



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

**“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UN
INHIBIDOR DE CORROSIÓN EN MEDIO AMARGO
BAJO CONDICIONES DINÁMICAS Y ESTÁTICAS,
MEDIANTE TÉCNICA GRAVIMÉTRICA Y
ELECTROQUÍMICAS.”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA - CORROSION

P R E S E N T A :

JESUS CRISTO POLICRONIADES RAMON

TUTOR:

VÍCTOR MANUEL GARCÍA ARRIAGA

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



JURADO ASIGNADO:

Presidente: JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

Secretario: MIGUEL ANGEL HERNANDEZ GALLEGOS

Vocal: RUBEN DURAN ROMERO

1^{er.} Suplente: BERNANRDO FABIAN CAMPILLO ILLANES

2^{do.} Suplente: VICTOR GARCIA ARRIAGA

Lugar donde se realizó el trabajo:

En las instalaciones de la Universidad Tecnológica de Tabasco, en VILLAHERMOSA TABASCO.

TUTOR DE TESIS

VÍCTOR MANUEL GARCÍA ARRIAGA:



FIRMA



AGRADECIMIENTOS

A DIOS por estar realizando este proyecto.

A mi madre por darme la oportunidad de llegar hasta aquí.

A mi padre que ya no le di la oportunidad de ver realizado este proyecto.

A mis Hijos, por la paciencia que han tenido al soportar mi ausencia en mis horas y días de descansos para invertirlo en prepararme.

A mis maestros, amigos y a Claudia por haber contribuido con su tiempo y apoyo para la conclusión de este documento.

A PEMEX, por su valiosa colaboración con los recursos.

A la UNAM por darme la oportunidad de adquirir el conocimiento.

A los maestros por tenerme la paciencia al guiarme.



OBJETIVO

Determinar en laboratorio que tan eficiente es un producto inhibidor de corrosión interior, de uso común en la protección a los Oleogasoductos de acero al carbón en la industria petrolera en la región sur, utilizando una probeta de acero 1018 en salmuera saturada, a diferentes concentraciones del inhibidor y con variación de las velocidades de rotación en intervalos de tiempo, comparando los resultados al pasar de una condición estática a una dinámica, utilizando técnica gravimétrica, resistencia a la polarización (RP) e impedancia electroquímica (EIS) para relacionarlo con fluidos que quedan empacados.



INTRODUCCIÓN

Hoy en día las compañías petroleras a nivel mundial cuentan con una extensa red de ductos, la cual es utilizada como infraestructura para el transporte del hidrocarburo extraído.

La tubería conductora de petróleo crudo, gas e hidrocarburos en general, es vulnerable a la corrosión; siendo un aspecto importante el material del cual se fabrican. Por cuestiones de economía se han usando aceros al carbón y de baja aleación en la construcción de esta tubería. Estos materiales, aunque son convenientes por económicos, muestran de manera característica una baja resistencia a la corrosión y para controlar este proceso en la industria petrolera y petroquímica se usan inhibidores de corrosión principalmente en las tuberías que llevan los hidrocarburos de los pozos a las instalaciones y plantas de proceso. Lo anterior representa en el mercado de los inhibidores, tan sólo en América del Norte ingresos de aproximadamente 1600 millones de dólares americanos ¹ al año.

Dentro del proceso de extracción, producción y refinación de los hidrocarburos existen agentes contaminantes como las salmueras, H₂S, CO₂, bacterias sulfato reductoras entre otros, que son causantes de la degradación de las tuberías, por pérdidas de metal a través del tiempo.

No existe, sin embargo, un solo inhibidor que se adapte a todas las situaciones. La eficiencia de un inhibidor depende no solamente de la cantidad y propiedades de los líquidos producidos ni de las propiedades del inhibidor mismo, sino también de la manera en que se aplica éste y de las condiciones de operación: temperatura, velocidad de flujo y presión que tenga el sistema.

Los inhibidores son evaluados y seleccionados respecto a su eficiencia, usando métodos cuantitativos como: electrodo cilíndrico rotatorio, jaula rotatoria o impacto por chorro, así como el Wheel Test.

Muchos son los estudios^{2,3} que se han realizado en laboratorio sobre el fenómeno de la corrosión en tuberías de acero expuestas a medios amargos, así como las técnicas empleadas para contrarrestar la corrosión interior.



Una de las metodologías probadas y usadas para el control de la corrosión en México, consiste en la aplicación de programas de mantenimiento mediante los sistemas de inyección de inhibidores para corrosión en los ductos de PEMEX, para mantener controlada la velocidad de corrosión por debajo de los 2 mpy (milésimas por año) que indica la normatividad⁴ y de acuerdo con la estadística de los últimos años, las fugas han disminuido⁵, por lo que se ha demostrado que ésta es una tecnología eficaz en el control de la corrosión interior. En el desarrollo de esta tesis se realizó el estudio en laboratorio del comportamiento de un inhibidor de corrosión comercial expuesto en un medio amargo, utilizando las técnicas electroquímicas Resistencia a la Polarización Lineal (RP), Espectrometría de Impedancia Electroquímica (EIS) y técnica gravimétrica, para determinar la eficiencia del mismo.

Para el desarrollo de la presente tesis se utilizó en el laboratorio de pruebas un Potenciostato-Galvanostato marca Solartron en conjunto con una PC, el software ZviewTM y ZplotTM y Un Cilindro Rotatorio marca PINE.

Como espécimen de prueba, se empleó una probeta de acero al carbono 1018 en salmuera al 3.5% NaCl, montado en un cilindro rotatorio para simular las condiciones de flujo turbulento de los ductos.

Durante el desarrollo y resultados de este trabajo también se logra entender e identificar los parámetros de evaluación de los inhibidores que indica la norma NRF-005-PEMEX-2009 vigente⁴.

Los inhibidores de corrosión antes de ser utilizados en campo son sometidos a pruebas de laboratorio para evaluar su eficiencia y mediante ellas se caracterizan principalmente los siguientes parámetros: el estado físico, el color, la densidad, el pH, la viscosidad y el número de amina.



RESUMEN

El presente trabajo es un estudio del comportamiento de un espécimen de prueba de acero SAE 1018 en un medio amargo, utilizando técnicas: Gravimétricas, electroquímicas de Resistencia a la Polarización (RP) e Impedancia Electroquímica (EIS) para la evaluación de la eficiencia de un inhibidor de corrosión de tipo comercial, mediante el uso de un cilindro rotatorio marca Pine, un Potenciostato-Galvanostato marca Solartron en conjunto con una PC y el software ZviewTM y ZplotTM.

En el mismo, se lograron analizar las variaciones de las velocidades de corrosión en los diagramas de Nyquist y Bode, donde el comportamiento del inhibidor muestra su eficiencia conforme a las condiciones que se establecieron para las concentraciones del inhibidor de: 0, 10 y 50 ppm (partes por millón) y a velocidades del flujo de: 0 y 2500 rpm (revoluciones por minuto) simulando la actuación del inhibidor bajo estas condiciones para la protección del acero en el interior de ductos que transportan hidrocarburos amargos.

Las condiciones de prueba para el electrodo de cilindro rotatorio, fueron las siguientes:

Solución: salmuera 3.5 %, a una temperatura 26°C, saturación de H₂S.

Velocidades de rotación: 0 y 2500 rpm.

Concentración de inhibidor: 0, 10 y 50 partes por millón (ppm).

También paralelamente se realizaron pruebas de pérdida de peso para la cual fueron las mismas condiciones de solución saturada.



Los resultados relevantes fueron:

Concentración del Inhibidor	% Eficiencia Gravimetría	% Eficiencia Resistencia a la Polarización RP	% Eficiencia Impedancia Electroquímica EIS
Sin inhibidor (Blanco) cero RPM	Referencia	Referencia	Referencia
Con inhibidor 10 ppm cero RPM	27	19	33
Con inhibidor 50 ppm cero RPM	66	89	83
Sin inhibidor (Blanco) 2500 RPM	-	51	58
Con inhibidor 10 ppm 2500 RPM	-	79	65
Con inhibidor 50 ppm 2500 RPM	-	100	100



ABSTRACT

In this work the corrosion rate was studied in a 10-18 carbon steel in aqueous source environments, using Electrochemical technist Polarization Resistance (R_p) and Spectroscopy Impedance Electrochemical (EIS) for evaluation the performance of an commercial inhibitor of corrosion under turbulent flow conditions using a Rotating Cylinder electrode (RCE). And a Solartron Potencioste-Galvanostate a PC and software ZviewTM y ZplotTM.

Achieving to analyse the rate of corrosion variation in a Bode and Nyquist plots for concentrations of inhibitor (0, 10 and 50 ppm) and two different rotation rates (0, 2500 rpm), simulating the act of inhibitor under steel protectiton inside of pipe lines of source hidrocarbures



TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO I BASES TEÓRICAS.....	11
1.1 PRINCIPIOS DE CORROSIÓN.....	11
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS INHIBIDORES.....	11
1.3 FLUJO LAMINAR Y TURBULENTO.....	13
1.4 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO.....	17
1.5 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (RP) O POLARIZACIÓN LINEAL.....	18
1.6 TÉCNICA DE IMPEDANCIA DE ESPECTROSCOPIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	23
CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	38
2.1 MÉTODO DE PÉRDIDA DE PESO.....	40
2.2 MONTAJE DE LOS ESPECÍMENES DE PRUEBA PARA LOS ENSAYOS DE RP E IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	41
2.3 PRUEBA DE RP E IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	42
2.4 CONDICIONES PROGRAMAS EN EL SOFTWARE ZVIEW.....	44
CAPÍTULO III RESULTADOS.....	45
3.1 PRUEBA GRAVIMÉTRICA.....	45
3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	57
4.1 ANÁLISIS DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN EN CONDICIONES ESTÁTICAS.....	69
CAPÍTULO V CONCLUSIONES.....	77



Capítulo I Bases Teóricas

1.1 Principios de corrosión.

Los fundamentos de corrosión pueden ser divididos en dos disciplinas: termodinámica y cinética; la primera es usada para indicar si un proceso de corrosión es posible y la segunda es usada para comprender y predecir las velocidades actuales del fenómeno de corrosión.

La corrosión sucede cuando un metal es polarizado desde sus valores de equilibrio, siendo prioritario conocer la cinética de corrosión en las reacciones de oxidación y reducción. La polarización se define como la desviación (cambio) en el potencial de un electrodo como resultado del paso de la corriente, siendo posible medir la desviación del potencial (polarización) desde el potencial de equilibrio (potencial de corrosión). La cantidad de polarización es referida como el sobre voltaje o sobre potencial y es conocida con el término eta (η).

1.2 Clasificación de los inhibidores.

Existen varias formas de clasificar a los inhibidores de corrosión; sin embargo, la más aceptada es aquella que considera el mecanismo de acción del inhibidor. Esta clasificación comprende a los inhibidores pasivadores, convertidores de película, inhibidores de adsorción ó fílmicos, neutralizantes, secuestrantes y misceláneos. Los primeros tres grupos son los más numerosos y corresponden a compuestos que pueden formar barreras entre el metal y el medio agresivo, mientras que los secuestradores y neutralizadores actúan sobre el medio, eliminando agentes agresivos, tales como iones de hidrógeno u oxígeno disueltos; entre otros.

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



De acuerdo a otras formas de clasificación, estos inhibidores pueden clasificarse en anódicos, catódicos o mixtos, según sea la reacción que inhibe preferentemente, o bien, de acuerdo a su composición química, estos compuestos son de tipo orgánico e inorgánico.

Por otro lado, dentro de los inhibidores misceláneos se encuentran los biocidas, los cuales son compuestos químicos que se utilizan para disminuir y controlar la población de bacterias. Pueden ser considerados como inhibidores de la corrosión, ya que al disminuir la población bacteriana, la corrosión ocasionada por la presencia de esta clase de microorganismos, también disminuye.

Propiedades y características de los inhibidores de corrosión.

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

1. Formadores de película.
2. Solubles en aceite y dispersables en agua.
3. Solubles en agua y dispersables en aceite.
4. Parcialmente solubles en agua y en aceite.
5. Parcialmente dispersables en agua y aceite.



1.3 Flujo laminar y turbulento⁶.

Cuando entre dos partículas en movimiento existe gradiente de velocidad, o sea que una se mueve más rápido que la otra, se desarrollan fuerzas de fricción que actúan tangencialmente a las mismas.

Las fuerzas de fricción tratan de introducir rotación entre las partículas en movimiento, pero simultáneamente la viscosidad trata de impedir la rotación. Dependiendo del valor relativo de estas fuerzas se pueden producir diferentes estados de flujo.

Cuando el gradiente de velocidad es bajo, la fuerza de inercia es mayor que la de fricción, las partículas se desplazan pero no rotan, o lo hacen pero con muy poca energía, el resultado final es un movimiento en el cual las partículas siguen trayectorias definidas, y todas las partículas que pasan por un punto en el campo del flujo siguen la misma trayectoria. Este tipo de flujo fue identificado por **O. Reynolds** y se denomina "**laminar**", queriendo significar con ello que las partículas se desplazan en forma de capas o láminas.

Al aumentar el gradiente de velocidad se incrementa la fricción entre partículas vecinas al fluido, y estas adquieren una energía de rotación apreciable, la viscosidad pierde su efecto, y debido a la rotación las partículas cambian de trayectoria. Al pasar de unas trayectorias a otras, las partículas chocan entre sí y cambian de rumbo en forma errática. Éste tipo de flujo se denomina "turbulento".

El flujo "turbulento" se caracteriza porque:

- Las partículas del fluido no se mueven siguiendo trayectorias definidas.
- La acción de la viscosidad es despreciable.
- Las partículas del fluido poseen energía de rotación apreciable, y se mueven en forma errática chocando unas con otras.
- Al entrar las partículas de fluido a capas de diferente velocidad, su momento lineal aumenta o disminuye, y el de las partículas vecina la hacen en forma contraria.

Cuando las fuerzas de inercia del fluido en movimiento son muy bajas, la viscosidad es la fuerza dominante y el flujo es laminar. Cuando predominan las fuerzas de inercia el flujo es turbulento. Osborne Reynolds estableció una relación que permite establecer el tipo de flujo que posee un determinado problema.

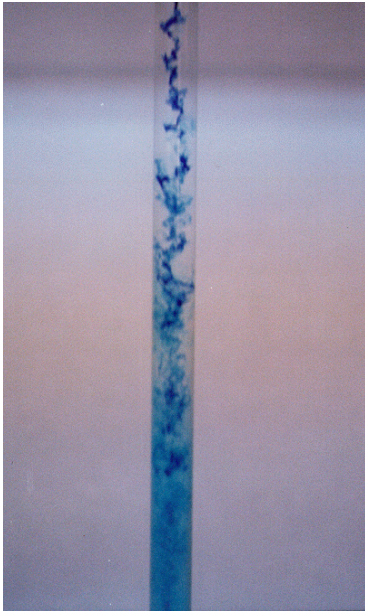


Figura 1.3.1 Ensayo de flujo turbulento.

Para números de Reynolds bajos el flujo es laminar, y para valores altos el flujo es turbulento. O. Reynolds, mediante un aparato sencillo fue el primero en demostrar experimentalmente la existencia de estos dos tipos de flujo.

Mediante colorantes agregados al agua en movimiento demostró que en el flujo laminar las partículas de agua y colorante se mueven siguiendo trayectorias definidas sin mezclarse, en cambio en el flujo turbulento las partículas de tinta se mezclan rápidamente con el agua.

Experimentalmente se ha encontrado que en tubos de sección circular cuando el número de Reynolds pasa de 2400 se inicia la turbulencia en la zona central del tubo, sin embargo este límite es muy variable y depende de las condiciones estáticas del conjunto. Para números de Reynolds mayores de 4000 el flujo es turbulento.

Al disminuir la velocidad se encuentra que para números de Reynolds menores de 2100 el flujo es siempre laminar, y cualquier turbulencia es que se produzca es eliminada por la acción de la viscosidad.

El paso de flujo laminar a turbulento es un fenómeno gradual, inicialmente se produce turbulencia en la zona central del tubo donde la velocidad es mayor, pero queda una corona de flujo laminar entre las paredes del tubo y el núcleo central turbulento.

Al aumentar la velocidad media, el espesor de la corona laminar disminuye gradualmente hasta desaparecer totalmente. Esta última condición se consigue a altas velocidades cuando se obtiene turbulencia total en el flujo.

Para flujo entre placas paralelas, si se toma como dimensión característica el espaciamiento de éstas, el número de Reynolds máximo que garantiza flujo laminar es 1000. Para canales rectangulares anchos con dimensión característica la profundidad, este límite es de 500; y para esferas con el diámetro como dimensión característica el límite es la unidad



El número de Reynolds es un número adimensional utilizado en mecánica de fluidos, diseño de reactores y fenómenos de transporte para caracterizar el movimiento de un fluido.

Como todo número adimensional es un cociente, una comparación. En este caso es la relación entre los términos convectivos y los términos viscosos de las ecuaciones de Navier-Stokes que gobiernan el movimiento de los fluidos.

Por ejemplo un flujo con un número de Reynolds alrededor de 100.000 (típico en el movimiento de una aeronave pequeña, salvo en zonas próximas a la capa límite) expresa que las fuerzas viscosas son 100.000 veces menores que las fuerzas convectivas, y por lo tanto aquellas pueden ser ignoradas. Un ejemplo del caso contrario sería un cojinete axial lubricado con un fluido y sometido a una cierta carga. En este caso el número de Reynolds es mucho menor que 1 indicando que ahora las fuerzas dominantes son las viscosas y por lo tanto las convectivas pueden despreciarse. Otro ejemplo: En el análisis del movimiento de fluidos en el interior de conductos proporciona una indicación de la pérdida de carga causada por efectos viscosos.

Además el número de Reynolds permite predecir el carácter turbulento o laminar. Así por ejemplo en conductos si el número de Reynolds es menor de 2000 el flujo será laminar y si es mayor de 4000 el flujo será turbulento. El mecanismo y muchas de las razones por las cuales un flujo es laminar o turbulento es todavía hoy objeto de especulación.

- Para valores de $2000 \leq Re \leq 4000$ la línea del colorante pierde estabilidad formando pequeñas ondulaciones variables en el tiempo, manteniéndose sin embargo delgada. Este régimen se denomina de transición.
- Para valores de $Re \leq 4000$, después de un pequeño tramo inicial con oscilaciones variables, el colorante tiende a difundirse en todo el flujo. Este régimen es llamado turbulento, es decir caracterizado por un movimiento desordenado, no estacionario y tridimensional.



El número Reynolds. Se puede estimar por la siguiente fórmula:

$$Re = \frac{\rho v_s D}{\mu} \quad (1.1)$$

ó

$$Re = \frac{v_s D}{\nu} \quad (1.2)$$

Donde:

ρ : densidad del fluido

v_s : velocidad característica del fluido

D : Diámetro de la tubería a través de la cual circula el fluido

μ : viscosidad dinámica del fluido

ν : viscosidad cinemática del fluido:

$\nu = \mu / \rho$



1.4 Electrodo de Cilindro Rotatorio.

Como parte esencial en el desarrollo experimental de este trabajo, se utilizó el electrodo de Cilindro Rotatorio; con el que en la etapa experimental se evaluó la eficiencia de un inhibidor mediante la observación de su comportamiento aplicando los métodos RP, y EIS.

En la siguiente Fotografía, figura 1.4.1, se presenta un Equipo con electrodo de cilindro rotatorio para simular en estudios de corrosión la turbulencia similar a la existente del fluido en el interior de un ducto que transporta hidrocarburos en un ambiente amargo.



Figura 1.4.1 Cilindro Rotatorio Marca Pine.

Mediante este instrumento se puede estudiar la velocidad de corrosión bajo condiciones dinámicas (flujo turbulento) dentro de una celda electroquímica donde se hace girar un espécimen de prueba midiendo la velocidad de corrosión en la superficie del metal. Usando una velocidad de barrido de 1mV por segundo para obtener las curvas de polarización potenciodinámicas y para minimizar los efectos de la resistencia de la solución utilizando un capilar de Lugging.



1.5 Resistencia a la polarización (Rp) o polarización lineal.

Rp es una técnica electroquímica que ha sido utilizada en los últimos 50 años. La teoría de la técnica se basa en la propiedad electroquímica de los metales cuando están sujetos al fenómeno de corrosión y es sustentada por el trabajo de Stern y Geary publicado en 1957⁷, quienes relacionaron la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) o velocidad de corrosión con la resistencia de Polarización del metal, considerando las pendientes de Tafel, las cuales son utilizadas para encontrar la constante B, como se indica a continuación.

$$B = \frac{(ba \times bc)}{2.3(ba + bc)} \quad (1.3)$$

La constante B sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y representa la relación existente entre las pendientes anódicas y catódicas de Tafel. Además se puede asociar a la ley de Ohm para determinar la resistencia de Polarización, siendo esta resistencia la oposición al flujo de la corriente cuando existe una diferencia de potencial.

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \quad (1.4)$$

La Rp es inversamente proporcional a la i_{corr} por lo que al saber la variación de Rp con respecto al tiempo, así como ba y bc , se puede determinar fácilmente la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

Para que sea aplicable la ecuación de Stern y Geary, es indispensable que exista una región Tafeliana en el sistema electroquímico (que al menos se tenga una región lineal dentro de la curva en al menos una década de corriente).y además debe de cumplir con las condiciones que limitan la ecuación de Butler-Volmer.

La Rp es el resultado de la aproximación de bajo campo de la ecuación de Butler-Volmer por lo que debe aplicar solo cuando exista control activacional o de transferencia de carga.



La mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así, se obtiene una $B = 26mV$ que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener esos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de constante B a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y éstos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales.

Lo que muchas veces se ignora en referencia al artículo original de Stern y Geary (junto con los otros dos artículos publicados en continuación a su propuesta de Polarización Lineal), es que ellos aclaran que esta aproximación es válida solo bajo ciertas circunstancias claramente descritas. El desconocimiento de estas limitaciones ha llevado a algunas personas a declarar que se trata de una metodología que no aporta resultados coherentes y concordantes con las otras técnicas experimentales, cuando la realidad es que se está trabajando en condiciones muy alejadas de las ideales para que se cumpla el comportamiento predicho por Stern y Geary.⁸⁹

Las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern y Geary es válida y, en consecuencia, puede ser aplicada sin restricción, son muy simples y pueden resumirse de la siguiente manera: son todas las condiciones que limitan a la ecuación de Butler-Volmer.

Los materiales que son susceptibles de ser evaluados mediante la aplicación de la Polarización Lineal deben estar en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, pues la Rp es una técnica inclusiva que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. Si se trabaja con sistemas altamente resistivos, se recomienda mejor que la Rp, el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales (ec. Butler-Volmer), en la intermediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. Por supuesto, esta supuesta linealidad no existe en esa zona de la curva E-I, por lo que es bueno recordar que la Rp también se ha definido como:



$$R_p = \left(\frac{\delta E}{\delta I} \right) \rightarrow 0 \quad (1.5)$$

o bien

$$\left(\frac{1}{R_p} \right) = \left(\frac{\delta I}{dE} \right)_{E_{corr}} \quad (1.6)$$

O dicho en otras palabras, la tangente a la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero.

Difusión

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica se ve limitada por la concentración de los reactivos catódicos, es decir, por el transporte de masa a través del electrolito (difusión). En esas condiciones, lo mejor sería no emplear esta técnica, Cuando hay control difusional, se dice que se tiene una corriente límite, con una pendiente de Tafel catódica que tiende a infinito. La ecuación de Stern-Geary se ve reducida a la siguiente expresión:

$$i_{corr} = \frac{ba}{(2.303R_p)} \quad (1.7)$$

Procedimiento experimental R_p .

Para realizar un estudio experimental de Resistencia a la Polarización, el procedimiento detallado se tiene en la norma ASTM G 59-91¹⁰

Los pasos a seguir de acuerdo con la norma son los siguientes:

1. Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia a 2 o 3 mm de la superficie del electrodo de trabajo.
2. Registrar el potencial de corrosión después de 5 minutos.
3. Aplicar un potencial 30 mV más negativo que el potencial registrado.
4. Un minuto después de que se aplique el potencial, se inicia un barrido en dirección anódica a 0.6 V/h (10 mV/min), registrando el potencial y la corriente continuamente.
5. Terminado el barrido cuando se alcanza un valor de 30 mV más positivo que el potencial de corrosión.



6. Graficar la curva de polarización.
7. Determinar gráficamente la resistencia a la polarización, R_p , como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ($AE = 0$).

Consideraciones experimentales

Como se indicó en el inciso anterior, la perturbación puede realizarse en potencial registrando la respuesta en corriente. La curva de polarización lineal puede obtenerse de manera potencioestática aplicando escalones equipotenciales y esperando a que se alcance el estado estacionario antes de registrar la respuesta en corriente. La función de transferencia entre estímulo y respuesta es la R_p . Si por el contrario se realiza la curva de manera potenciodinámica, se puede aplicar la metodología descrita en el inciso anterior.

Durante las pruebas de R_p no se acostumbra realizar la perturbación en corriente y registrando el potencial (galvanostática o galvanodinámica), sin embargo este tipo de perturbación es muy útil cuando se tiene un sistema en el cual el potencial no es estable. En las curvas potencioestáticas y potenciodinámicas, es indispensable determinar el potencial de corrosión y que éste sea estable. Cuando el sistema presenta una variación importante, se recomienda realizar una perturbación en corriente. Sin embargo, aunque en la literatura se menciona esta posibilidad, no se habla acerca del intervalo en el cual se puede considerar la validez del bajo campo. Lo mejor sería correr una prueba preliminar de R_p de manera potencioestática para determinar el orden de magnitud de la corriente y con base en este dato, determinar la perturbación que llevará a mantener la linealidad indispensable en esta técnica. Como una ventaja adicional, Jones asegura que se reduce enormemente la duración de la prueba.

Ventajas de la R_p

1. Se trata de una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones.
2. Proporciona velocidad de corrosión instantánea.
3. No hace falta instrumentación muy sofisticada pues solamente se necesita un potencioestato y, en consecuencia, es una técnica económica.
4. Para aplicar la metodología no hace falta personal altamente especializado.



Limitaciones de la R_p

1. Es necesario que el potencial sea estable.
2. Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que la hace poco recomendable.
3. Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado.

Velocidad de barrido

Mientras que la norma ASTM sugiere 0.6 V/h como ya fue mencionado, investigadores reconocidos como Mansfeld y Kendig sugieren que la máxima velocidad de barrido tiene que ser seleccionada en función de una frecuencia característica correspondiente con el "break point" en baja frecuencia en un diagrama de Bode, lo que implicaría que para correr la prueba de R_p no bastaría con hacer el ensayo, sino que a las pruebas paralelas de extrapolación de Tafel para determinar las pendientes, habrá que correr una prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. En la siguiente ecuación se menciona que en función de la constante de tiempo depende del valor de la resistencia del electrolito y a la polarización y de la capacitancia de la doble capa electroquímica.

$$1/\tau = 1/(R_u C) + 1/(R_p C) \quad (1.8)$$

Townley asegura que este método subestima la máxima velocidad que se puede emplear. Sugiere emplear la primera frecuencia de "break point" (no la segunda como Mansfeld y Kendig) y medir la R_p no en $t=0$, sino al final del barrido, sugiriendo que éste sea de 30 mV.

Gabriele Rocchini, uno de los teóricos que más han trabajado con las condiciones en las que se puede aplicar esta técnica electroquímica, hace un análisis de series de Fourier, demostrando que cuando las señales se hacen variar lentamente, una vez que desaparecen los transitorios, la I y el V están en fase. En otras palabras, habría que hacer muy lento el barrido de potencial. Este investigador define el concepto de R_p aparente, es decir, la R_p que depende de la velocidad de barrido en contraposición con la R_p real que sería aquella que no cambia con la velocidad de barrido. Rocchini demuestra también que la histéresis en altas velocidades de barrido de potencial se refleja en un descenso en la R_p aparente. Macdonald define también la resistencia de polarización aparente (R_{p_a} en algunos artículos) de la misma manera que Rocchini y establece que la R_p no se ve afectada si la velocidad de barrido es menor a 200 mV/s; sin embargo Rocchini dice que la R_p no se verá afectada por la velocidad de barrido siempre que ésta sea menor a 100 mV/s¹¹.



1.6 Técnica de impedancia de espectroscopia electroquímica (EIS).¹²

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina "espectro de impedancias".

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes".

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm.

$$E = IR \quad (1.9)$$

En donde E es en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de un señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$E = IZ \quad (1.10)$$

En la ecuación [1.10] Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia



de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{E} \quad (1.11)$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1).

En la comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS, es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o “fasores”, los cuales pueden ser representados en un plano complejo o “Diagrama de Argand”.

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión.

$$E = \Delta E \text{ sen } \omega t \quad (1.12)$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular, misma que se relaciona con la frecuencia f de acuerdo a:

$$\omega = 2 \pi f \quad (1.13)$$

ΔE puede entenderse como la proyección, sobre el eje 0 del fasor E en un diagrama polar. Ver figura 1.

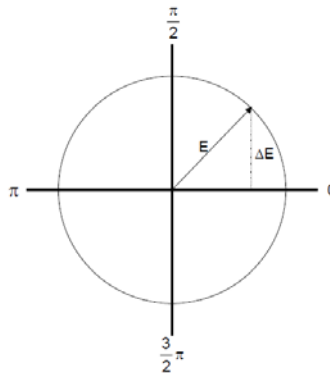


Figura 1.6.1 Diagrama del fasor correspondiente al potencial alterno de la ecuación [1.12].

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia (ω) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión.

$$I = \Delta I \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (1.14)$$

Cuando un capacitor se considera en el circuito eléctrico diferentes aspectos deben de tomarse en cuenta. El concepto de “capacitancia” (C), puede definirse a partir de la relación entre el potencial E , aplicado entre las placas del capacitor y la carga (q) en las mismas, de acuerdo a:

$$q = CE \quad (1.15)$$

Considerando de la corriente I que circula por el capacitor puede expresarse como:

$$I = \frac{dq}{dt} \quad (1.16)$$

En donde t es el tiempo, entonces:

$$I = C \frac{dE}{dt} \quad (1.17)$$



Y considerando la ecuación [1.12], puede obtenerse:

$$I = \omega C \Delta E \cos \omega t \quad (1.18)$$

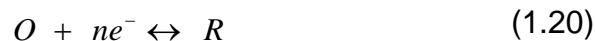
Si el término $1/\omega C$ es reemplazado por X_c (denominado reactancia capacitiva) se tiene la siguiente expresión:

$$I = \frac{\Delta E}{X_c} \text{sen} \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (1.19)$$

La ecuación [1.17] tiene una forma similar a la ley de Ohm, únicamente reemplazando R por X_c y considerando un ángulo de fase diferente a cero e igual a $\pi/2$. Como el ángulo de fase es positivo se dice que la corriente está adelantada con respecto al potencial.

Impedancia de una reacción simple de transferencia de carga.

Considerando el sistema electroquímico más sencillo de analizar es, una reacción rápida al equilibrio, con potencial de equilibrio E_e y corriente neta cero. Bajo una excitación alterna de baja amplitud (menor a 5 mV), la corriente neta sigue siendo igual a cero y la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal. Considerando la siguiente reacción electroquímica, en la cual tanto los reactivos (O) como los productos (R) son solubles:



Con el fin de evaluar la respuesta a la excitación alterna dos tipos de información son necesarios:

- a) Las velocidades de reacción en cada sentido (oxidación y reducción), o bien, la densidad de corriente de intercambio (i_0). Es necesario mencionar que este último parámetro es, usualmente, un dato que desea obtenerse a partir de los resultados de los ensayos de EIS.
- b) Las velocidades de difusión de las especies O y R en la vecindad del electrodo de trabajo, en función del tiempo durante el ciclo alterno.



Cuando la señal alterna se aplica, en primer instancia, se crea una capa de difusión que depende del tiempo. Debido a que la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de unos cuantos ciclos. Esta situación de difusión doble y electroquímica ha sido resuelta de la siguiente manera.

Considerando que la impedancia puede ser expresada como una combinación en serie de una resistencia y un capacitor (ver Figura 1.6.2), se puede demostrar que:

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (1.7.13)$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{1/2}} \quad (1.7.14)$$

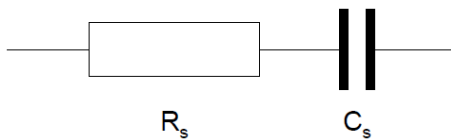


Figura 1.6.2. Arreglo en serie de resistencia (R_s) y pseudo capacitancia (C_s).

R_s se denomina la “resistencia de transferencia de carga” y C_s es una pseudo capacitancia. Recordando que en la vecindad del potencial E_e , la relación entre la corriente y el potencial puede considerarse lineal, se puede demostrar que para una difusión hacia una superficie plana:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_o} \quad (1.7.15)$$

$$\sigma = \frac{RT}{2^{1/2}n^2F^2AD^{1/2}} \left[\frac{1}{C_{b_1o}} + \frac{1}{C_{b_1R}} \right] \quad (1.7.16)$$



En donde A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión para las especies en solución, $C_{b,O}$ es la concentración en el seno de la solución de la especie O y $C_{b,R}$ es la concentración en el seno de la solución de la especie R . Por lo tanto R_c es un parámetro que está determinado por la corriente de intercambio (i_0) y por lo tanto por las velocidades de reacción de oxidación y reducción. Por otra parte, σ está relacionado con los parámetros de difusión del sistema.

Por otra parte, en una celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito, entre el punto en el cual se mide el potencial (usualmente la punta del capilar de Luggin) y el electrodo de trabajo, (R_{SOL}). Esta resistencia también se hará manifiesta en impedancia total del sistema.

Considerando un circuito simple en serie de una resistencia y una capacitancia, con una impedancia igual a:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (1.7.17)$$

Puede verse que la parte real de Z es simplemente R y que la parte imaginaria correspondiente es $1/\omega C$.

Si el comportamiento descrito por la ecuación [24] se representa en un diagrama de $Z = Z' + Z''$ (diagrama de Argand), en donde Z' = componente real de la impedancia total y Z'' = componente imaginario de la impedancia total se obtendrá el gráfico de la Figura 7. En este caso, la gráfica correspondiente es una serie de puntos a diferentes valores de ω , el valor de la componente imaginaria de la impedancia (Z'') tiende a cero a medida que la frecuencia se hace muy grande (tiende a infinito), situación en la cual la capacitancia se puede considerar como en corto circuito.

Nota: es necesario mencionar que en los estudios electroquímicos la componente imaginaria de la impedancia total (Z') suele presentarse en los gráficos correspondientes, multiplicado por -1 . Lo anterior debido a que, en estricto rigor matemático, en la mayoría de los sistemas electroquímicos Z'' tiene valores negativos.

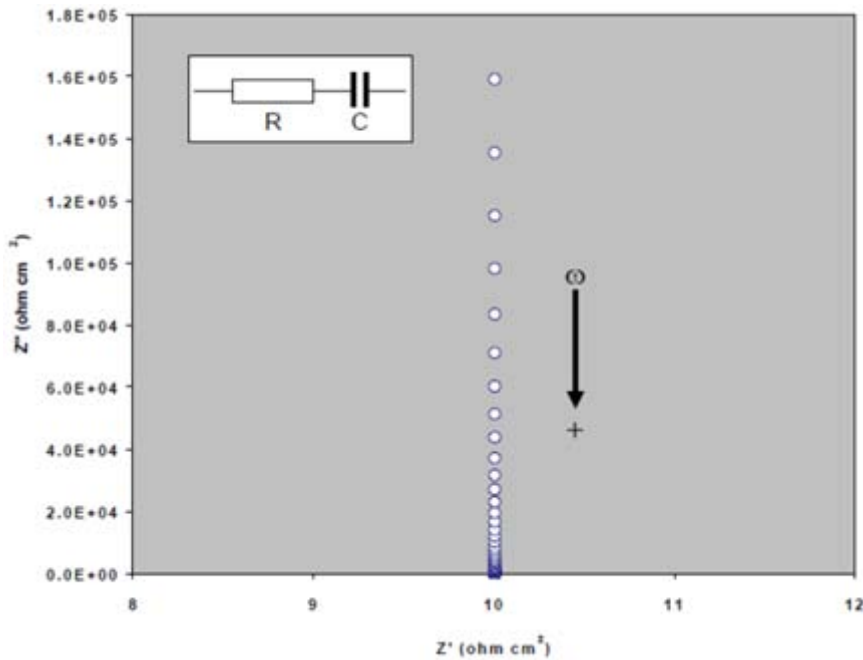


Figura 1.6.3. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en serie resistencia (R) – capacitancia (C) a diferentes frecuencias ($R=10$ ohm, $C = 0.0001$ F cm^{-2} , f máxima = 10^5 Hz, f mínima = 10^{-2} Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia. Nota: Con el fin de mostrar claramente los datos, los ejes se presentan de manera asimétrica.

La Figura 1.6.4., muestra los componentes real e imaginario de la impedancia total, de una combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor. En este caso, la respuesta se caracteriza por la presencia de un semicírculo. A bajas frecuencias la impedancia es puramente resistiva, debido a que la reactancia del capacitor es muy grande. El diagrama de la Figura 1.6.4 corresponde a la analogía más simple de una reacción Farádica sobre un electrodo, con una capacitancia interfacial C_{dl} .

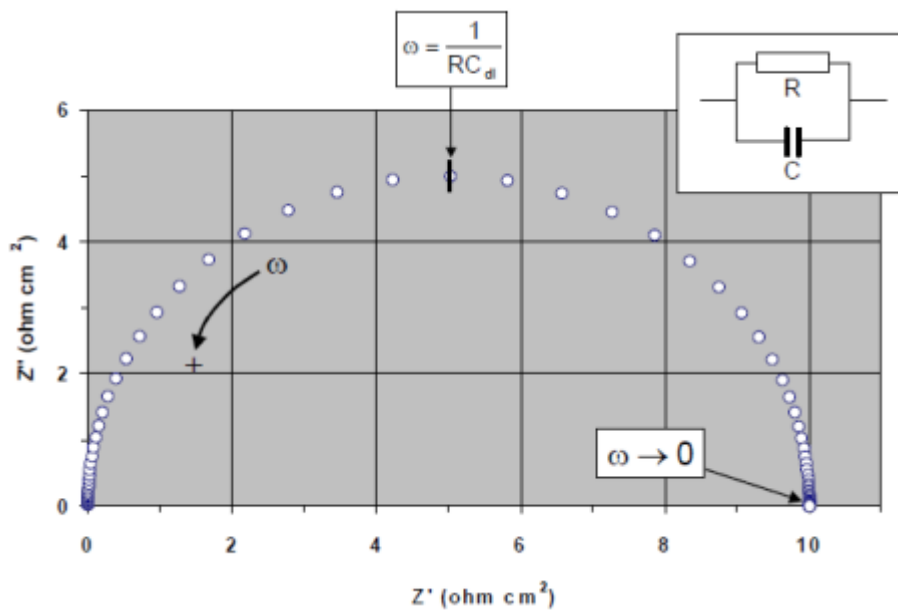


Figura 1.6.4. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C) a diferentes frecuencias ($R=10$ ohm, $C = 0.0001$ F cm^{-2} , f máxima = 10^5 Hz, f mínima = 10^{-2} Hz). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

El siguiente paso que permite obtener un símil de una reacción electroquímica y que complica el análisis es, agregar una resistencia en serie al circuito paralelo RC, misma que puede representar la resistencia de la solución, R_{sol} (Figura 1.6.5.). Esta situación tiene el efecto de transportar el semicírculo, a valores mayores en el eje de la impedancia real (Z') del gráfico.

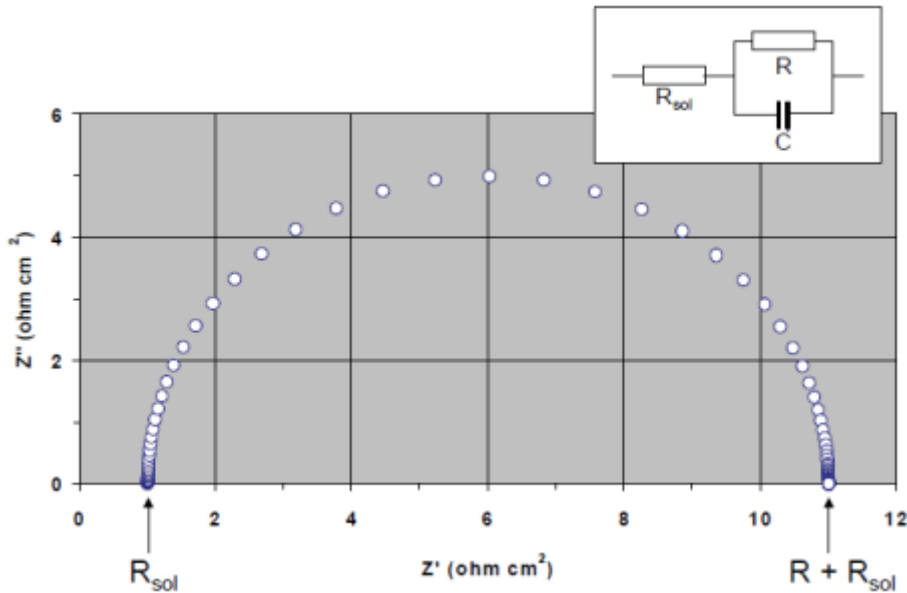


Figura 1.6.5. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R) – capacitancia (C), que considera la resistencia de la solución (R_{sol}), a diferentes frecuencias ($R_{sol}=1 \text{ ohm}$, $R= 10 \text{ ohm}$, $C = 0.0001 \text{ F cm}^{-2}$, $f \text{ máxima} = 10^5 \text{ Hz}$, $f \text{ mínima} = 10^{-2} \text{ Hz}$). La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

Los ejemplos anteriores, permiten construir un modelo más realista de un proceso electroquímico simple, si C es considerada como la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), la cual siempre estará en paralelo con la impedancia de la reacción. Por lo tanto, R puede ser considerada como la “Resistencia de Transferencia de Carga” (R_{ct}).

Un circuito eléctrico equivalente de una reacción electroquímica simple es el denominado “Circuito de Randles” (ver Figura 1.6.6). En este circuito la R_{ct} se encuentra en serie con la impedancia de Warburg.

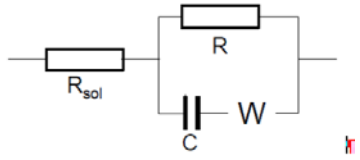


Figura 1.6.6. Circuito de Randles, equivalente eléctrico de un proceso electroquímico simple.



Gráfico de Nyquist.

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo, ha sido presentado en el texto anterior (ver Figura 1.6.4), y corresponde a graficar $-Z''$ contra Z' .

Gráficos de Bode.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- b) Ángulo de fase (ϕ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. Las Figuras 1.6.7 y 1.6.8, corresponden a los gráficos de Bode correspondientes a los datos mostrados en la Figura 1.6.5.

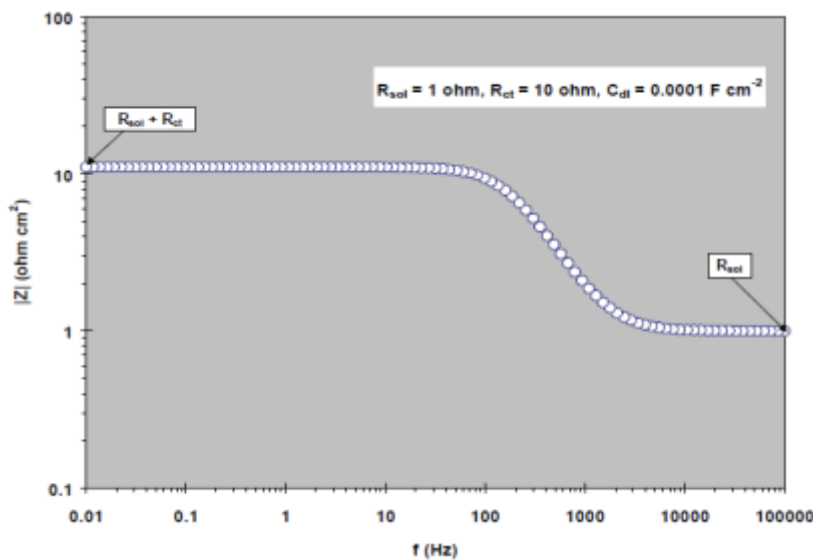


Figura 1.6.7. Gráfico de Bode de $|Z|$ vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{SOL} (Figura 1.6.5).

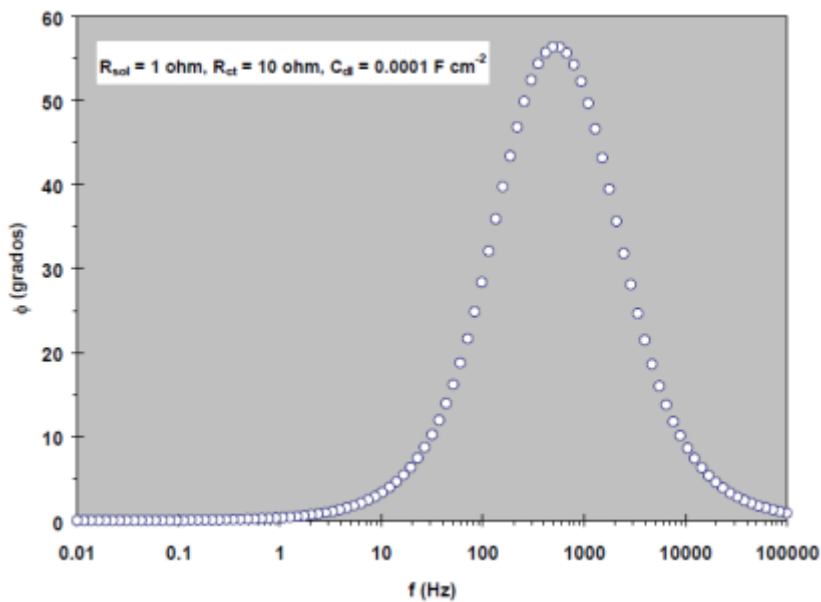


Figura 1.6.8. Gráfico de Bode de ángulo de fase (ϕ) vs f , correspondiente a la impedancia de circuito serie - paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{SOL} (Figuras 1.6.5. y 1.6.7).

Otras representaciones de Bode de utilidad corresponden a las mostradas en las Figuras 1.6.9 y 1.6.10, las cuales muestran los componentes real e imaginario de la impedancia total del sistema, Z' y Z'' respectivamente, en función de la frecuencia (f).

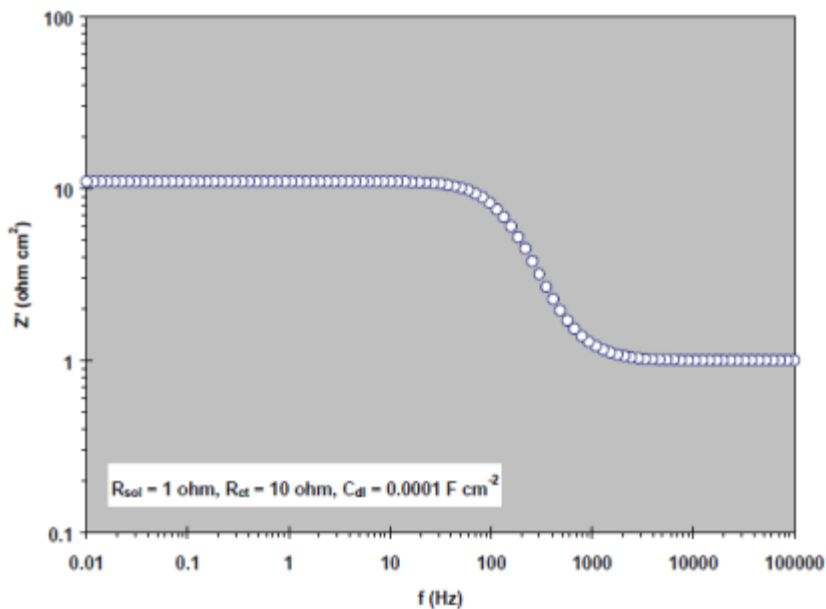


Figura 1.6.9 Gráfico de Bode del componente real de la impedancia total (Z') contra la frecuencia (f), correspondiente a un circuito serie - paralelo que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{SOL} (Figuras 1.6.5).

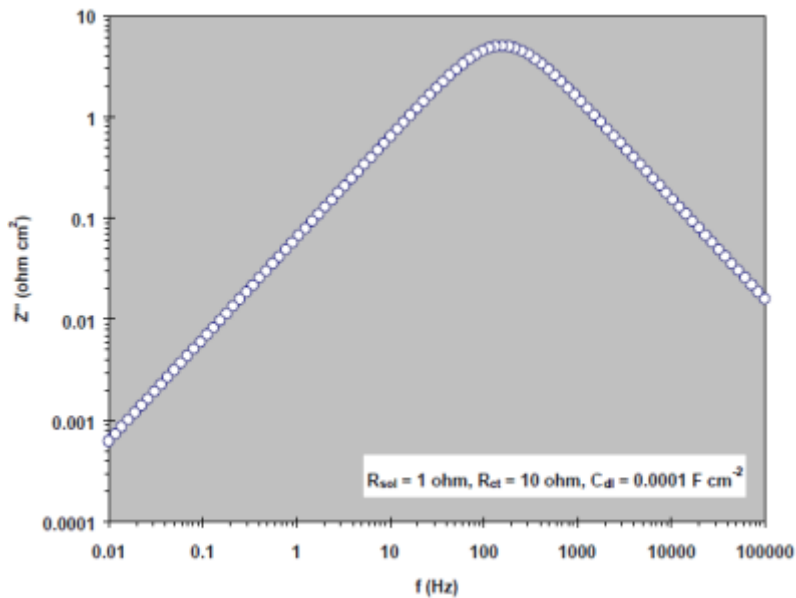


Figura 1.6.10 Gráfico de Bode del componente imaginario de la impedancia total (Z'') contra la frecuencia (f), correspondiente a un circuito serie - paralelo que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{SOL} (Figuras 1.6.5).

1.7.1 Consideraciones para la medición de EIS en celdas electroquímicas.

Rango de frecuencia.

Es recomendable que el rango de frecuencia usado sea lo más amplio posible. Idealmente esto implica un rango de 6 a 7 décadas (por ejemplo 10^{-2} a 10^{-5} Hz), si se utilizarán herramientas matemáticas como el análisis de Kramers – Kroning (KK). No obstante, muchos sistemas de corrosión no permiten hacer un análisis en un rango extenso de frecuencias, sin obtener una cantidad de ruido considerable.

La Tabla No. 1 indica, para diferentes sistemas, la frecuencia a la cual sucede la máxima Z'' y el rango de frecuencias requerido para diferentes velocidades de corrosión (considerando $C_{dl} = 100 \mu\text{F cm}^{-2}$). De esta tabla se puede inferir que, para sistemas con una V_{corr} baja, puede no ser posible obtener el semicírculo del diagrama de Nyquist completo, ya que el límite inferior de frecuencia puede situarse por debajo de la frecuencia mínima posible.



Tabla No.1.1. Indicadores de rango de frecuencias para diferentes sistemas.

R_p (ohm cm ²)	V_{corr} aproximada (mm año ⁻¹)	f a Z'' máxima (Hz)	Rango de Frecuencia (Hz)	Ejemplo
20	14	80	0.8-8000	Acero al carbón en ácido fuerte
500	0.6	3.2	0.032-320	Acero al carbón en agua natural
10,000	0.03	0.16	0.0016-16	Acero al carbón agua natural inhibida
1'000,000	0.0003	0.0016	0.000016-0.16	Metal pasivo

En algunos casos, es aconsejable utilizar inicialmente un rango de frecuencias amplio, que permita determinar el tiempo en el cual puede obtenerse un espectro representativo y definir si es posible prescindir de datos a bajas frecuencias, en posteriores experimentos.

Linealidad.

La teoría que fundamenta la técnica de EIS se soporta en teorías lineales. No obstante, los procesos electroquímicos son, estrictamente, no lineales. Lo anterior implica que, para que la teoría que soporta la técnica de EIS pueda ser utilizada en el estudio de procesos electroquímicos, la amplitud de la señal que se use debe de mantenerse lo suficientemente pequeña de manera que la linealidad requerida se cumpla.

Para lograr lo anterior, se recomienda generalmente el uso de una amplitud de 10 mV. Un análisis más detallado requeriría determinar la respuesta del sistema a diferentes amplitudes y determinar si la linealidad del sistema se conserva.

Señales espurias.

La técnica de EIS es particularmente sensible a la presencia de señales espurias que pueden alterar las mediciones. Por lo anterior, se debe prestar particular atención a las conexiones eléctricas, a un adecuado sistema de tierras y a un buen diseño de celda experimental (celda electroquímica). Un correcto diseño de la celda electroquímica puede ayudar a aliviar problemas con señales espurias.



El factor más importante en las mediciones de EIS es, obtener una distribución de corriente uniforme sobre la superficie del electrodo de trabajo. Algunos puntos que permiten obtener un diseño de celda adecuado son:

1. El electrodo de trabajo y el contra electrodo (electrodo auxiliar) deben de estar dispuestos simétricamente, de tal manera que se obtenga una distribución de corriente uniforme.
2. La punta capilar del electrodo de referencia (Luggin) debe colocarse lo suficientemente cerca de la superficie del electrodo de trabajo, para que permita compensar la caída óhmica de la solución y que no altere la distribución de corriente uniforme.
3. Con el fin de disminuir la resistencia asociada al electrodo de referencia, la punta capilar usada debe ser preferentemente recta y corta. Así mismo, debe evitarse una punta capilar de calibre muy fino.
4. Debido a la necesidad de mantener la amplitud de la señal de entrada en un valor muy pequeño, para asegurar la linealidad del sistema, es posible que señales eléctricas externas pueden alterar los resultados del sistema. Lo anterior hace necesario un aislamiento cuidadoso, tanto de los componentes electrónicos usados, como de todas las conexiones eléctricas.

Número de datos.

Entre mayor es el número de frecuencias en un espectro de impedancia, tanto mayor es la exactitud de cualquier análisis de datos. No obstante el tiempo total requerido para la obtención de los datos se incrementa. En general es recomendable obtener entre 7 y 10 puntos por década de frecuencia, lo cual representa una relación adecuada entre exactitud y tiempo para la mayoría de los casos.

Promedio de la señal.

Este parámetro comúnmente no es considerado por el usuario, y existen diferentes opciones para promediar la señal del sistema. Este procedimiento suele denominarse "tiempo de integración" debido a que el cálculo de la impedancia involucra la integración de la respuesta de corriente en un cierto número de ciclos.



Entre mayor es el número de ciclos alternos que son promediados para la obtención de un punto, menor el ruido que se obtenga. No obstante, a mayor número de ciclos mayor es el tiempo necesario para obtener el espectro de la impedancia del sistema.



Capítulo II Desarrollo experimental

Durante la experimentación se utilizó un inhibidor de corrosión de uso comercial para ductos que transportan fluidos amargos soluble en agua, mismo que es empleado actualmente para proteger de la corrosión interior a los oleogasoductos que transportan hidrocarburos amargos de la región sur de PEP. Las propiedades fisicoquímicas del inhibidor presentadas por el fabricante se describen a continuación en la tabla 2.1.

Tabla 2. 1 Propiedades fisicoquímicas del inhibidor de corrosión

Estado	Color	Viscosidad (cP) 23.6 °C ASTM D2196	Densidad a23.6 °C (gr/cm ³) ASTM D1475	pH 25 °C ASTM D1293	Numero de Amina (mg KOH/g) ASTM D2073	Es pec tro IR
Líquido	Café oscuro	11.14	0.994	9.18	9.24	

Amina total mínimo del 40%, del espectro realizado, presenta solubilidad total en agua e isopropanol y el pH medido en situ a 25°C fue de 10.11.

Tabla 2.2 Tabla de eficiencia del producto de la ficha técnica proporcionada por el proveedor

Concentración de inhibidor (ppm)	Eficiencia (%)
10	86.69
50	Arriba del 97
100	Arriba del 97

Este inhibidor es empleado en los ductos de la región sur de PEP, el cual de acuerdo al reporte emitido por el fabricante cumple con la norma (NRF-005-PEMEX-2000) ¹³.



ELECTROLITO DE NaCl

El electrolito utilizado para las pruebas se preparó con agua destilada grado reactivo y NaCl en una concentración al 3.5% en peso (obteniéndose un pH 5.64). De acuerdo con la literatura¹⁴ a esta concentración de cloruros ocurre la máxima velocidad de corrosión del acero (Fig. 2.1)¹⁵. Observe que al inicio de la grafica la velocidad de corrosión se incrementa debido al aumento en la conductividad producto de una mayor concentración de cloruros, teniéndose el máximo al 3 % de NaCl para posteriormente disminuir la velocidad de corrosión de manera inversamente proporcional a la concentración de sal.

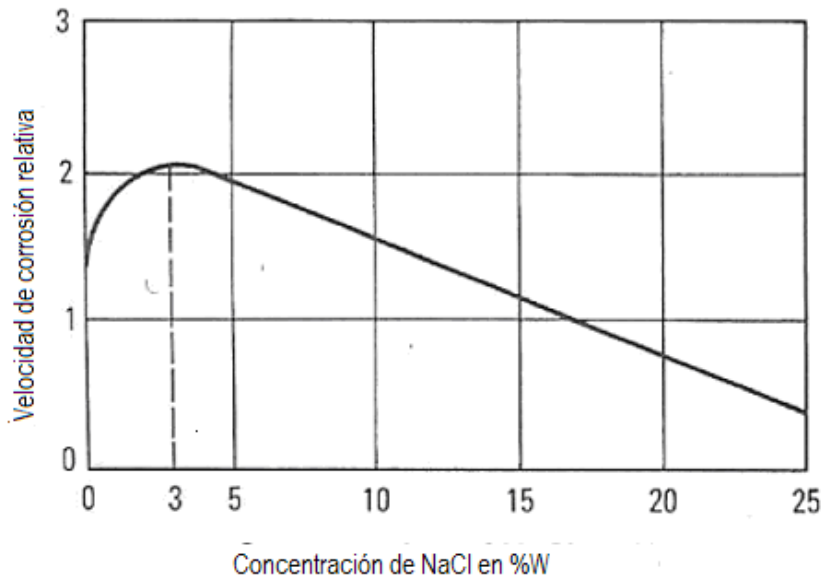


Figura 2. 1 El efecto de la concentración de NaCl sobre la velocidad de corrosión del acero en soluciones aireadas.

La solución de NaCl se dejó libre de oxígeno al burbujear nitrógeno gaseoso durante 1 hora, posteriormente fue saturada burbujeadando con ácido sulfhídrico durante 30 minutos.

Medición del pH del electrolito.

Se calibró el pH-metro siguiendo las instrucciones del equipo y utilizando la solución buffer adecuada para cada punto de calibración de pH.



Todos los especímenes metálicos experimentales (probetas) se trabajaron en una solución de NaCl al 3.5% en peso el cual se encontraba saturada con H₂S. Lo que se encontró es que el valor de pH medido sin inhibidor fue de 3.85, con inhibidor a 10 ppm el pH fue 3.94 y con 50 ppm de inhibidor el pH fue de 4.05. Con estos valores y con el diagrama de distribución de especies se demostró que la solución se encontraba totalmente saturada de H₂S, ver figura 2.2.

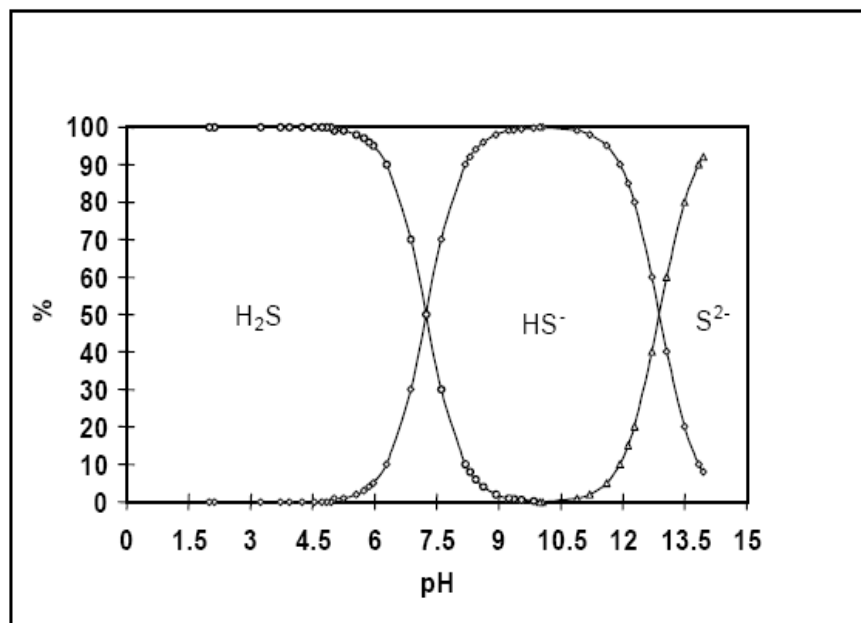


Figura 2. 2 ¹⁶ Diagrama de distribución de especies en función del pH, correspondiente al sistema H₂S/HS⁻/S²⁻.

2.1 Método de pérdida de peso.

Se pesaron por triplicado 9 láminas de acero 1018 con 2" de largo por 0.5" de ancho en la balanza analítica; cada lámina de acero se sumergió en un frasco con el electrolito de NaCl al 3.5% en peso, saturado previamente con H₂S. Siempre se procuró que las láminas no quedaran en contacto con las paredes del recipiente y además que permanecieran aisladas del oxígeno proveniente de la atmósfera.

De los nueve sistemas montados (Fig. 2.2.1) se emplearon tres para estudiar el comportamiento de la velocidad de corrosión del acero sin la presencia de inhibidor, tres más con 10ppm de inhibidor y los tres restantes con 50ppm de inhibidor por un periodo de 312 horas.

Al concluir el tiempo programado de inmersión de las láminas de acero se procedió a retirar los especímenes de los recipientes y se realizó una limpieza química de acuerdo a lo señalado en la Norma ASTM G1 -03¹⁷.



Figura 2.2.1 Sistemas empleados para la ejecución de la prueba gravimétrica.

A continuación se pesaron los especímenes después del primer decapado, llevando a cabo un segundo decapado, y así sucesivamente hasta conseguir en peso estable.

2.2 Montaje de los especímenes de prueba para los ensayos de RP e impedancia electroquímica.

Los especímenes de acero al carbono (AC) 1018 se construyeron a partir de una barra de 1/2" de diámetro que tiene la composición química mostrada en la tabla 2.3. Estas probetas de AC, tienen una forma cilíndrica con un área de lateral de 3.02 cm².

Tabla 2. 3 Composición química del acero 1018 AISI empleado en todas las pruebas.

Designación AISI	% Carbono	% Manganeso	% Fósforo, max	% Azufre, max
1018	0.14 – 0.20	0.60 -0.90	0.030	0.035



El contacto de estos electrodos se realizó construyendo el electrodo de una sola pieza, con el propósito de tener contacto únicamente entre la solución con el área lateral del electrodo (Fig. 2.2.1). Los especímenes fueron montados en una flecha de acero inoxidable. Antes de realizar cada experimento, los especímenes de acero al carbono se sometieron a una limpieza mecánica, llevando a cabo el pulido primero con una lija de agua de carburo de silicio de grado 400; después, con una lija de grado 600 hasta obtener una superficie homogénea. Por último, se hizo un enjuague con acetona, durante 5 minutos.

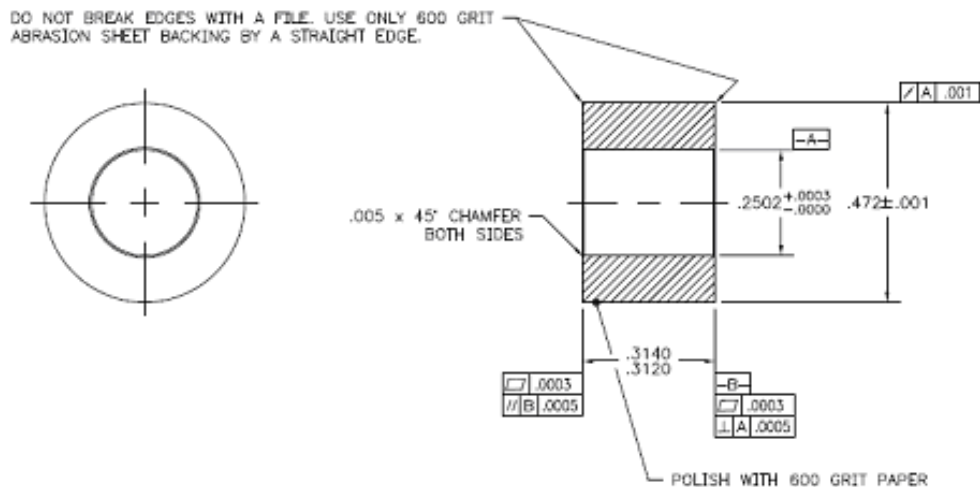


Figura 2.2.1 Diseño de la probeta de acero 1018 AISI.

2.3 Prueba de RP e Impedancia electroquímica (EIS).

Las pruebas de medición de potencial a circuito abierto (OCP), resistencia a la polarización e impedancia electroquímica se programaron y realizaron en el potencióstato-galvanostato marca Solartron en conjunto con una PC y utilizando los softwares ZviewTM y ZplotTM.

El sistema de experimentación empleado en la tres pruebas fue el mismo que el utilizado en la técnica de Rp y se constituyó de un matraz de cinco bocas al cual se le agregó el electrolito de NaCl al 3.5% en peso, deareado previamente durante una hora con nitrógeno y posteriormente fue saturado con H₂S. En una boca del matraz se colocó un capilar de luggin y en este se sumergió el electrodo de referencia de calomel saturado (SCE), en otra boca un termómetro y en una tercera el contraelectrodo de grafito, la cuarta se mantuvo herméticamente cerrada.

En la boca central se instaló la flecha del electrodo de cilindro rotatorio con las probetas cilíndricas de acero al carbono 1018.

En la figura 2.3.1 se muestra la disposición de la celda electroquímica montada llevando a cabo las pruebas a cero y 2500 rpm. Se puede observar el color oscuro de la solución debido al desprendimiento de residuos de corrosión por la rotación del cilindro con la interacción del acero en medio amargo.



Figura 2.3.1 Sistema empleado para medir la potencia a circuito abierto, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica.

Las condiciones de concentración de inhibidor y dinámicas del acero al carbono 1018 se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2. 4 Concentración de Inhibidor y RPM del electrodo de Cilindro Rotatorio.

Concentración de inhibidor (ppm)	Velocidad del cilindro (RPM)
0	0 y 2500
10	0 y 2500
50	0 y 2500



2.4 Condiciones programas en el software Zview

En el software Zview inicialmente se ingresaron los datos del área lateral expuesta de las probetas de acero 1018, así como su densidad y peso equivalente. Posteriormente se programó el software para que realizara los ciclos de lectura de potencial a circuito abierto, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica.



Capítulo III Resultados

3.1 Prueba gravimétrica

Después de un periodo de exposición de 13 días, estos son los resultados obtenidos de las velocidades de corrosión para las 3 muestras: sin inhibidor (blanco), con inhibidor a 10 ppm y con inhibidor a 50 ppm. Todos los sistemas evaluados, cuyos resultados se presentan en el tabla siguiente, consistían de una solución de NaCl al 3.5 % peso y saturada de H₂S.

Tabla 3. 1 Velocidades de corrosión obtenidas a partir de la técnica de gravimetría por 13 días.

Concentración de inhibidor	Muestra	Peso promedio inicial (g)	Peso promedio final (g)	Velocidad de corrosión (MPA)*	Velocidad de corrosión promedio	% Eficiencia
Blanco	A	1.1820	1.1495	7.0916	10.6884	referencia
	A-1	0.7414	0.6887	11.5112		
	A-2	1.0281	0.9664	13.4625		
10 ppm	B	1.0693	1.0079	6.3927	7.7566	27.4296
	B-1	1.1207	1.0887	6.9970		
	B-2	1.1787	1.1335	9.8802		
50 ppm	C	1.0518	1.0459	1.2814	3.6672	65.6903
	C-1	1.0831	1.0676	3.3711		
	C-2	0.9500	0.9209	6.3490		

*MPA = milésimas de pulgada por año

Se observa que las velocidades de corrosión disminuyeron con en tanto la concentración del inhibidor se aumentó.

El inhibidor muestra una máxima eficiencia del 66% a la concentración de 50 ppm. en condiciones estáticas utilizando la técnica gravimétrica.



3.2 Gráficas de velocidad de corrosión vs Resistencia a la polarización.

En la siguiente figura se presentan de manera gráfica los resultados de la Velocidad de corrosión obtenida en un tiempo de prueba de 18 horas para el sistema de referencia (0 ppm de inhibidor) a condición estática (0 rpm).

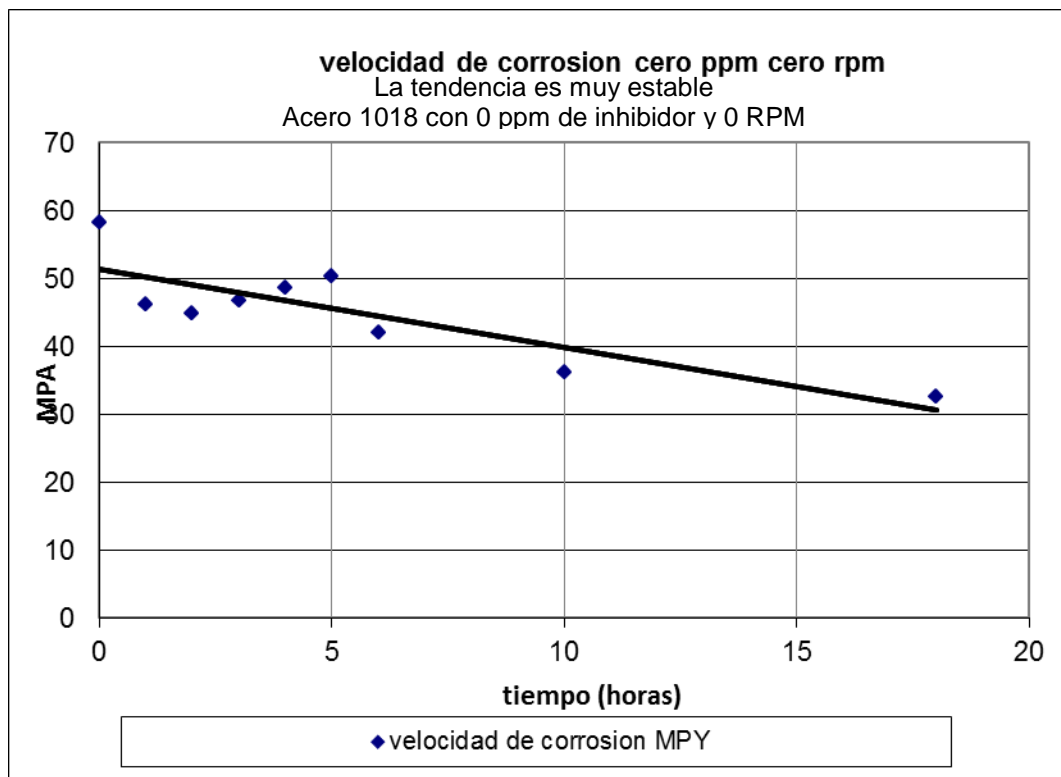


Figura 3.2.1 Velocidad de corrosión (MPA) contra el tiempo para un acero 1018 sin inhibidor de corrosión y a condición estática.

En la figura 3.2.1 se observa que a mayores tiempos de inmersión la velocidad de corrosión presenta una tendencia a disminuir. Sin embargo esta disminución parece que tiende a mantenerse constante a tiempos mayores de 10 horas.

Por otra parte, en la figura 3.2.2 se presenta un incremento en la resistencia a la polarización a mayores tiempos de inmersión, lo cual es de esperarse considerando que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la R_p

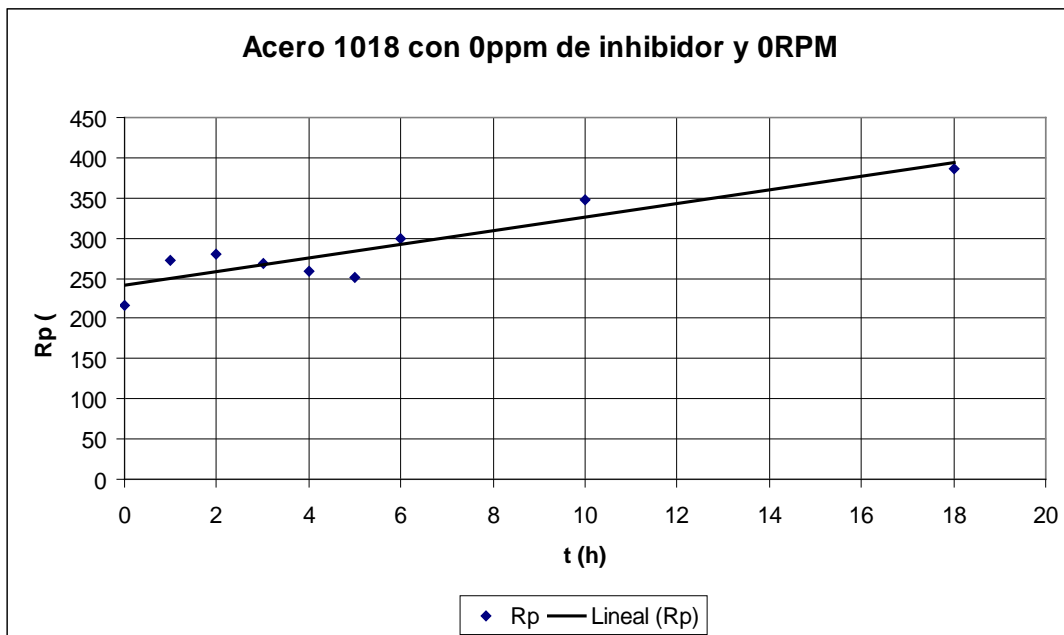


Figura 3.2.2 Resistencia a la polarización contra el tiempo para un acero 1018 con 0ppm de inhibidor y 0 RPM.

A continuación se presentan los resultados respectivos de velocidad de corrosión y Resistencia la Polarización a un tiempo de 18 horas para el sistema evaluado, sin inhibidor (blanco) y a una velocidad de 2500 rpm.

En la figura 3.2.3 de forma análoga a la figura 3.2.1 se presenta una disminución en la velocidad de corrosión a tiempos prolongados de inmersión. En general bajo la condición hidrodinámica de 2500 r.p.m. la velocidad de corrosión se redujo en promedio a la mitad, por lo que es notorio que bajo esta condición lograda mediante el electrodo de disco rotatorio, se reduce la corrosión del acero 1018. beneficia la protección del acero 10-18 en contra de la corrosión. En la figura 3.2.4 se presentan los respectivos resultados de resistencia a la polarización la cual es consistente con la figura 3.2.3. El hecho de que disminuya la velocidad de corrosión a 2500 rpm, respecto a la condición estática, puede atribuirse que la velocidad de rotación es un factor límite que controla la velocidad de transferencia de carga, es decir disminuye la velocidad en la cinética de oxidación del acero.

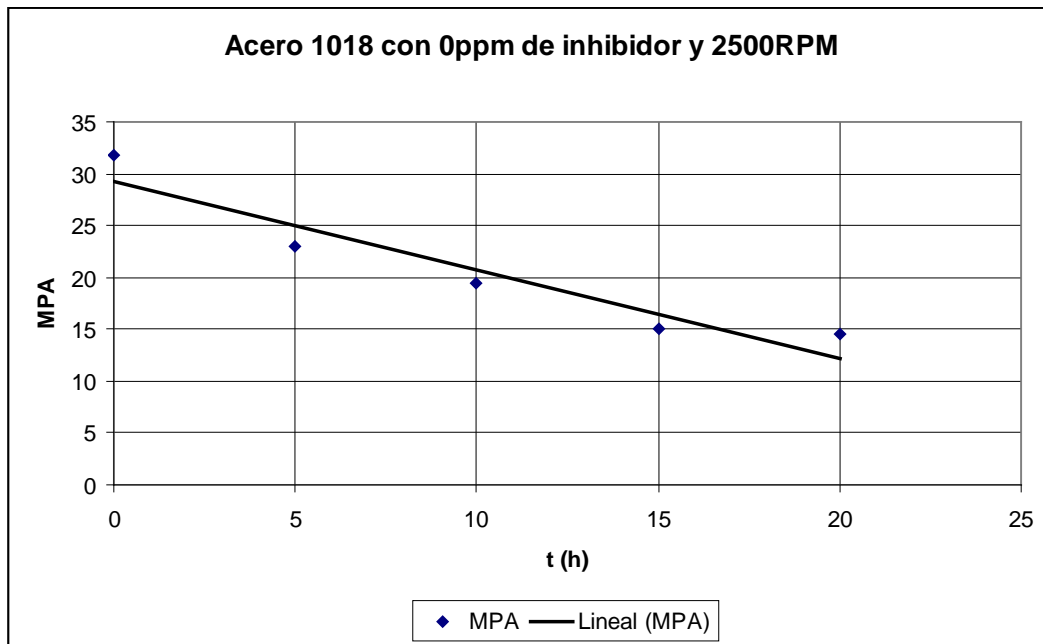


Figura 3.2.3 Velocidad de corrosión (MPA) contra el tiempo para un acero 1018 con 0ppm de inhibidor y 2500 RPM.

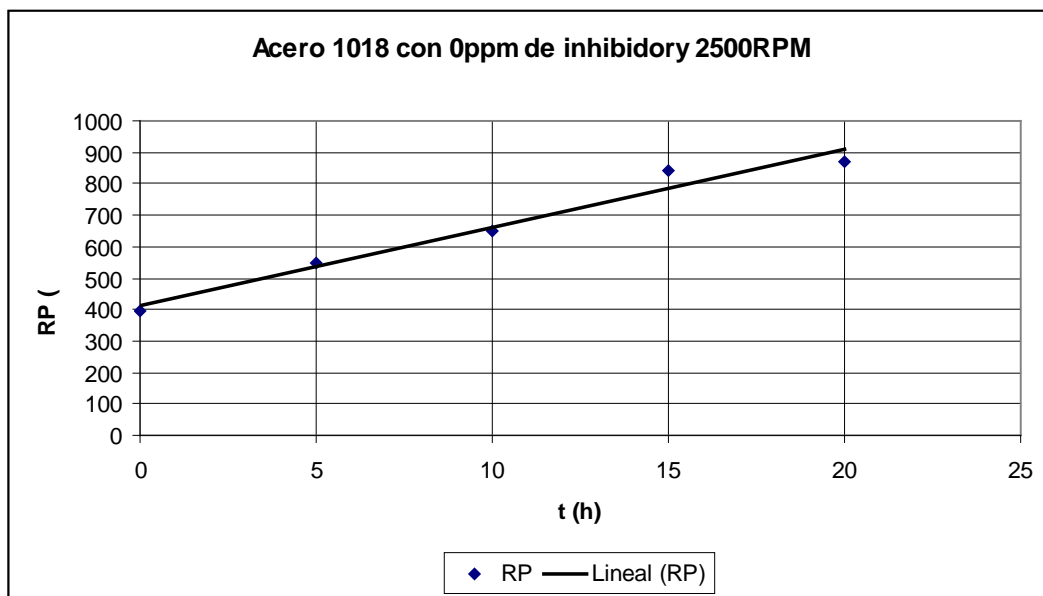


Figura 3.2.4 Resistencia a la polarización contra el tiempo para un acero 1018 con 0ppm de inhibidor y 2500 RPM.



En las figuras que se muestra a continuación se presentan de manera gráfica los resultados de Velocidad de corrosión y Resistencia la Polarización observada en un tiempo de 18 horas para el sistema evaluado con inhibidor a 10ppm y a condición estática.

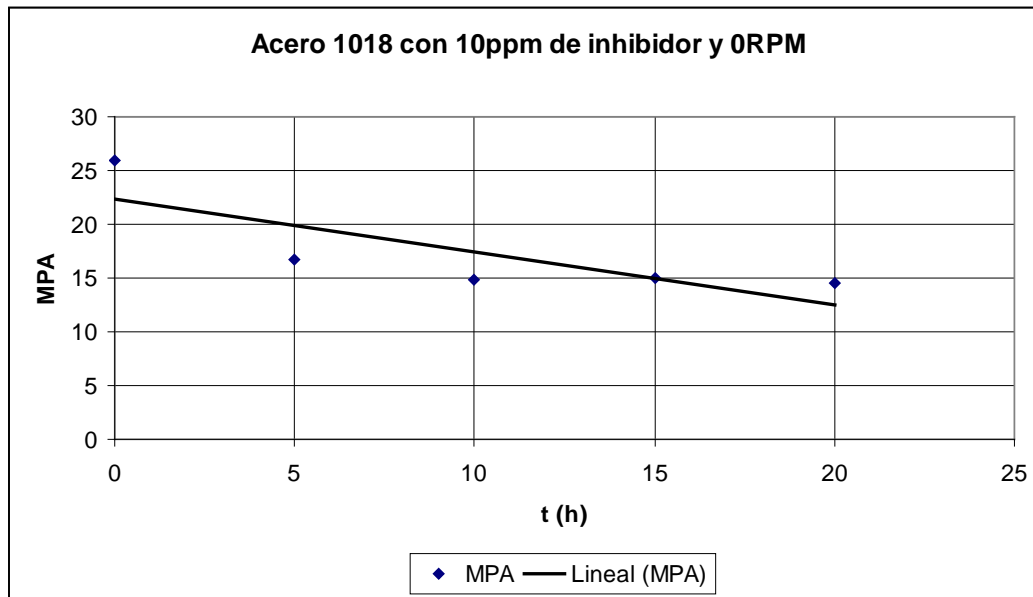


Figura 3.2.5 Velocidad de corrosión (MPA) contra el tiempo para un acero 1018 con 10ppm de inhibidor y 0 RPM.

Como se puede apreciar en la figura 3.2.5 el comportamiento electroquímico en condiciones estáticas pero con la presencia de 10 ppm de inhibidor es positiva ya que se logro reducir al menos un 50% los valores de la velocidad de corrosión calculada por RP.

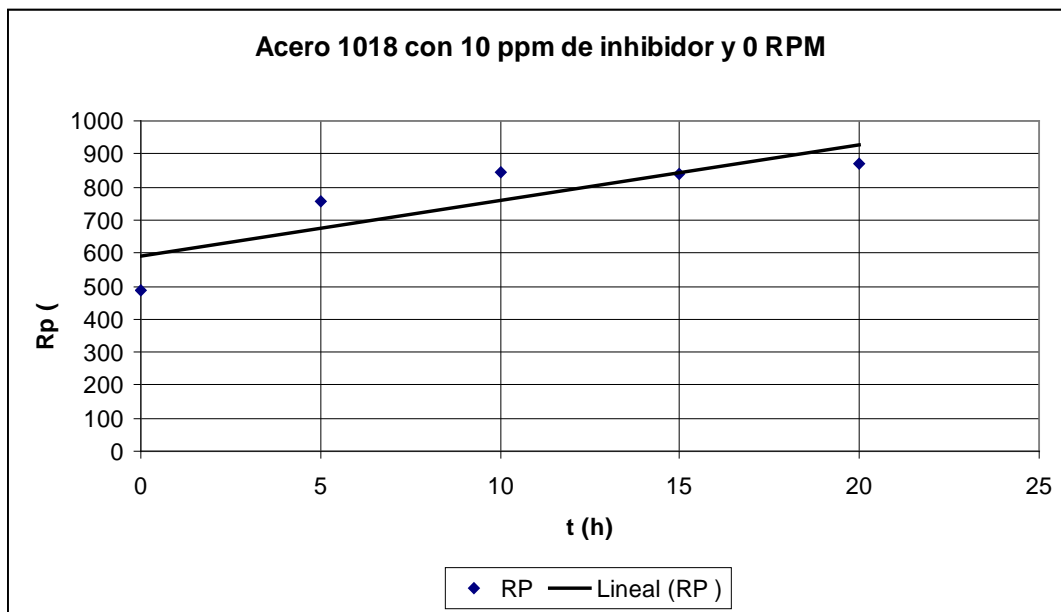


Figura 3.2.6 Resistencia a la polarización contra el tiempo para un acero 1018 con 10ppm de inhibidor y 0 RPM.

De igual manera la figura 3.2.6 muestra la respectiva resistencia a la polarización de esta condición, que resulta ser el doble de los valores presentados por la figura 3.2.2.

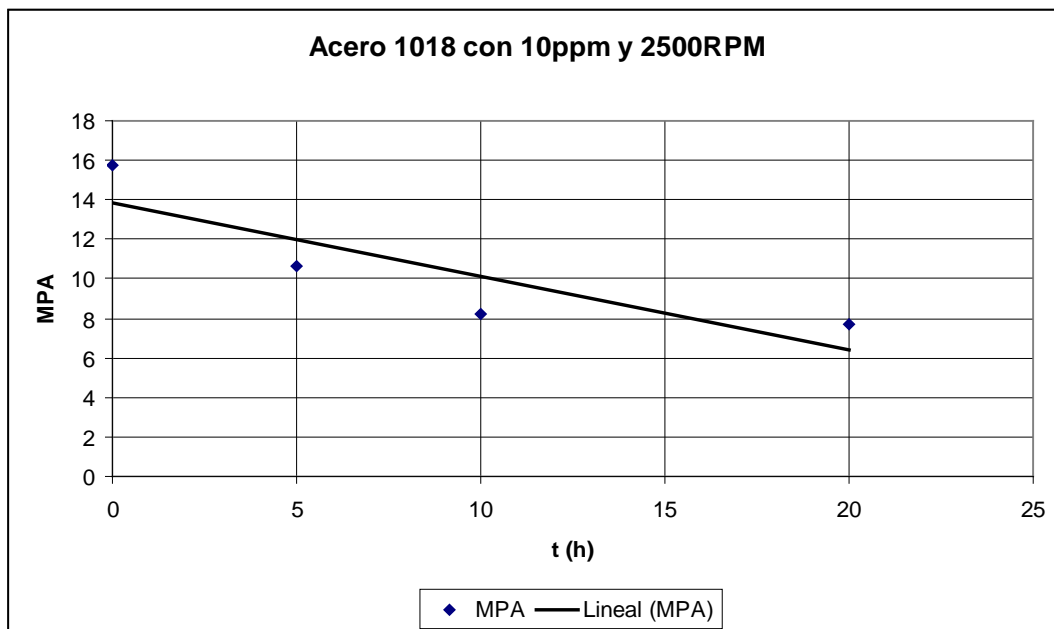


Figura 3.2.7 Velocidad de corrosión (MPA) contra el tiempo para un acero 1018 con 10ppm de inhibidor y 2500 RPM.

En las figuras 3.2.7 y 3.2.8 se presenta el comportamiento de la Velocidad de corrosión y Resistencia la Polarización observada en un tiempo de 18 horas para el sistema evaluado con inhibidor a 10ppm y a una velocidad de 2500 rpm.

De igual manera que el caso presentado por la figura 3.2.5 el comportamiento registrado con la adición de 10 ppm en condiciones de 2500 rpm, se ve beneficiado ya que también las velocidades de corrosión calculadas fueron la mitad de las presentadas por la figura 3.2.3. La figura 3.2.8 también refleja este mismo comportamiento al obtener valores de resistencia a la polarización a 20 horas de exposición del orden de 1600 ohms-cm², siendo el doble de lo observado en la figura 3.2.4.

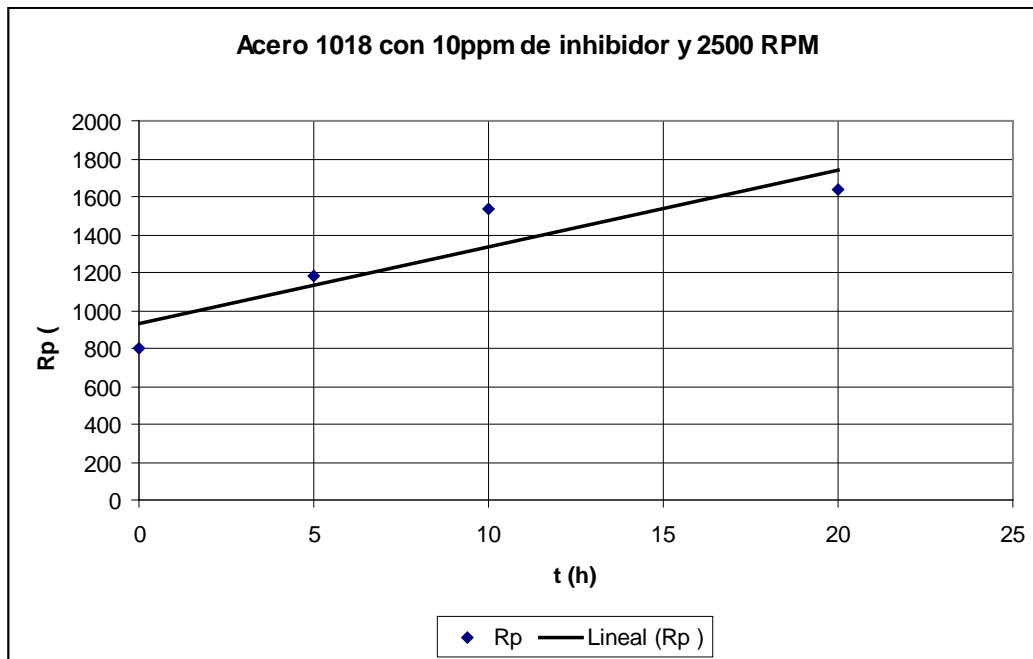


Figura 3.2.8 Resistencia a la polarización contra el tiempo para un acero 1018 con 10ppm de inhibidor y 2500 RPM.

La Velocidad de corrosión y Resistencia la Polarización observada en un tiempo de 18 horas para una muestra con inhibidor a 50ppm y a una condición estática 0 rpm. se presentan en las dos graficas siguientes:

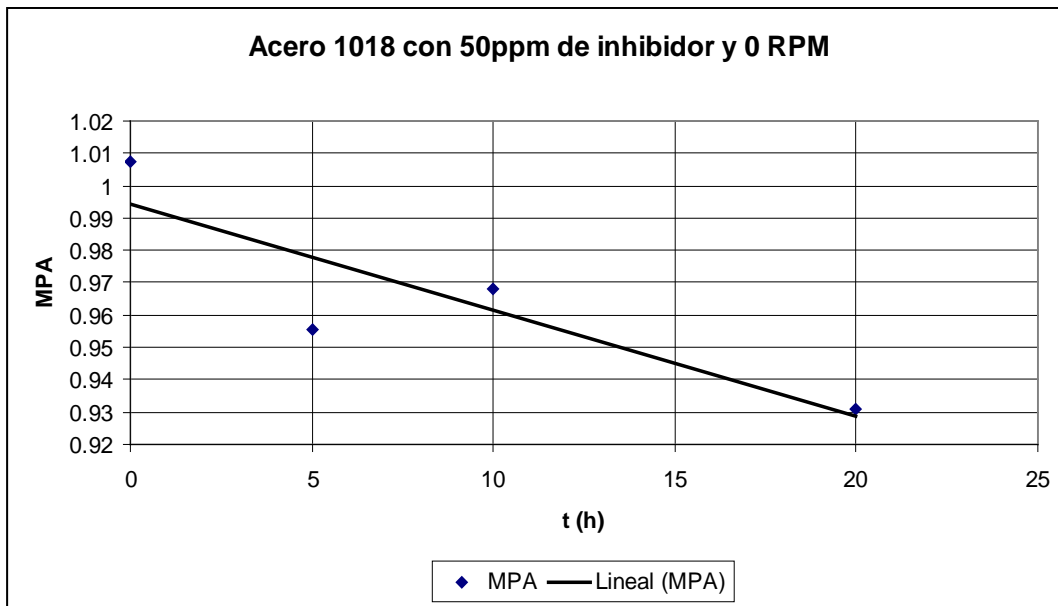


Figura 3.2.9 Velocidad de corrosión (MPA) contra el tiempo para un acero 1018 con 50ppm de inhibidor y 0 RPM.

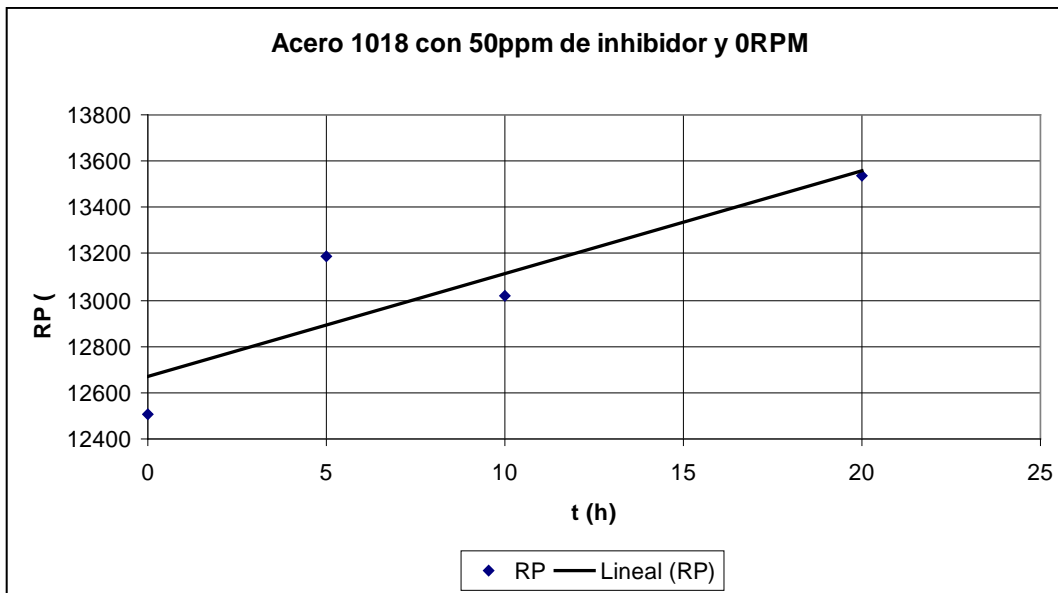


Figura 3.2.10 Resistencia a la polarización contra el tiempo para un acero 1018 con 50ppm de inhibidor y 0 RPM.

La figura 3.2.9 muestra un cambio importante en la disminución de la velocidad de corrosión con la adición de 50 ppm de inhibidor, ya que los valores registrados fueron de 1 mpa para tiempos iniciales y 0.93 mpa



para 20 horas de exposición, lo que refleja un abatimiento significativo del deterioro del material al añadir esta concentración de inhibidor. La figura 3.2.10 muestra la respectiva resistencia a la polarización de la figura anterior que es consistente con el aumento a la resistencia de transferencia de carga.

Velocidad de corrosión y Resistencia la Polarización observada en un tiempo de 18 horas para una muestra con inhibidor a 50ppm y a una velocidad de 2500 rpm.

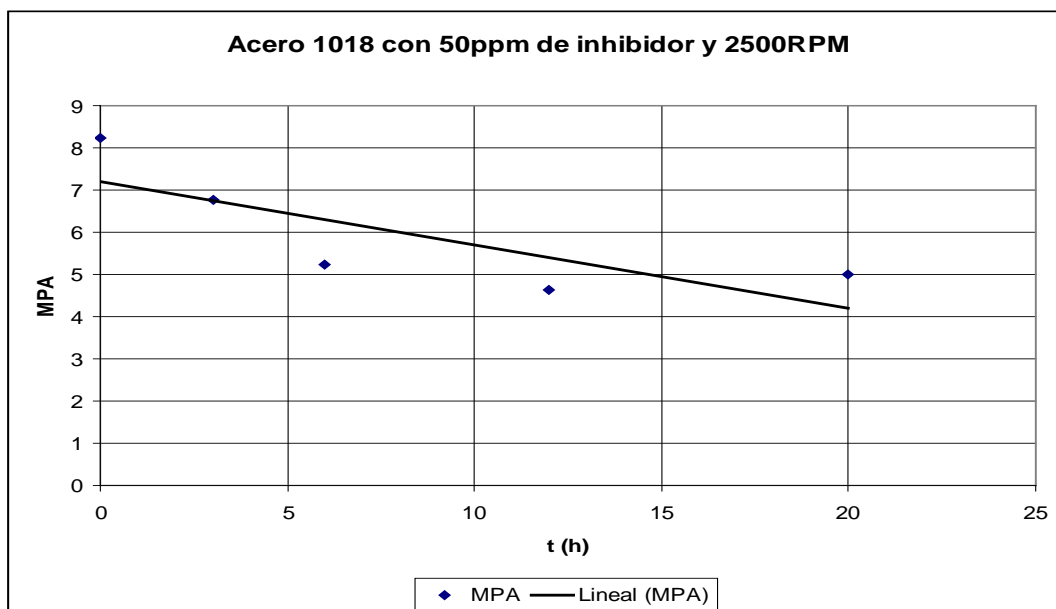


Figura 3.2.11 Velocidad de corrosión (MPA) contra el tiempo para un acero 1018 con 50ppm de inhibidor y 2500 RPM.

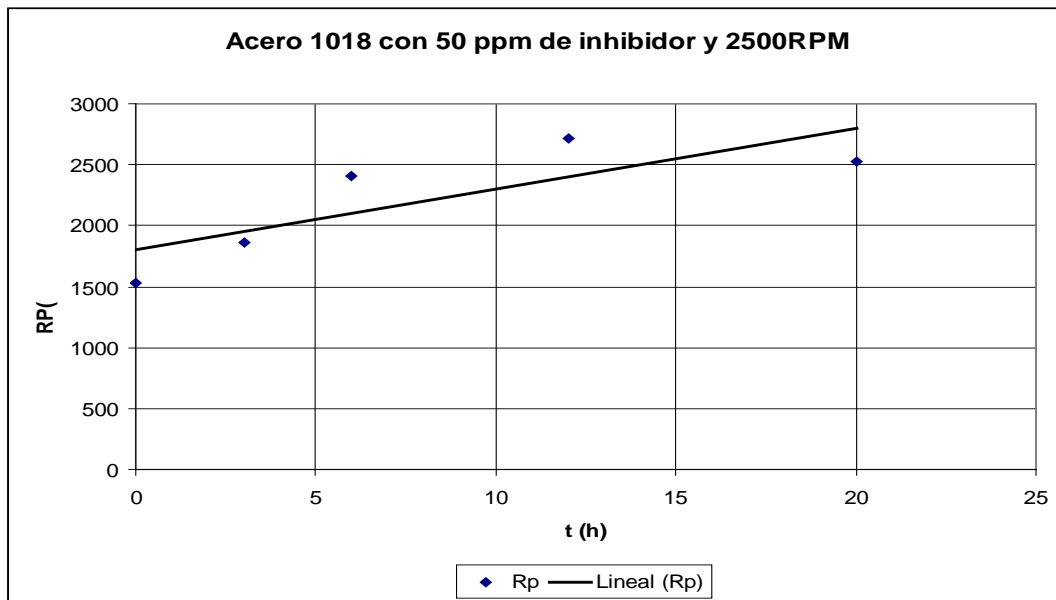


Figura 3.2.12 Resistencia a la polarización contra el tiempo para un acero 1018 con 50ppm de inhibidor y 2500 RPM.

En la figura 3.2.11 se aprecia el efecto producido a una concentración de inhibidor de 50 ppm en condiciones dinámicas de 2500 rpm, que resulta ser menos de la mitad de los valores de la velocidad de corrosión presentados cuando no se adiciona el producto.

Con base en los resultados anteriormente mostrados hay que hacer notar que, el mayor efecto en el abatimiento de las velocidades de corrosión resultó ser cuando el sistema evaluado se halla en condiciones estáticas ver tabla 3.2.

Tabla 3.2 Velocidades de corrosión en condiciones estáticas y dinámicas por RP.

PPM/ RPM	RP	
	Velocidad de corrosión MPY	Rp (Ohm/cm ²)
0 PPM CERO RPM	43	300
0 PPM CERO 2500 RPM	21	661
10 PPM CERO RPM	17	759
10 PPM 2500 RPM	9	1683
50 PPM CERO RPM	1	13529
50 PPM 2500 RPM	6	2173

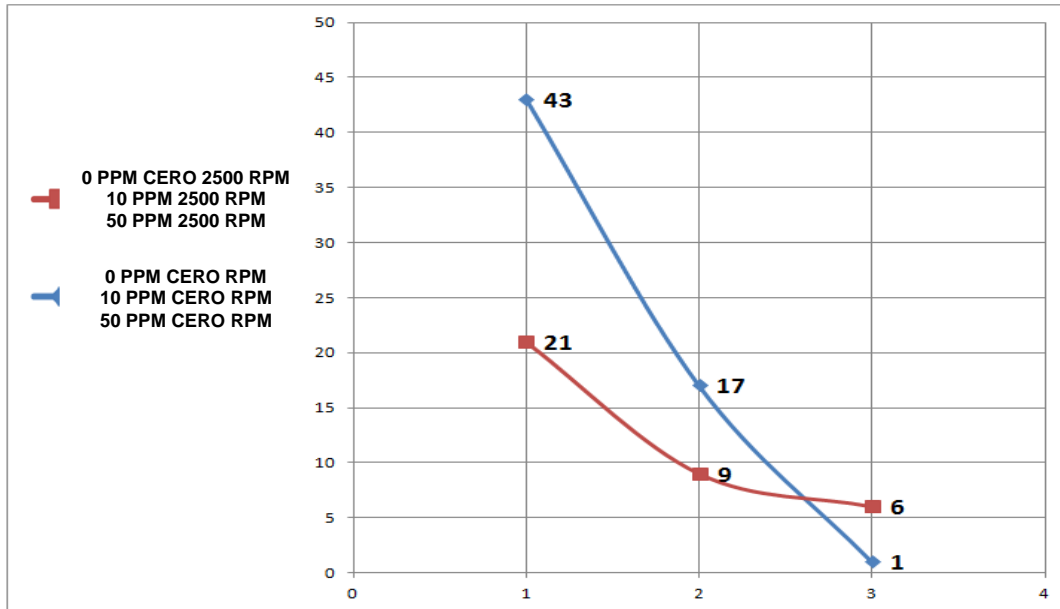


Figura 3.2.13 Grafico comparativo de las velocidades en condiciones estáticas y dinámicas.



3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La grafica siguiente muestra el comportamiento con respecto al tiempo (horas) de la impedancia en Ohms para una muestra en blanco 0ppm y 0 rpm en solución de NaCl al 3.5 % saturada de H₂S.

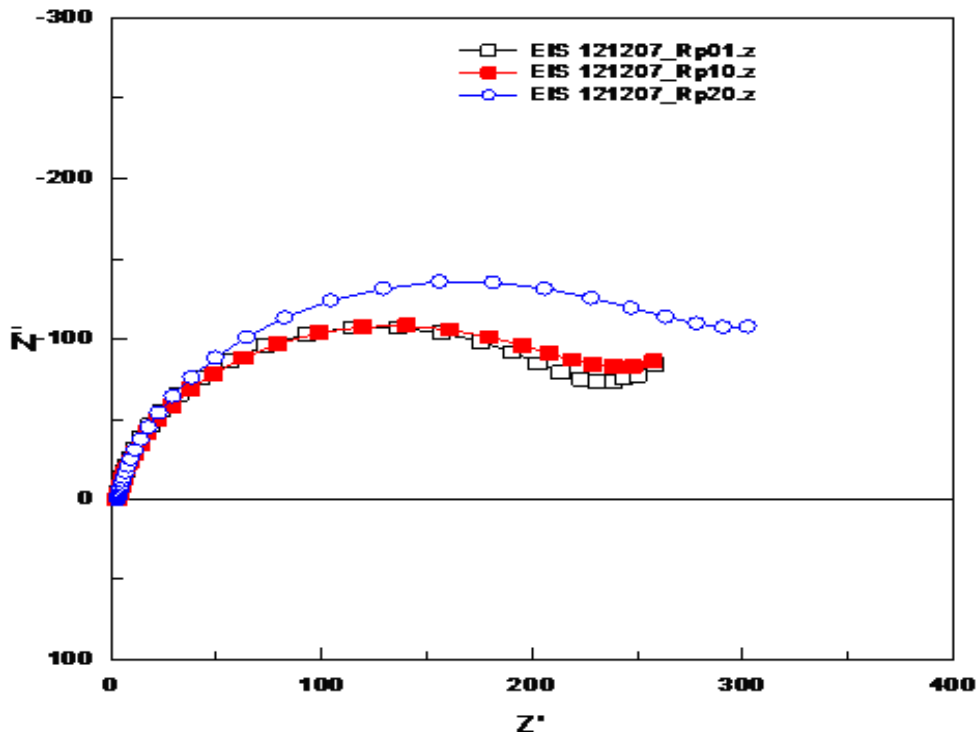


Figura 3.3.1 Diagramas de Nyquist correspondientes a un acero 1018 en un electrolito de NaCl al 3.5% en peso saturado con H₂S y 0ppm a 0RPM a 1, 10 y 20 horas.

Como se puede apreciar en la figura 3.3.1 los resultados de impedancia no reflejan una disminución notable en el comportamiento electroquímico con respecto al tiempo de evaluación, como lo hicieron los resultados de resistencia a la polarización (fig. 3.2.1 y 3.2.2), a partir de estos resultados, tanto en Nyquist como en Bode (fig.3.3.4 y fig. 3.3.5) el comportamiento resulto ser muy parecido a lo largo de las 20 horas de inmersión. En todo caso un ligero incremento en el valor de la resistencia total a 20 horas de inmersión puede observarse. Así mismo los valores de resistencia no coinciden los de impedancia con los de Rp. Los primeros fueron entre 1000 y 10000 Ohms obtenidos mediante la técnica de R.P., mientras que los segundos entre 100 y 500 Ohms obtenido mediante impedancia electroquímica.

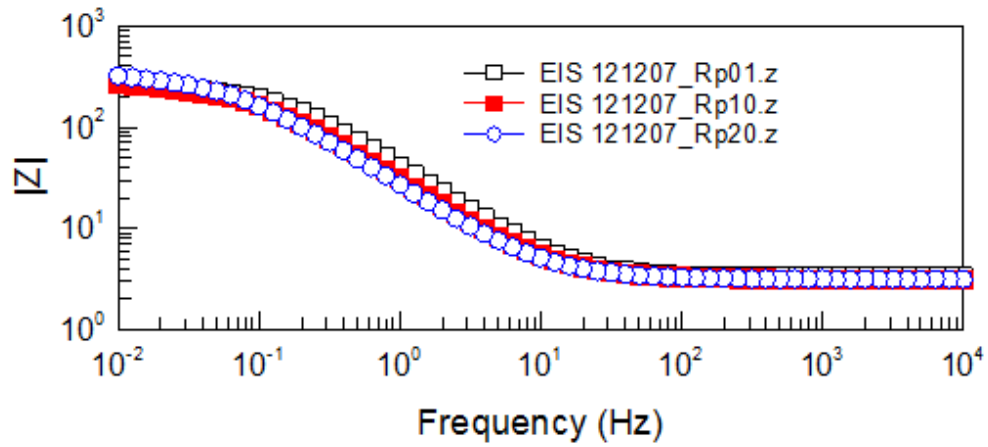


Figura 3.3.2 Diagrama Bode de modulo de impedancia para 0 PPM a 0 RPM durante 20 Horas.

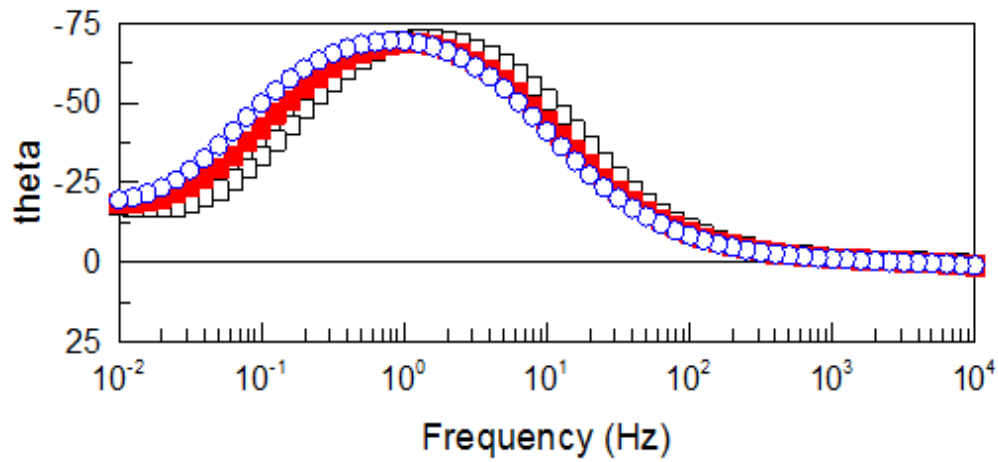


Figura 3.3.3 Diagrama Bode de ángulo de fase para 0 PPM a 0 RPM durante 20 Horas

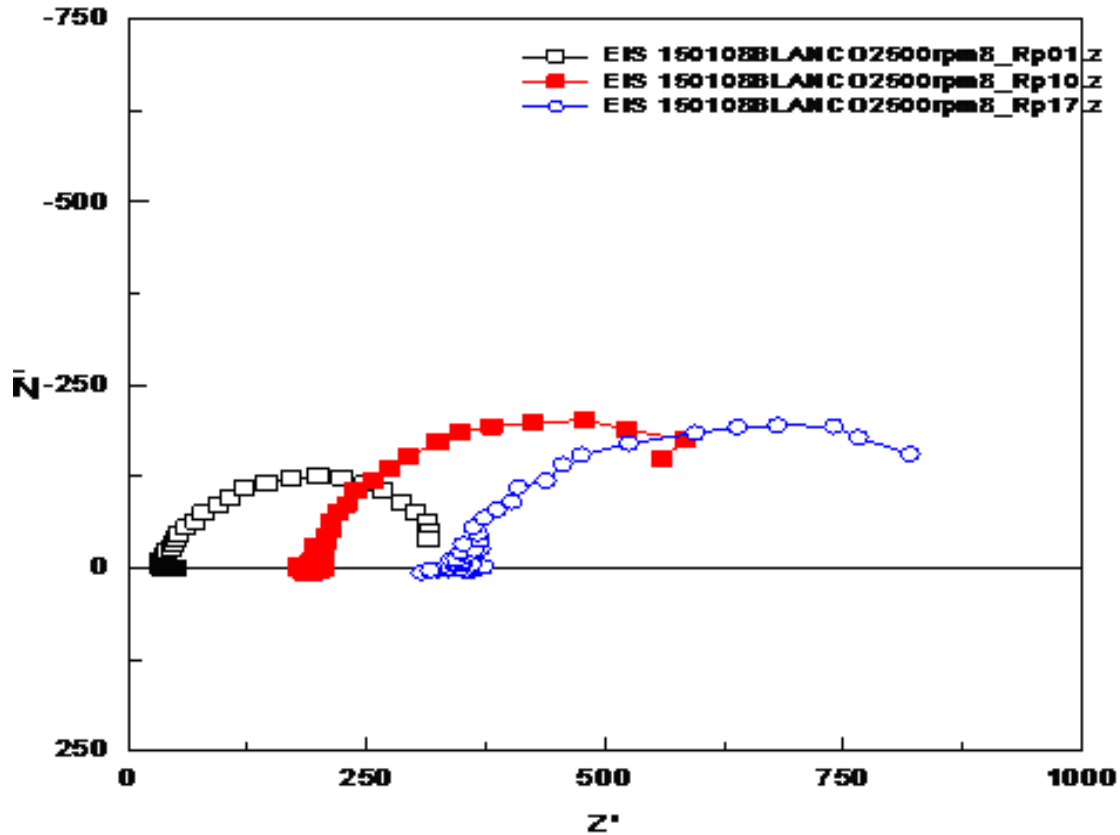


Figura 3.3.4 Diagramas de Nyquist correspondientes a un acero 1018 en un electrolito de NaCl al 3.5% en peso saturado con H₂S y 0ppm a 2500 RPM a 1, 10 y 20 horas.

Como se observa en esta figura y siendo lo contrario a las figuras anteriores la muestra en blanco exhibe un aumento en los valores de impedancia total a mayores tiempos de inmersión lo que coincide con el comportamiento presentado por resistencia a la polarización R_p . Sin embargo aunque el comportamiento es similar entre ambas técnicas los valores de impedancia son mayores a los de R_p . Lo que llega a sugerir que la técnica de impedancia demuestra mayor sensibilidad al registrar cambios superficiales en la muestra.

Como se observa en la grafica 3.3.3 existe un desplazamiento de las curvas con respecto al tiempo, lo cual indica un cambio en la resistencia de la solución.

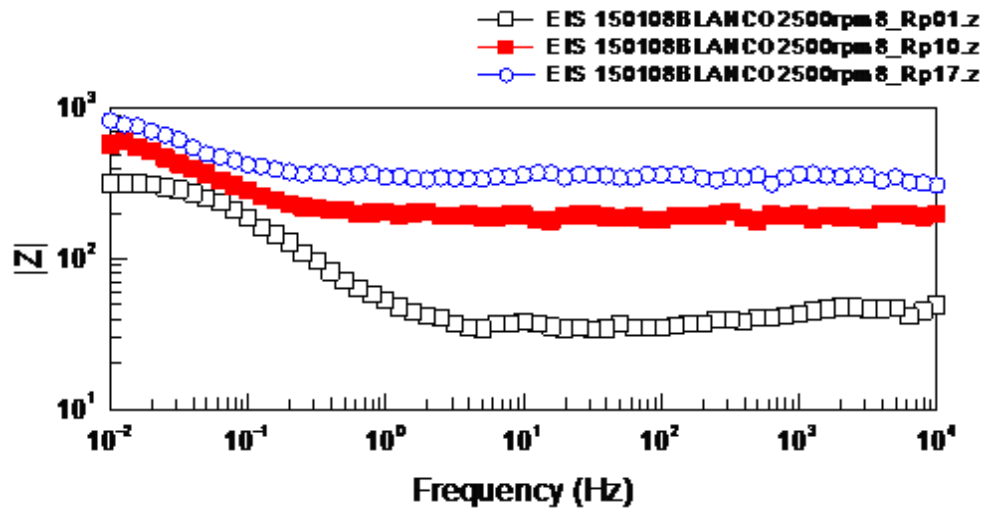


Figura 3.3.5 Diagrama Bode de modulo de impedancia para 0 PPM a 2,500 RPM durante 20 Horas.

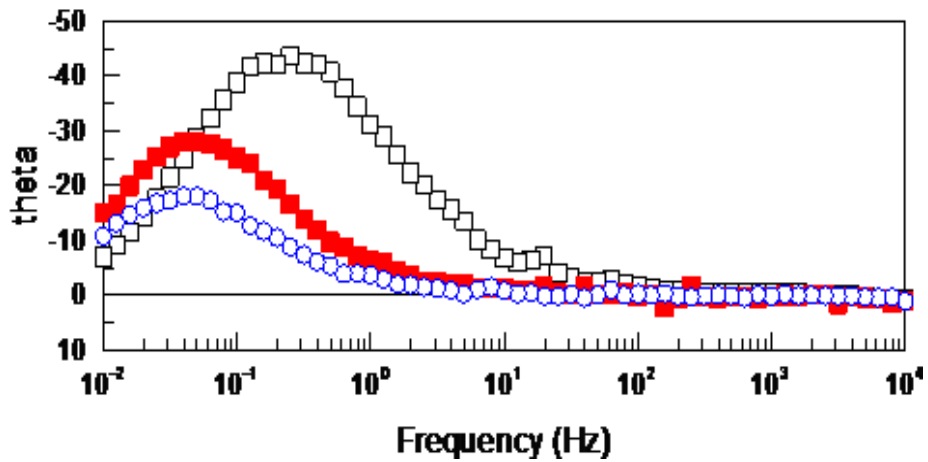


Figura 3.3.6 Diagrama Bode de ángulo de fase para 0 PPM a 2,500 RPM durante 20 Horas

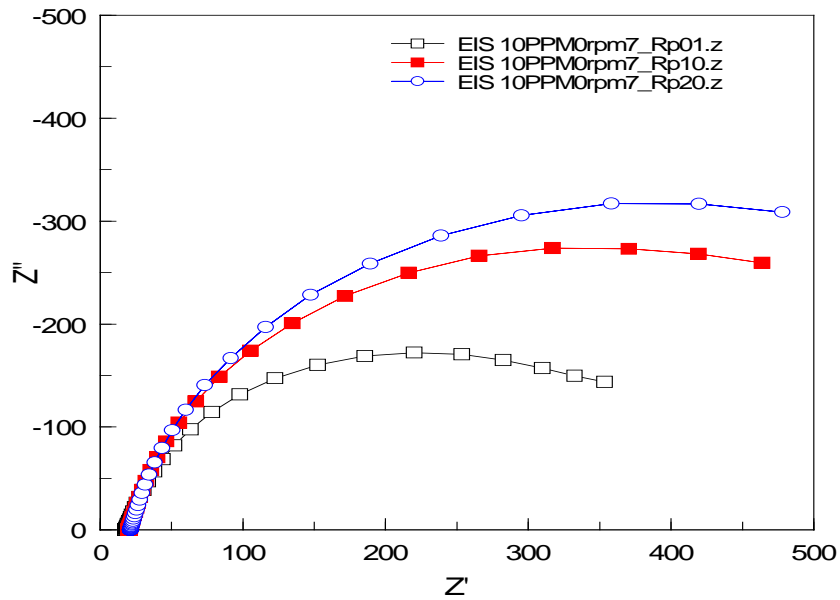


Figura 3.3.7 Diagramas de Nyquist correspondientes a un acero 1018 en un electrólito de NaCl al 3.5% en peso saturado con H₂S y 10ppm a0 RPM a 1, 10 y 20 horas.

En la figura 3.3.7 que corresponde a las condiciones 10 ppm a cero rpm se observa un comportamiento muy similar al ya presentado por la figura 3.2.13 aun que se nota un pequeño incremento en la resistencia de impedancia total la diferencia no es tan grande como la obtenida por resistencia a la polarización. Los valores de impedancia llegan a ser hasta el doble comparados con los de Rp. Por lo que con esta segunda evaluación en condiciones estáticas se obtienen mayores valores de resistencia en impedancia que en Rp. La diferencia entre estas mismas mediciones de impedancia es muy poca. (figura 3.2.6)

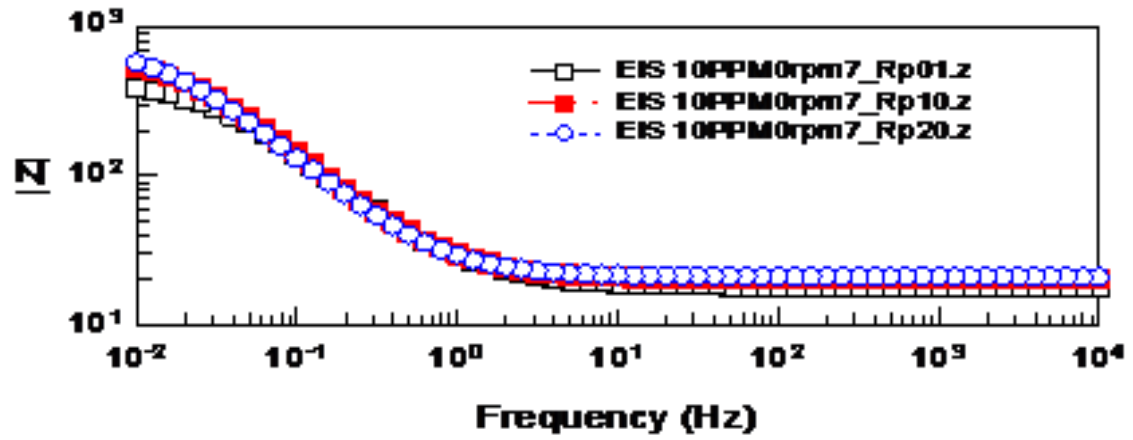


Figura 3.3.8 Diagrama Bode de modulo de impedancia para 10 PPM a 0 RPM durante 20 Horas.

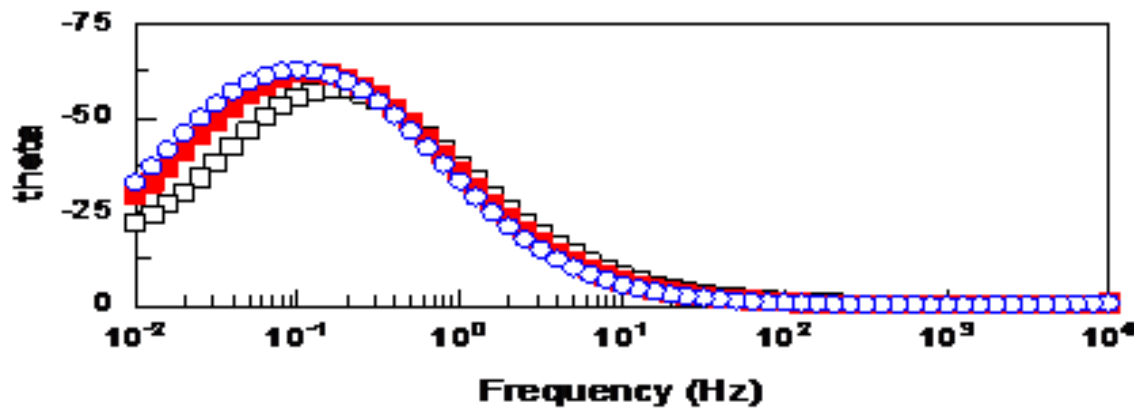


Figura 3.3.9 Diagrama Bode de ángulo de fase para 10 PPM a 0 RPM durante 20 Horas

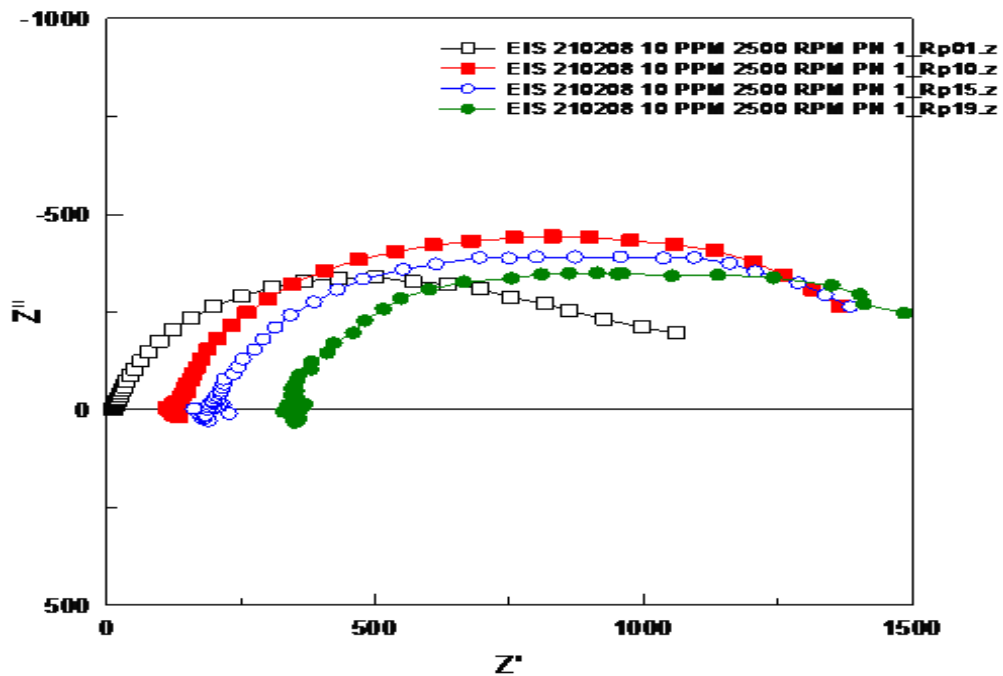


Figura 3.3.10 Diagramas de Nyquist correspondientes a un acero 1018 en un electrolito de NaCl al 3.5% en peso saturado con H₂S y 10ppm a 2500 RPM a 1, 10, 15 y 19 horas.

En la figura (3.3.10) se logra apreciar el mismo comportamiento que el presentado por la figura 3.3.4, en el que se obtienen mayores valores de resistencia total a mayores tiempos de inmersión. Con esta adición de 10 ppm de inhibidor de corrosión también se logra obtener un aumento en la impedancia respecto al mismo material pero con cero ppm, esto corrobora la eficiencia del inhibidor al aumentar la resistencia a la transferencia de carga. Comparando los valores entre Rp y los de impedancia, nuevamente se obtienen mayores valores con EIS.

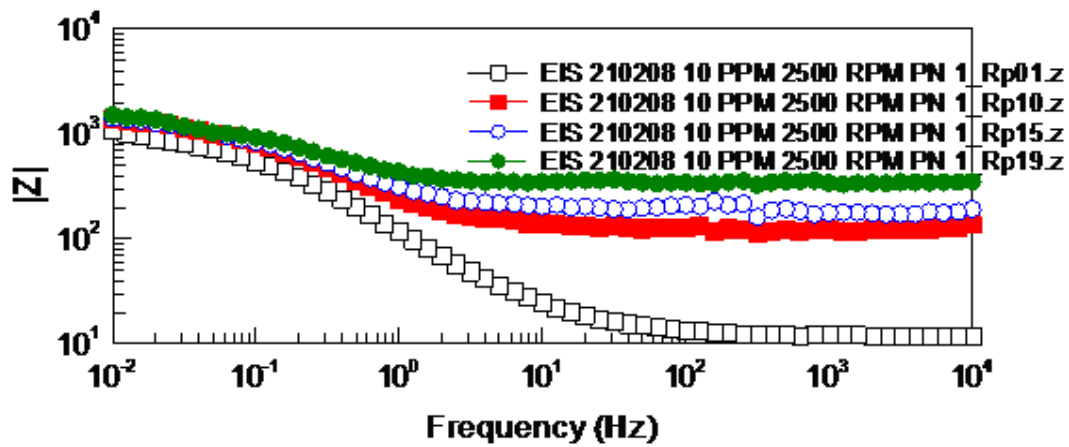


Figura 3.3.11 Diagrama Bode de modulo de impedancia para 10 PPM a 2500 RPM durante 20 Horas.

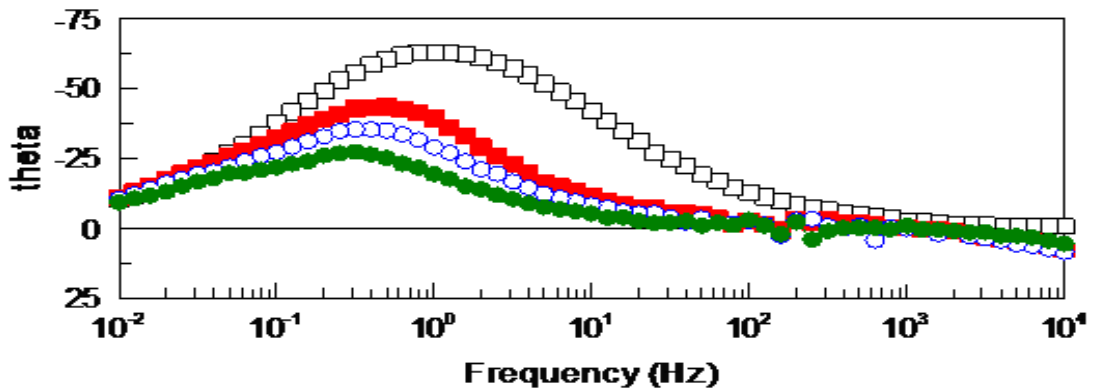


Figura 3.3.12 Diagrama Bode de ángulo de fase para 10 PPM a 2500 RPM durante 20 Horas

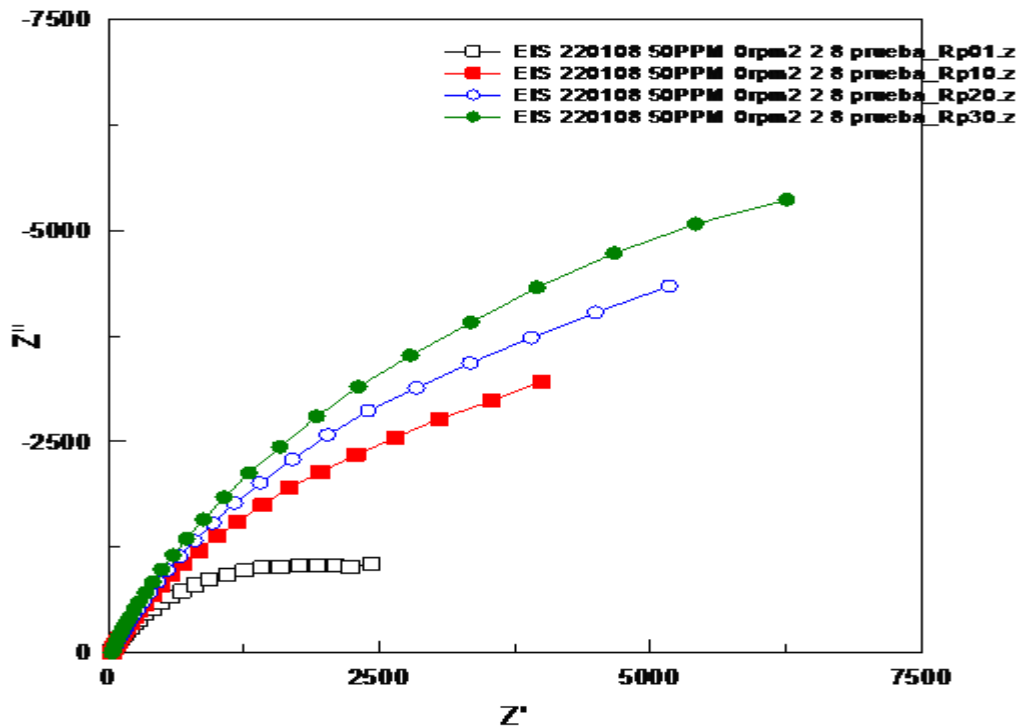


Figura 3.3.13 Diagramas de Nyquist correspondientes a un acero 1018 en un electrolito de NaCl al 3.5% en peso saturado con H₂S y 50ppm 0 RPM a 1, 10, 20 y 30 horas.

En la figura 3.3.13 muestra un comportamiento diferente a las otras condiciones estáticas, es decir aquí se observa un incremento notable en el valor de la resistencia de impedancia total. Se observa que a mayores tiempos de inmersión el sistema presenta mayores valores de resistencia a la transferencia de carga, lo que quiere decir menores velocidades de corrosión. Caso contrario a lo anteriormente obtenido, los valores de resistencia durante las primeras 10 horas de ensayo son mayores con la técnica de Rp. A tiempos de 20 y 30 horas de inmersión los resultados de impedancia y de Rp coinciden.

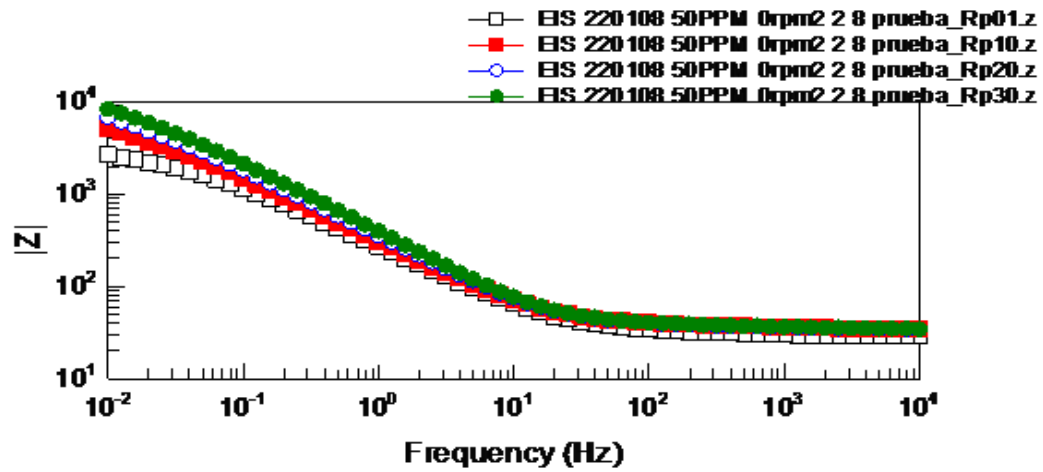


Figura 3.3.14 Diagrama Bode de modulo de impedancia para 50 PPM a 0 RPM durante 30 Horas.

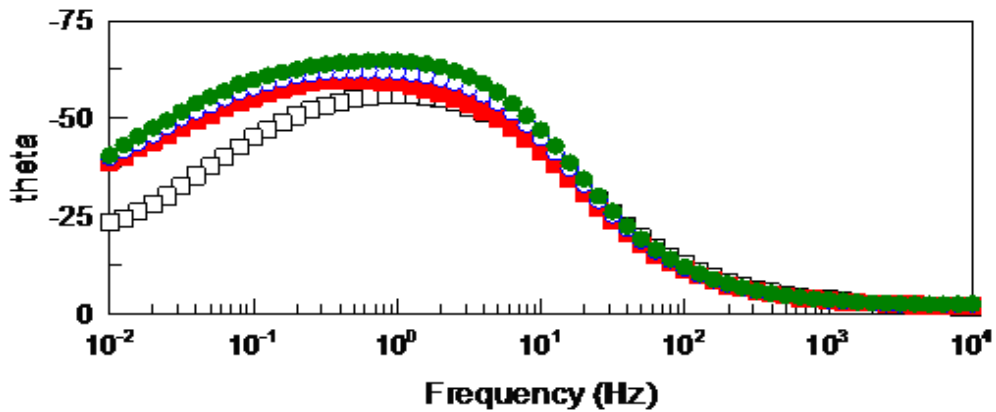


Figura 3.3.15 Diagrama Bode de ángulo de fase para 50 PPM a 0 RPM durante 20 Horas

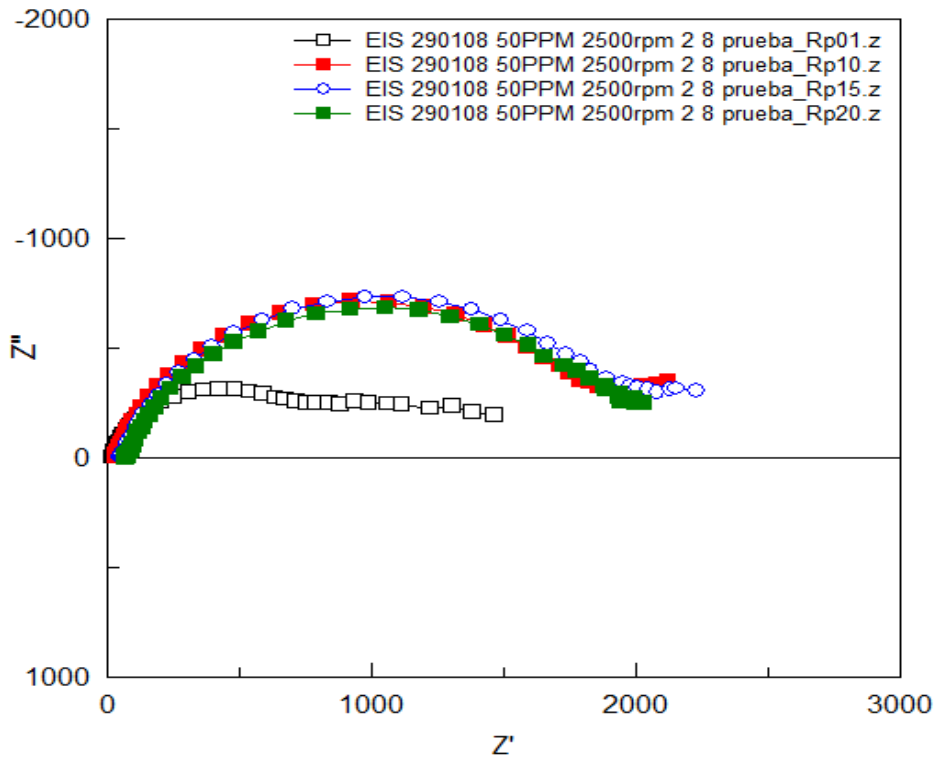


Figura 3.3.16 Diagramas de Nyquist correspondientes a un acero 1018 en un electrolito de NaCl al 3.5% en peso saturado con H₂S y 50ppm 2500 RPM a 1, 10, 15 y 20 horas.

Finalmente la figura 3.3.16 muestra los resultados de los sistemas evaluados a 50 ppm de inhibidor de corrosión, a 2500 rpm y a 20 horas de duración, donde se observa que la eficiencia del inhibidor no tiene ninguna modificación con el tiempo de inmersión lo que resulta ser contrario a lo observado a 10 ppm y a 0 ppm a las mismas revoluciones. Esto sugiere que al ser una concentración elevada la eficiencia del inhibidor llega su punto máximo desde el momento que se disuelve en la disolución de NaCl con H₂S saturado. Por otra parte a menores concentraciones se necesita esperar varias horas de inmersión para que el inhibidor provea su máxima eficiencia. Quizá este hecho se atribuye a que la acción mecánica giratoria del electrodo impide el fácil acceso del inhibidor hacia la superficie de trabajo. Comparando los valores obtenidos de resistencia con la técnica de Rp se observa que estos coinciden con los de impedancia.

Englobando todos estos resultados se llega a la conclusión de que la técnica de Rp no es capaz de detectar correctamente la capacidad protectora del inhibidor a bajas concentraciones, lo que representa un factor limitante de sensibilidad de la técnica.

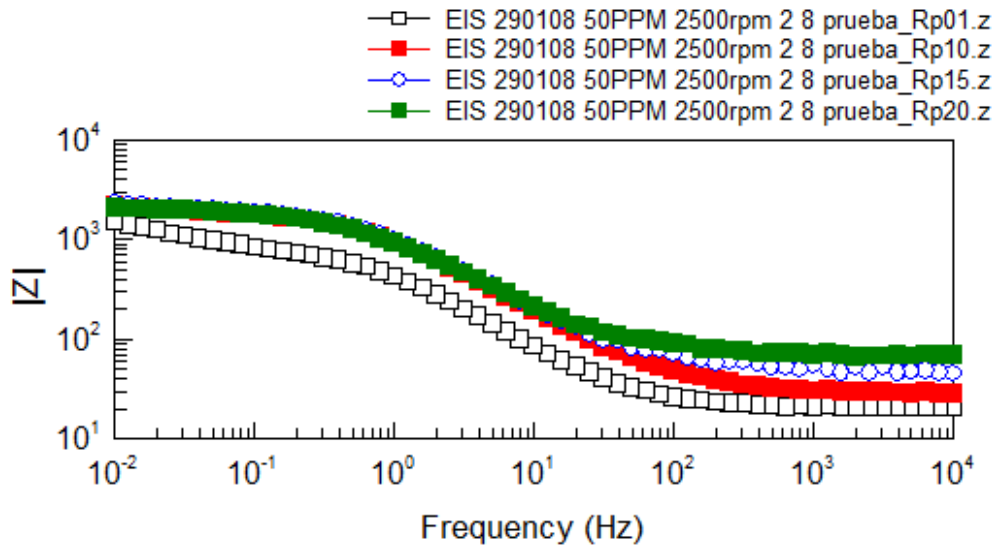


Figura 3.3.17 Diagrama Bode de modulo de impedancia para 50 PPM a 2500 RPM durante 20 Horas.

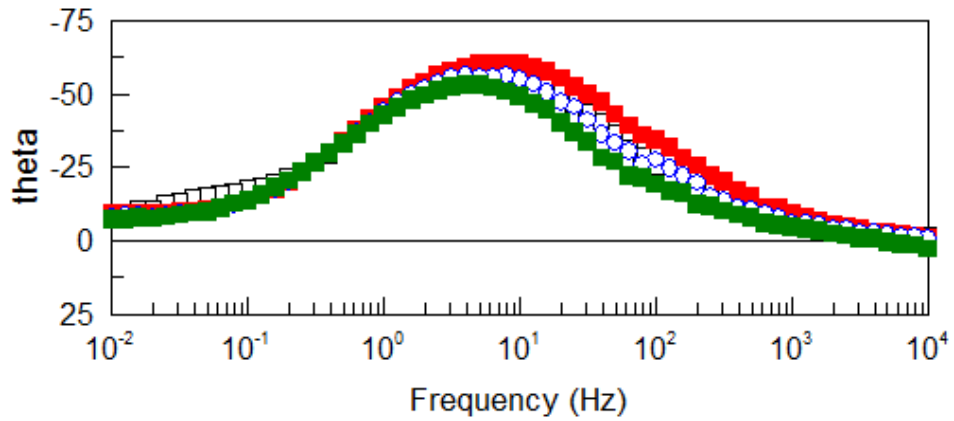


Figura 3.3.18 Diagrama Bode de ángulo de fase para 50 PPM a 2500 RPM durante 20 Horas.



Capítulo IV Análisis de resultados

4.1 Análisis de velocidades de corrosión en condiciones estáticas

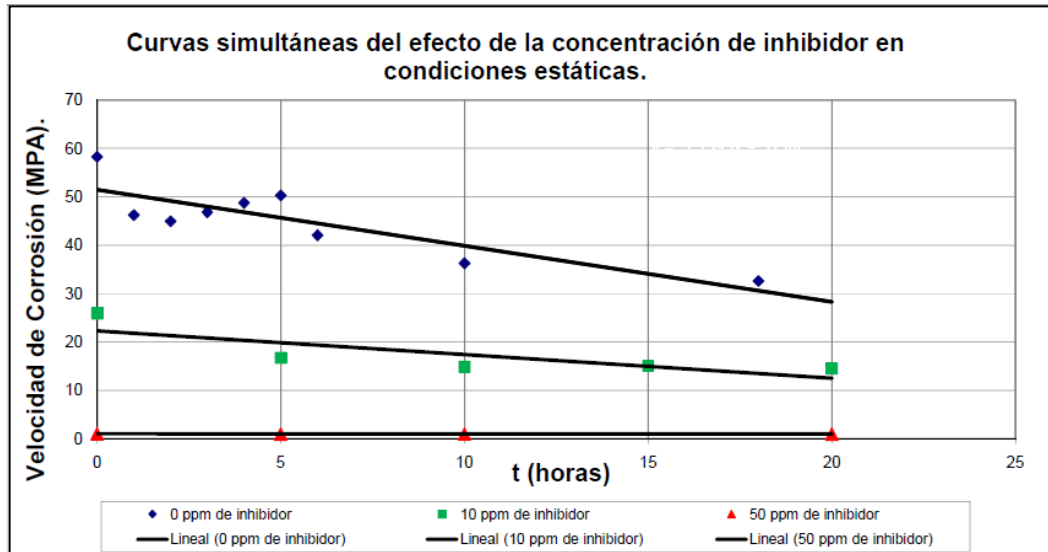


Figura 4.1.1 Curvas simultáneas del efecto del inhibidor con el tiempo sobre la velocidad de corrosión de un acero AISI 1018 en condiciones estáticas.

En la figura 4.1.1 se observa una disminución en la velocidad de corrosión conforme aumenta la concentración del inhibidor. Conforme transcurre el tiempo aun con la misma concentración el inhibidor también disminuye la velocidad de corrosión, este comportamiento se infiere al transcurrir el tiempo se va formando una película en la superficie de la probeta debido a la actuación del inhibidor, formándose una capa que dificulta la transferencia de carga la cual pasiva de la superficie¹⁸. Para la técnica de RP.

Bajo condiciones estáticas la eficiencia del inhibidor a 50 ppm esta por arriba del 80% de eficiencia



4.2 Análisis de velocidades de corrosión en condiciones dinámicas

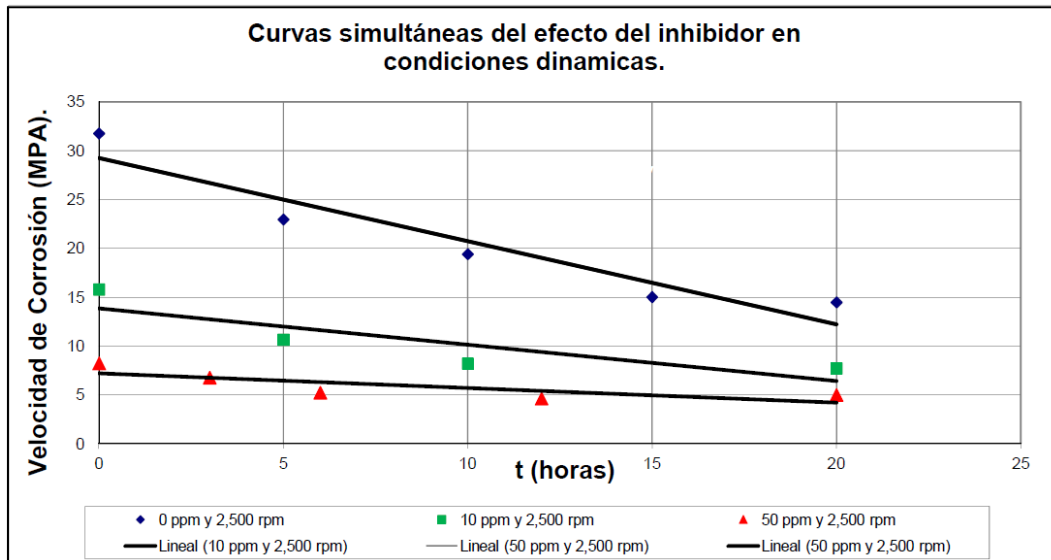


Figura 4.2.1 Curvas simultáneas del efecto del inhibidor con el tiempo sobre la velocidad de corrosión de un acero AISI 1018 en condiciones dinámicas.

Para condiciones dinámicas la velocidad de corrosión disminuye conforme aumenta la concentración del inhibidor

El comportamiento de la eficiencia del inhibidor demuestra más efectividad bajo un flujo turbulento que bajo condiciones estáticas a concentraciones de 10 ppm. Esto está de acuerdo con la literatura¹⁹ que dice que el potencial de corrosión E_{corr} , es dependiente de la velocidad de rotación del electrodo, porque a medida que transcurre el tiempo el mecanismo de rotación del electrodo va incorporando lentamente el inhibidor a la superficie metálica. Sin embargo como ya se observó en la figura 4.2.1 a elevadas concentraciones de inhibidor la adsorción de este sobre la superficie metálica ocurre eficientemente durante los primeros minutos de inmersión²⁰.

4.3 Simulación circuitos eléctricos equivalentes

Tal y como se ha reportado en la literatura²¹, los espectros de impedancia pueden ser modelados mediante el uso de circuitos eléctricos que generan un espectro similar al obtenido de manera experimental. A continuación se procederá a realizar los ajustes de los resultados de impedancia con los circuitos eléctricos equivalentes. Para esta simulación se utilizó el Software Zview Versión 2.70. La condición de metal desnudo se simula



mediante el circuito mostrado en la figura 4.3.1, sin embargo, la condición de inhibidor genera una condición en la que se debe evaluar tanto al metal desnudo como el efecto de la película del inhibidor (film).

En el primer circuito R_s representa la resistencia de la disolución de NaCl 3.5% saturado con H_2S , R_t representa la resistencia a la transferencia de carga del acero y C_d representa la capacitancia de la doble capa electroquímica.

Mientras que en el segundo circuito figura 4.3.2 adicionalmente al circuito anterior (metal desnudo) se adiciona un circuito en paralelo que representa la resistencia de la película formada por el inhibidor y su capacitancia.

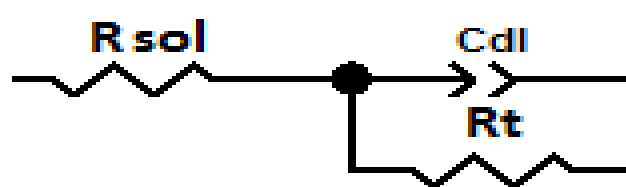


Figura 4.3.1 Modelo propuesto sin inhibidor 0ppm y 0rpm.

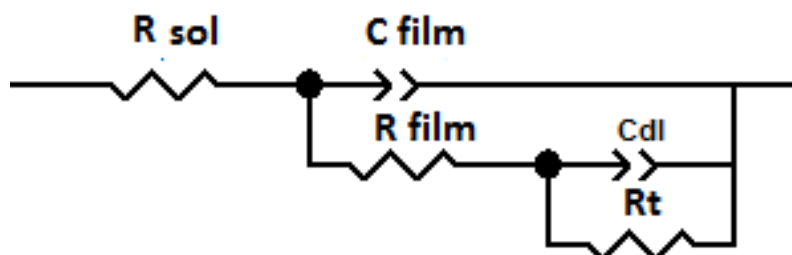


Figura 4.3.2 Modelo Propuesto con inhibidor

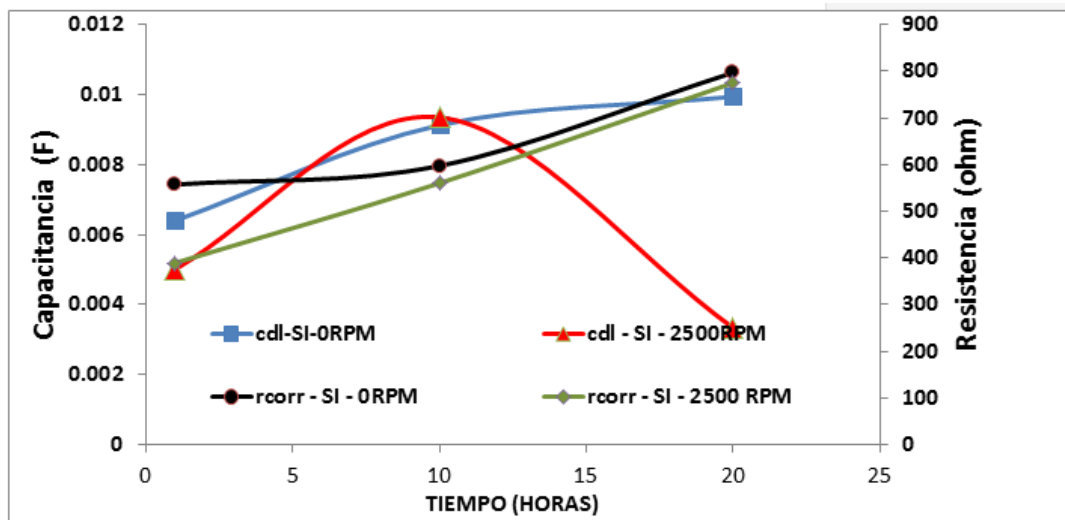


Figura 4.3.3 Grafica de comportamiento de la capacitancia de la doble capa compara con las resistencia de la solución en un tiempo de inmersión de 20 horas, a condiciones sin inhibidor y a velocidad de 0 rpm y 2500 rpm.

Como se aprecia en la figura 4.3.3 se observa que los valores de capacitancia de la doble capa electroquímica tanto a cero rpm como a 2500 rpm muestran un comportamiento parecido con valores similares a lo largo del tiempo (20 Horas). Esto quiere decir que los procesos de transferencia de carga tienen mayor interacción entre el metal y la disolución a mayores tiempos de inmersión, lo que indica menor actividad de corrosión.

Por otro lado la resistencia de transferencia de carga se incrementa con el paso del tiempo ser o indicando mayor protección de la corrosión del acero. Estos datos son consistentes tanto por la técnica de Rp como con los de impedancia.

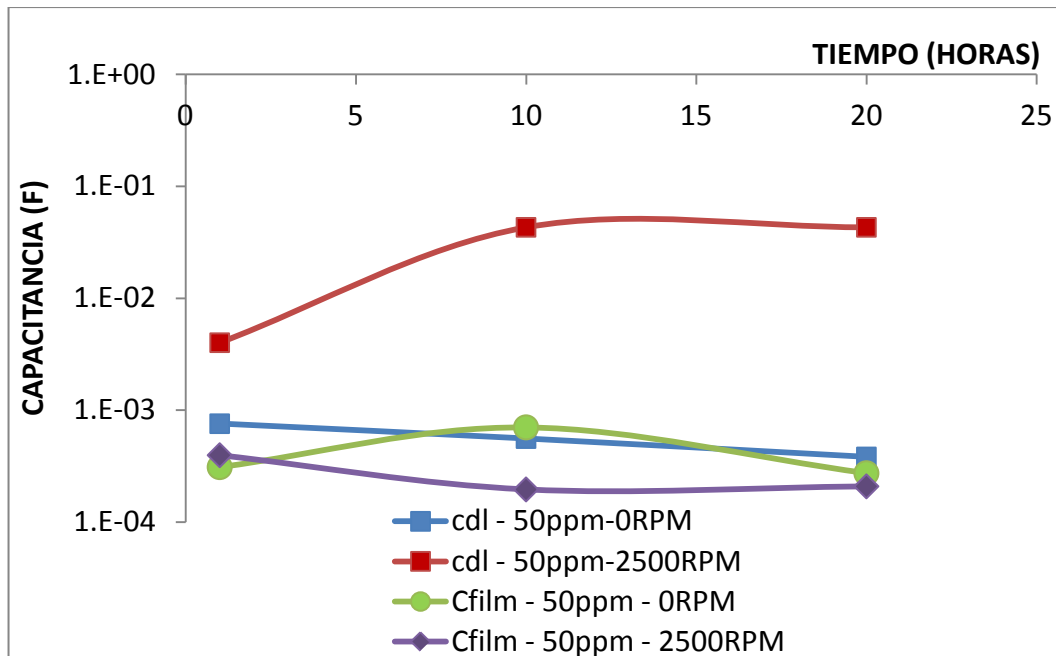


Figura 4.3.4 Grafica de comportamiento de la capacitancia de la doble capa y la capacitancia del inhibidor (film) en un tiempo de inmersión de 20 horas, a condiciones con inhibidor a 50 ppm y velocidad de 0 rpm y 2500 rpm.

En la figura 4.3.4 se observa que la capacitancia de la doble capa electroquímica cuando se ha adicionado inhibidor (50 ppm) se conserva casi lineal para el caso de cero rpm sin embargo a 2500 rpm la cdl exhibe un ligero incremento conforme pasa el tiempo de inmersión, por otro lado la capacitancia del inhibidor (film) disminuye a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Este comportamiento es favorable ya que indica que la película adsorbida no permite fácilmente el paso de las especies agresivas (incluyendo el agua) hacia la superficie metálica. Más aún el hecho de que disminuya esta capacitancia del film, indica una mayor eficiencia protectora del inhibidor.

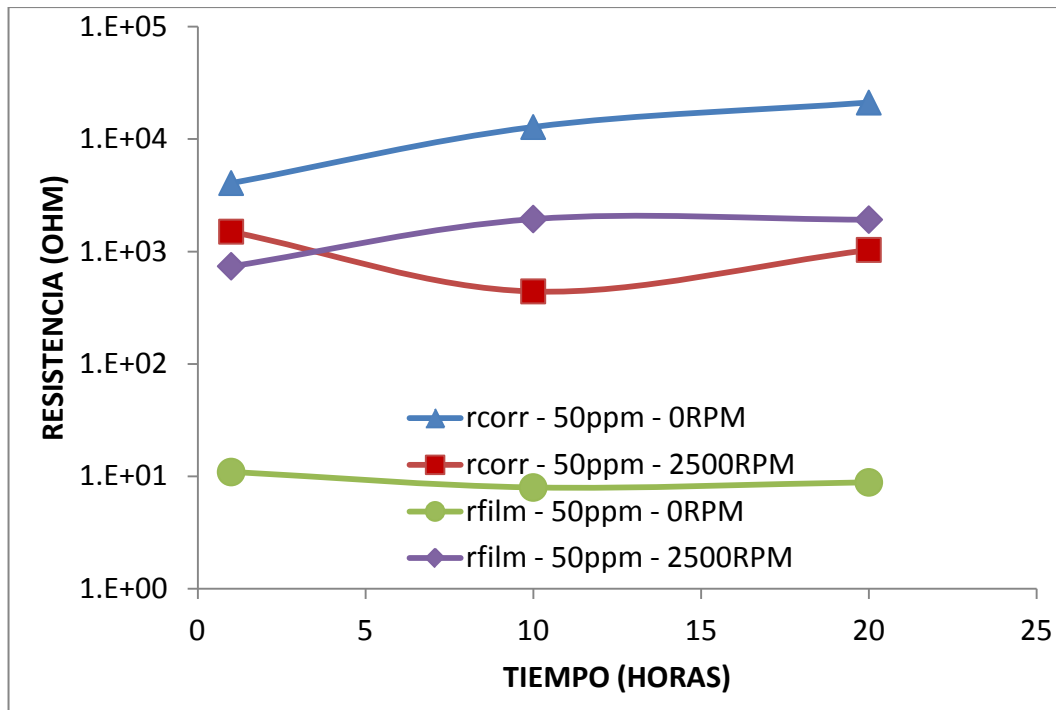


Figura 4.3.5 Grafica de comportamiento de la resistencia de transferencia de carga y resistencia del inhibidor (film) en un tiempo de inmersión de 20 horas, a condiciones con inhibidor a 50 ppm con velocidades de 0 rpm y 2500 rpm.

Finalmente en la figura 4.3.5 se presentan los resultados tanto de la resistencia de la transferencia de carga del metal a 50 ppm a cero y 2500 rpm. En ambos casos se logra observar una tendencia de aumentar la resistencia con el paso del tiempo, siendo mas evidente en condiciones estaticas. El hecho de que el incremento de la Rcorr (Rt) a 2500 rpm sea menos contundente que en el caso de cero rpm denota, como ya se comento con anterioridad que la incorporacion del inhibidor a la superficie metalica no es inmediata. Por otro lado la Rfilm a 50 ppm es mas alta a 2500 rpm que a cero rpm, lo que indicaria que la velocidad de corrosion a 2500 rpm tendria que ser menor en comparación con la de cero rpm. Sin embargo esto no ocurre ya que tanto como los resultados de impedancia como los de Rp. indican que la menor velocidad de corrosión se obtiene con cero rpm. Esta aparente contradicción puede explicarse que al incorpora 50 ppm a una alta velocidad genere que las características del film depositado sean irregulares presentando defectos con el transcurso del tiempo. En otras palabras la adición de 50 ppm a 2500 rpm no resulta beneficioso en condiciones de flujo turbulento ya que se presenta un efecto adverso en las propiedades pasivantes del inhibidor.



Circuitos Equivalentes Ajustados

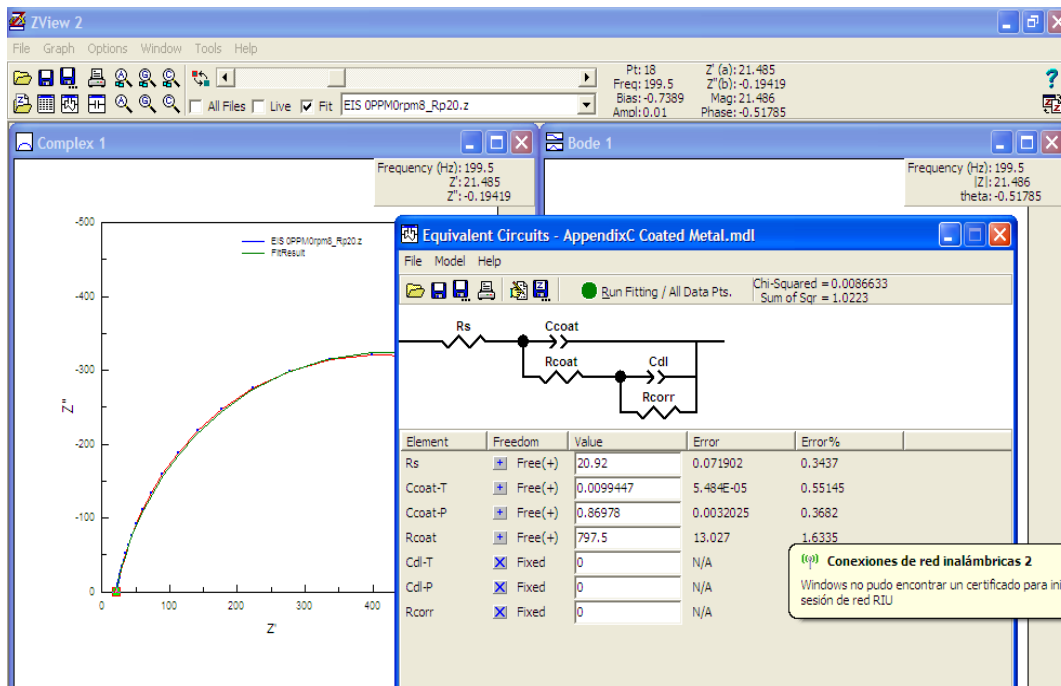
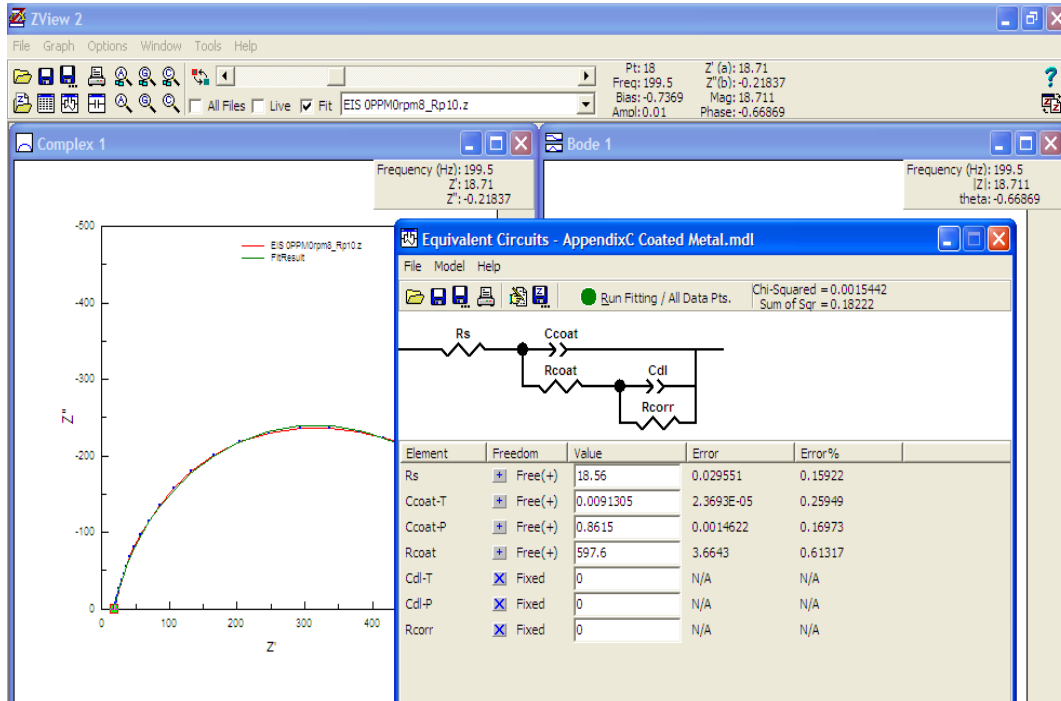


Tabla comparativa final de los valores mediante la técnica de impedancia



Tiempo hrs	cdl-SI-ORPM	rcorr - SI - 0RPM	cdl - SI - 2500RPM	rcorr - SI - 2500 RPM
1	0.0064016	557.6	0.0050112	389.4
10	0.0091305	597.6	0.0093544	560.5
20	0.0099447	797.5	0.0033351	775.6

Tiempo	cdl - 50ppm -ORPM	cdl - 50ppm -2500RPM	Cfilm - 50ppm 0RPM	Cfilm - 50ppm 2500RPM
1	0.00075812	0.004012	0.00031055	0.00039649
10	0.000558	0.043069	0.0007034	0.00019614
20	0.00038282	0.043062	0.00027368	0.00020897

Tiempo	rcorr - 50ppm - 0RPM	rcorr - 50ppm 2500RPM	rfilm - 50ppm - 0RPM	rfilm - 50ppm - 2500RPM
1	4063	1501	10.93	739.4
10	12801	441.8	7.964	1945
20	21118	1033	8.844	1921



Capítulo V Conclusiones

Concentración del Inhibidor	% Eficiencia Gravimetría	% Eficiencia Resistencia a la Polarización RP	% Eficiencia Impedancia Electroquímica EIS
Sin inhibidor (Blanco) cero RPM	Referencia	Referencia	Referencia
Con inhibidor 10 ppm cero RPM	27	19	33
Con inhibidor 50 ppm cero RPM	66	89	83
Sin inhibidor (Blanco) 2500 RPM	-	51	58
Con inhibidor 10 ppm 2500 RPM	-	79	65
Con inhibidor 50 ppm 2500 RPM	-	100	100

Se ha demostrado que el efecto de rotación del acero al carbón SAE 1018 (2500 rpm), resulta benéfico en la reducción de la velocidad de transferencia de carga sin la presencia de inhibidor. Por otro lado se observó que la adición del inhibidor utilizado, mejora la resistencia a la corrosión del acero 1018 tanto en condiciones estáticas como dinámicas llegando a disminuir los valores de velocidad de corrosión más del 50%, sin embargo a elevadas concentraciones del inhibidor la eficiencia del inhibidor disminuye atribuido a saturación en el sistema electroquímico, por lo que no se recomienda utilizar 50 ppm en condiciones turbulentas.

Se ha demostrado que a bajas concentraciones del inhibidor es necesario prolongar los tiempos de inmersión para obtener la máxima eficiencia del producto, tanto en condiciones estáticas como dinámicas.

Se ha demostrado que con la técnica de Rp no es posible detectar los mecanismos de protección del inhibidor a concentraciones bajas como lo realiza la técnica de impedancia. Para establecer las posibles características eléctricas los sistemas en estudio es necesario utilizar los circuitos eléctricos correspondientes a cada condición. Un primer circuito Rc y un segundo circuito en paralelo (2Rc), tienen que ser utilizados para el caso del metal desnudo (sin inhibidor) y para condiciones con inhibidor, respectivamente.

Utilizando la técnica gravimétrica se determinó que en condiciones estáticas a mayor concentración del inhibidor mayor el porcentaje de eficiencia obtenida, tal y como lo demuestra las mediciones de Rp e impedancia a cero rpm.



De acuerdo a los resultados obtenidos se demostró una mayor eficiencia del inhibidor usándolo a 50 ppm, de igual manera esta eficiencia es afectada por la velocidad del fluido, resultando que el acero sometido a condiciones estáticas registraron velocidades de corrosión hasta de un 50% más altas, estando de acuerdo con lo que sucede en los ductos que quedan empacados ya que estos presentan mayores indicaciones de pérdida de metal interna que los ductos que se encuentran operando y sometidos a un fluido laminar.



Capítulo VI Lista de símbolos

A: Área del electrodo
AC: Acero al carbono
C: Capacitancia
Cdc: Capacitancia de la doble capa
Cm: Centímetro
Cm²: Centímetros cuadrados
Cm³: Centímetros cúbicos
Cosh: Función coseno hiperbólico
CPE: Elemento de fase constante
D: Coeficiente de difusión
E_{corr}: Potencial de corrosión
EIE: Técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica
E₊: Potencial de Inversión
ESS: Electrodo de sulfatos saturado
F: Faradios
g: Gramos
H: Henrios
Hz: Hertz
K: Factor de difusión
KHz: Kilo Hertz
ml: mililitros
mM: Milimolar
mV/seg: Velocidad de barrido
MHz: Mega Hertz
mm: milímetros
ppm: Partes por millón
Q: Carga
R: Elemento resistivo



RS: Resistencia de la solución
Rtc: Resistencia de transferencia de carga
rpm: revoluciones por minuto
s: segundos
V: Volts
t: Tiempo
Ep: Espesor de película
Yo: Parámetro del elemento de fase constante
ZD': Impedancia de Warbug real
ZD'': Impedancia de Warbug imaginaria
 ρ : Densidad
s: Coeficiente de difusión
Sobrepotencial ($E_{\text{impuesto}} - E_{\text{corr}}$)
Ohms
 μm : Micrometros
 μF : Microfaradios
 $^{\circ}\text{C}$: Grados centígrados
F: Frecuencia
f: Angulo de fase
PEP: PEMEX Exploración y Producción.



Apéndice

* Aplicaciones tecnológicas

*José M. Malo T., Jorge Uruchurtu C.,
Beatriz Meza y Luis F. López C.**

Fontana, M. *Corrosion Engineering*.
McGraw Hill, New York, 1986.

Tabla 1. Tabla de criterios relativo de corrosión (Fontana, 1986).

<i>Resistencia a la corrosión relativa</i>	<i>Velocidades de corrosión</i>	
	<i>MPY</i>	<i>mm/año</i>
Sobresaliente	<1	<0.02
Excelente	1-5	0.02-0.1
Buena	5-20	0.1-0.5
Regular	20-50	0.5-1
Pobre	50-200	1-5
Inaceptable	200+	5+

*Tabla 2. Resumen de resultados de velocidades de corrosión
obtenidas para diferentes aguas de crudos y temperaturas.*

<i>Agua de Crudo</i>	<i>Temperatura, °C</i>	<i>Velocidad de corrosión</i>		
		<i>mA/cm²</i>	<i>MPY</i>	<i>mm/año</i>
Maya	Ambiente	0.22	100	2.5
	30	0.45	206	5.2
	40	0.20	91	2.3
Olmeca	Ambiente	0.13	60	1.5
	30	0.13	60	1.5
	40	0.12	55	1.4
Istmo	Ambiente	0.23	105	2.7
	30	0.20	91	2.3
	40	0.12	55	1.4



Glosario

Definiciones de acuerdo a la NRF-005-PEMEX-2000

1. **Absorción:** La incorporación de una sustancia en otra, de tal manera que la sustancia absorbida pierde sus características identificables, mientras que la sustancia absorbente conserva la mayoría de sus aspectos físicos originales.
2. **Aditivo:** Sustancia que se añade en pequeñas proporciones a un medio para provocar un cambio ventajoso en alguna de sus propiedades.
3. **Adsorción:** Adhesión de las moléculas de gases o líquidos a la superficie de cualquier metal u otra sustancia.
4. **Condensado:** Hidrocarburo líquido resultado de enfriamiento de los vapores de un crudo o de un gas húmedo.
5. **Corrosión Metálica:** Deterioro de un metal, generalmente un metal por la reacción química ó electroquímica con su medio.
6. **Disolvente:** Líquido en el cual se disuelven los activos para facilitar el manejo del producto, este puede ser agua o cualquier solvente orgánico como diesel, queroseno, aromina, diáfano, alcohol isopropílico, alcohol metílico, por mencionar algunos.
7. **Gas Amargo:** Gas natural que contiene azufre en forma de Sulfuro de Hidrógeno y mercaptanos.
8. **Gas Asociado:** Gas que contiene una proporción de hidrocarburos condensables y que son recuperables como líquidos a la presión y temperatura ambientales.
9. **Gas Húmedo:** Gas que contiene agua en alguna proporción.
10. **Gas Seco:** Gas natural con poco contenido de licuables, en cuya composición predomina el metano.
11. **Ingrediente Activo:** Sustancia contenida en una formulación que actúa como inhibidor de la corrosión. Una formulación puede contener una o mas sustancias o componentes activos.
12. **Inhibidor de Corrosión tipo Fílmico:** Es un compuesto químico orgánico, que al dosificarse al interior de los ductos forma una película entre la pared metálica y el medio corrosivo disminuyendo la velocidad de corrosión interior.
13. **Inhibidor de Corrosión:** Compuesto químico o formulación, ya sea orgánico o inorgánico, que se adiciona al fluido transportado en concentraciones adecuadas para controlar o reducir la corrosión.
14. **Medio Amargo:** Se define al fluido que contiene sulfuro de hidrógeno.
15. **Medio Dulce:** Se define al fluido que contiene bióxido de carbono.
16. **Método de Polarización lineal:** Es el método que se basa en perturbar el sistema +/- 20 milivolts, a partir del potencial de corrosión y medir la corriente neta dada por el sistema. La pendiente de la gráfica



- corriente vs potencial, proporciona el valor de R_p (resistencia a la polarización), para posteriormente calcular la velocidad de corrosión.
17. **Método de Resistencia Eléctrica:** Es el método que se basa en la variación de la resistencia del electrodo que se encuentra en contacto con el fluido, debido a la disminución de la sección transversal del mismo, por efecto corrosivo del medio.
 18. **Mezcla Aditiva:** Mezcla de dos o más compuestos inhibidores de corrosión, los cuales no interfieren entre sí para mejorar o disminuir la protección que se esperaría de cada uno aisladamente.
 19. **Mezcla Antagónica:** Mezcla de dos o más compuestos inhibidores de corrosión que en forma conjunta tienen un efecto contraproducente, presentando niveles de protección inferiores a los esperados de cada compuesto aisladamente.
 20. **Mezcla Envenenante:** Mezcla de dos o más compuestos inhibidores de corrosión que en forma conjunta aceleran el proceso de corrosión.
 21. **Mezcla Sinérgica:** Mezcla de dos o más compuestos inhibidores de corrosión que en forma conjunta alcanzan niveles de protección mayores a los esperados de cada compuesto aisladamente.
 22. **Monitoreo de la Corrosión:** Determinación de la velocidad de corrosión en tiempo, mediante la aplicación de diferentes técnicas gravimétricas y electroquímicas.
 23. **Parafinas:** Familia de hidrocarburos alifáticos saturados (alcanos), con fórmula general $C(n)H(2n+2)$
 24. **Sonda Corrosimétrica:** Elemento electrónico de medición de velocidad de corrosión por el principio de operación de resistencia eléctrica o resistencia a la polarización lineal, el cual mediante el apoyo de instrumentación adecuada puede obtener registros instantáneos acumulados, locales o remotos.
 25. **Técnica electroquímica:** Métodos de análisis basados en principios electroquímicos.
 26. **Técnica gravimétrica:** Método de análisis basado en pérdida de peso que sufre un material por efecto de la corrosión.
 27. **Testigo Corrosimétrico:** Espécimen de material metálico de especificación conocida, también denominado "cupón", que se utiliza para hacer observaciones y mediciones gravimétricas de velocidad de la corrosión.
 28. ²²**Electrolito:** Sustancia a través de la cual las cargas eléctricas son transportadas por un flujo de iones.
 29. **Diferencia de Potencial:** Desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.
 30. **Conductor Metálico:** Cable externo que conecta eléctricamente los electrodos (conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo).



Referencias bibliográficas

-
- ¹ Boletín de noticias ASTM marzo 2006
<http://www.conservaenergia.com/empresas/astm/boletin.htm>
- ² 2 CHARACTERIZATION
OF INHIBITOR AND CORROSION PRODUCT FILM
USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY (EIS)
H. B. Wang, H. Shi, T. Hong, C. Kang and W. P. Jepson
Corrosion center, Ohio University
340 ½ West State Street, Athens, OH 45701
NACE 2001, 01023
- ³ CHARACTERIZATION OF INHIBITOR AND CORROSION PRODUCT
FILM
USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY (EIS)
H. B. Wang, H. Shi, T. Hong, C. Kang and W. P. Jepson
Corrosion center, Ohio University
340 ½ West State Street, Athens, OH 45701
NACE 2001, 01023
- ⁴ NRF-005-PEMEX-2009
- ⁵ Estadísticas en reporte de fugas de pemex en la Región Sur
- ⁶ Hidráulica de los canales abiertos. Ven Te Chow. 1982.
- ⁷ pag 56 a 63 Stern and Geary, Journal. Electrochemical.
- ⁸ Notas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión,
Ruben Durán Romero, Juan Mendoza Flores, Joan Genesca Llongueras.
- ⁹ Notas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión,
Ruben Durán Romero, Juan Mendoza Flores, Joan Genesca Llongueras.
- ¹⁰ "Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización
potenciodinámica" norma ASTM G 59-91
- ¹¹ Técnicas Electroquímicas De Corriente Directa para La Medición De La
Velocidad De Corrosión, Francisco Javier Rodríguez Gómez
- ¹² Notas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión,
Ruben Durán Romero, Juan Mendoza Flores, Joan Genesca Llongueras.
- ¹³ NRF-005-PEMEX-2000 Protección Interior de Ductos con Inhibidores.
- ¹⁴ The Southern African Institute of Mining and Metallurgy 8th International
Corrosion Conference pag. 1 ,Hein Moller.
- ¹⁵ Uhlig, H.H. and Revie , R.W. Corrosion and Control 3rd ed. New York,
Wiley-Interscience, 1985.p. 108.



16 Foroulis, Z.A. "Role of solution pH on wet H₂S cracking in hydrocarbon production". Corrosion Prevention and Control p. 84-89 (1993).

17 Norma ASTM G 1- 03 Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens Tabla A.1.1 C.3.5 P.5

18 CHARACTERIZATION OF INHIBITOR AND CORROSION PRODUCT FILM

USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY (EIS)

H. B. Wang, H. Shi, T. Hong, C. Kang and W. P. Jepson

Corrosion center, Ohio University

340 ½ West State Street, Athens, OH 45701

NACE 2001, 01023

¹⁹ AFINIDAD REVISTA DE QUÍMICA TEÓRICA Y APLICADA
EDITADA POR LA ASOCIACIÓN DE QUÍMICOS E INGENIEROS
DEL INSTITUTO QUÍMICO DE SARRIÁ

Rotating Cylinder Electrode Study on the Influence of Turbulent Flow, on the Anodic and Cathodic Kinetics of X52 Steel Corrosion, in H₂S Containing Solutions.

Ricardo Galván-Martínez(1), Juan Mendoza-Flores(2), Rubén Durán-Romero(2)

and Juan Genescá-Llongueras

²⁰ Congreso Internacional de Ductos CIN-013, Juan Mendoza Flores, Joan Genesca Llongueras, Rubén Duran Romero, Esteban Garcia Ochoa.

²¹ "Evaluation of Corrosion film persistency by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)"; Huey J. Chen; Chevron Petroleum company; Paper 662 96 The NACE international Annual conference and Exposition.

²² Definiciones básicas de corrosión apuntes de Maestría en Corrosión, Ing. Jesús Cristo Policroniades Ramón.