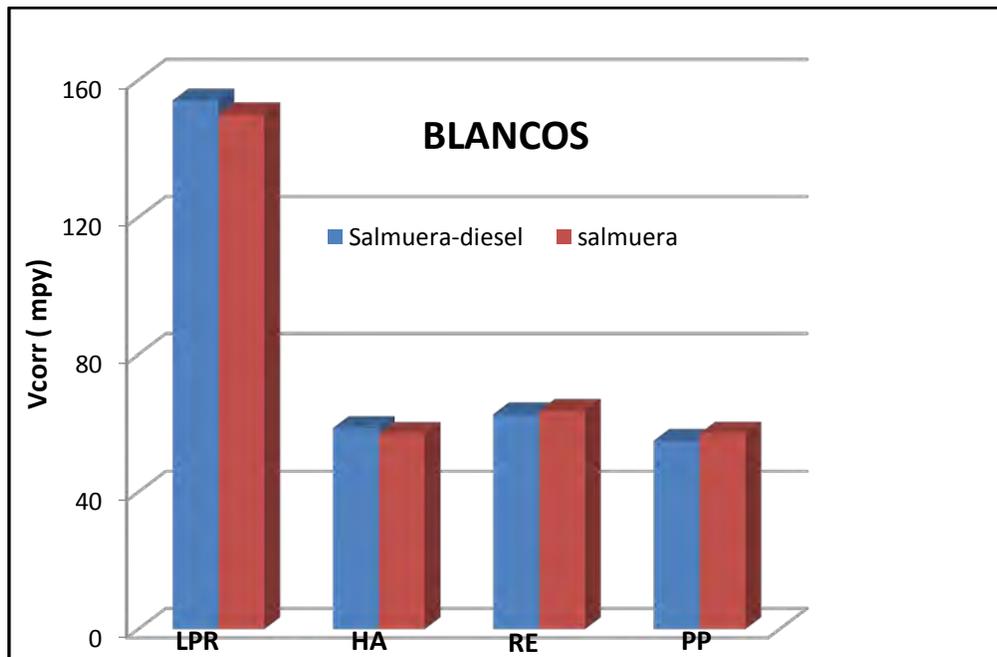


Figura 3.70. Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas en blancos NaCl al 3% (salmuera)-CO₂ y NaCl al 3% (salmuera)-Diesel-CO₂ a 50°C.

En la figura 3.71, se representa la evaluación comparativa de las velocidades de corrosión obtenidas por las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión de uso a nivel industrial, en el sistema NaCl al 3%-CO₂, con la adición de cada uno de los inhibidores de corrosión.

La respuesta final de velocidad de corrosión podría asociarse con la naturaleza misma del inhibidor en el sistema, más no con la técnica misma de evaluación, a diferencia del comportamiento observado para cada uno de los medios de

evaluación, sin adición de inhibidor, descrito anteriormente, donde se observó una sobreestimación clara de la velocidad de corrosión, con la técnica de resistencia a la polarización lineal, donde el error presentado en las técnicas de análisis de armónicos y resistencia eléctrica, es muy bajo.

La figura 3.72 representa la eficiencia de inhibición presentada con el uso de inhibidores de corrosión orgánicos, adicionados en concentración de 25 ppm, con el uso de las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión a nivel industrial, sobre los sistemas simulados en laboratorio de NaCl al 3% saturado con CO₂, se puede observar como la eficiencia de inhibición en este sistema estuvo por encima del 96%.

Así, se puede concluir que el uso de las diferentes técnicas para monitoreo de corrosión en sistemas NaCl al 3%-CO₂, con el uso de inhibidores de corrosión, mostró una buena correlación en la determinación de las velocidades de corrosión.

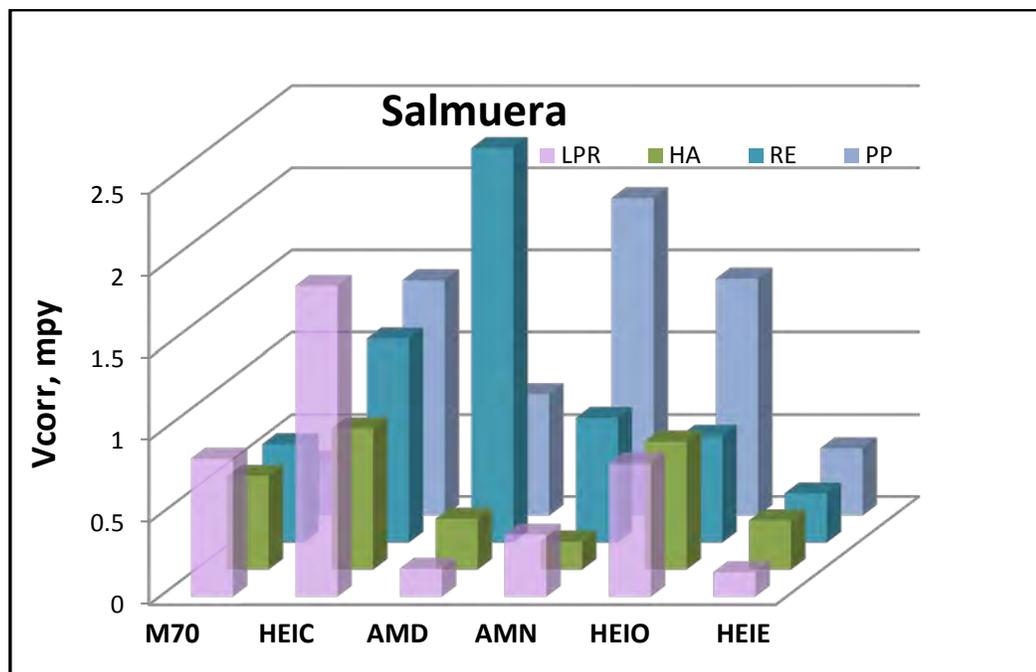


Figura 3.71 Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas en el sistema NaCl al 3% (salmuera)-CO₂, a 50°C, obtenidas con las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión en campo

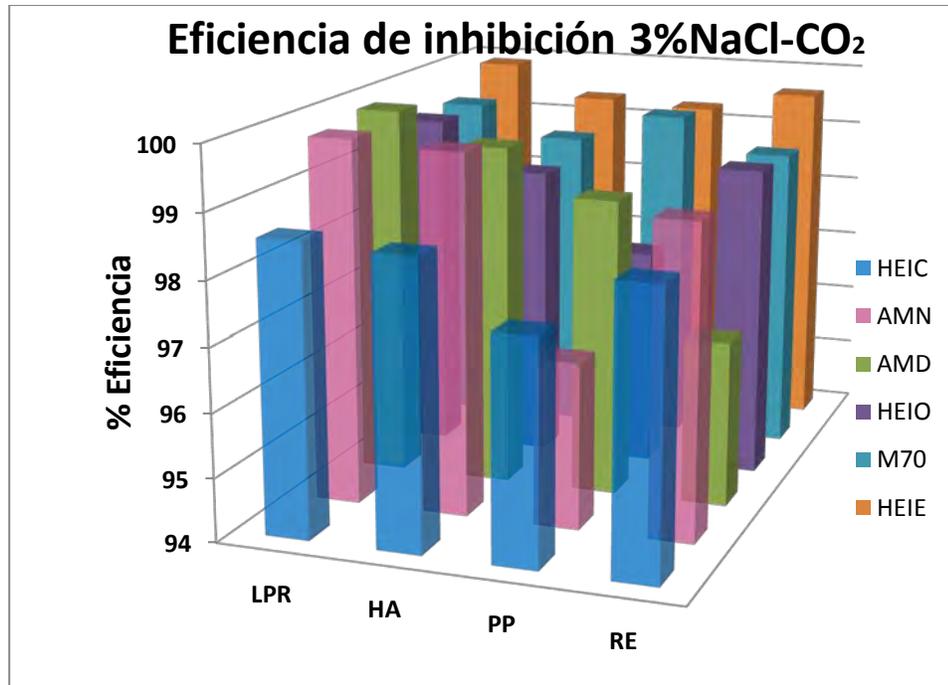


Figura 3.72 Comparativo de las Eficiencias de inhibición obtenidas en el sistema NaCl al 3%-CO₂, a 50°C, obtenidas con las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión en campo

En la figura 3.73 se representa la evaluación comparativa de las velocidades de corrosión obtenidas por las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión de uso a nivel industrial, en el sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂, con la adición de cada uno de los inhibidores de corrosión.

En este sistema no se observa un comportamiento característico de cada una de las técnicas con la adición de inhibidor. Las diferencias presentadas, pueden ser atribuibles a la naturaleza misma del inhibidor de corrosión. Sin embargo, como se describió anteriormente con la comportamiento de la eficiencia de inhibición en cada una de las técnicas, se mostró la efectividad que cada una de ellas tiene con los cambios inmediatos de las lecturas de monitoreo de corrosión, una vez el inhibidor ha sido adicionado.

La figura 3.74 representa las eficiencias de inhibición para cada uno de los inhibidores de estudio, dentro del sistema NaCl al 3%-Diesel saturado con CO₂,

con el uso de las diferentes técnicas de monitoreo de control de la corrosión de uso convencional a nivel Industrial. En la gráfica se puede apreciar como la eficiencia de inhibición estuvo por encima del 93%.

De manera general las diferentes técnicas de monitoreo para el control de la corrosión de uso a nivel industrial, mostraron una buena correlación en la determinación de la velocidad de corrosión en sistemas NaCl al 3%-Diesel saturados con CO₂, en la evaluación de la eficiencia del uso de inhibidores de corrosión de tipo fílmico.

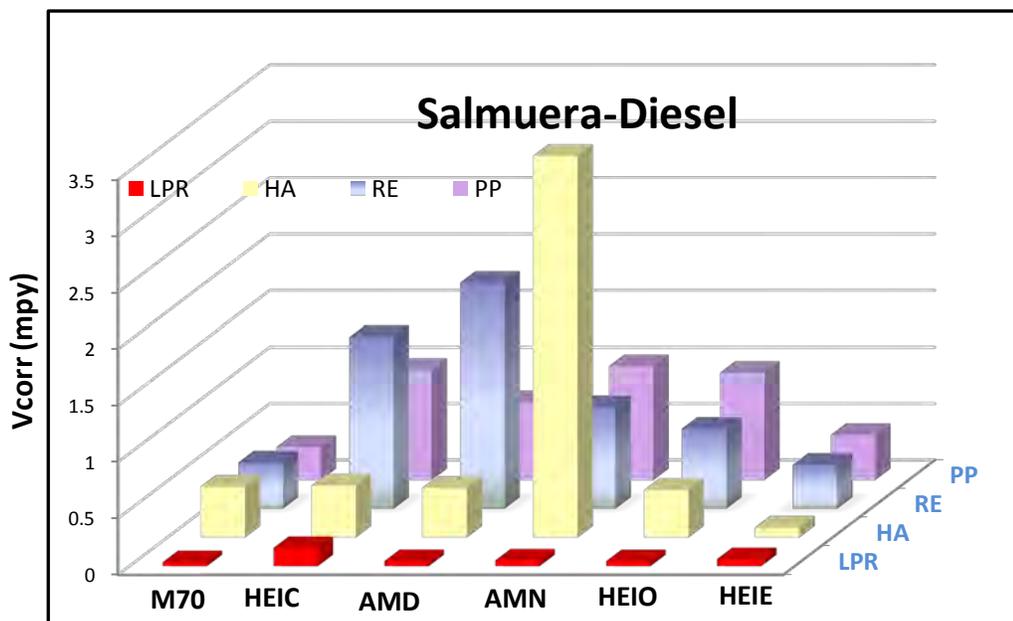


Figura 3.73. Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas en el sistema salmuera-diesel-CO₂, a 50°C, obtenidas con las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión en campo.

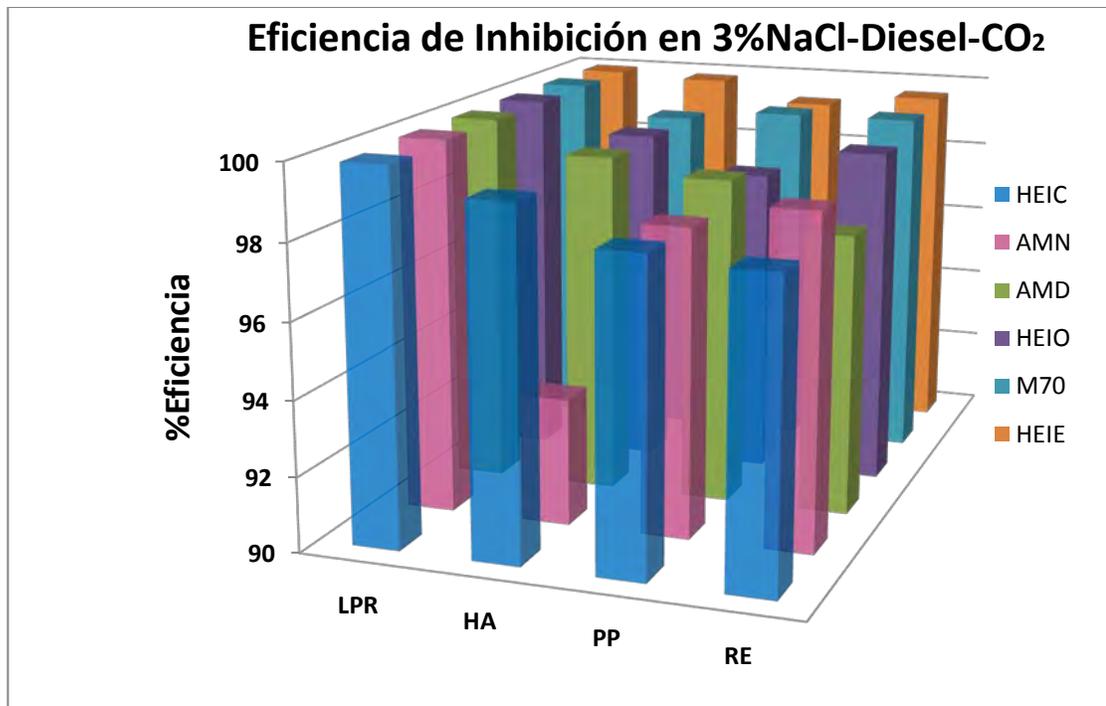


Figura 3.74 Comparativo de las velocidades de corrosión obtenidas en el sistema NaCl al 3% salmuera-CO₂, a 50°C, obtenidas con las diferentes técnicas de monitoreo de corrosión en campo

La fuerte diferencia mostrada de la técnica de LPR respecto a HA y ER en los sistemas sin adición de inhibidor, a pesar de que podría ser corregida con el recalcu de las constantes de Tafel simultanea que realiza la técnica de HA, como lo sugieren alguno autores, no presenta valores confiables, debido a la las grandes fluctuaciones presentes, lo cual no supone un comportamiento especifico en la interfase metal solución, de acuerdo con los parámetros supuestos que toma el equipo para la determinación de la velocidad de corrosión por la técnica de LPR y los cuales no pueden ser modificados, sin embargo, estas fluctuaciones no se hacen presentes de manera tan marcada en cada uno de los sistemas, con el uso de inhibidores de corrosión.

A pesar de esta fuerte diferencia en el monitoreo de la corrosión sin adición de inhibidor, el equipo para el monitoreo de corrosión en tiempo real en campo que

hace uso de las técnicas LPR y HA, muestra de manera inmediata la acción del inhibidor dentro del sistema de igual forma que lo hace la sonda de ER.

Para analizar el comportamiento que ocurre en la interfase metal solución fueron determinados los potenciales de circuito abierto y realizadas las curvas de polarización potenciodinámica en idénticas condiciones que para las pruebas de LPR, HA y ER y así suponer el mecanismo de acción en la interfase metal solución para cada uno de los sistemas.

El cambio en el potencial de circuito abierto es un indicativo de la interacción del inhibidor con la superficie del electrodo, todo el grupo de inhibidores utilizado en esta investigación producen un fuerte desplazamiento del potencial de corrosión e incluso se puede decir que el tiempo de difusión de las especies hacia la superficie metálica es bastante similar, sin embargo, esto no caracteriza completamente el comportamiento de cada inhibidor en los sistemas multifásicos NaCl al 3%-CO₂ y NaCl al 3%-diesel-CO₂.

Al realizar las curvas de polarización potenciodinámica en los sistemas multifásicos NaCl al 3%-CO₂ y NaCl al 3%-diesel-CO₂, con el uso de cada uno de los inhibidores, se puede describir el comportamiento de cada uno de los sistemas, para todos los casos los inhibidores de corrosión disminuyeron drásticamente la densidad de corriente de corrosión. De manera general los inhibidores dentro del sistema NaCl al 3%-CO₂, produjeron una marcada disminución de la pendiente catódica y la anódica no varía significativamente. Sin embargo se debe notar que el potencial de corrosión se hace más noble y la densidad de corriente de corrosión disminuye, lo cual puede ser una indicación de que tanto la densidad de corriente de intercambio de la reacción catódica como de la reacción anódica están disminuyendo y así ser considerados como inhibidores de tipo mixto.

Para el sistema NaCl al 3%-diesel-CO₂, se presentó una posible interacción de los inhibidores al entrar en contacto con la fase aceite, los cuales con solubles y dispersables en fase aceite, lo cual produjo cambios drásticos tanto en las ramas

anódicas como catódicas de las curvas de polarización para cada uno de los inhibidores, con respecto al uso del mismo inhibidor en el sistema NaCl al 3%-CO₂, el potencial de corrosión se hace más noble, así como las densidad de corriente de corrosión se ven afectadas drásticamente, lo cual indica que tanto la cinética anódica como la catódica se ven afectadas y dentro del este sistema los inhibidores pueden ser considerados como de tipo mixto.

CONCLUSIONES

- La evaluación de las técnicas para monitoreo en línea en tiempo real (resistencia a la polarización, análisis de armónicos y resistencia eléctrica), fueron comparadas respecto a la técnica de pérdida de peso, las cuales mostraron una buena correlación respecto a la técnica de pérdida de peso con cupones gravimétricos, a excepción de la técnica LPR en los sistemas sin adición de inhibidor, donde se pudo observar el gran porcentaje de error que presentó en sistemas NaCl al 3%-CO₂, y NaCl al 3%-Diesel-CO₂.
- En los sistemas NaCl al 3%-CO₂, y NaCl al 3%-Diesel-CO₂, sin adición de inhibidor, las técnicas de análisis de armónicos y de resistencia eléctrica, mostraron una buena correlación respecto a la técnica de pérdida de peso con cupones gravimétricos. Las velocidades de corrosión obtenidas en los sistemas NaCl al 3%-diesel-CO₂ fueron ligeramente menores respecto a las velocidades de corrosión obtenidas en el sistema NaCl al 3%-CO₂.
- Mediante microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X, se evidenció la formación de cristales de carbonato de hierro de distribución equiaxial, y formas irregulares, los cuales mostraron disminución en su tamaño con el paso del tiempo.
- La evaluación mediante Espectroscopia por Impedancia Electroquímica realizada de la película de carbonato formada sobre la superficie del acero en el sistema NaCl al 3% saturado con CO₂ a 50°C, sin adición de inhibidor, evidenció la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del acero, de características no protectoras.

- La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica junto con cupones de pérdida de peso, confirmaron que la película de carbonato de hierro formada sobre la superficie del acero en el sistema NaCl al 3%-CO₂ a 50 ± 2 °C, no presentó características protectoras, fue una capa poco estable, de baja adherencia y porosa.
- Los resultados obtenidos mediante curvas de polarización con el uso de inhibidores en el sistema NaCl al 3%-CO₂, y NaCl al 3%-diesel-CO₂ mostraron, con la adición de cada uno de los inhibidores de corrosión, como el potencial de corrosión para todos los casos se desplazó hacia valores más positivos respecto al potencial del blanco, NaCl al 3%-CO₂ y NaCl al 3%-Diesel-CO₂, así, la presencia del inhibidor tiende a polarizar el sistema anódicamente.
- El efecto más marcado sobre el desplazamiento del potencial de corrosión, E_{corr}, respecto al blanco, se observó en el inhibidor M70, los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina presentaron comportamientos en el desplazamiento del potencial de corrosión, muy similares. El comportamiento mostrado del potencial de corrosión para toda la serie de inhibidores mostró la tendencia que tiene el inhibidor a formar sobre la superficie del acero películas pasivantes.
- En el sistema NaCl al 3%-Diesel-CO₂ con la adición de cada uno de los inhibidores de corrosión, las curvas de polarización mostraron un cambio en la rama anódica y catódica, suponiendo así, el mecanismo de acción de un inhibidor de tipo mixto. En el sistema NaCl al 3%-CO₂, los inhibidores tipo hidroxietil-imidazolina no presentaron un cambio marcado en la rama catódica, simulando el mecanismo de acción de un inhibidor de tipo anódico.

- De acuerdo con los resultados obtenidos, el tipo de isoterma que más se ajustó en este sistema de inhibidores fue la de Frumkin, esto supone una interacción lateral entre moléculas de inhibidor, en la cual las moléculas adsorbidas, interactúan y se afectan además del fenómeno de adsorción superficial, por efecto de atracción o repulsión entre ellas.

ANEXOS

ANEXOS A.

Espectrómetros FTIR Estándar de Inhibidores.

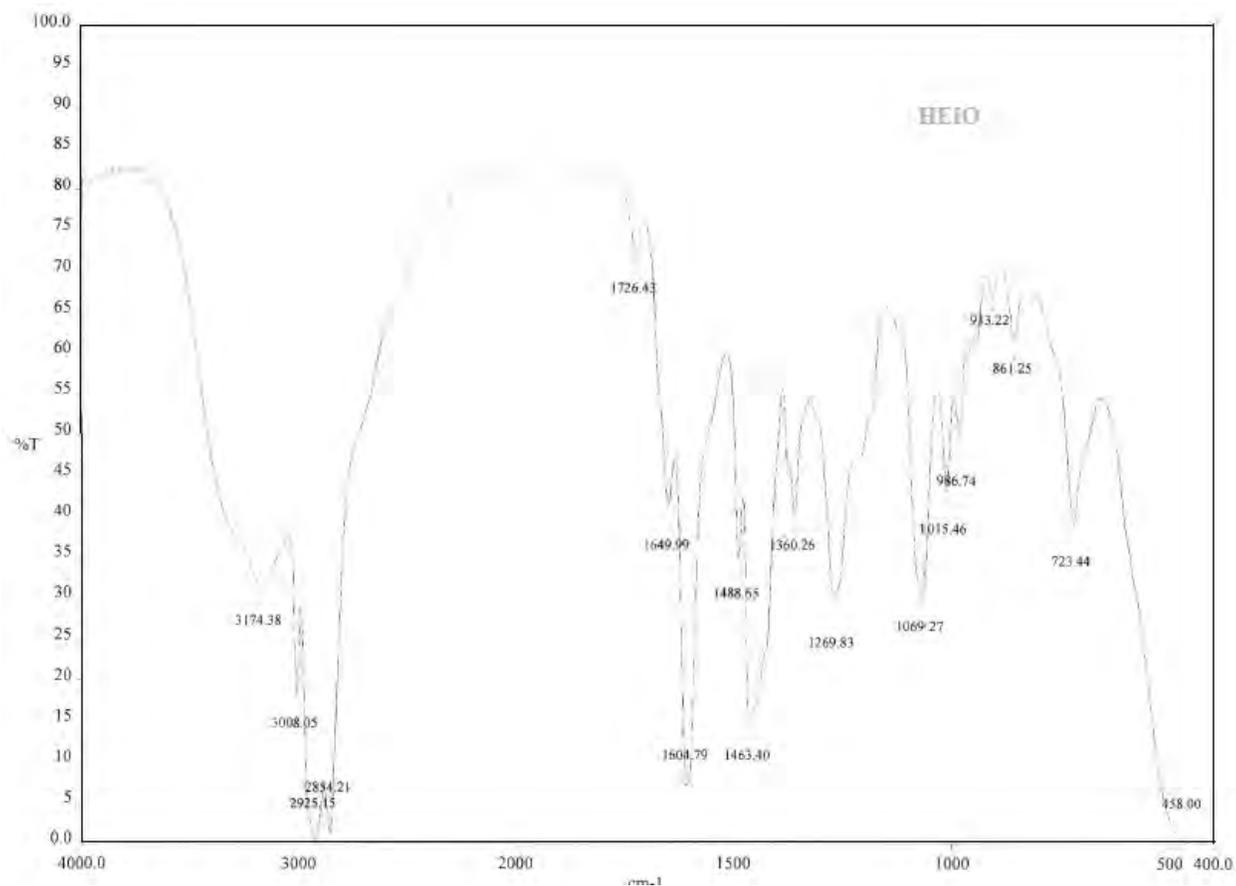


Figura A1. Espectrómetro FTIR de Inhibidor tipo hidroxietil-Imidazolina, HEIO, Producto estándar, Lakeland. Labs.

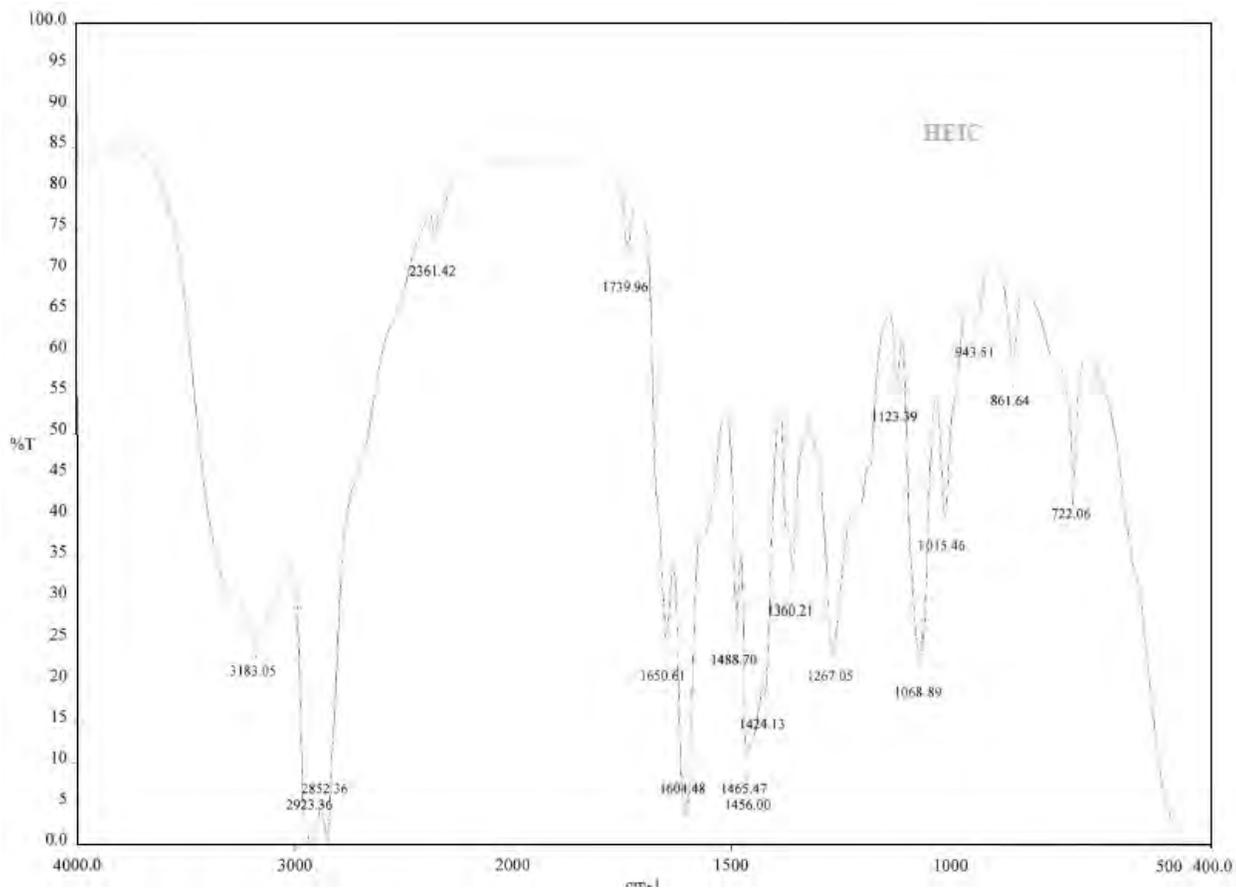


Figura A2. Espectrómetro FTIR de Inhibidor tipo hidroxietil-Imidazolina, HEIC, Producto estándar, Lakeland. Labs.

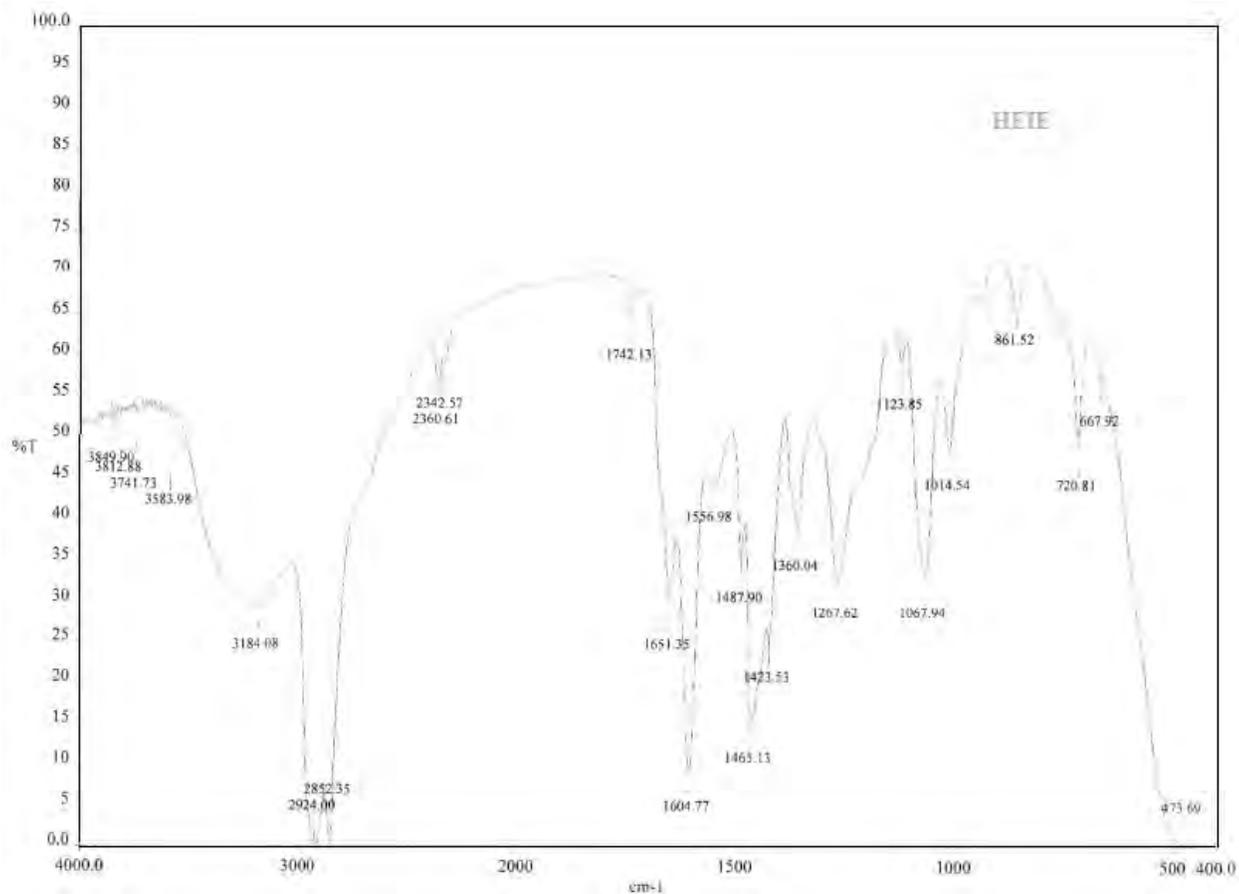


Figura A3. Espectrómetro FTIR de Inhibidor tipo hidroxietil-Imidazolina, HEIE, Producto estándar, Lakeland. Labs.

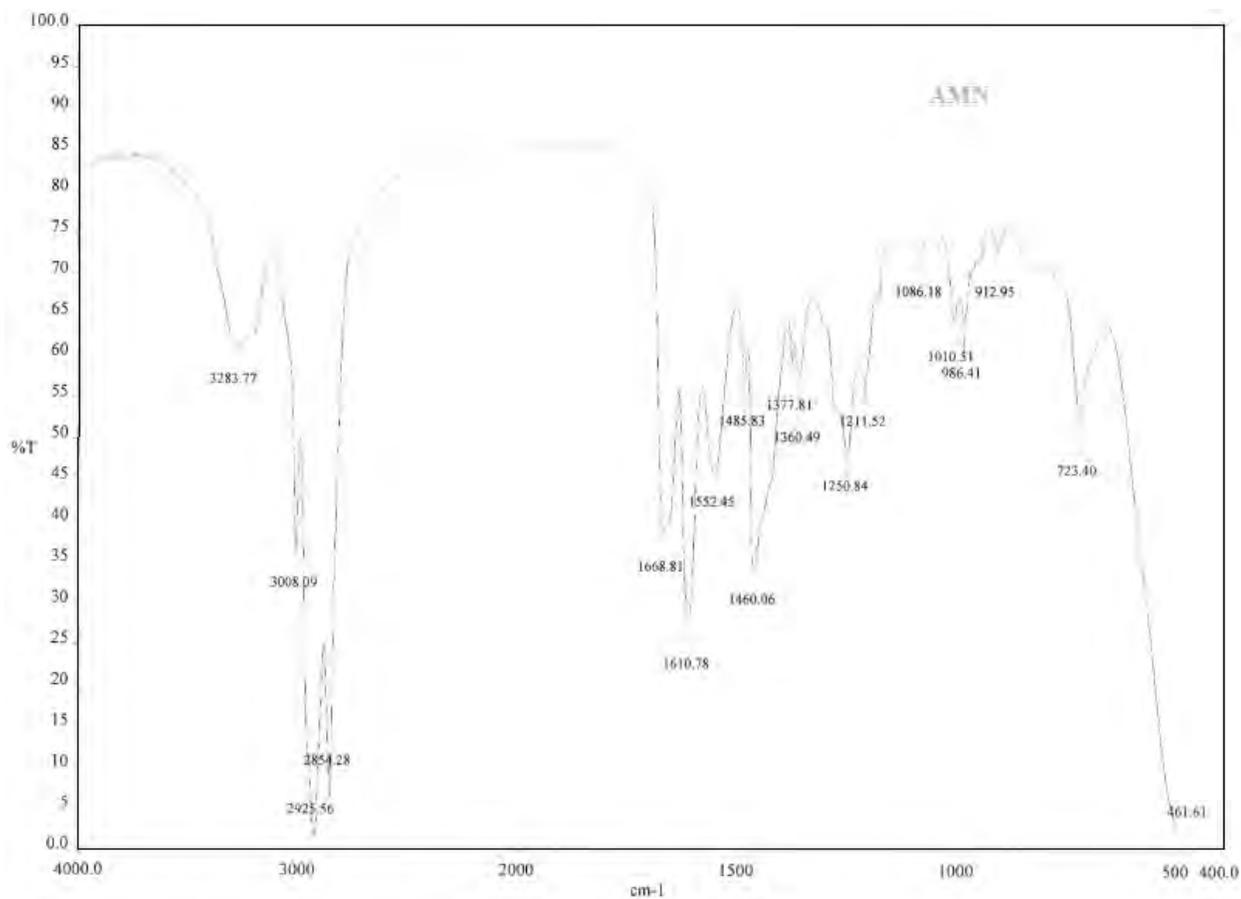


Figura A4. Espectrómetro FTIR de Inhibidor tipo hidroxietil-Imidazolina, AMN, Producto estándar, Lakeland. Labs.

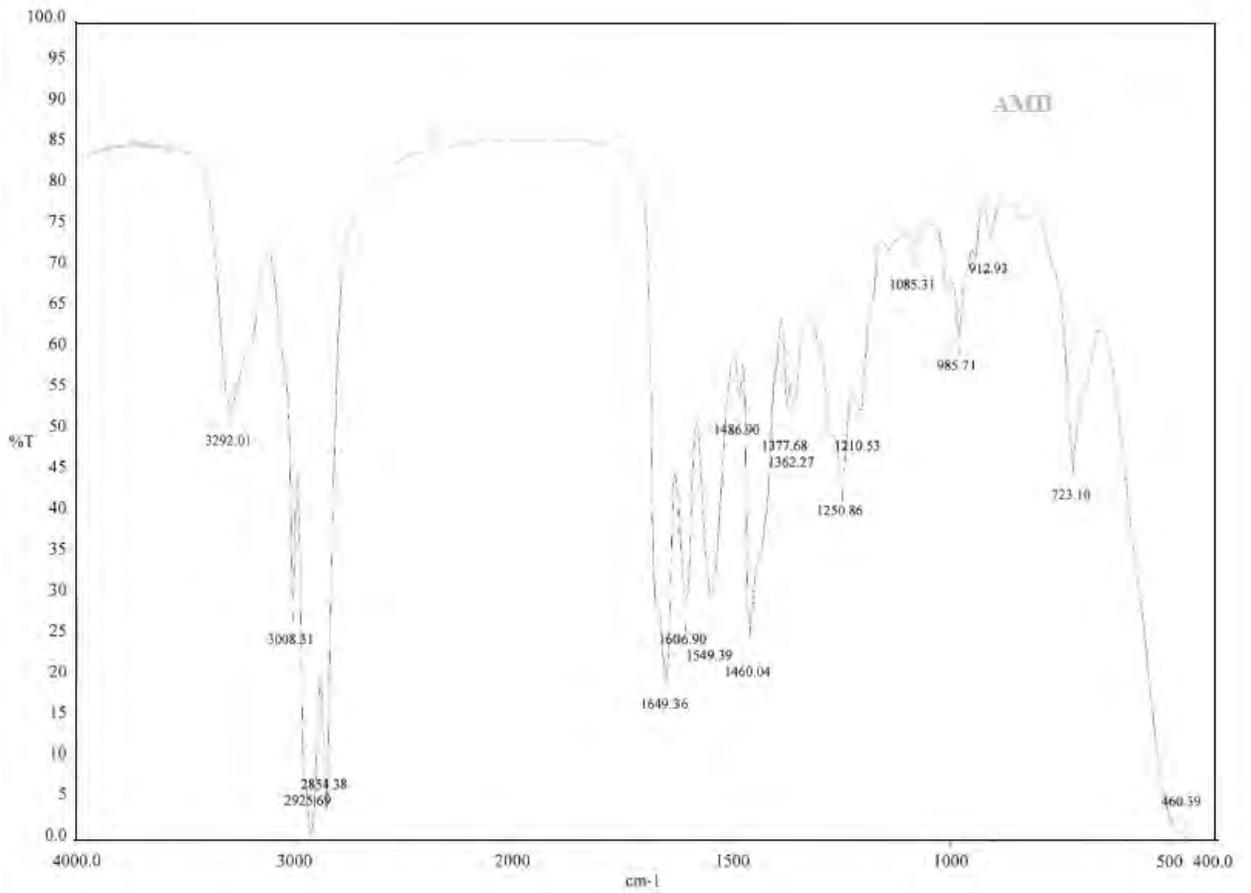


Figura A5. Espectrómetro FTIR de Inhibidor tipo hidroxietil-Imidazolina, AMD, Producto estándar, Lakeland. Labs.

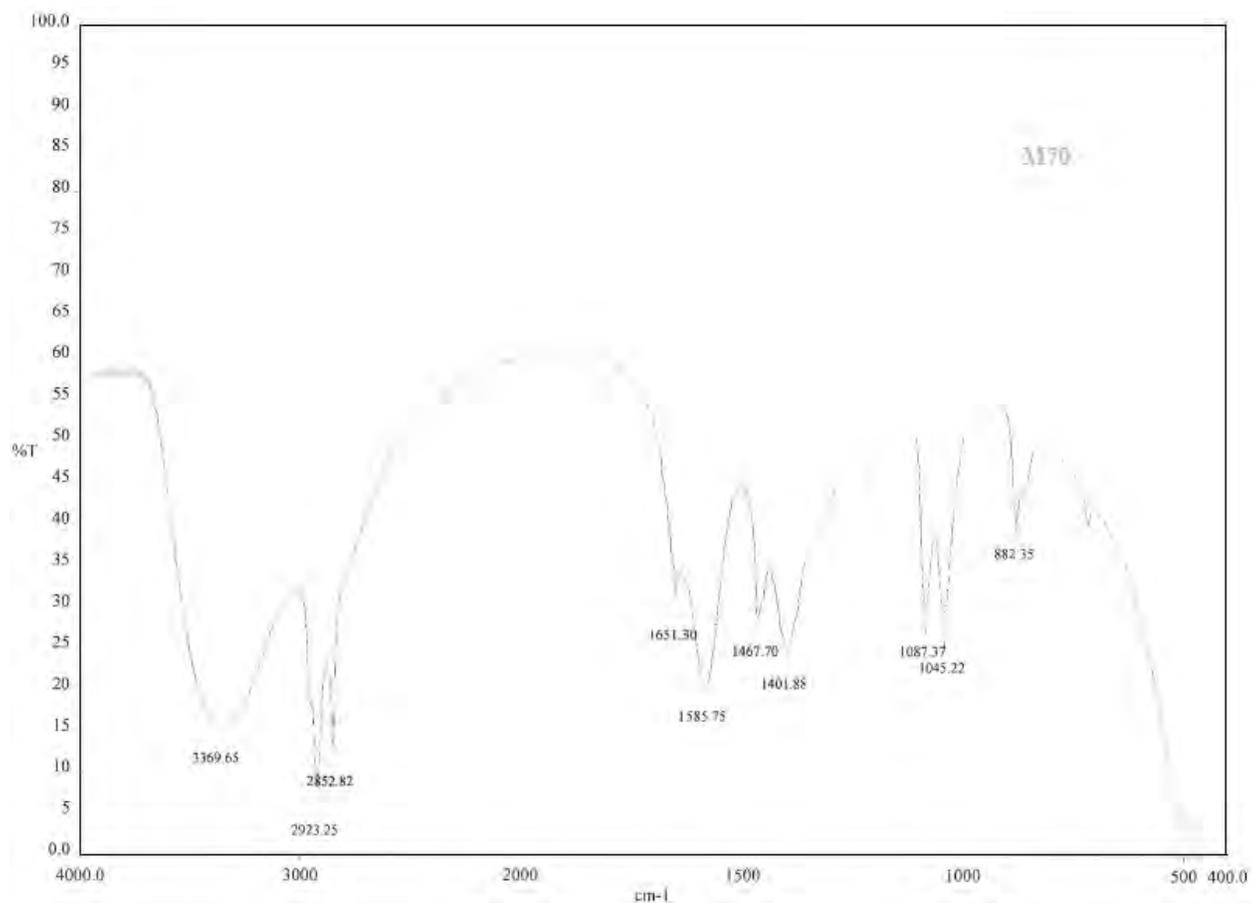


Figura A6. Espectrómetro FTIR de Inhibidor tipo hidroxietil-Imidazolina, M70, Producto estándar, Lakeland. Labs.

ANEXO B.

ISOTERMAS DE ADSORCION

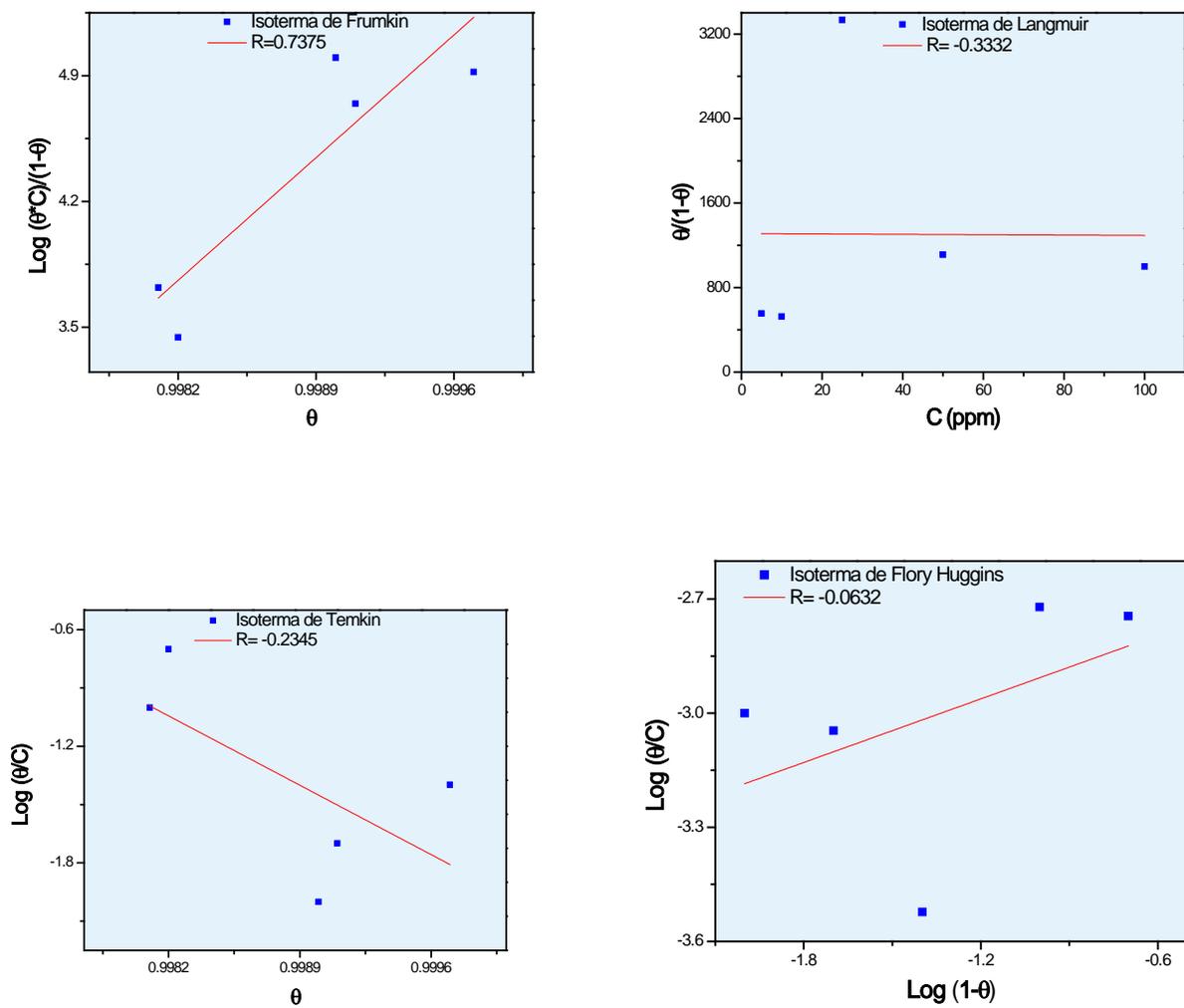


Figura B1. Isotermas de adsorción inhibidor HEIO

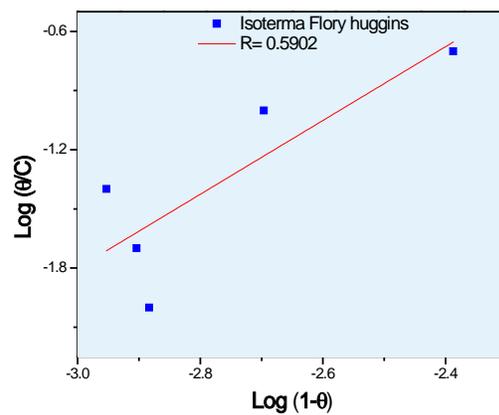
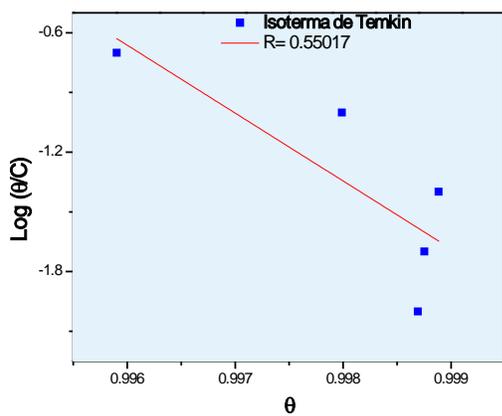
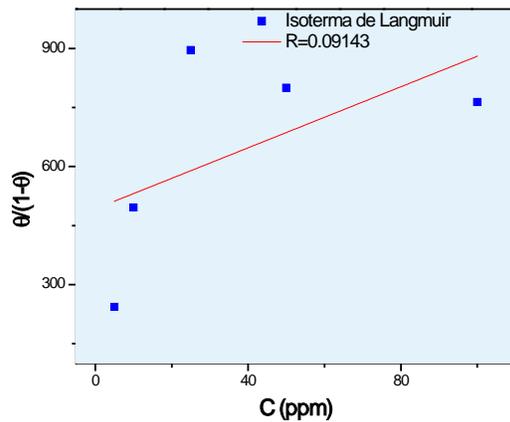
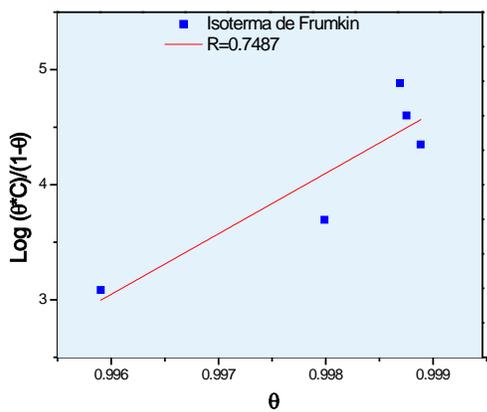


Figura B2. Isotermas de adsorción inhibidor HEIC

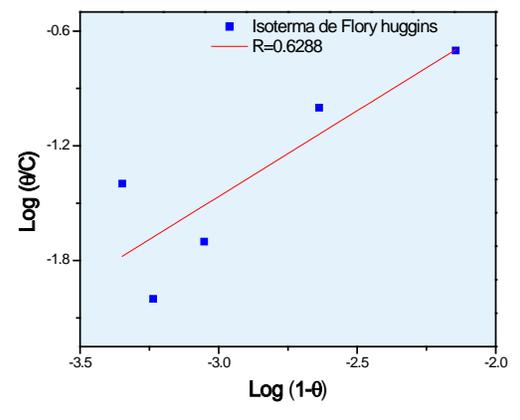
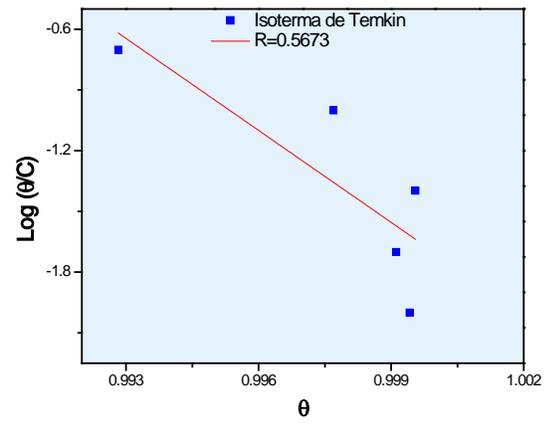
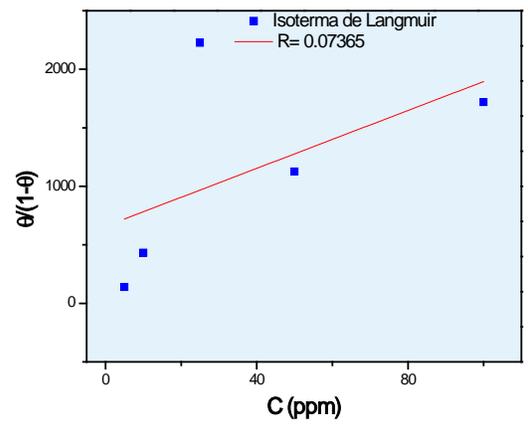
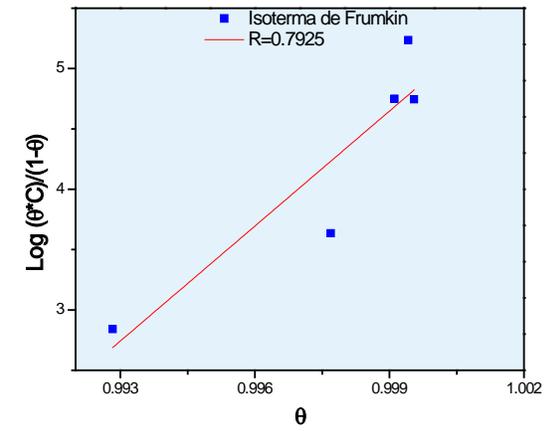


Figura B3. Isotermas de adsorción inhibidor HEIE

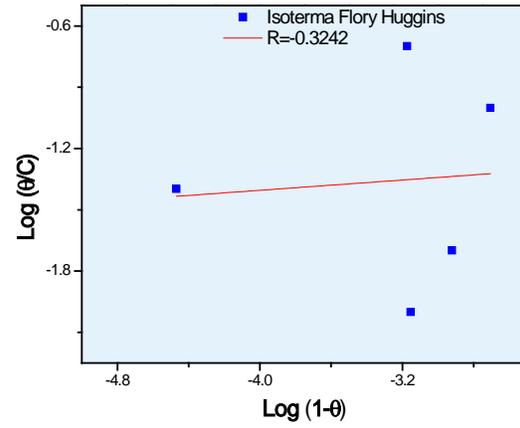
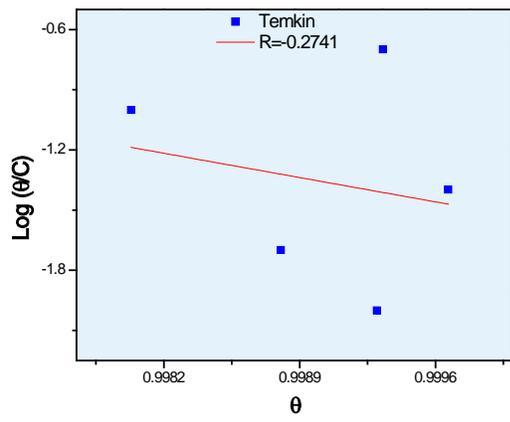
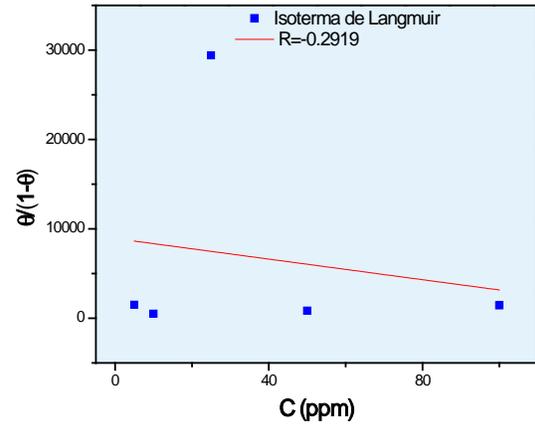
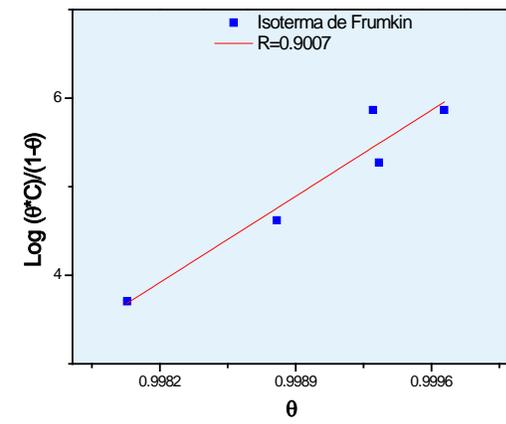


Figura B4. Isotermas de adsorción inhibidor AMN

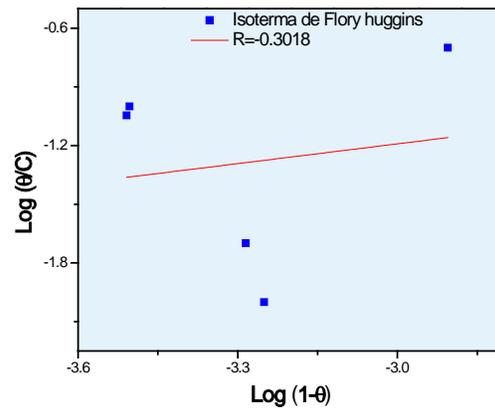
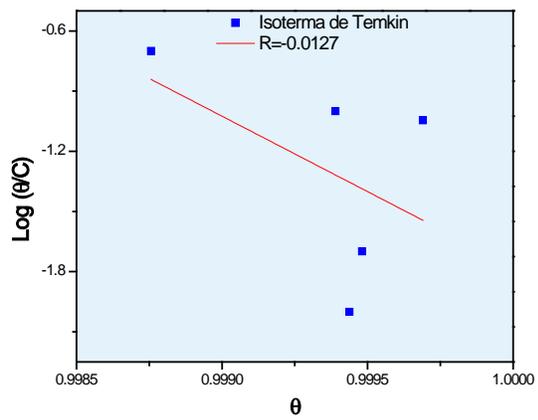
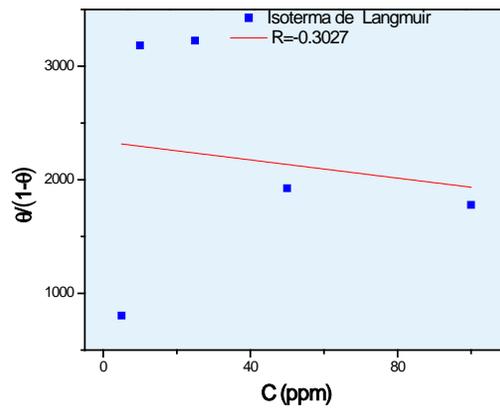
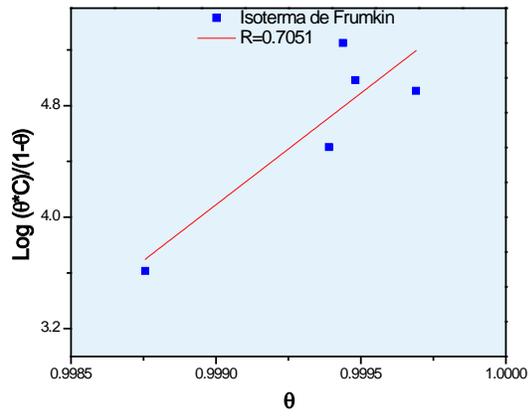


Figura B5. Isotermas de adsorción inhibidor AMD

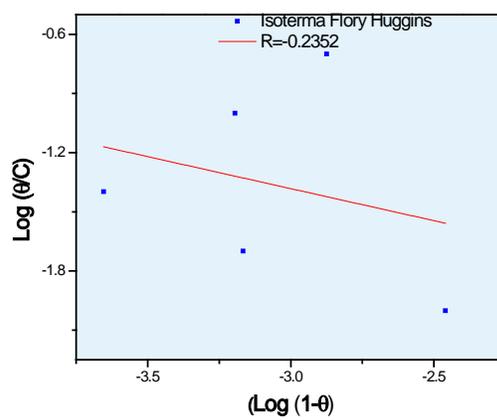
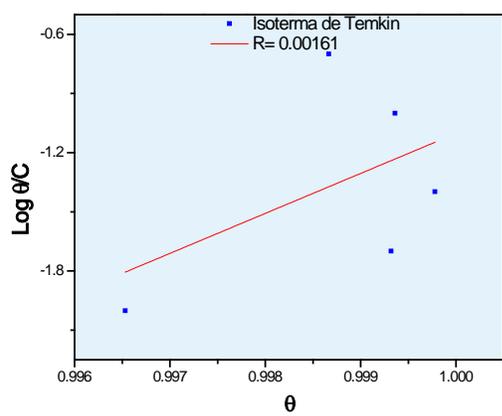
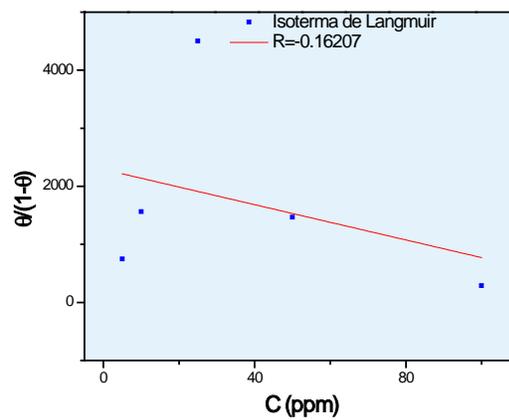
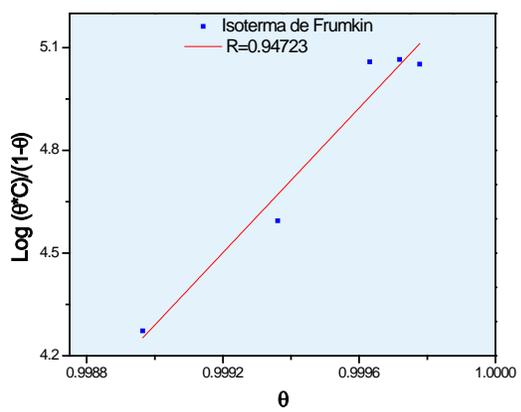


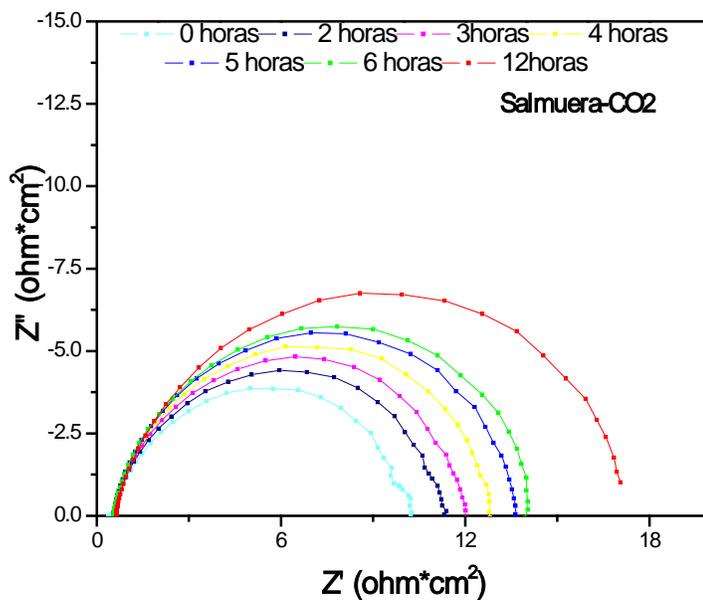
Figura B6. Isotermas de adsorción inhibidor M70

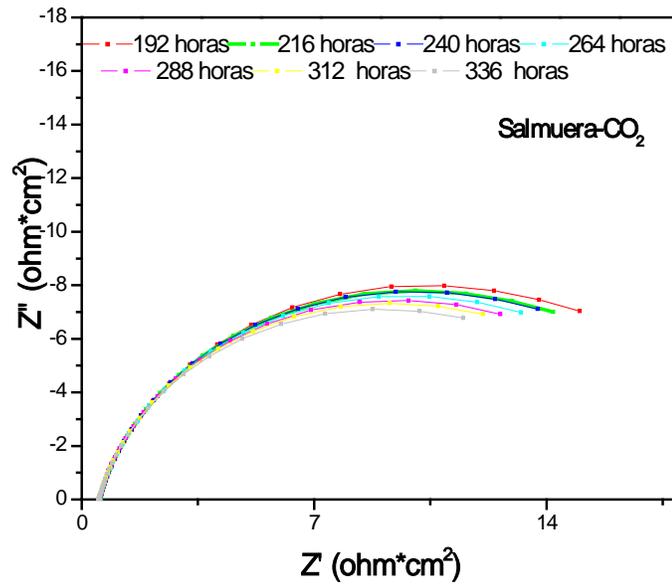
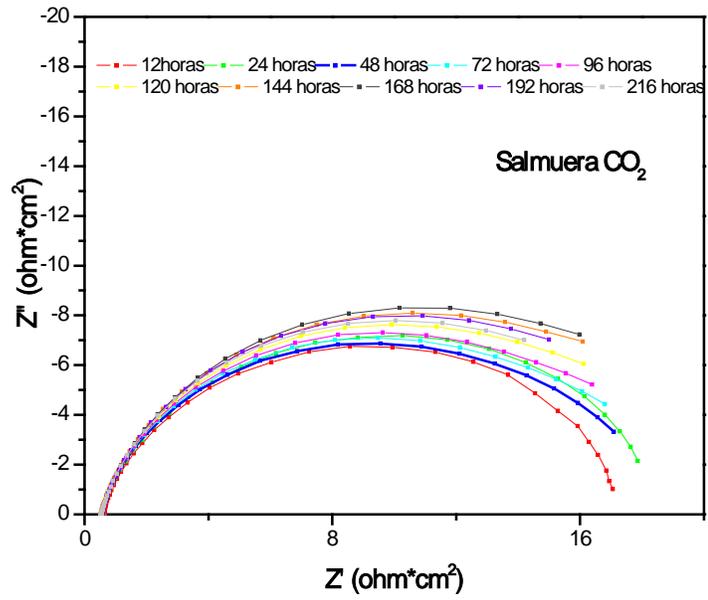
ANEXO C

Diagramas de Nyquist y diagramas de Bode

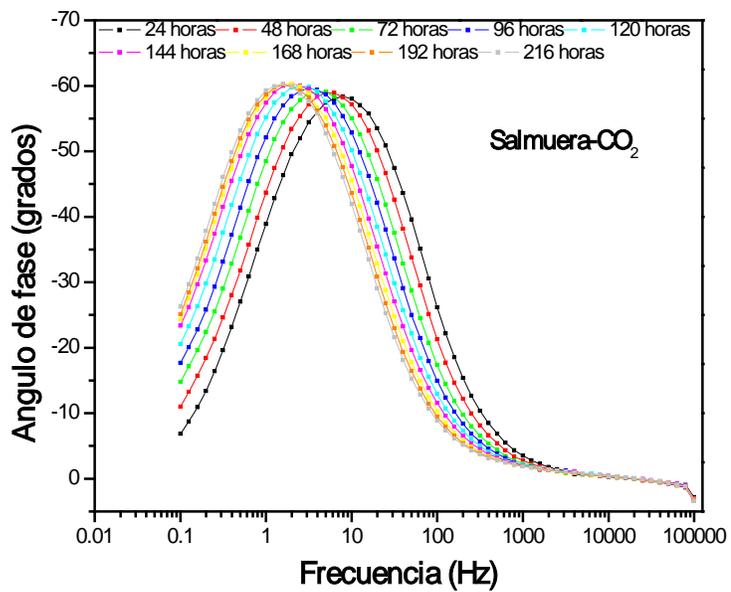
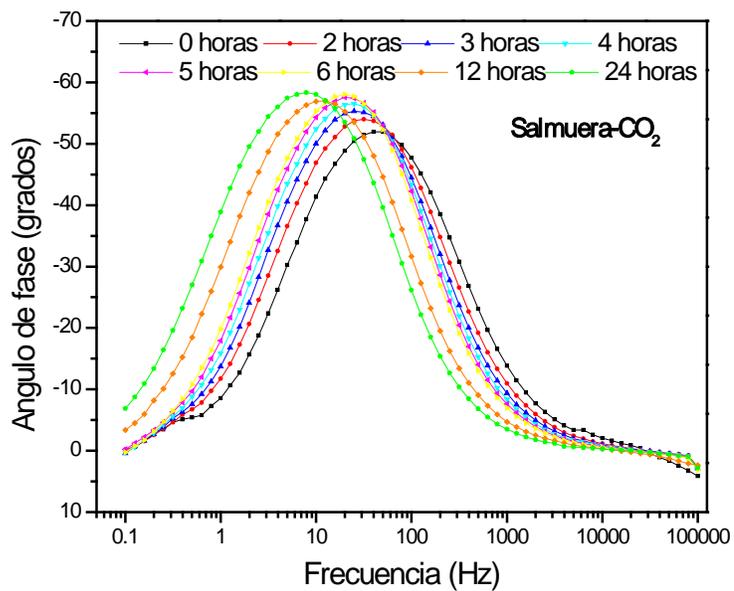
Para el sistema NaCl al 3%(salmuera)-CO₂ y NaCl al 3%(salmuera)-CO₂ con adición de inhibidor

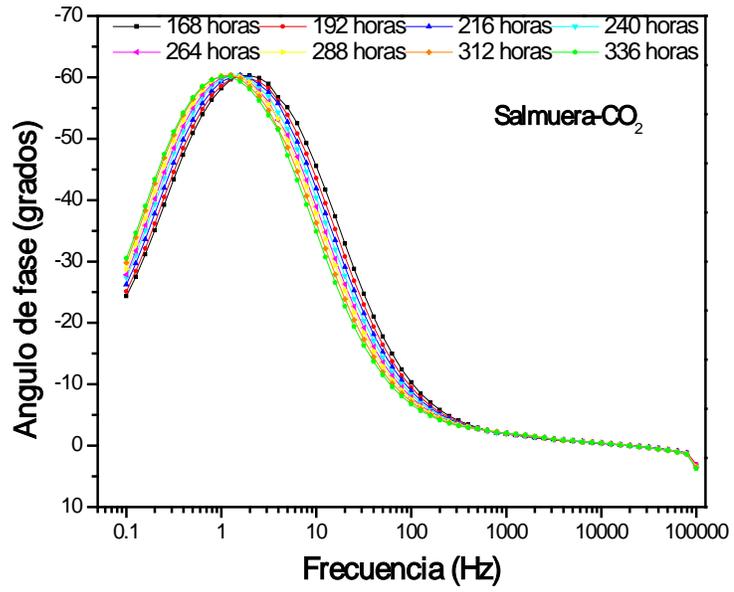
DIAGRAMAS DE NYQUIST SALMUERA-CO₂



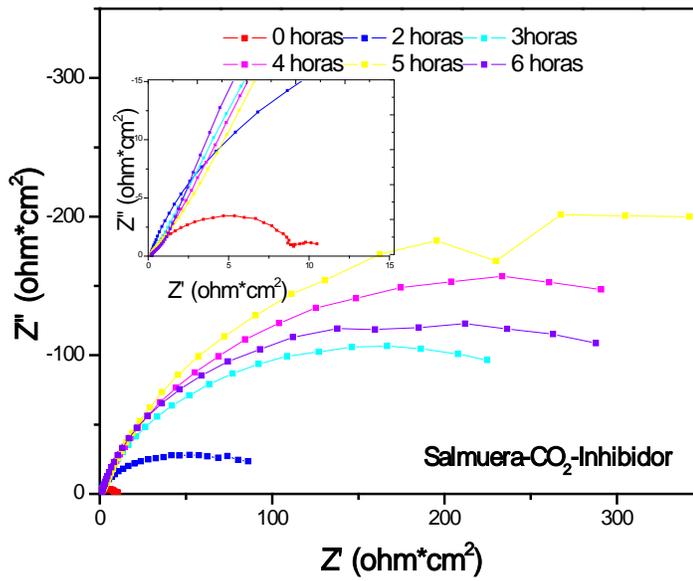


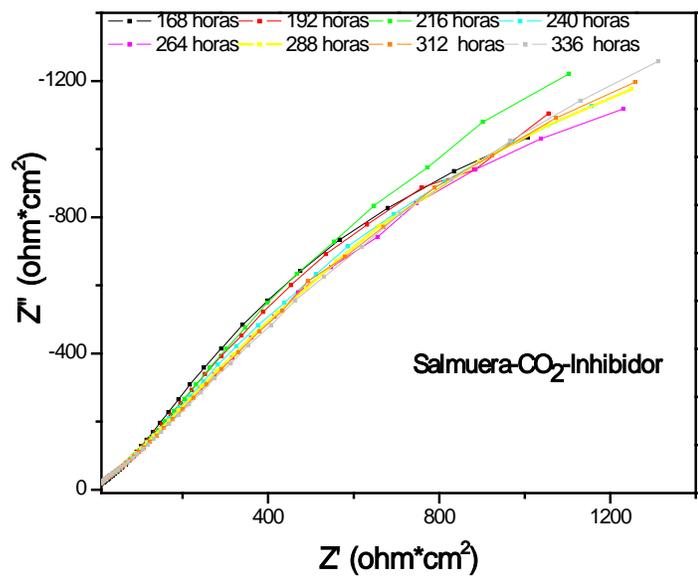
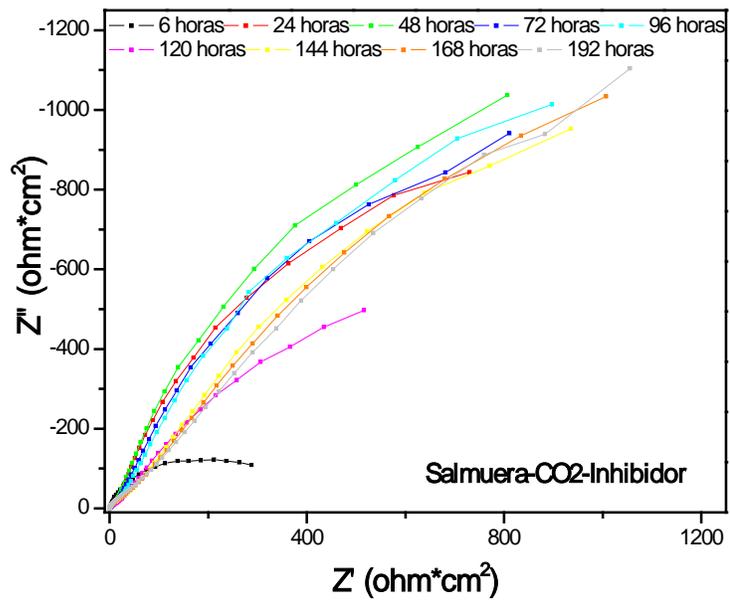
DIAGRAMAS DE BODE SALMUERA-CO₂



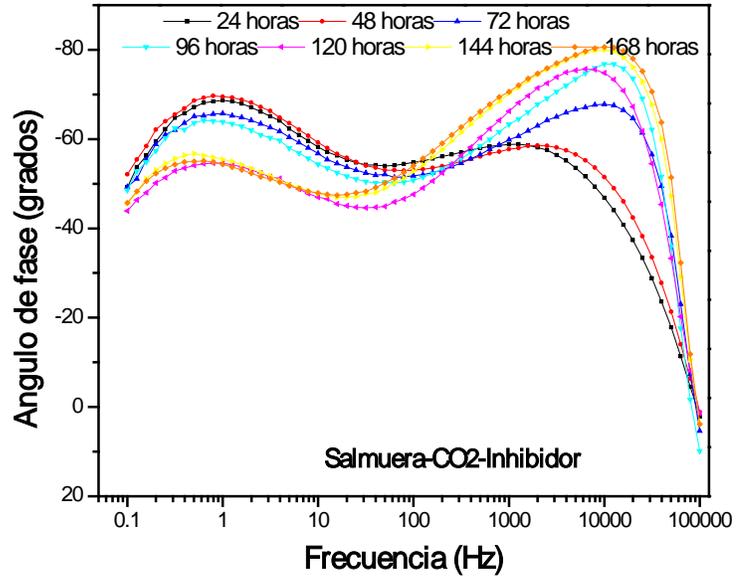
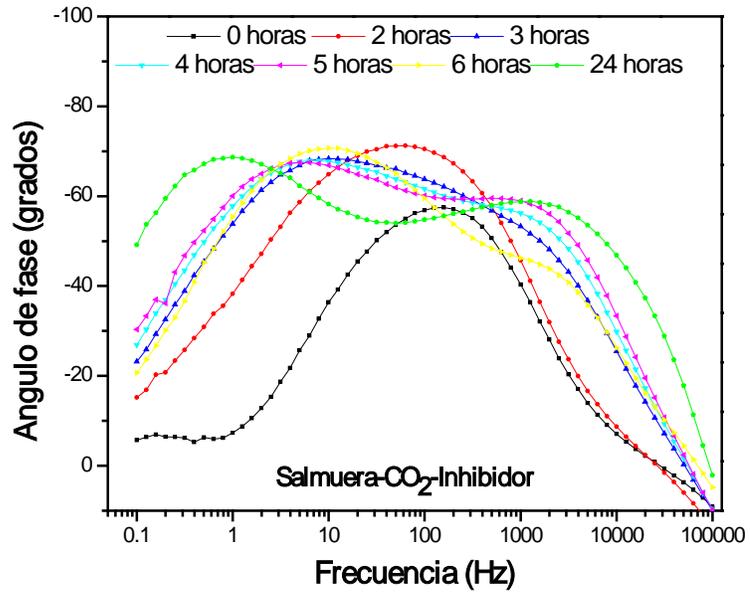


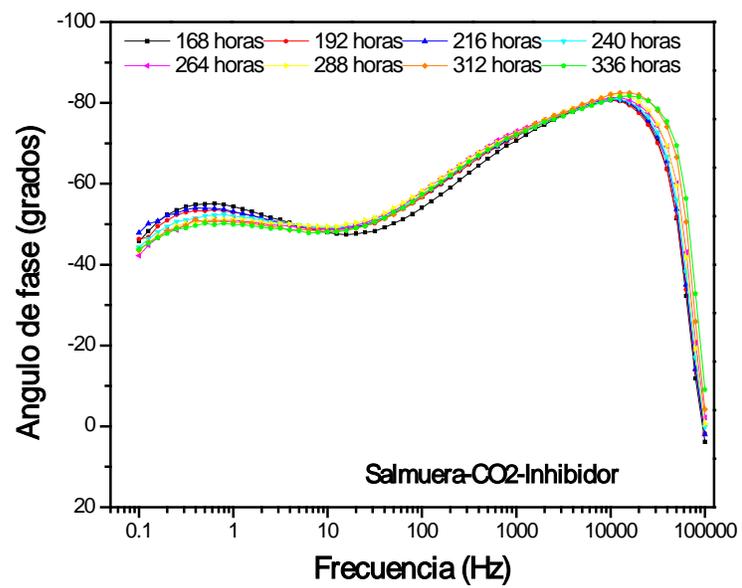
DIAGRAMAS DE NYQUIST SALMUERA-CO₂-INHIBIDOR





DIAGRAMAS DE BODE SALMUERA-CO₂-INHIBIDOR





Parámetros del circuito equivalente para el sistema Salmuera-CO₂

Tiempo de inmersión	R _s (Ω*cm ⁻²)	y _o (Ω ⁻¹ *cm ⁻² s ⁿ)	n	R _{ct} (Ω*cm ⁻²)
0 horas	0.47256	0.004709	0.81701	9.909
2 horas	0.54762	0.00457	0.86426	10.82
3 horas	0.54746	0.004909	0.87418	11.55
4 horas	0.5483	0.00516	0.88014	12.39
5 horas	0.55091	0.005383	0.88506	13.22
6 horas	0.55341	0.005665	0.88668	13.73
24 horas	0.52871	0.047174	0.8611	19.49
72 horas	0.53607	0.02068	0.86205	17.93
192 horas	0.54946	0.039425	0.8607	20.03
240 horas	0.52871	0.047174	0.8611	19.49
288 horas	0.50995	0.054445	0.86245	18.65
336 horas	0.5059	0.06264	0.86187	17.88

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Corrosion Control in Crude Units. H.P.E. Helle. Corrosioncontrol.NU, 2006
- [2] Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control by Günter Schmitt. The world corrosion organization. 2009.
- [3] CIA (Central Intelligence Agency), The World Fact Book, Country Comparison of GDP; World GDP.
<https://cia.gov/library/publications/the-world-factbook/rankorder/2001rank.html>.
Consultado julio de 2010
- [4] Nyborg R., The Oil and Gas Review (2005).
- [5] Vásquez R., Hazan L., Uruchurtu J., Malo J.M. y Genescá J. Afinidad 60 (504), pp. 136-143, 2003.
- [6] Moiseeva L.S. Protection of Metals, Vol. 41, No. 1, 2005, pp. 76-83
- [7] Villamizar W., Casales M., Gonzales J.G., J Solid State Electrochem, 11:619–629, 2007.
- [8] Denny A. Jones Principles and Prevention of Corrosion. Prentice Hall. 1996
- [9] González J.A. Control de la Corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Madrid. 1989.
- [10] NACE Task Group. Introduction in CO₂ corrosion in oil and gas production. T-1-3 1984.
- [11] Vedapuri D., Kang C., Dhanbalan D. and Gopal M., Inhibition of Multiphase Wet Gas Corrosion. Corrosion, paper No.43, Huston,TX:NACE International. 2000
- [12] Kinsella B; Tany. J.; Bailey S. Electrochemical impedance spectroscopy and surface characterization techniques to study carbon dioxide corrosion product scales. Corrosion, Houston, Tex., vol. 54, No10, pp. 835-842. (1998).
- [13] Srdjan Nesic. Corrosion Science 49 (2007) 4308-4338.
- [14] Anderko A. paper num. 2. Corrosion International, 2000.
- [15] Videm K., Kvarekval J., Corrosion, NACE international. Vol.5,, Num. 4, 1995.
- [16] Johnson M. L., Tomson M. B., Corrosion 91. Paper No. 268. NACE. 1991.

- [17] Nescic, S. and Lee, K.J., The mechanistic model of iron carbonate film growth and the effect on CO₂ Corrosion of Mild Steel. Paper no. 237 Corrosion/02.
- [18] Kermani M.B. and Morshed A., Corrosion Vol. 59. No. 8, 2003.
- [19] De Waard, C. and Milliams, D.E. (1975) Corrosion 31, 177.
- [20] Wang, F. Modeling of Aqueous Carbon Dioxide Corrosion in Turbulent Pipe Flow, CORROSION 2001.
- [21] Wang S., George K. and Nescic S. High Pressure CO₂ Corrosion Electrochemistry and the Effect of Acetic Acid, *Corrosion'04, NACE International, Houston, TX, paper no. 375.*
- [22] Sun Y. and Nescic, S., A Parametric Study and Modelling on Localized CO₂ Corrosion in Horizontal Wet Gas Flow", *Corrosion'04, NACE International, Houston, TX, 2004, paper no. 380.*
- [23] Mishra B., Al-hassan S.Olson D.L. and Salama M.M. Corrosion-NACE, Vol. 53 num. 11, pp. 852-859. 1997
- [24] Dugstad A., (1998).Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of carbon steel, *Corrosion, Paper 31 Houston, TX: NACE International, 1998.*
- [25] Van Hunnik E. W. J., Pots B. F. M. and Hendriksen E. L. J. A. The formation of protective FeCO₃ corrosion product layers in CO₂ corrosion. *CORROSION, NACE International, Houston, TX, paper no.6. . 1996.*
- [26] Taleb A., Stafiej J., Chaussé A., Messina R., Badiali J.P. Journal of Electroanalytical Chemistry 554-561, 2001.
- [27] De Marco R., Durnie W., Jefferson A., Kinsella B. and Crawford A. Corrosion; April 2002.
- [28]Schmitt, G. and Mueller, M. Critical Wall Shear Stresses in CO₂ Corrosion of Carbon Steel, Corrosion'99, NACE International, Houston, TX, 1999, paper no.44.
- [29] López D.A., Simison S.N., De Sánchez S.R., (2003). Electrochim. Acta, (48) 845–854.
- [30] Oblonsky L.J., Chesnut G.R. and Devine T.M..(1995).*Corrosion*, (51) 891
- [31] Fisher L. E., Corrosion 93. Paper 537. NACE Houston. 1993

- [32] Blair C.M., and Gross W. F., U.S. Patents 2,466,517; 2,466,530, 1949
- [33] Pierre R. Roberge. Handbook of corrosion engineering. Mc Graw Hill Company, USA, 2000.
- [34] Sastri V. S., Corrosion inhibitors, Principles and applications. WILEY editorials. USA 2001.
- [35] Nesic S., W. Eilhelmsen, S. Skjerve and S. M. Hesjevik. Testing of inhibitors for carbon dioxide corrosion using the electrochemical techniques. Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors. 1995
- [36] Mansfeld F., Corrosion Mechanisms, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [37] Durnie W. H., Kinsella B.J., De Marco R., y Jefferson A., Journal of applied electrochemistry 31: 1221-1226, 2001
- [38] Edwards A., Osbourne C., Webster S., Klenerman D., Joseph M., Ostovar P. and M. Doyle. Corrosion Science Vol. 36. No. 2. 1994.
- [39] Jovancicevic V., Ramachandran S. and Prince P., Corrosion Vol. 55. 1999.
- [40] Ramachandran S., Bao-Liang Tsai, Mario Blanco, Huey Chen, Young Chun Tang and William A. Goddard. Self assembled monolayer mechanism for corrosion inhibition of iron by imidazolines. 1996.
- [41] Ramachandran S., Bao-Liang Tsai, Mario Blanco, Huey Chen, Young Chun Tang and William A. Goddard. Journal Phys. Chem. Vol. 101. 1997.
- [42] John O'M. Bockris, Amulya K. N. Reddy, and Maria Gamboa-ALDECO. Electrochemistry 2A. Fundamentals of electrochemistry. 2. Edition. 2020 Kluwer Academic Publishers.
- [43] Pierre R. Roberge. Corrosion inspection and monitoring. Wiley series in corrosion. Ontario, Canada. 2007.
- [44] Fófano S., Ponte H.A.. Consideraciones sobre la determinación de las tasas de corrosión a través de técnicas electroquímicas. COTEC, Sao Paulo, 2001.
- [45]. Abayarathana D., Naraghi A.. Corrosión 2001-NACE. Paper No. 1060.
- [46] W. Lorenz, F. Mansfeld. Corrosión Science, Vol. 21. No. 9. 1981.
- [47] Bandy R., Jones D.A., Corrosión, Vol. 32 no. 4. 1976
- [48] Tan Y.J., Kinsella B. and Bailey S.. Corrosion and Prevention 95. Australian Corrosion Association, Perth, 1995.
- [49] Beavers J.A., Thompson N.G., Silverman D.C.. Corrosion 93, paper 348, NACE. 1993.

- [50] Dévay J. and Mészáros L. Acta Chimica. Academiae Scientiarum Hungaricae. Tomus 100 (1-4), pp183-202, 1979.
- [51] Mészáros L., Mészáros G., and Lengyel B. J., Electrochem. Soc. Vol. 141 No. 8, August 1994.
- [52] Mansfeld F.. Corrosion, Vol. 44, No. 12. 1988.
- [53] Gill J.S., Callow L.M. and Scantlebury J.D.. NACE, Vol 39. No. 2 February, 1983.
- [54] Bosch R. W. and Bogaerts W. F.. J. Electrochem. Soc. Vol. 143, No. 12, Dec. 1996.
- [55] Jankowski J., Journal of Electrochemical Society, 150 (4) B181-B191 (2003)
- [56] ASTM Designation: G 96-90. Standard Guide for On-Line Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods). 1996
- [57] Sathiyarayanan S., Venkatahari G., Rengaswamy N. S, Balakrishnan K. Australian Corrosion Association, Melbourne, 1996.
- [58] Gill J.S., Callow L.M., Scantlebury J.D., Corrosion Vol. 39, 1983.
- [59] Pirnat A., Meszaros L., Lengyel B., Corrosión Science. Vol. 37. 1995
- [60] Sathiyarayanan S., Balakrishnan B., British Corros. J. Vol. 2. 1994
- [61] ASTM Designation: G 102-89 (reapproved 1999). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- [62] ASTM Designation: G 102-89 (reapproved 1999). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- [63] Pfennig A., Bäßler R., Corrosion Science 51 (2009) 931–940
- [64] Farelas F., Galicia M., Brown B., Nesic S., H. Castaneda. Corrosion Science 52 (2010) 509-517.
- [65] ASM Handbook , Volume 1, Properties and selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. 10Th edition Metal Handbook. 1990.
- [66] ASTM Designation: G1-90 (reapproved 1999). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- [67] Tasai C. H. and Mansfeld F., Corrosion 49 (1993); p 726

- [68] Junzhe Ai. and Xingpeng Guo. Surface and Interface Analysis; 38: 1218–1222. 2006.
- [69] J.Z. Ai, X.P. Guo, J.E. Qu, Z.Y. Chen, J.S. Zheng. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 281 (2006) 147–155
- [70] Encyclopedia of Analytical Chemistry. Interpretation of Infrared Spectra. John Coates. R.A Meyers (Ed.) ©John Wiley & Sons Ltd.
- [71] Rafiquee M. Z. A., Sadaf Khan., Nidhi Saxena., M. A. Quraishi., J Appl Electrochem (2009) 39:1409–1417
- [72] Muthukumar N., Maruthamuthu S., Palaniswamy N.. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 53 (2006) 260–270.
- [73] Yunny Meas Vong, Walter López González, Patricia Rodríguez López, Javier Ávila Mendoza, Joan Genescá Llongueras. Ingeniería Hidráulica en México, abril de 1991
- [74] Papavinasam S., Revie R.W., Attard M.. Paper No. 1 Corrosion 99.
- [75] ASM Handbook. Vol. 10. Materials Characterization. 9Th edition metal Handbook. 1986.
- [76] Ikeda A., Ueda M. and Mukai S., Influence of environmental factor in CO₂ source well. Corrosion 85/29, NACE, Houston, TX.
- [77] Y.J.Tan,S.B.Bailey and B.Kinsella. *Corrosion Science*, Vol.38, No.9. (1996).
- [78] Ikeda A., Mukai S. and Ueda M., Prevention of CO₂ corrosion of Une Pipe and Oil country Tubular Toods. Corrosion Research Symposium. New Orleans, Lousiana USA. 1984
- [79] Palumbo O., Paolone A, Rispoli P., Cantelli R., Cannelli G., Nestic. S., Molinas B.J., Zonta P.P., Materials Science and Engineering A 521–522, 2009.
- [80] Legat A., Electrochimica Acta 52 (2007) 7590–7598
- [81] Icelandic Building Research Institute. Project number: 00071. Monitoring Corrosion in district heating systems. Mayo de 2004.
- [82] M.S. Reading and A.F. Denzine, Shalaby, Industrial Corrosion and Corrosion Control Technology. H.M et. Al (Editors). pp. 510-519. 1996
- [83] Cooper G. L., ASTM STP908, Corrosion Monitoring in Industrial Plants, 1986, pp.237-250
- [84] Gao M., Pang X., Gao K., Corrosion Science 2010 article in press

- [85] Okafur P.C., Liu X., Zheng Y.F., Corros. Sci. 51 (2009) 761–768.
- [86] Liu F.G., Du M., Zhang J., Qiu M., Corros. Sci. 51 (2009) 102–109
- [87] Szyprowky A. J., British Corrosion Journal 37 (2002).
- [88] Szyprowky A. J., British Corrosion Journal 35 (2000).
- [89] Arieh Ben-Naim, Hydrophobic Interactions, Plenum Press, 1980.
- [90] Israelachvili J. Intermolecular and Surface Forces, Academic Press. 1985
- [91] El-feky A. A., Osman M. M. and Hamdy A. Polym. Adv. Technol. 2006; 17: 341-. 347.
- [92] Nestic S., Postlethwaite J., Olsen S., Corrosion 52 (1996) 280–294.
- [93] Morales-Gil P., Negrón-Silva G., Romero-Romo M., Ángeles Chávez C. and Palomar Pardavé M., Electrochimica Acta 49; 4733-4741
- [94] Gusmano G., Labella P., Montesperelli G., Privitera A., Tassinari S., Corrosion, 2006.
- [95] Villamizar W., Casales M., González J.G. and Martínez L., Materials and Corrosion 2006, 57, No. 9.
- [96] López D. A., Simison S.N., De Sánchez S. R. Electrochim. Acta 48 (2003)
- [97] Fen Y., et al., Journal Electrochemical Society 144 (1997), p. 55
- [98] Deflorian F., Fedrizzi L., Locaspi A., Bonora P.L., Electrochim Acta 38 (1993).
- [99] Papavinasam S., Revie R.W., Attard M., Demoz A., and Michaelian K.. Corrosion, 2003. Vol. 59,12.
- [100] Pirnat A., Mészáros L. and Lengyel B., Corrosion Science. Vol. 37. No. 6. pp. 963-973, 1995
- [101] Reading M.S. and Denzine A.F., *Industrial Corrosion and Corrosion Control. Technology* Shalaby, H.M. et al. (Editors) 1996. Kuwait Institute for Scientific Research.
- [102] Abdullatif Abdulhadi, Mohammed F., Al-Subaie, Ahmed M., Al-Zahrani, Majed M Al-Qarni. Paper 07265. NACE 2007.