



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

“EVALUACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN (2-METIL-2-  
IMIDAZOLINA Y 2-FENIL-2-IMIDAZOLINA) EN UN MEDIO  
SULFÚRICO”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

**PRESENTA**

**GABRIELA CASTRO DÍAZ**



**MÉXICO, Ciudad de México**

**2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ**

VOCAL: **M. EN C CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA**

SECRETARIO: **DR. SERGIO LÓPEZ LEÓN**

1ER. SUPLENTE: **M. EN I. PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA**

2° SUPLENTE: **M. EN I. JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio de Corrosión edificio D departamento de ingeniería metalúrgica. Facultad de Química UNAM, Ciudad Universitaria. Coyoacán México Distrito Federal.

**ASESOR DEL TEMA:**

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

\_\_\_\_\_

FIRMA

**SUSTENTANTE (S):**

GABRIELA CASTRO DÍAZ

\_\_\_\_\_

FIRMA

# ÍNDICE

---

Resumen.....	4
Objetivos .....	5
Hipótesis .....	5
Capítulo I.....	7
1 Bases Teóricas.....	7
1.1 Corrosión .....	7
1.1.1 Clasificación de los procesos de corrosión.....	8
1.2 Corrosión en ductos .....	9
1.3 Importancia y disminución de la corrosión .....	11
1.4 Inhibidores de corrosión.....	12
1.4.1 Inhibidores anódicos.....	12
1.4.2 Inhibidores de adsorción.....	12
1.4.3 Inhibidores catódicos.....	13
1.4.4 Inhibidores de corrosión orgánicos.....	14
1.5 Las imidazolinas como inhibidores de corrosión .....	15
1.5.1 Características generales de las imidazolinas [9].....	16
1.5.2 Características de la 2-fenil-2-imidazolina y la 2-metil-2-imidazolina .....	17
1.5.3 El efecto de las imidazolinas en soluciones ácidas. ....	18
1.6 Técnicas electroquímicas para la evaluación de inhibidores de corrosión.....	18
1.6.1 Técnicas electroquímicas de corriente directa.....	19
1.6.2 Técnicas electroquímicas de corriente alterna .....	23
Capítulo II.....	31
2 Desarrollo Experimental .....	31
2.1 Preparación de la celda electroquímica .....	33
2.2 Ensayos electroquímicos .....	34
Capítulo III.....	37
3 Resultados y Discusión .....	37
3.1 Evaluación electroquímica de 2-metil-2-imidazolina (inhibidor A) y 2-fenil-2-imidazolina (inhibidor B) como inhibidores de corrosión en presencia de oxígeno ...	37
3.2 Evaluación electroquímica de 2-metil-2-imidazolina (inhibidor A) y 2-fenil-2-imidazolina (inhibidor B) en una solución con inyección de Nitrógeno.....	51
3.3 Evaluación electroquímica de 2-metil-2-imidazolina y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidores de corrosión con burbujeo de CO <sub>2</sub> .....	61
3.3.1 Análisis general de los tres sistemas.....	71

Capítulo IV .....	75
4 Conclusiones .....	75
Bibliografía .....	76
Anexo I .....	82
Anexo II .....	93

# RESUMEN

---

La destrucción de los materiales metálicos por efecto de la corrosión es un problema tecnológico de una gran importancia, ya que tiene asociado pérdidas económicas y humanas muy importantes que afectan el patrimonio de cualquier país. Debido a esto son muchos los esfuerzos de investigación para el entendimiento y control de este fenómeno.

Una de las líneas de investigación para la disminución de la velocidad de corrosión, es la evaluación de distintos inhibidores de corrosión. Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas, ya sean inorgánicas u orgánicas que al adicionarse en el medio corrosivo en pequeñas cantidades (del orden de 20 ppm), actúan en la superficie metálica ocasionando que el fenómeno de corrosión disminuya notablemente.

El objetivo de este trabajo de investigación es la evaluación de inhibidores de corrosión orgánicos derivados de las imidazolinas como son la 2-fenil-2-imidazolina y la 2-metil-2-imidazolina en un medio agresivo (ácido sulfúrico), para identificar la concentración de mayor eficiencia.

Se han evaluado en distintas concentraciones: 10ppm, 20ppm, y 50 ppm, en una solución de ácido sulfúrico con concentración 0.02 M en condiciones con burbujeo de CO<sub>2</sub> y con burbujeo de Nitrógeno.

Las pruebas realizadas para la evaluación son técnicas electroquímicas como la impedancia, curvas de polarización y resistencia a la polarización.

## OBJETIVOS

---

Evaluar el efecto inhibitor de dos imidazolinas para determinar la concentración de mayor eficiencia a diferentes condiciones: con burbujeo de CO<sub>2</sub> y nitrógeno en un medio sulfúrico, a través de técnicas electroquímicas como es la impedancia.

## HIPÓTESIS

---

La eficiencia de un inhibidor está determinada por la concentración de éste; al agregarlo en un medio ácido se necesita de mayores concentraciones para obtener mejores eficiencias.

La velocidad de corrosión en un medio ácido con burbujeo de CO<sub>2</sub> será mayor comparada con un medio ácido con burbujeo de nitrógeno.



A close-up photograph of a dark, heavily rusted metal gear. The gear's teeth are prominent, showing a mix of dark brown and orange-red rust. The background is dark and out of focus. Overlaid on the center of the gear is the text 'Capítulo I' and 'Bases teóricas' in a white, bold, sans-serif font with a blue drop shadow.

# Capítulo I

## Bases teóricas



# CAPÍTULO I

## 1 BASES TEÓRICAS

---

### 1.1 CORROSIÓN

La corrosión se puede caracterizar como una degradación química o electroquímica entre un material – generalmente un metal– y su ambiente que produce el deterioro del material y sus propiedades. Una de las definiciones más aceptadas para corrosión es la proporcionada por el “Corrosion Education Manual” de la federación Europea de Corrosión: *corrosión es el ataque de un material por una reacción con el medio ambiente, con el consecuente deterioro de sus propiedades, es decir, es el paso espontáneo al estado combinado químico.* [1]

Para la obtención de metales de uso tecnológico es necesaria la transformación de minerales, como el óxido de hierro, que requieren de grandes cantidades de energía; al necesitar de más energía, mayor será su tendencia a regresar al estado natural. La corrosión es un proceso natural de los metales para regresar a su estado estable. Por lo tanto es un inconveniente que no puede evitarse, y debe estudiarse la relación del material con su entorno, y así determinar el método más eficaz para controlarla. Se puede observar todos los días y en todas partes, en los automóviles, los aparatos electrodomésticos y grandes estructuras metálicas. Por eso es muy importante su investigación y el desarrollo de nuevos sistemas, materiales y métodos para su control.

Los recursos naturales y la economía se pueden ver afectados al no actuar ante este fenómeno.

### **1.1.1 Clasificación de los procesos de corrosión**

La corrosión se da en presencia de sustancias conductoras como es un medio acuoso, gaseoso o por altas temperaturas. Para que se lleve a cabo una reacción de corrosión deben coexistir los siguientes elementos: un electrolito, una superficie metálica con carga negativa (ánodo) y otra área con una carga positiva (cátodo). [2]

El ánodo describe aquella porción de superficie metálica en la que tiene lugar la liberación de los electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones. El cátodo es la superficie metálica donde los electrones producidos por el ánodo se combinan con los iones presentes en el electrolito.

Los factores más importantes para clasificar la corrosión son:

- Medio que la produce
  - Química o seca
  - Electroquímica o húmeda
- Morfología de ataque
  - Corrosión uniforme
  - Corrosión localizada
    - Microscópica: intergranular, fractura por corrosión, bajo tensión, etcétera.
    - Macroscópica: galvánica, erosión, agrietamiento, picadura, etcétera.

- Ataque químico acompañado de una acción mecánica:
  - Cavitación, erosión, frotamiento, etcétera.

## 1.2 CORROSIÓN EN DUCTOS

Los ductos en la industria del petróleo, en su mayoría, están fabricadas de acero al carbono, un material con numerosas propiedades a un bajo costo, este tipo de tuberías están sometidas a altas temperaturas (entre 315 a 515°C) [3], porque transportan los productos de la destilación; también transportan soluciones ácidas que aceleran la degradación del ducto. La durabilidad del acero dependerá de las acciones que se tomen para identificar el tipo de corrosión presente y así encontrar la forma más eficiente de disminuirla.

La corrosión en este tipo de estructuras puede ocurrir de distintas formas, pero las más comunes se describen a continuación:

### a) Corrosión por picaduras

Este tipo de corrosión se caracteriza por la presencia de orificios en la superficie metálica, las picaduras pueden tener distintas formas y tamaños; el proceso de formación de la picadura puede estar en función del entorno al que esté expuesto el metal y es más frecuente en metales como el acero inoxidable y los aluminios, que son expuestos a soluciones salinas naturales como el agua de mar (NaCl), aguas duras con altos contenidos de CaCO<sub>3</sub>. [4]. Una vez iniciada la picadura se tiene una zona anódica (metal desnudo) y una zona catódica (metal pasivo).

## **b) Corrosión galvánica**

Es simplemente la reacción de corrosión que ocurre entre dos metales diferentes, que se ponen en contacto por la diferencia de potencial que existe entre los dos; el material más noble actúa como cátodo donde algunas especies oxidantes son reducidas. El metal más activo actúa como ánodo.

La reacción anódica es por definición una disolución del metal, [5] mientras que la reacción catódica es para fines prácticos una reacción de reducción del oxígeno o el hidrógeno o una combinación de ambos. En este tipo de situaciones otras especies pueden tener un papel importante, por ejemplo, el cloruro en sistemas donde se transportan soluciones salinas.

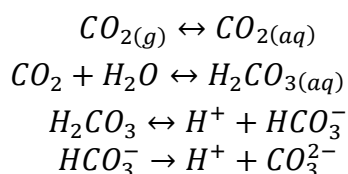
La corrosión galvánica y cómo se relacionan estos parámetros electroquímicos son considerados como una referencia importante de los procesos catódicos que ocurren en la ingeniería de materiales.

## **c) Corrosión por H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>**

Es un tipo de corrosión muy frecuente en ductos petroleros donde se transporta agua, gas y petróleo. El H<sub>2</sub>S se encuentra en el gas natural (gas amargo), este tipo de gas se encuentra a altas profundidades y para ser extraído se necesitan de técnicas de explotación donde se inyectan gases como el CO<sub>2</sub>. Estos dos gases se disuelven formando ácidos que aceleran la velocidad de corrosión del ducto fabricado con acero al carbono. Este tipo de corrosión tiene un gran impacto económico.

Este tipo de corrosión también está presente en las refinerías donde el crudo es procesado y está mezclado con gases como el CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S y otros. La corrosión por H<sub>2</sub>S es más frecuente porque está presente en la mayoría de los procesos tanto de extracción como en los procesos de refinación de hidrocarburos.

La corrosión por CO<sub>2</sub>, también llamada corrosión dulce, [3] involucra la concentración de este y su interacción con otros componentes como son el agua y la temperatura; dependiendo de la concentración de CO<sub>2</sub> se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones:



Este tipo de corrosión ha sido estudiada por mucho tiempo, siempre encontrando nuevos resultados.

### **1.3 IMPORTANCIA Y DISMINUCIÓN DE LA CORROSIÓN**

El estudio de los mecanismos de corrosión es importante para conocer el comportamiento de los aceros en distintos medios a los que son sometidos por los procesos industriales.

La evaluación, estudio y desarrollo de los inhibidores brindan información sobre su comportamiento y su mecanismo de protección según el medio que se utilice. El uso de inhibidores a nivel industrial es importante por su bajo costo y su alta eficiencia.

Actualmente se estudian inhibidores de sustancias orgánicas presentes en plantas o bacterias que pueden ser muy eficientes para disminuir la corrosión.

Los inhibidores de corrosión se pueden clasificar por su origen, campo y técnicas de aplicación o por su mecanismo como se describe a continuación:

#### **1.4 INHIBIDORES DE CORROSIÓN**

Son sustancias químicas, orgánicas o inorgánicas, que al ser agregadas en pequeñas cantidades en un medio corrosivo actúan en la superficie metálica disminuyendo el fenómeno de corrosión notablemente. El uso y desarrollo de los inhibidores de corrosión proporciona grandes beneficios porque alargan la vida útil de las tuberías.

##### **1.4.1 Inhibidores anódicos**

Son compuestos insolubles que precipitan en sitios anódicos evitando así la corrosión. Estos pueden ser hidróxido de sodio, carbonatos silicatos y borato de sodio.

Una de las desventajas de este tipo de inhibidores es que deben estar en elevadas concentraciones para asegurar la fijación de la película de óxido, porque de no ser así se podría producir corrosión por picaduras.

##### **1.4.2 Inhibidores de adsorción**

Son moléculas orgánicas que aíslan el metal del medio ácido, protegiendo la superficie por adsorción. Este tipo de inhibidores actúan principalmente en la reacción anódica. Para su aplicación se deben tener en cuenta varios factores como son la temperatura, la velocidad del fluido, las impurezas en la superficie metálica, etcétera.

Estos inhibidores obedecen a la afinidad que tienen por la superficie metálica, es decir, la superficie y el inhibidor pueden tener una carga positiva o negativa produciendo una atracción física electrostática. Otro tipo de atracción es del tipo químico, esta forma un enlace entre la película y la superficie metálica.

### **1.4.3 Inhibidores catódicos**

Son sales como el bicarbonato de sodio, sulfato de zinc y sulfato de magnesio, etcétera. Actúan al formar una película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie metálica. Este tipo de inhibidores, contrario a los anódicos, actúan sobre toda la superficie metálica y tienen una menor eficacia.

El empleo de inhibidores de corrosión es común en la industria, pero se deben tener en cuenta diversos factores que pueden disminuir su eficiencia. Al aplicarlos en soluciones acuosas se debe saber el tipo de solución que será tratada. El agua de mar tiene altas concentraciones de sales en solución que pueden variar el comportamiento del inhibidor. Otro factor que se debe tener en cuenta es el oxígeno y CO<sub>2</sub> en solución, este puede ser eliminado al inyectar un gas inerte en la solución con.

Para la elección de un inhibidor de corrosión orgánico se hace por lo regular de manera empírica, pero se pueden relacionar las eficiencias con las propiedades de las moléculas, algunos aspectos importantes son:

- Estructura electrónica
- Afinidad electrónica
- Momentos dipolares



- Fuerzas intermoleculares
- Potencial de ionización

Para determinar la eficiencia de inhibición se emplea la ecuación 1:

$$\%EI = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}^i}{i_{corr}^{\circ}} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$i_{corr}^{\circ}$ : Densidad de corriente del blanco.

$i_{corr}^i$ : Densidad de corriente con el inhibidor.

#### 1.4.4 Inhibidores de corrosión orgánicos

Algunos de los inhibidores de corrosión orgánicos son compuestos de amino carboxilados, del ácido cianúrico y del ácido isoftálico, el ácido benzoatiazolítico (BTTSA) y sus sales aminas; además de los complejos derivados del ácido tolúil propiónico (TPA) con amina o metales de transición.

Sus mecanismos de acción se pueden clasificar por:

##### 1. Pasivación anódica

Puede mostrarse utilizando la técnica de voltametría lineal de barrido, que los inhibidores de corrosión orgánicos actúan como pasivadores anódicos [6]. Esto se puede explicar por su adsorción sobre los metales, o los óxidos de metal.

##### 2. Rellenado de poros Es en las zonas de los defectos donde se crean celdas galvánicas localizadas, en donde se liberan iones de hierro; éstos se combinarían

con los inhibidores de corrosión para formar complejos extremadamente insolubles en el sitio del defecto, que literalmente lo rellenan, rompiendo así la celda galvánica.

### 1.5 LAS IMIDAZOLINAS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Las imidazolininas son producto de una reacción de reducción parcial de los imidazoles, estas moléculas se produjeron por primera vez en 1858 por *Debus* a partir de *glioxal* y amoníaco y se les dio el nombre de *glioxalina*. Años después en 1888 serían nombradas como imidazoles por Hantzsch. [7]

Estas moléculas son heterociclos producidos por una reducción parcial de los imidazoles; de estos se conocen tres isómeros, dependiendo de la posición del doble enlace en el anillo de cinco miembros, 2-, 3-, y 4- imidazolinina: de ellos el más importante son las 2-imidazolininas por la cantidad de sus aplicaciones. Este tipo de moléculas están constituidas por dos partes: una parte polar que se adhiere a la superficie metálica y otra hidrofóbica que repele las sustancias presentes en el medio. Comúnmente, las 2-imidazolininas son muy solubles en disolventes polares como el agua.

El uso de imidazolininas como inhibidores de corrosión (entre otros compuestos del mismo tipo) comenzó en los años 90, este tipo de inhibidores tienen la propiedad de formar mono capas sobre la superficie metálica con una concentración mínima; esta propiedad brinda dos ventajas: alta eficiencia y baja toxicidad, ya que al ser concentraciones muy bajas es mínimo su impacto en el medio ambiente. [8]

Las imidazolininas presentan gran efectividad de inhibir la corrosión en ductos de transporte de derivados del petróleo.

### 1.5.1 Características generales de las imidazolininas [9]

Las imidazolininas se caracterizan por tres componentes (figura 1.1): un anillo formado por el grupo funcional imidazol, el sustituyente 1 que es una cadena del grupo alquilo, que al final de esta cadena tiene un grupo funcional OH-, NH<sub>2</sub> o Cl; el último componente, un sustituyente en la posición 2 formado por una larga cadena frecuentemente hidrofóbica.



R= sustituyente en la posición 1

R<sub>1</sub>= sustituyente en la posición 2

Figura 1.1 Estructura química de la imidazolinina

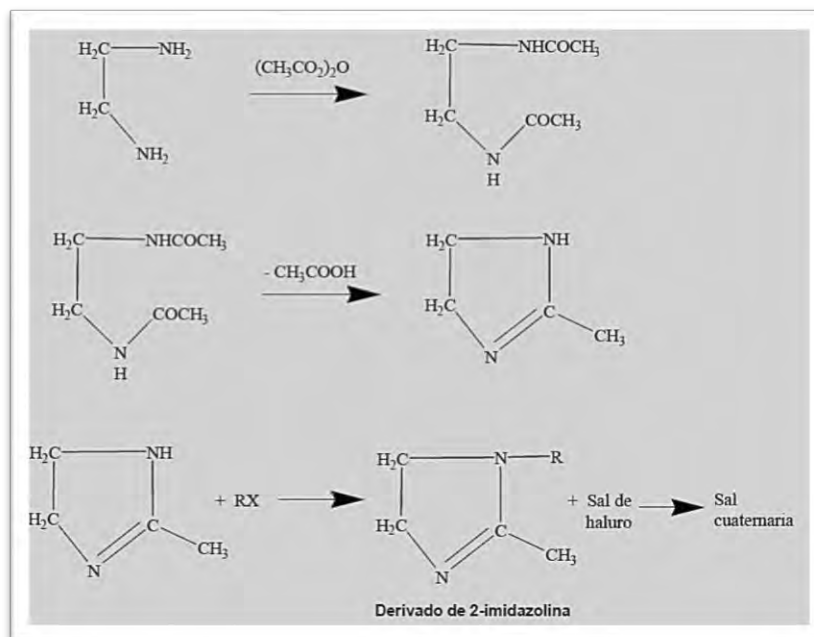


Figura 1.2 Síntesis de las 2-imidazolininas en el laboratorio [9]

### 1.5.2 Características de la 2-fenil-2-imidazolina y la 2-metil-2-imidazolina

La 2-metil-2-imidazolina tiene un grupo funcional y un sustituyente metil en la posición 2; la obtención de esta molécula se puede hacer en un laboratorio utilizando diversos métodos [9]; en la figura 1.3 se muestra la secuencia de formación de la 2-metil 2-imidazolina que comienza con la reacción entre etilendiamida y anhídrido acético. La 2-fenil-2-imidazolina tiene un sustituyente fenil en la posición dos en la figura 1.3, se aprecian la reacción de formación de la 2-fenil-2-imidazolina. Esta molécula fue sintetizada por Fossel mediante el calentamiento de tiobenzamida y etilendiamida.

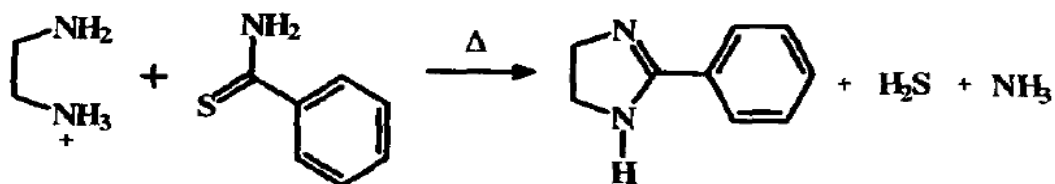


Figura 1.3 Obtención de 2-fenil-2-imidazolina

En la imagen 1.3 se muestran las estructuras de la 2-metil-2-imidazolina y 2-fenil-2-imidazolina con su fórmula

Tabla 1.1 Estructura de la 2-metil-2-imidazolina y 2-fenil-2-imidazolina.

Inhibidor	Fórmula
<b>2-metil-2-imidazolina</b> 	$C_4H_8N_2$
<b>2-fenil-2-imidazolina</b> 	$H_2SO_4 + C_9H_{10}N_2$

### **1.5.3 El efecto de las imidazolinas en soluciones ácidas.**

Las soluciones son una parte importante en los mecanismos de corrosión, por eso es necesario conocer el comportamiento de la solución para determinar su desempeño con los inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de corrosión en soluciones ácidas pueden tener los siguientes efectos:

1. La adsorción de la molécula del inhibidor en una interfase metal solución, por lo tanto, modifica la doble capa electroquímica.
2. El inhibidor puede participar en las reacciones anódica o catódica reduciendo así la acción inhibidora del compuesto agregado, y en función del pueden acelerar las velocidades de corrosión.
3. Si el inhibidor forma una doble capa modificada, disminuye la generación de hidrógeno, que a su vez puede ser adsorbido por el metal.

La mayoría de los estudios relacionados a las imidazolinas registran que el efecto inhibidor de estas se encuentra en el par de electrones libres del nitrógeno el cual permite la adsorción de la molécula a la superficie metálica.

### **1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN**

Son pruebas para evaluar la eficiencia de los inhibidores en un laboratorio y estas dependen del objetivo que se quiere estudiar.

## 1.6.1 Técnicas electroquímicas de corriente directa

### 1.6.1.1 Curvas de polarización

Las curvas de polarización son la expresión gráfica de la relación del potencial en función del logaritmo de la corriente. La técnica aplica un potencial, positivo para recibir una respuesta anódica, o negativo para obtener una respuesta catódica. Esta es una técnica destructiva por los potenciales que deben aplicarse y se utiliza para caracterizar una interfase por medio de la relación potencial (E)-corriente (i)

El potencial de corrosión se define como el potencial al cual la velocidad de reacción de reducción es igual a la reacción de oxidación. Este está presente en ambas corrientes (anódica y catódica), sobre la superficie del metal, y son exactamente iguales en magnitud, por lo tanto no hay una corriente que evaluar

La obtención de datos se hace de manera experimental; para ello existen las siguientes técnicas:

**Galvanodinámica:** se circula una corriente que se hace variar de modo uniforme con el tiempo y se registra el cambio del potencial.

**Potenciodinámica:** el potencial se hace variar de modo uniforme con el tiempo y se registra el cambio de la corriente.

**Galvanostática:** la corriente se mantiene constante y se registra la variación del potencial.

**Potenciostática:** el potencial se mantiene constante y se registra la variación de la corriente en el sistema.

### 1.6.1.2 Extrapolación de Tafel

Para determinar experimentalmente la pendiente anódica ( $\beta_a$ ) y la pendiente catódica ( $\beta_c$ ) es recomendable graficar en una escala logarítmica la densidad de corriente para poner en evidencia la relación lineal que existe entre esta y el sobre potencial ( $\eta$ )

La extrapolación de Tafel está basada en el hecho de alejarse de la región del potencial de corrosión, la curva experimental se superpone a la curva de polarización real la figura 1.4 muestra que la pendiente es constante y es llamada región de Tafel, y la pendiente también se llama pendiente de Tafel. Si la línea que representa la región Tafel se extrapola para encontrar el potencial de corrosión  $i_{corr}$

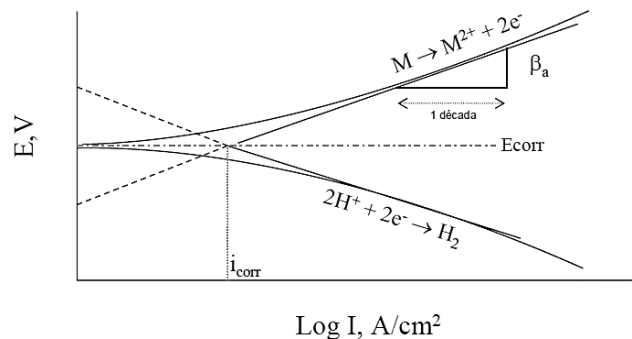


Figura 1.4: Grafica de Potencial ( $\eta$ ) vs  $\log i$  mostrando e comportamiento Tafel

A partir del valor de  $i_{corr}$  se puede calcular la velocidad de corrosión con la ecuación 6



### 1.6.1.3 Resistencia a la polarización ( $R_p$ )

Es un método propuesto por Stern y Geary [10] y está planteado en la suposición que las curvas de polarización son rectas cercanas al potencial de corrosión, utilizando la ecuación sobre potenciales pequeños.

$$R_p = \left[ \frac{\Delta E}{\Delta i} \right] = \frac{b_a b_c}{2.303 i_{corr} (b_a + b_c)} \quad \text{Ecuación 2}$$

Despejando  $i_{corr}$ .

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303 R_p (b_a + b_c)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Y se define una constante B y es igual a 0.026[V]

$$B = \frac{(b_a b_c)}{[2.303(b_a + b_c)]} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde B es una constante que relaciona las pendientes de Tafel de las curvas anódica y catódica,

Donde  $b_a$  es la pendiente anódica

$b_c$  es la pendiente catódica

Entonces

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Ecuación 5}$$

A partir de esta ecuación se puede calcular la velocidad de corrosión con factores de conversión correspondientes a las leyes de Faraday de carga y masa para Hierro (en este ejemplo).

$$10^{\log i_{corr}} \left( \frac{A}{cm^2} \right) \left( \frac{1C}{1A \cdot s} \right) \left( \frac{1eq-mol}{96500C} \right) \left( \frac{56g}{2 eq-mol} \right) \left( \frac{1cm^3}{7.8g Fe} \right) \left( \frac{10mm}{1cm} \right) \left( \frac{3600s}{1hr} \right) \left( \frac{24hr}{1dia} \right) \left( \frac{365dias}{1año} \right) =$$

$$V_{corr} \left( \frac{mm}{año} \right) \quad \text{Ecuación 6}$$

Esta ecuación es sólo una aproximación del comportamiento electroquímico de los metales al corroerse.

La ecuación de Stern y Geary establece la relación de la velocidad de corrosión con la resistencia a la polarización y tiene un parecido con la Ley de Ohm donde también están involucrados: la resistencia, una corriente y voltaje.

Para la correcta realización del procedimiento experimental es necesario seguir el procedimiento que se menciona en la norma ASTM-G 59 91 “Práctica estándar para la realizar medidas de resistencia a la polarización Potenciodinámica”.

#### 1.6.1.4 Alcances y limitaciones de la técnica resistencia a la polarización

Es una técnica no destructiva debido a las mínimas perturbaciones sobre el electrodo, además de proporcionar la velocidad de corrosión instantánea; otra ventaja es que para la realización de esta técnica no se necesita de equipo especializado y por lo tanto es una técnica económica.

Limitaciones: para la correcta recolección de datos es necesaria la estabilización del sistema, además de una adecuada selección de la velocidad de barrido. Otra desventaja es que la celda puede ser altamente resistiva en algunos sistemas.

## 1.6.2 Técnicas electroquímicas de corriente alterna

### 1.6.2.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica

En esta técnica la corriente aplicada es alterna, basado en un circuito eléctrico formado por la superficie del electrodo de trabajo y la interfase de la solución, todo esto considerando la ley de Ohm para corriente directa

$$E = IR \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde la Resistencia es R, I es la corriente, y E es la diferencia de potencial; en el caso de la impedancia R es sustituido por Z por lo tanto la expresión queda de esta manera

$$E = IZ \quad \text{Ecuación 8}$$

La diferencia entre la Z de la impedancia y la R de la ley de Ohm se encuentra en que en la impedancia dependerá de la frecuencia con que se aplica; cada frecuencia se define por la relación entre la amplitud de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase.

Los resultados de la impedancia pueden ser analizados por círculos eléctricos equivalentes entre la superficie de trabajo y la interfase de la solución, como el circuito

Randles (figura 1.4) donde se hace una analogía entre el sistema físico experimental y un circuito eléctrico con diversos componentes.

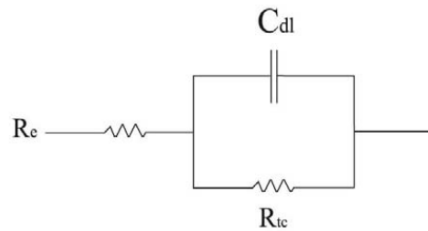


Figura 1.4 Circuito Randles

Donde ( $R_e$ ) representa la resistencia del electrolito, ( $C_{dl}$ ) un capacitor que combinado con la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), representan la interfase corroyéndose.

La impedancia puede ser graficada con un determinado número de frecuencia en un plano cartesiano; que se denomina diagrama de Nyquist (figura 1.5), cada punto de la gráfica representa la impedancia a una frecuencia correspondiente. El eje de las ordenadas, corresponde al componente imaginario ( $Z''$ ), siendo este el componente capacitivo, y el eje de las abscisas es la parte real de la impedancia ( $Z'$ ), puede decirse que es el componente resistivo del sistema.

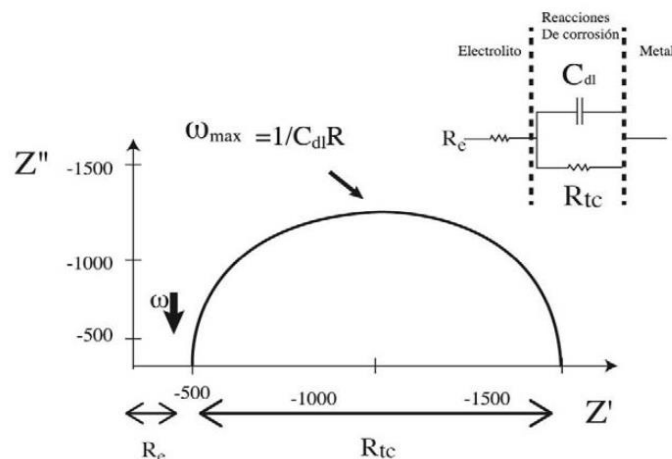


Figura 1.5 Diagrama de Nyquist que representa el proceso del circuito de Randles

Las altas frecuencias en un diagrama de Nyquist (figura 1.6 A) se representan en el lado izquierdo y proporcionan información de la impedancia dominada por la resistencia de la solución. Del lado derecho se encuentran las bajas frecuencias que representan los fenómenos de transferencia de carga y capacitancia asociada al crecimiento de la película.

A cada valor de impedancia le corresponde un valor de frecuencia y se puede representar gráficamente con un diagrama de Bode (figura 1.6 B), este diagrama contiene la información complementaria del ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica. Los diagramas de Bode muestran cuando un electrodo tiene más de una reacción, así como las constantes de tiempo que pueden cambiar con el potencial.

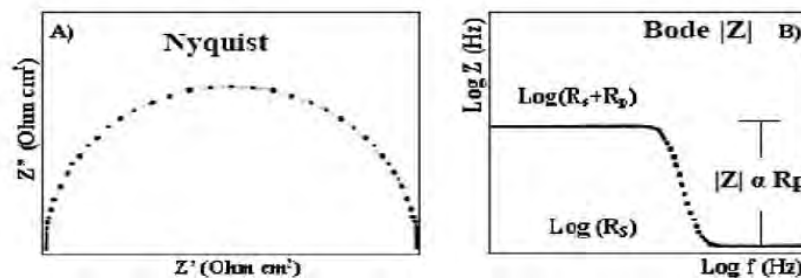


Figura 1.6 A) Grafica de Nyquist ( $Z'$  vs  $Z''$ ) B) Diagrama de Bode  $\text{Log de } Z$  vs  $\text{Log de } f$  correspondiente al grafico A

El diagrama de Nyquist (figura 1.7) facilita el análisis de datos pues a partir de él se puede estimar el valor de la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ) que es el límite de la alta frecuencia de  $Z'$  y la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) es la suma de la resistencia a la solución y el límite de  $Z'$  a altas frecuencias.

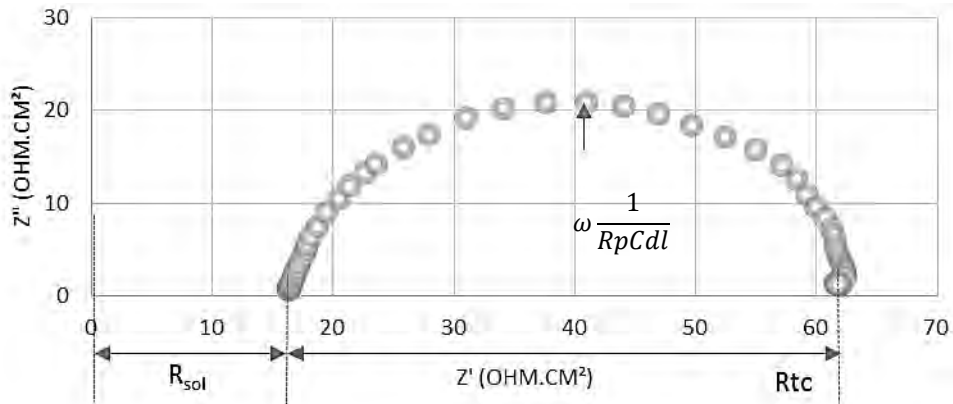


Figura 1.7: Análisis gráfico de la respuesta de impedancia electroquímica de un sistema de corrosión.

La capacitancia del sistema puede calcularse a partir de la frecuencia máxima del semicírculo del diagrama de Nyquist utilizando la siguiente ecuación:

$$\omega = \frac{1}{R_p C_{dl}} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

$\omega$ : es la frecuencia angular.

$R_p$ : es la resistencia a la polarización.

$C_{dl}$ : es la capacitancia del sistema asociada a la doble capa.

A continuación, se muestran ejemplos de los posibles comportamientos de los sistemas analizados por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica.

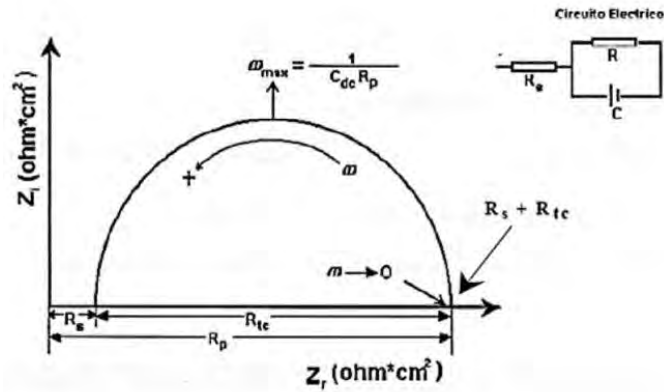


Figura 1.8 Diagrama de Nyquist sistema de transferencia de carga simple

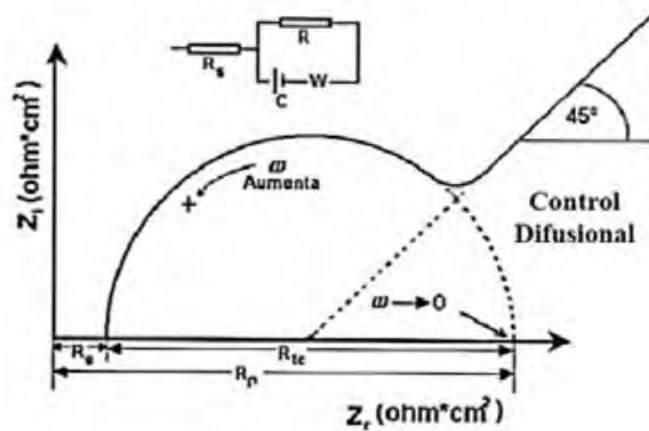


Figura 1.9 Diagrama Nyquist sistema controlado por transferencia de carga y difusión

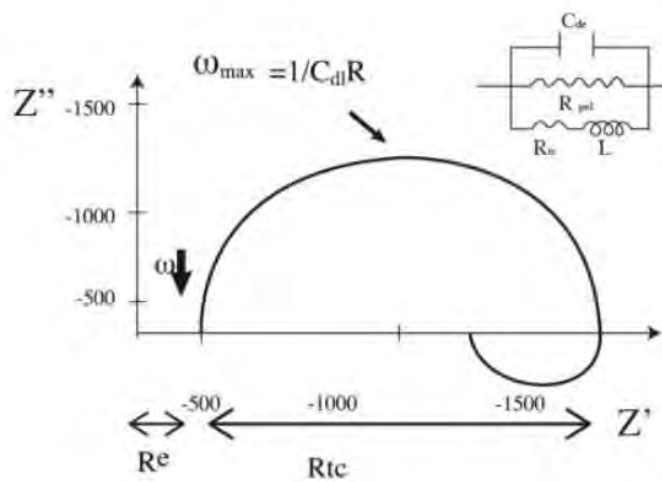


Figura 1.10 Diagrama Nyquist sistema controlado por transferencia de carga y adsorción de especies



### 1.6.2.2 Limitaciones y alcances de EIS

Es una técnica alto campo no destructiva que describe los mecanismos de corrosión del sistema estudiado, es decir, revela los procesos de oxidación y formación de especies de cada etapa del sistema; y comparado con otras técnicas como resistencia a la polarización o gravimetría es rápida.

Algunas de las limitaciones de esta técnica es que se necesita de equipo especializado para su realización; además de que los resultados son difíciles de interpretar y se necesita de personas con una preparación especial.

Otra limitación es determinar el rango de frecuencias correcto para el sistema, y prevenir así, que el componente imaginario llegue a 0 en altas y bajas frecuencias. Lo más recomendable es usar un rango de frecuencias entre 7 a 10 décadas ( $10^{-2} - 10^5$  Hz) [11] la tabla muestra para diferentes sistemas la frecuencia a la cual sucede la máxima impedancia ( $Z''$ ) y el rango de frecuencia requerido para diferentes velocidades de corrosión, considerando una capacitancia (Cdl) de  $100\mu$ . En la tabla 1.2 se aprecia que en los sistemas con velocidad de corrosión baja puede no ser posible la obtención de un semicírculo completo del diagrama de Nyquist ya que el límite inferior de la frecuencia puede situarse por debajo de la frecuencia mínima posible [11].

Además de que cada uno de los componentes de la celda electroquímica debe disponerse de forma correcta para disminuir señales espurias que pueden interferir en la interpretación de los resultados.

*Tabla 1.2 Parámetros experimentales para diferentes sistemas estudiados con Espectroscopia de Impedancia Electroquímica [11]*

$R_p$ (ohm cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ aproximada (mm año <sup>-1</sup> )	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

A close-up photograph of a hand wearing a black nitrile glove pouring a vibrant blue liquid from a glass beaker into an Erlenmeyer flask. The background is a plain, light-colored surface. The text 'Capítulo II' is overlaid in the center of the image.

## Capítulo II

# Desarrollo Experimental

## CAPÍTULO II

### 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

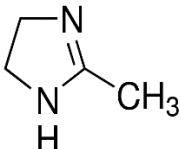
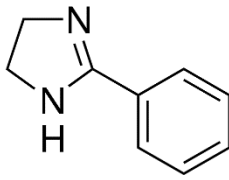
---

Para ensayar a la 2-fenil-2-imidazolina y 2-metil-2-imidazolina como inhibidores de corrosión se plantearon las siguientes pruebas:

1. Evaluación de un electrodo de acero al carbono 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2 M. con las siguientes condiciones: presencia de oxígeno e inyección de nitrógeno, y CO<sub>2</sub>.
2. Evaluación de los inhibidores con concentraciones: 10 ppm, 20 ppm y 50 ppm en una solución de ácido sulfúrico 0.2 M con inyección de nitrógeno durante 15 minutos usando como electrodo de trabajo el acero al carbono 1018.
3. Evaluación de los inhibidores con concentraciones de: 10 ppm, 20 ppm y 50 ppm en una solución de ácido sulfúrico 0.2 M con inyección de CO<sub>2</sub> durante 15 minutos; usando como electrodo de trabajo el acero al carbono 1018.

En la tabla 2.1 se muestra la relación de soluciones y concentraciones de inhibidor para las pruebas realizadas en esta tesis.

Tabla 2.1: Concentración de los inhibidores en la solución de ácido sulfúrico 0.2M para cada uno de los sistemas evaluados

Solución	Fórmula	Concentración de la solución más inhibidor
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	0.2 M
Ácido sulfúrico + 2-metil-2-imidazolina  	$H_2SO_4 + C_4H_8N_2$	0.2 M + 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm
Ácido sulfúrico + 2-fenil-2-imidazolina  	$H_2SO_4 + C_9H_{10}N_2$	0.2 M + 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm

## 2.1 PREPARACIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

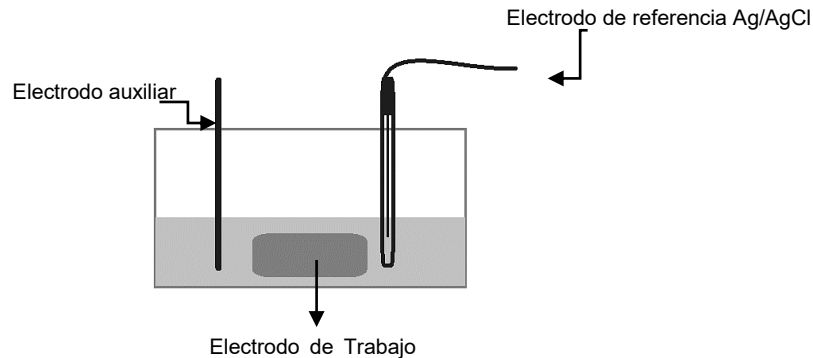
Para cada uno de los ensayos se utiliza una placa de acero al carbono AISI-SAE 1018 de 2 x 4 cm con la siguiente preparación:

- Desengrase por medio en una solución detergente y posterior enjuague con agua.
- Abrasión mecánica con la secuencia de lijas 240, 320, 400, 600. Este procedimiento se realiza entre cada prueba para asegurar la mayor eliminación de óxido de la superficie donde se aplica el ensayo.
- Lavado con solución detergente y posterior enjuague con agua destilada.
- Secado con solvente (acetona).

Para las primeras pruebas en presencia de oxígeno, en la celda electroquímica (figura 2.1) se coloca: la solución de ácido sulfúrico, los electrodos de trabajo, referencia y auxiliar, e inmediatamente comienzan las pruebas electroquímicas.

El procedimiento para las pruebas con inyección de nitrógeno y CO<sub>2</sub>: se coloca el electrodo de trabajo en la celda electrolítica se procede al desplazamiento de la molécula de oxígeno; se realiza por medio de la inyección mecánica de nitrógeno; este proceso se efectúa tapando la celda electroquímica e introduciendo un inyector por donde pasa el nitrógeno durante 15 minutos e inmediatamente comienza el ciclo de pruebas electroquímicas. El caso del burbujeo de CO<sub>2</sub> es muy similar al de eliminación de oxígeno;

una celda electroquímica cerrada donde se introduce un inyector de gas CO<sub>2</sub> durante 15 minutos e inmediatamente se realizan las pruebas electroquímicas.



*Figura 2.1 diagrama de instalación de la celda electroquímica*

## 2.2 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Consisten en una serie de pruebas que se aplican en una celda electroquímica (figura 2.1) de acrílico con tres electrodos: electrodo de referencia (plata/cloruro de plata), electrodo de trabajo (placa de acero AISI-SAE 1018) y electrodo auxiliar (grafito). El área del ensayo es de 1.19 cm<sup>2</sup>. Las pruebas se realizan con un potenciostato marca Gill-Ac con software asociado Parallel 4 Sequencer.

Cada prueba experimental se realizó por triplicado.

La primera prueba de la serie es la Evaluación del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) durante 30 minutos, una lectura por segundo; al término, el sistema reposa por 5 minutos. Después del tiempo de reposo comienza la prueba de Impedancia electroquímica con amplitud de 10 [mV], y una frecuencia de 10 [KHz] -10 [mHz] con 8 puntos por década; dejando reposar 5 minutos antes de aplicar la siguiente prueba. A continuación se realiza la prueba de Resistencia a la Polarización ( $R_p$ ) con sobre potencial de  $\pm 10$  [mV],

velocidad de barrido 0.1 [mV] por segundo y 5 minutos de reposo terminada la prueba. Los últimos ensayos son: la aplicación de la curva de polarización catódica con un intervalo de 0 a -500 [mV] y velocidad de barrido de 1 [mV] por segundo dando un reposo de 5 minutos y la curva de polarización anódica con un intervalo de 0 a 500 [mV] y velocidad de barrido de 1[mV] por segundo.

Se realizaron las curvas de polarización por separado para que no hubiera interferencia de un proceso en el otro.

Las pruebas son ejecutadas en una computadora conectada a un potencióstato-galvanostato.





## Capítulo III

# Resultados y Discusión

## CAPÍTULO III

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

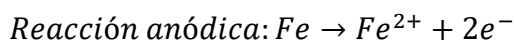
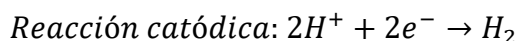
Se evaluaron los compuestos orgánicos 2-metil-2-imidazolina y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidores de corrosión.

Para una lectura más eficiente se usara el término inhibidor A para nombrar a la 2-metil-2-imidazolina e inhibidor B para la 2-fenil-2-imidazolina.

#### 3.1 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE 2-METIL-2-IMIDAZOLINA (INHIBIDOR A) Y 2-FENIL-2-IMIDAZOLINA (INHIBIDOR B) COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN PRESENCIA DE OXÍGENO

La primera prueba para la evaluación de inhibidores de corrosión es el registro del potencial en función del tiempo durante 30 minutos, esto se realiza para la estabilización del potencial previo a las pruebas de impedancia electroquímica. Los resultados se muestran en el anexo de esta tesis.

Los potenciales que presentan las pruebas experimentales (-0.2 [V] con respecto al ENH) se encuentran dentro de la sección corrosión en el diagrama de Pourbaix; llevándose a cabo las siguientes reacciones:



Las pruebas con inhibidor presentan potenciales más negativos con respecto a la prueba testigo pero se encuentran dentro de los mismos rangos (entre -0.233 a -0.291[V])

En los resultados de la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (figuras 3.1 y 3.2) se observan semicírculos definidos y, para ambos inhibidores, la resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ) aumenta con respecto a la curva testigo esto por la presencia del inhibidor.

La resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) es mayor a menor concentración (10 ppm), contrario a lo que se esperaría, tener mayores resistencias a mayores concentraciones. Este comportamiento puede deberse a que, a menor concentración el inhibidor tiene una mejor adsorción sobre la superficie metálica o, a la interacción del oxígeno presente en la solución que se puede suponer un proceso de reducción desarrollado en zonas catódicas en la película de óxido sobre el electrodo de trabajo.

Por otro lado los electrodos en inmersión de ácido sulfúrico presentan una tendencia de formación de películas de óxido antes de la elevación de potencial de la prueba experimental [12]

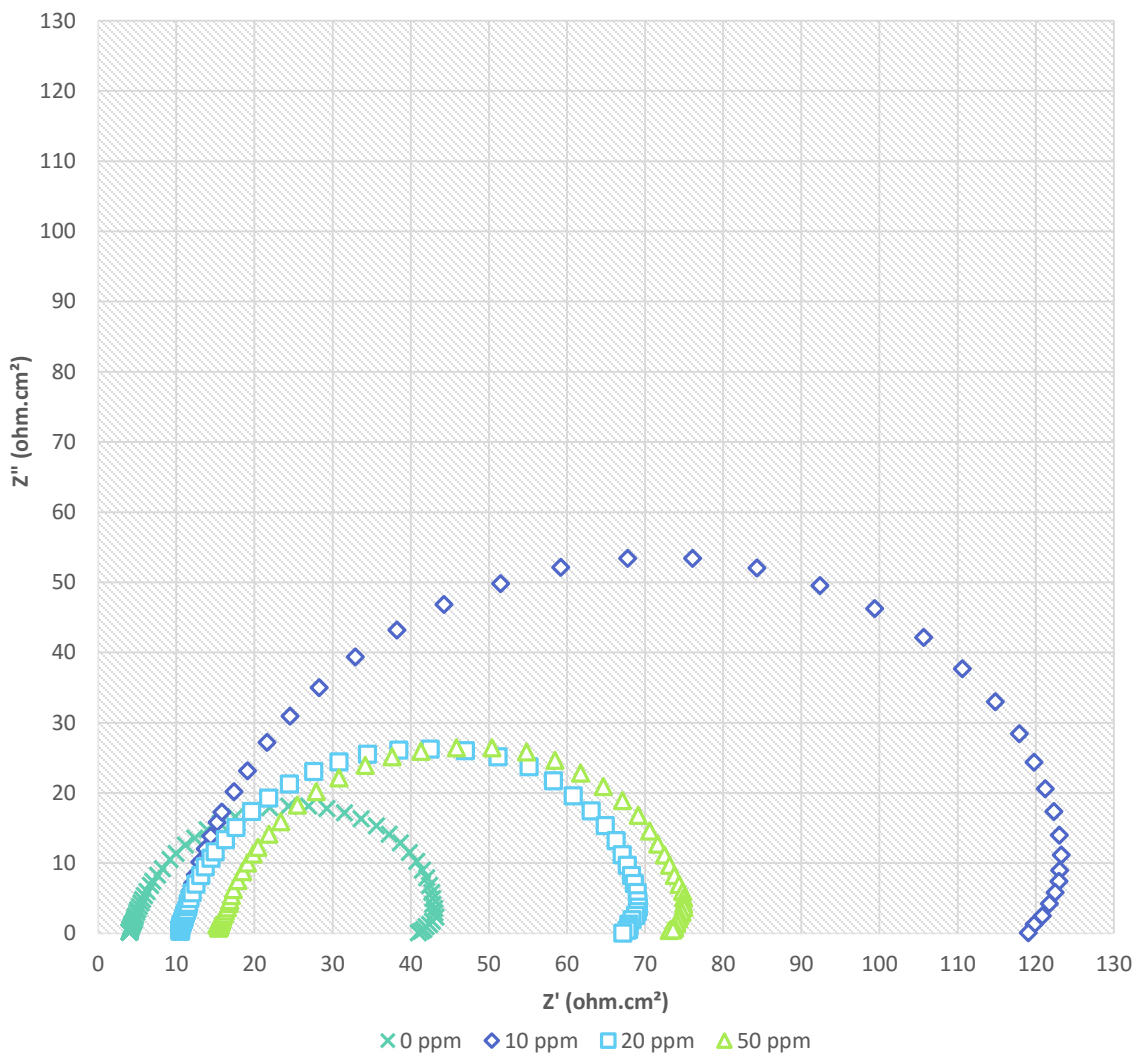


Figura 3.1 Diagrama de Nyquist para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con el inhibidor 2-metil-2-imidazolina (A) en presencia de oxígeno.



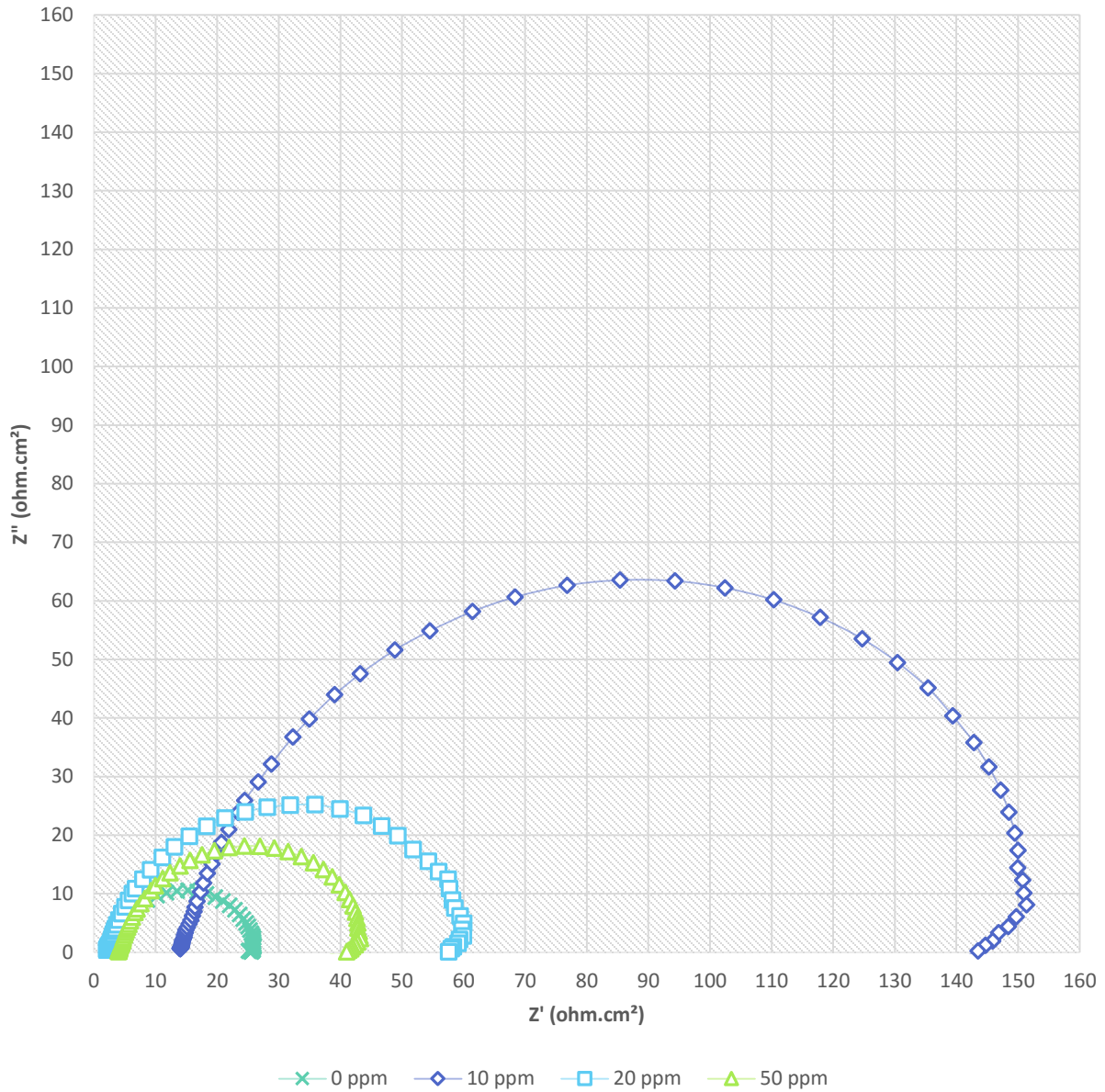


Figura 3.2: Diagrama de Nyquist para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2 M con el inhibidor 2-fenil-2-imidazolina (B) en presencia de oxígeno.

En la tabla 3.1, se enlistan con detalle los parámetros electroquímicos obtenidos de las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica de los inhibidores: A y B; los datos reportados fueron calculados al obtener el valor de la resistencia de la solución

( $R_{sol}$ ), resistencia a la polarización ( $R_p$ ), con este valor es posible calcular la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) (ecuación 3),

A partir del valor de densidad de corriente obtenida se transforma a partir de factores de conversión (ecuación 6). La capacitancia ( $C$ ) se calcula a partir de un análisis descriptivo de los datos experimentales tomando el valor de máxima frecuencia y sustituyendo en la ecuación 9. La eficiencia de inhibición que se calculó con respecto a la  $i_{corr}$ . (Ecuación 2).

*Tabla 3.1 Parámetros electroquímicos en presencia de oxígeno para 2-metil-2-imidazolina (A) y 2-fenil-2-imidazolina (B) como inhibidores de corrosión de la prueba Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.*

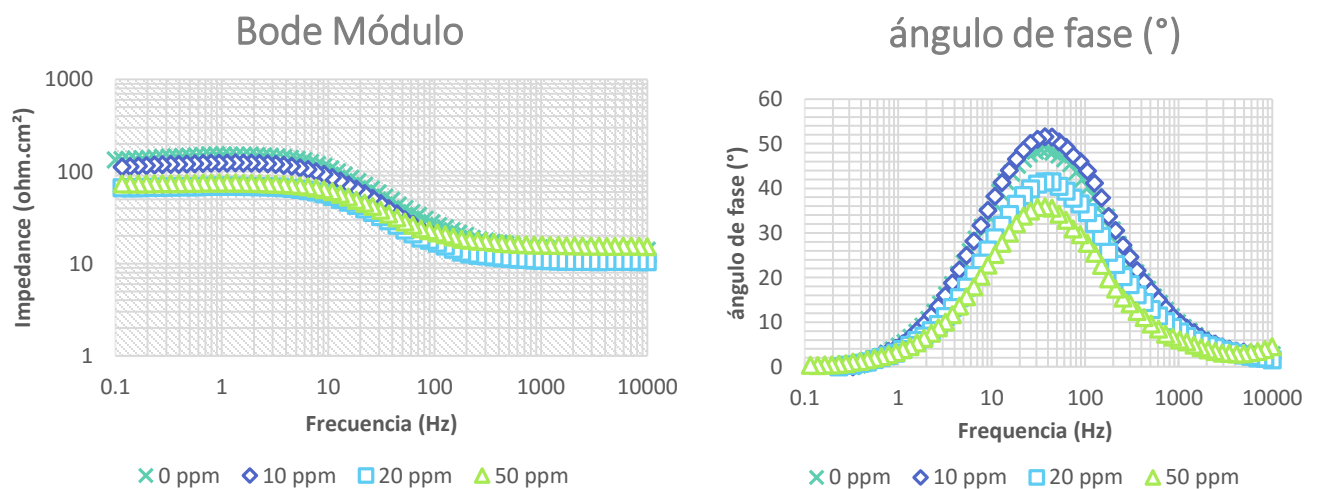
<i>Inhibidor</i>	<i>Concentración / ppm</i>	<i><math>R_{sol}</math> (<math>\Omega.cm^2</math>)</i>	<i><math>R_{tc}</math> (<math>\Omega.cm^2</math>)</i>	<i><math>C(\mu F)</math></i>	<i><math>I_{corr}</math> (mA)</i>	<i>Velocidad de corrosión mm/año</i>	<i>Eficiencia de inhibición (%)</i>
<b>2-metil-2-imidazolina (A)</b>	0ppm	3.10	20	500.00	1.30E-03	15.13	
	10 ppm	10.50	125	14.98	2.08E-04	2.42	<b>84.00</b>
	20 ppm	10.48	57.41	65.90	4.53E-04	5.27	65.16
	50 ppm	15.20	58.62	73.21	4.44E-04	5.16	65.88
<b>2-fenil-2-imidazolina (B)</b>	0ppm	3.10	20	277.78	1.30E-03	15.13	--
	10ppm	2.70	140	32.47	1.86E-04	2.16	<b>85.71</b>
	20ppm	2.50	138	67.72	1.88E-04	2.19	85.51
	50pp	2.40	39.1	162.69	6.65E-04	7.74	48.85

En la tabla 3.1 se observa que para el inhibidor A la mejor eficiencia es de 84% para la concentración de 10 ppm, mostrando menores impedancias con respecto al testigo y a las otras dos concentraciones, además de una menor velocidad de corrosión. La resistencia a la solución para esta concentración es mucho mayor que a concentraciones mayores. Para el caso del inhibidor B la mejor eficiencia es de 85.71% en la concentración de 10

ppm e igualmente presenta bajas capacitancias con respecto al testigo y las otras concentraciones.

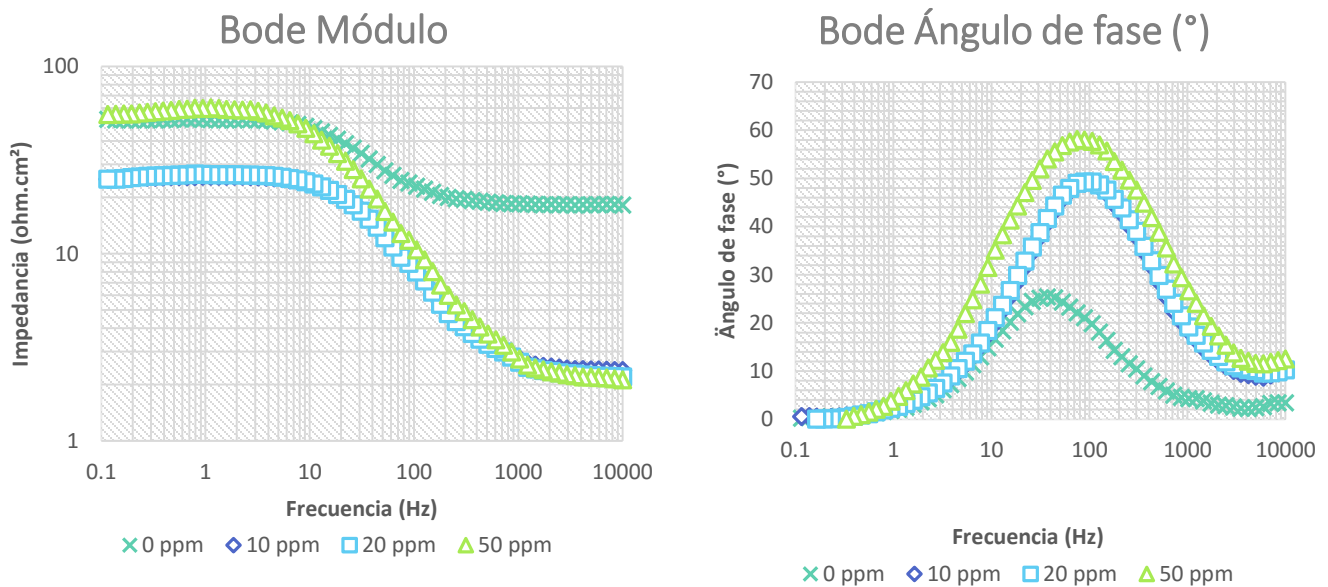
Este comportamiento de ambos inhibidores puede ser atribuido a que en la superficie metálica se están acomodando las moléculas orgánicas del inhibidor modificando la resistencia de transferencia de carga [13]

Para ampliar este análisis es necesario observar los diagramas bode modulo y ángulo de fase para describir el comportamiento de los inhibidores. Donde se observa, para el caso del inhibidor A (figura 3.3), el diagrama de bode modulo muestra valores similares de impedancias a bajas frecuencias (100 ohm) y a altas frecuencias (10 ohm) con las mismas pendientes; para el caso Bode ángulo de fase las curvas se encuentran a frecuencias intermedias, siendo para la concentración de 10 ppm, la que muestra un mayor ángulo de fase (55°) pero es muy aproximado a la curva testigo; para las otras dos concentraciones los ángulos de fase se encuentran entre 30 y 40°.



*Figura 3.3 Diagramas de Bode para un acero al carbono AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión en presencia de oxígeno*

Para el caso del inhibidor B (figura 3.4), en el diagrama bode modulo se observan impedancias más altas (60 ohm) a bajas frecuencias para 50 ppm y el testigo, pero menor impedancia (2 ohm) a altas frecuencias con respecto al testigo (20 ohm); las pendientes son muy similares para todas las concentraciones. En el diagrama bode ángulo de fase el mayor ángulo, lo tiene 50 ppm con 58° mientras que 10 ppm y 20 ppm muestran el mismo patrón con un ángulo de fase de 50°, todas son mayores respecto al testigo.



*Figura 3.4 Diagramas de Bode para un acero al carbono AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.02M con 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión en presencia de oxígeno*

Para esta prueba la disminución de la capacitancia indica que la adsorción de la película de inhibidor es más estable a bajas concentraciones; y se ve reflejado en la velocidad de corrosión que es menor. Este patrón es común en inhibidores de corrosión anódicos que a bajas concentraciones son más eficientes y, para el caso de las aminas, esto es favorecido por la acidez y naturaleza de la solución [14]



Otro factor relevante es la presencia de oxígeno en la solución, ya que esto acelera las reacciones y, modifica la adsorción del inhibidor sobre el electrodo a altas concentraciones; no se puede determinar con exactitud si la película se encuentra adherida uniformemente sobre la placa o no; o si algunas zonas de la placa están actuando como cátodos.

En la tabla 3.2 se enlistan los resultados de las gráficas de resistencia a la polarización de ambos inhibidores (anexo II figura 3.5 y 3.6), se calculó la pendiente de la recta de cada una de las gráficas y con este dato se obtiene la velocidad de corrosión con factores de conversión; la eficiencia de inhibición se calculó a partir de la densidad de corrosión.

*Tabla 3.2: Datos de velocidad de corrosión y eficiencias de inhibición para el acero AISI-SAE 1018 en un medio sulfúrico 0.2 M en la prueba resistencia a la polarización.*

Inhibidor	Concentración (ppm)	R <sub>p</sub> (Ω-cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/año)	Eficiencia de inhibición (%)
<b>2-metil-2-imidazolina (A)</b>	0	20.89	1.24E-03	14.49	--
	10	35.51	7.32E-04	8.59	<b>41.16</b>
	20	48.88	5.32E-04	6.24	<b>57.25</b>
	50	37.39	6.95E-04	8.16	<b>44.12</b>
<b>2-fenil-2-imidazolina (B)</b>	0	20.89	1.24E-03	14.49	--
	10	52.43	4.96E-04	5.82	<b>60.15</b>
	20	48.75	5.33E-04	6.26	<b>57.14</b>
	50	26.26	9.90E-04	11.62	<b>20.42</b>

En la tabla se observa que, para el inhibidor A la eficiencia es mayor en 20 ppm (57.25%) y la resistencia a la polarización es mayor con respecto al testigo, la velocidad de corrosión disminuye en presencia del inhibidor. Para el inhibidor B la eficiencia es mayor

en 10 ppm (60.15%) pero la resistencia a la polarización es mayor que el testigo por lo tanto el sistema es menos polarizable [15] en esta concentración.

El aumento de la resistencia indica que el inhibidor está formando una red de moléculas más estable sobre la superficie del electrodo de trabajo, y es más eficiente en concentraciones entre los 10 ppm y 20 ppm.

En el caso del inhibidor A (anexo II figura 3.5) la gráfica de la resistencia a la polarización muestra que para todas las concentraciones los potenciales son muy similares y son más positivos (mas anódicos) con respecto al testigo.

Para el inhibidor B.(anexo II figura 3.6) donde se aprecia que para la menor concentración el potencial es menos negativo con respecto al testigo así como las concentraciones 20 ppm y 50 ppm.

Al comparar los resultados, ambos inhibidores presentan comportamientos similares, mejores eficiencias a bajas concentraciones; además de que los potenciales se ven modificados con la presencia del inhibidor, indicando la adsorción del inhibidor sobre la superficie del electrodo de trabajo, así como un comportamiento anódico, al ser potenciales menos negativos [12].

A continuación se muestran los resultados para las curvas de polarización catódica

Para el caso del inhibidor A, las curvas de polarización catódica muestran comportamientos semejantes al testigo en todas las concentraciones, con pequeños cambios de potencial.

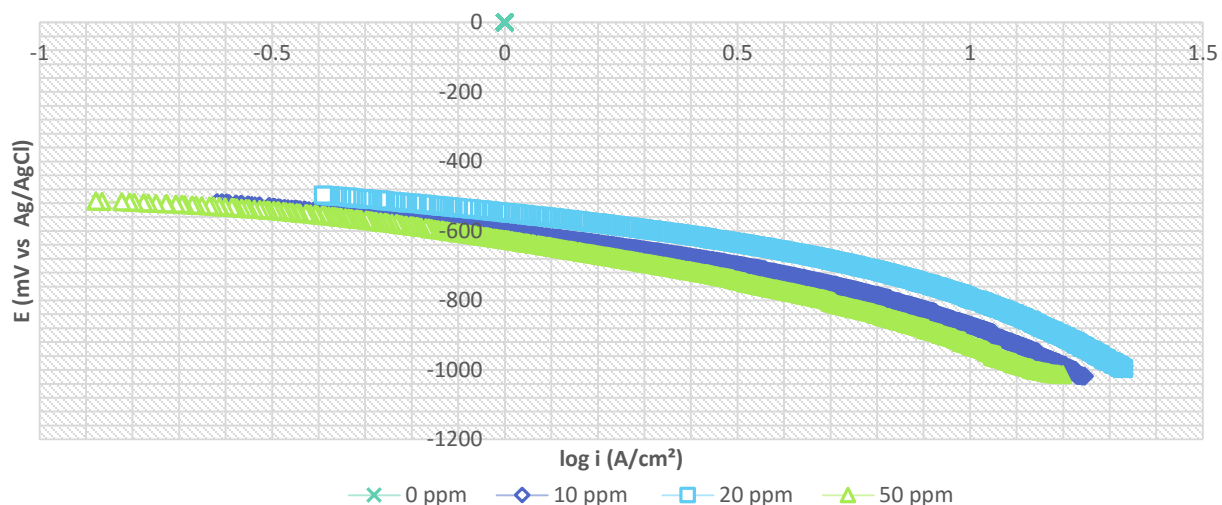


Figura 3.7: Curva de polarización catódica para un acero al carbono AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión en presencia de oxígeno.

Las curvas de polarización catódica del inhibidor B se muestran en la figura 3.7 que expresan comportamientos similares en todas las concentraciones con ligeras diferencias de potencial, sin embargo, para la concentración 50 ppm el comportamiento es equivalente a la curva testigo; sus potenciales son menos negativos. Las concentraciones 10 ppm y 20 ppm tienen potenciales más negativos con respecto al testigo

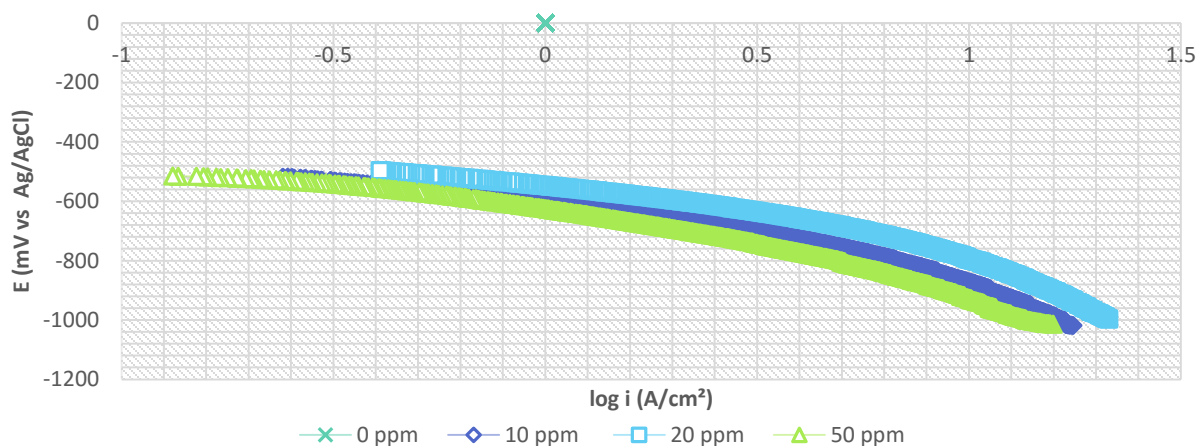


Figura 3.8: Curva de polarización catódica para un acero al carbono AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión en presencia de oxígeno.

.Las curvas de polarización anódicas para el inhibidor A y B se muestran en las figuras: 3.9 y 3.10, ambas tienen comportamientos similares en todas las concentraciones, respecto a los valores de las curvas testigos. Además puede observarse que el potencial no se modifica con o sin inhibidor.

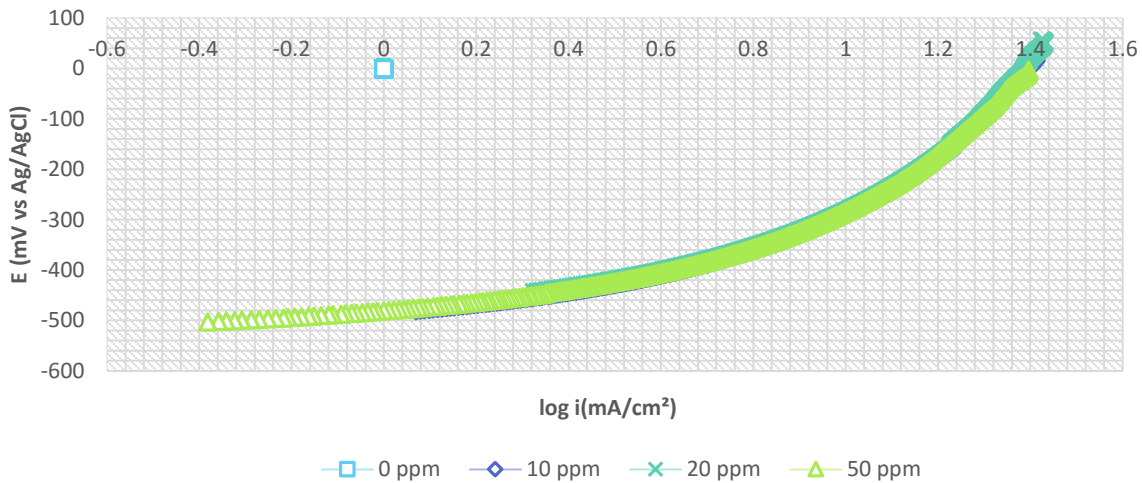


Figura 3.9: Curva de polarización anódica para un acero al carbono AISI-SAE1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con 2-metil-2-imidazolina (A) como inhibidor de corrosión en presencia de oxígeno.

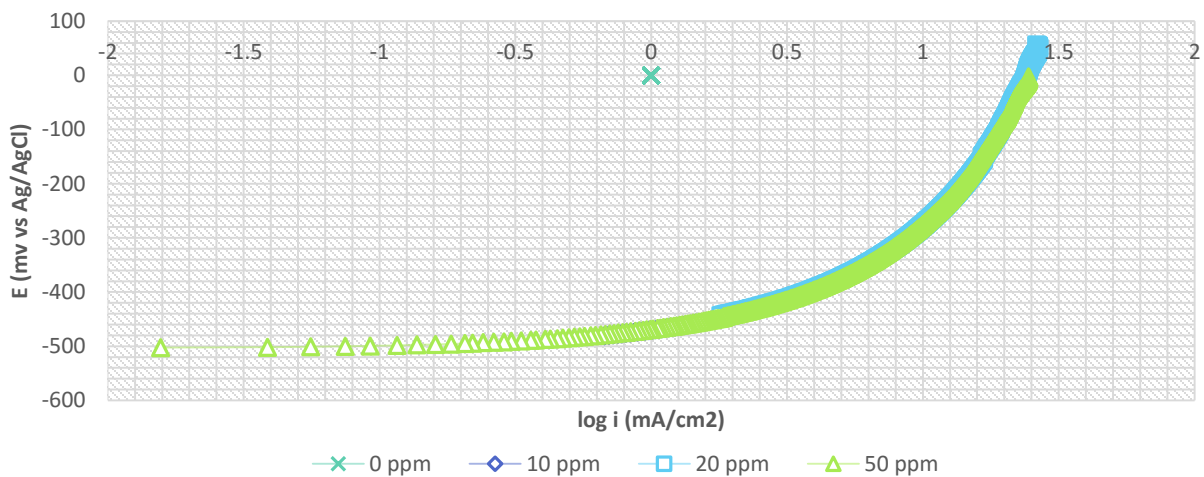


Figura 3.10: Curva de polarización anódica para un acero al carbono AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M y 2-fenil-2-imidazolina (B) en presencia de oxígeno.

Para hacer un análisis más amplio sobre el comportamiento de estas curvas es necesario calcular la pendiente anódica y catódica, así como la densidad de corriente para cada caso; estos datos se obtienen por el método de extrapolación de Tafel y los resultados se muestran en la tabla 3.3. La velocidad de corrosión es calculada a partir del valor de densidad de corriente, por medio de factores de conversión correspondientes y leyes de Faraday de carga y masa; la eficiencia fue calculada con respecto a la densidad de corriente ( $i_{corr}$ )

*Tabla 3.3: Parámetros obtenidos de la curva de polarización anódica y catódica para el sistema en presencia de oxígeno a diferentes concentraciones con 2-metil-2 y 2-fenil-2-imidazolina inmersa en ácido sulfúrico 0.02 M.*

Inhibidor	Concentración (ppm)	$b_a$ (mV/década)	$b_c$ (mV/década)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	velocidad de corrosión (mm/año)	Eficiencia (%)
2-metil-2-imidazolina(A)	0	527.63	419.41	0.18	2.112	--
	10	544	442	0.15	1.807	14.44
	20	492	453	0.15	1.783	<b>15.56</b>
	50	526	420	0.15	1.760	16.67
2-fenil-2-imidazolina (B)	0	527.63	419.41	0.18	2.053	--
	10	566.17	417.3	0.14	1.654	18.89
	20	571.1	492.94	0.14	1.631	<b>22.78</b>
	50	547.18	440.03	0.14	1.642	22.22

Como se observa en la tabla 3.3 las pendientes anódicas y catódicas para ambos inhibidores son muy similares a las pendientes de la curva testigo. Los valores de densidad de corriente disminuyen con respecto a la prueba sin inhibidor y por lo tanto la velocidad de corrosión es menor. Las mejores eficiencias se presentan para el inhibidor A en una concentración de 20 ppm; y para el inhibidor B en una concentración de 20 ppm

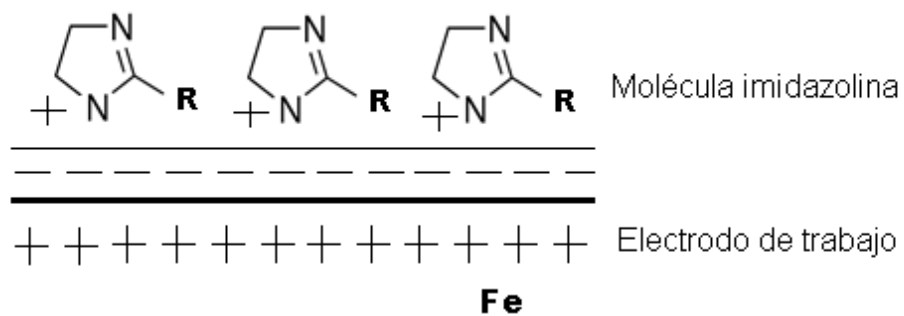
Lo anterior indica que los inhibidores están formando una película sobre el electrodo de trabajo. [15].

En este sistema el aumento de la concentración no representa un aumento de la eficiencia de inhibición, porque tiene un comportamiento anódico y al ser de naturaleza orgánica forma una capa pasiva más efectiva a bajas concentraciones; además de que el pH y la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  también favorecen este comportamiento [16]

En este sistema el aumento de la concentración de inhibidor no aumenta la eficiencia de inhibición como se podría esperar y esto se puede atribuir a que el inhibidor tiene participación en las reacciones o solo está localizado en zonas anódicas modificando la transferencia de carga sobre el electrodo de trabajo, aun cuando la superficie evaluada es pequeña. Otro punto importante, es que la solución es un ácido muy fuerte y, al realizar un análisis ácido-base se encuentra que la solución está dominada por la concentración de  $\text{H}^+$ . Por lo tanto, el  $\text{H}^+$  toma un papel muy importante sobre el comportamiento del inhibidor.

La adsorción ocurre por la transferencia de carga entre el electrodo de trabajo y la molécula del inhibidor formando un enlace covalente. En moléculas N-heterocíclicas, esta transferencia de carga es promovida por el par de electrones solitarios presentes en los átomos de nitrógeno de la molécula orgánica. Otra forma de adsorción tiene lugar vía atracción electrostática entre un átomo de hidrógeno cargado positivamente y la superficie metálica cargada negativamente [17].

En la figura 3.11 se muestra la interacción de la molécula imidazolina sobre la superficie metálica y la bicapa eléctrica



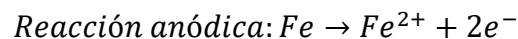
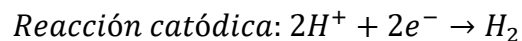
*Figura 3.11 Interacción de la molécula imidazolina sobre el electrodo de trabajo*

### 3.2 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE 2-METIL-2-IMIDAZOLINA (INHIBIDOR A) Y 2-FENIL-2-IMIDAZOLINA (INHIBIDOR B) EN UNA SOLUCIÓN CON INYECCIÓN DE NITRÓGENO.

A continuación, se muestran los resultados de las pruebas para el sistema con inyección de nitrógeno para la disminución de la concentración de oxígeno en la solución

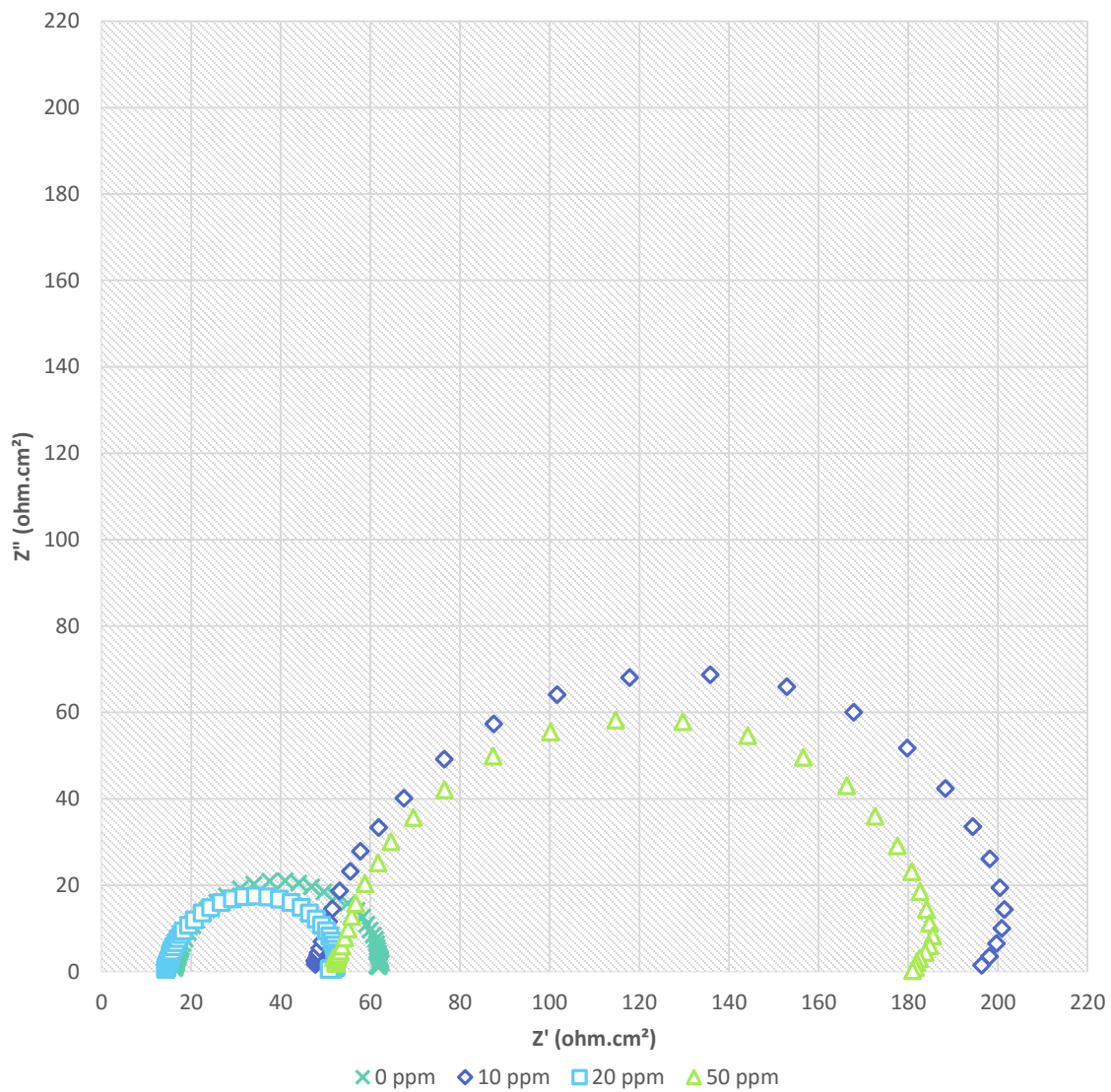
Los resultados de la prueba potencial vs tiempo se encuentran en el anexo de esta tesis y muestran los cambios de potencial al inicio de cada prueba, se puede decir que estos potenciales se ven modificados de manera significativa con respecto al testigo y son más estables en presencia del inhibidor; comparado con los reportados en el sistema anterior.

Para este sistema los potenciales se encuentran en -0.2 [V] a pH 1 dentro de la zona de corrosión del diagrama Pourbaix con las reacciones:



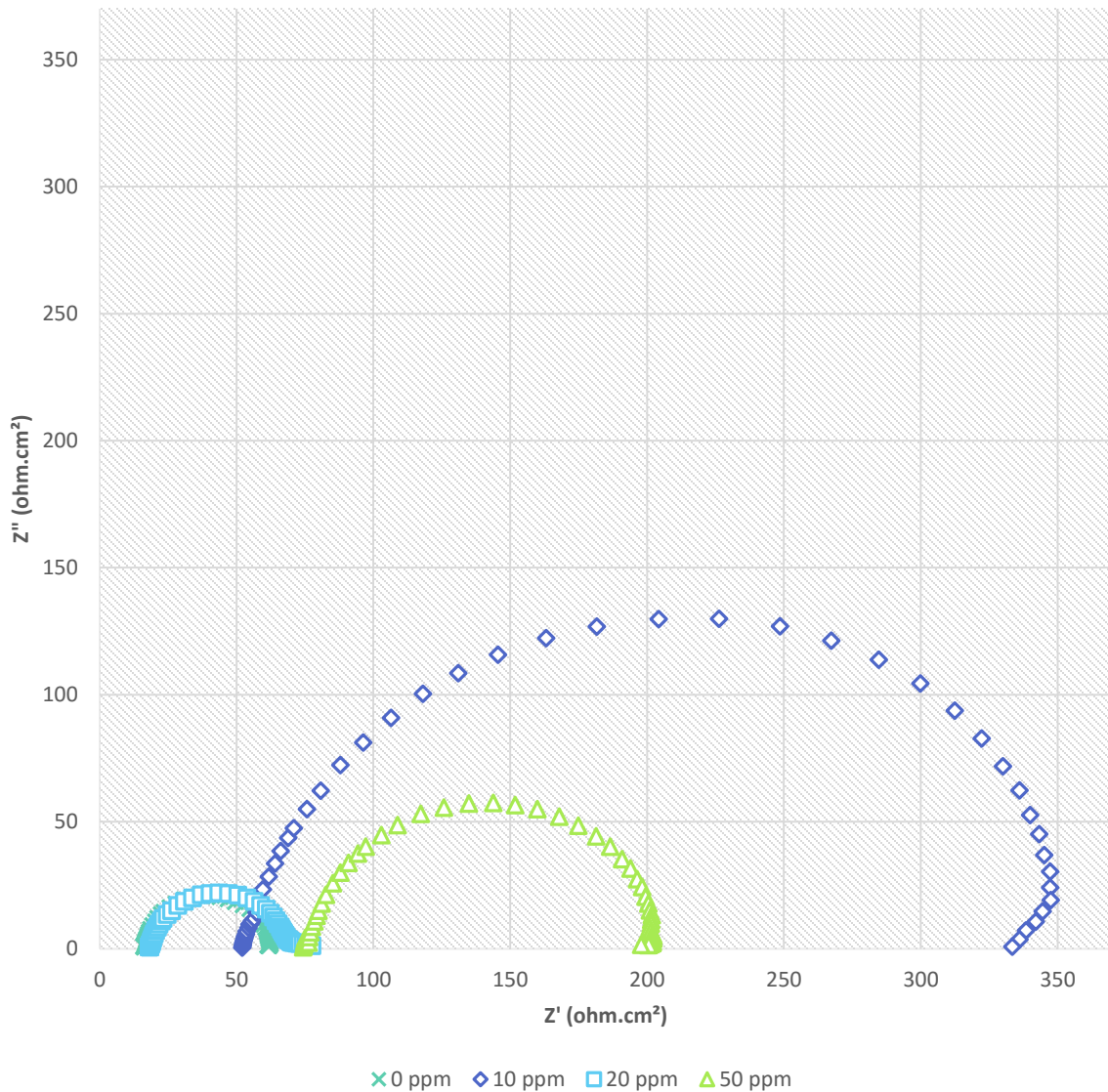
Para los resultados de la prueba de impedancia electroquímica se observa lo siguiente: Los diagramas de Nyquist (figuras: 3.11 y 3.12) muestran que el semicírculo con mayor diámetro ( $Z'$ ) es en la concentración de 10 ppm y el sistema se encuentra controlado por la resistencia a la transferencia de carga en presencia de ambos inhibidores.





*Figura 3.11: Diagramas de Nyquist para un acero al carbono AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con inyección de nitrógeno y 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.*

En el diagrama del inhibidor B el semicírculo de la prueba con 20 ppm y el blanco se encuentran dentro de los mismos valores de  $Z'$



*Figura 3.12: Diagramas de Nyquist para un acero al carbono AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.02M con inyección de nitrógeno y 2-fenil-2imidazolina como inhibidor de corrosión.*

Los parámetros electroquímicos de la tabla 3.4 se calcularon mediante un análisis descriptivo de los datos experimentales; los cuales involucran resistencia a la solución ( $R_{sol}$ ) Resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) y capacitancia (C), utilizando la

ecuación 9 posteriormente con ecuación de Stearn y Geary se calculan la densidad de corriente tomando  $B=0.026$  V, con esos antecedentes es posible calcular la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) y la velocidad de corrosión; la eficiencia de inhibición se calcula a partir de la densidad de corriente.

*Tabla 3.4 Parámetros electroquímicos de 2-Fenil-2-imidazolinal y 2-Metil-2-imidazolinal a diferentes concentraciones para el sistema con inyección de nitrógeno utilizando EIS*

Inhibidor	Concentración (ppm)	Rsol ( $\Omega.cm^2$ )	Rtc ( $\Omega.cm^2$ )	C( $\mu F$ )	Icorr (mAcm <sup>2</sup> )	Velocidad de corrosión mm/año	Eficiencia (%)
<b>2-metil-2-imidazolinal</b>	0	15.22	45.74	109.43	5.68E-04	6.67	
	10ppm	47.63	150.37	9.68	1.73E-04	2.03	<b>69.58</b>
	20ppm	14.62	51.2	87.58	5.08E-04	5.96	10.66
	50pp	52.38	128.66	13.35	2.02E-04	2.37	64.45
<b>2-fenil-2-imidazolinal</b>	0	17.92	42.03	119.09	6.19E-04	7.26	--
	10 ppm	52.76	294	2.62	8.84E-05	1.04	<b>85.70</b>
	20 ppm	18.01	51.41	93.88	5.06E-04	5.93	18.25
	50 ppm	74.51	127.63	13.64	2.04E-04	2.39	67.07

Nuevamente para este sistema la mejor eficiencia de inhibición se encuentra en la menor concentración (10 ppm). En comparación con los resultados en presencia de oxígeno y con burbujeo de nitrógeno puede observarse que, el comportamiento es muy similar en ambos casos, aun con el burbujeo de nitrógeno la respuesta eléctrica en cada prueba es similar.

En los diagramas de bode (figuras: 3.13 y 3.14) se aprecia una constante de tiempo a frecuencias intermedias en todas las concentraciones, siendo 10 ppm el que muestra el mayor ángulo de fase ( $42^\circ$ ), este comportamiento nos indica que el sistema está controlado por un solo proceso que es la resistencia a la transferencia de carga; en el caso del módulo de impedancia se muestra en las concentraciones 10 y 50 ppm la impedancia aumenta con respecto al testigo. Comparando estos resultados con el

sistema anterior (presencia de oxígeno) se observó que este sistema presenta una mayor eficiencia de inhibición debido a que el oxígeno disuelto en el medio está presente como especie corrosiva, siendo más resistivo en 10 y 50 ppm en ambos inhibidores

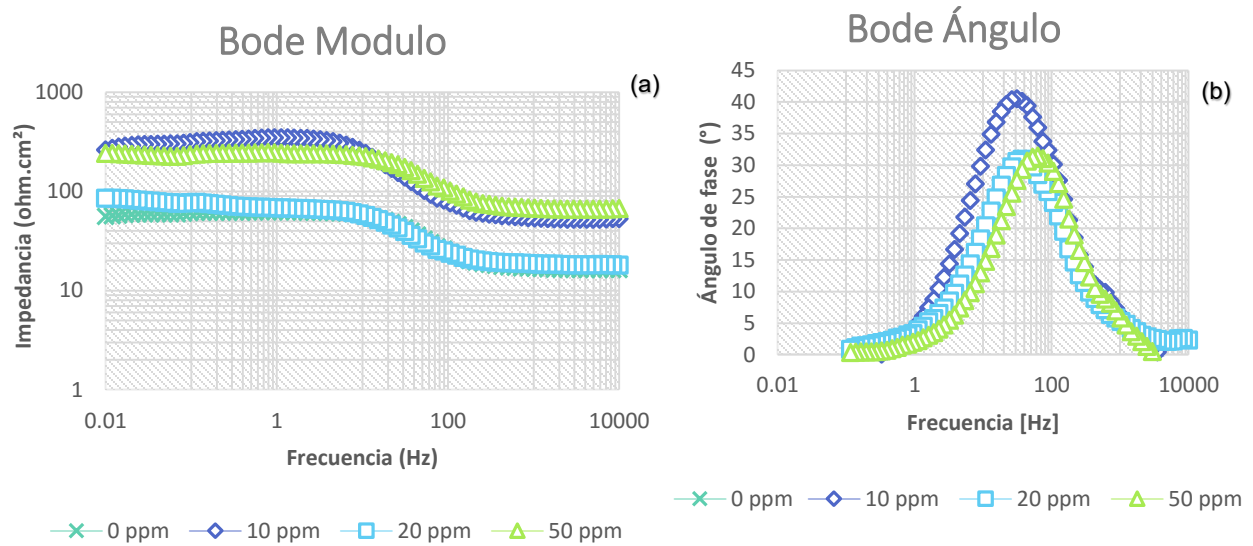


Figura 3.13 Diagramas de Bode modulo(a) y bode ángulo de fase (b) en función de la frecuencia para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con inyección de nitrógeno y 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

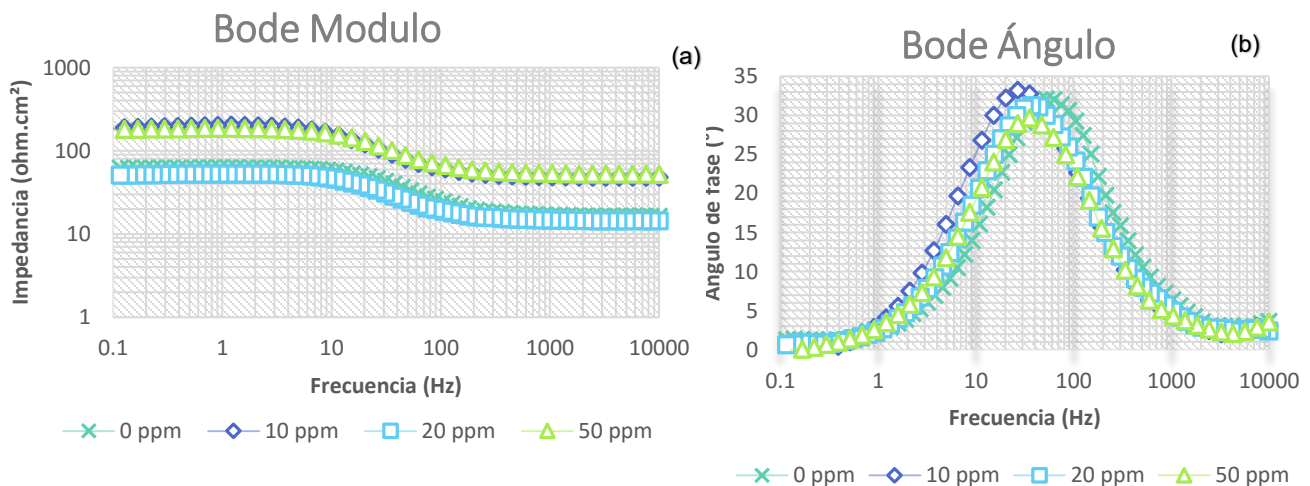


Figura 3.14: Diagrama de Bode modulo (a) y bode ángulo de fase (b) para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2 M con inyección de nitrógeno y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

En la tabla 3.5 se enlistan los resultados de la prueba Resistencia a la Polarización, las gráficas se encuentran en el anexo II de esta tesis (figuras 3.16 y 3.17).

*Tabla 3.5: Resultados obtenidos de la prueba Resistencia a la Polarización para ambos inhibidores*

Inhibidor	Concentración (ppm)	Rp ( $\Omega\text{-cm}^2$ )	Icorr ( $\text{A/cm}^2$ )	Velocidad de corrosión (mm/año)	Eficiencias (%)
<b>2-metil-2-imidazolina</b>	0	18.74	1.39E-03	16.28	--
	10	265.63	9.79E-05	1.15	<b>92.94</b>
	20	94.143	2.76E-04	3.24	80.09
	50	154.53	1.68E-04	1.97	87.87
<b>2-fenil-2-imidazolina</b>	0	18.74	1.39E-03	16.28	--
	10	38.12	6.82E-04	8.00	50.83
	20	67	3.88E-04	4.55	72.03
	50	96.31	2.70E-04	3.17	<b>80.54</b>

Al analizar los datos anteriores la mayor resistencia a la polarización se encuentra en 10 ppm para el inhibidor A y en 50 ppm para el inhibidor B, esto muestra que la adsorción de la película de inhibidor es más estable en estas concentraciones así como su adherencia sobre la superficie metálica.

Comparando las eficiencias y velocidades de corrosión de este sistema con el anterior, se aprecia una disminución de la velocidad de corrosión, además de una alta eficiencia de inhibición, y solo el inhibidor A puede cumplir con lo establecido en la norma de Pemex que establece eficiencias de inhibición mayores a 90% [18]

Puede decirse que la disminución del oxígeno en la solución contribuye a un mejoramiento de la adherencia de la película de inhibidor sobre el sustrato metálico.

A continuación se muestran las curvas de polarización catódicas, donde se aprecia que todas las curvas, tanto para el inhibidor A y B, se superponen entre ellas teniendo el mismo proceso catódico.

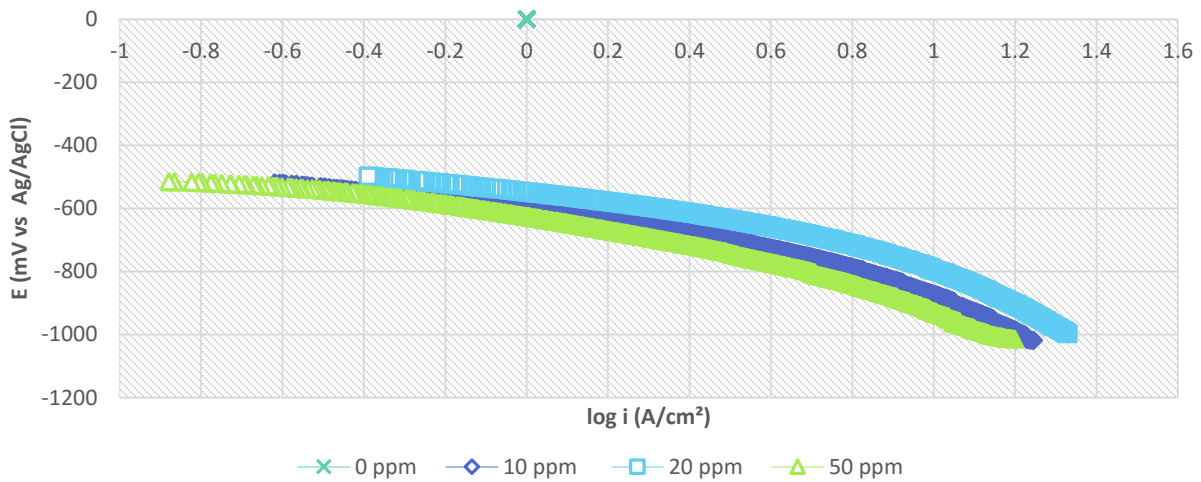


Figura 3.17: Curva catódica para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con inyección de nitrógeno y 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

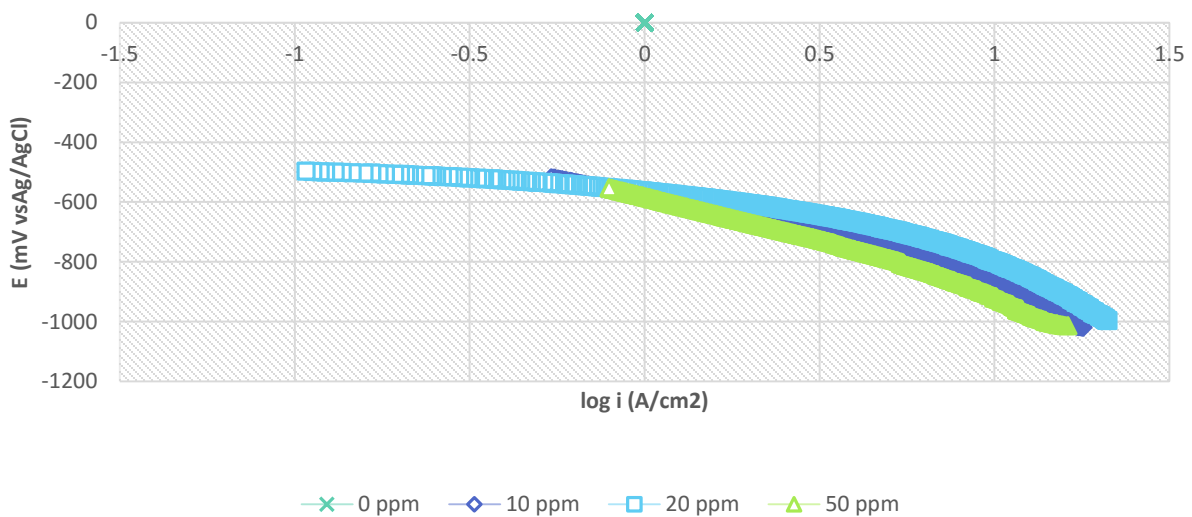


Figura 3.18: curva catódica para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con inyección de nitrógeno y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

Para determinar una relación cuantitativa de las curvas de polarización catódica, se determinaron los parámetros que se usan para determinar la velocidad de corrosión la cual es directamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión. Dicho parámetro es obtenido a partir de las curvas presentadas en las figuras 3.17 y 3.18 aplicando la técnica de extrapolación de Tafel, donde primeramente se obtuvo la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) de manera gráfica sobre las curvas de polarización de los sistemas evaluados y posteriormente calcular la velocidad de corrosión con la ecuación 6

*Tabla 3 6: Resultados obtenidos de las curvas de polarización catódica para el sistema con inyección de nitrógeno*

Inhibidor (catódicas)	Concentración (ppm)	E (mV)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Velocidad de corrosión (mm/año)	Eficiencias (%)
2-metil-2-imidazolina (A)	0	-527.63	0.9	10.089	--
	10	-451.04	0.1	0.153	<b>98.48</b>
	20	-458.91	0.4	4.223	<b>58.14</b>
	50	-465.3	0.2	2.815	<b>72.09</b>
2-fenil-2-imidazolina (B)	0	-527.63	0.9	10.089	--
	10	-480.78	0.7	8.446	<b>16.28</b>
	20	-478.22	0.1	1.349	<b>86.63</b>
	50	-513.42	0.8	9.033	<b>10.47</b>

La velocidad de corrosión se ve disminuida con la presencia del inhibidor. Aunque las curvas son muy parecidas estos valores reflejan una adsorción del inhibidor más estable sobre la superficie metálica a bajas concentraciones

En esta prueba se observa que la eficiencia para el caso del inhibidor A es mayor en 10 ppm y para el inhibidor B se encuentra en 20 ppm. Este desempeño puede deberse a la

degradación del inhibidor tras cada prueba. Por otro lado las eficiencias son mayores comparados con las pruebas anódicas (tabla: 3.7).

A continuación se muestran las curvas de polarización anódica para el sistema con burbujeo de nitrógeno, donde todas manifiestan un mismo proceso anódico.

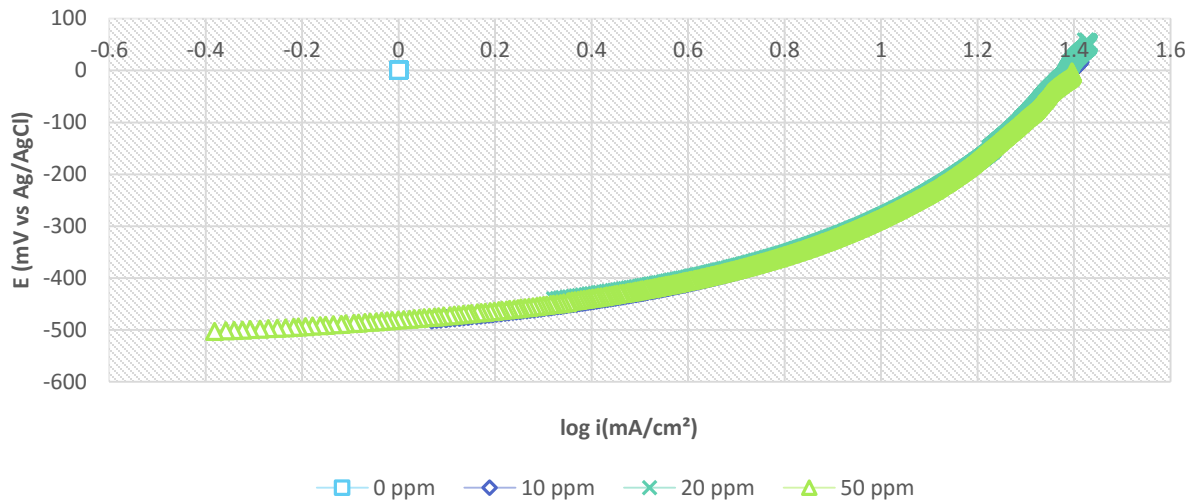


Figura 3.19: Curva anódica para un acero AISI-SAE1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con inyección de nitrógeno y 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

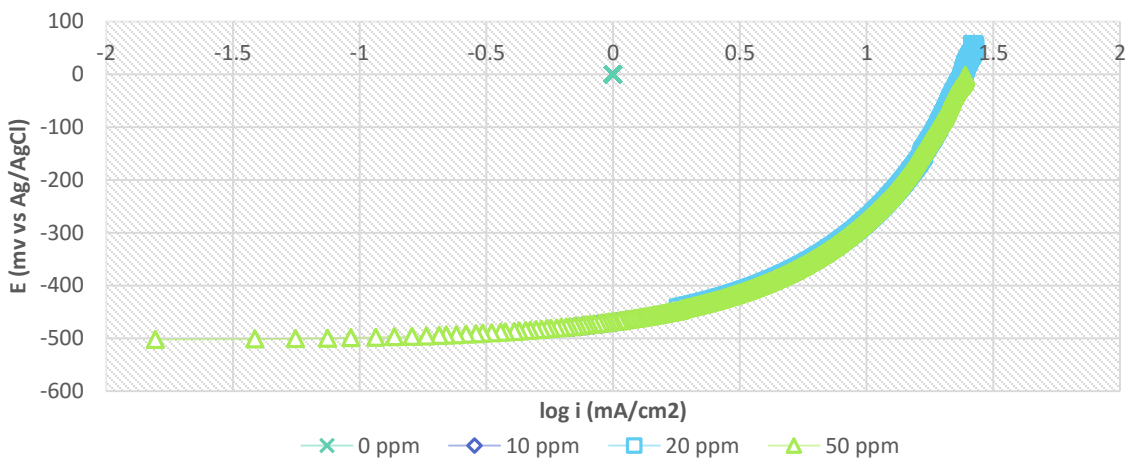


Figura 3.20: curva anódica para un acero AISI-SAE1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con inyección de nitrógeno y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión



Los parámetros que se muestran en la tabla 3.7 se obtuvieron por medio de extrapolación de Tafel para calcular la densidad de corrosión gráficamente y así obtener la velocidad de corrosión con la ecuación 6

*Tabla 3.7 Resultados obtenidos de las curvas de polarización anódica para el sistema con inyección de nitrógeno*

Inhibidor (anódicas)	Concentración (ppm)	E (mV)	I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Velocidad de corrosión (mm/año)	Eficiencias (%)
2-metil-2-imidazolina	0	-461.43	0.86	19.680	
	10	-448.78	0.09	2.060	<b>89.53</b>
	20	-460.19	0.13	2.975	<b>84.88</b>
	50	-467.03	0.16	3.661	<b>81.40</b>
2-fenil-2-imidazolina	0	-461.43	0.86	19.680	
	10	-517.99	0.96	21.969	<b>11.63</b>
	20	-483.18	0.77	17.621	<b>10.47</b>
	50	-516.42	0.26	5.950	<b>69.77</b>

La tabla anterior muestra que la densidad de corriente disminuye en la presencia de inhibidor por lo tanto la resistencia al paso de corriente aumenta disminuyendo la corrosión de la placa metálica.

La mejor eficiencia se encuentra en 10 ppm para el caso del inhibidor A y 50 ppm para el inhibidor B.

### 3.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE 2-METIL-2-IMIDAZOLINA Y 2-FENIL-2-IMIDAZOLINA COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN CON BURBUJEO DE CO<sub>2</sub>

Para este sistema se burbujeo CO<sub>2</sub> durante 10 minutos para saturar la solución y después comenzar la prueba Potencial vs tiempo durante 30 minutos. Estos resultados se muestran en el anexo de esta tesis

Los potenciales en este sistema se son más estables conforme aumenta la concentración de inhibidor comparado con el sistema en presencia de oxígeno y con las pruebas testigo se encuentran entre -0.272 a -0.272 V (ENH)

Después de la prueba potencial de corrosión y de los 5 minutos de reposo se inicia la prueba de impedancia electroquímica, de esta prueba se obtienen los resultados enlistados en la tabla 3.8, cuyos datos fueron obtenidos con un análisis descriptivo de los resultados experimentales, los cuales involucran Resistencia la solución (Rsol), Resistencia a la transferencia de carga (Rtc) y la capacitancia y son calculados con la ecuación 9. Posteriormente se aplicó  $B = 0.026V$  para la ecuación de Stearn y Geary para finalmente obtener la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) y la velocidad de corrosión; la eficiencia de inhibición se obtuvo a partir de la densidad de corrosión.

Se puede observar que el comportamiento capacitivo no depende de la concentración de inhibidor, así como la eficiencia, pues para el caso del inhibidor A la eficiencia mayor se encuentra a 10 ppm mientras que para el inhibidor B se encuentra en 20 ppm.

Tabla 3.8: Parámetros electroquímicos para el sistema con inyección de CO<sub>2</sub> a partir del ensayo de impedancia electroquímica.

Inhibidor	Concentración (ppm)	R <sub>sol</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	R <sub>tc</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	C(μF)	I <sub>corr</sub> (mA)	Velocidad de corrosión mm/año	Eficiencia (%)
<b>2-metil-2-imidazolina (A)</b>	0	20.01	87.07	36.67	2.99E-04	3.50	
	10	16.52	116.54	25.56	2.23E-04	2.62	37.21
	20	22.49	97.65	48.74	2.66E-04	3.12	25.06
	50	25.39	273.80	3.02	9.50E-05	1.11	<b>73.27</b>
<b>2-fenil-2-imidazolina (B)</b>	0	15.02	73.18	39.97	3.55E-04	4.17	--
	10	16.78	88.01	25.20	2.95E-04	3.47	16.85
	20	21.31	76.37	37.91	3.40E-04	3.99	4.18
	50	17.24	252.76	3.43	1.03E-04	1.21	<b>71.05</b>

En este sistema la capacidad de la doble capa se actuar como capacitos puede verse afectada por el paso de los iones del electrolito al electrodo de trabajo, no debe olvidarse que este electrolito esta burbujeado con CO<sub>2</sub>, el cual, puede modificar la acidez de la solución así como la concentración de oxígeno

Se puede ver que la tendencia de los sistemas precedentes es la misma, la concentración de inhibidor no depende del comportamiento del capacitor, pero las resistencias a la transferencia de carga de este sistema es menor comparado con el de burbujeo de nitrógeno y, mayor comparado con el sistema con oxígeno; eso es por el tipo de moléculas presentes en la solución las cuales forman distintas características de resistencias y tienen distintos comportamientos dentro del medio corrosivo.

En la figuras 3.21 y 3.22 se muestra el comportamiento del inhibidor A y B respectivamente para este sistema con burbujeo de CO<sub>2</sub>.

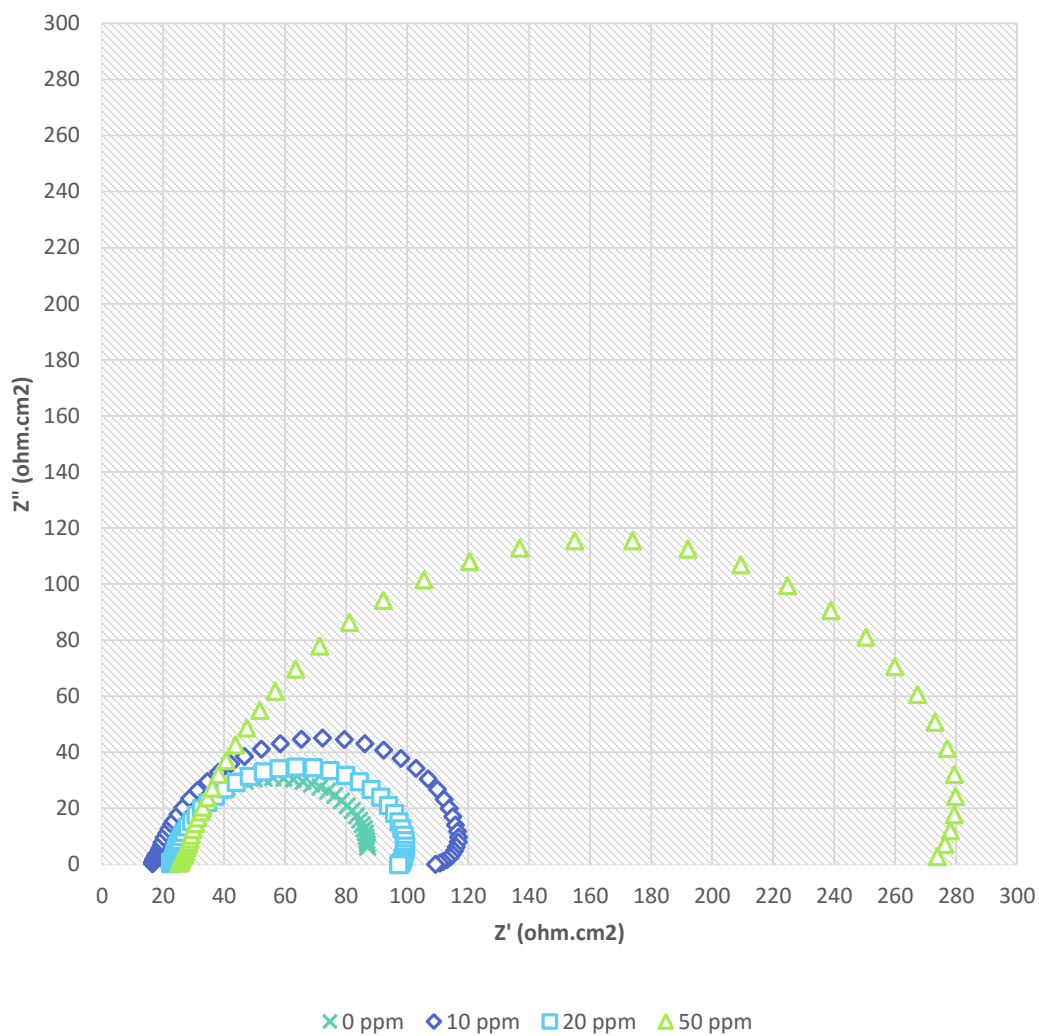


Figura 3.21: Diagramas de Nyquist para un acero AISI-SAE1018 en una solución con inyección de CO<sub>2</sub> de ácido sulfúrico 0.2 M y 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

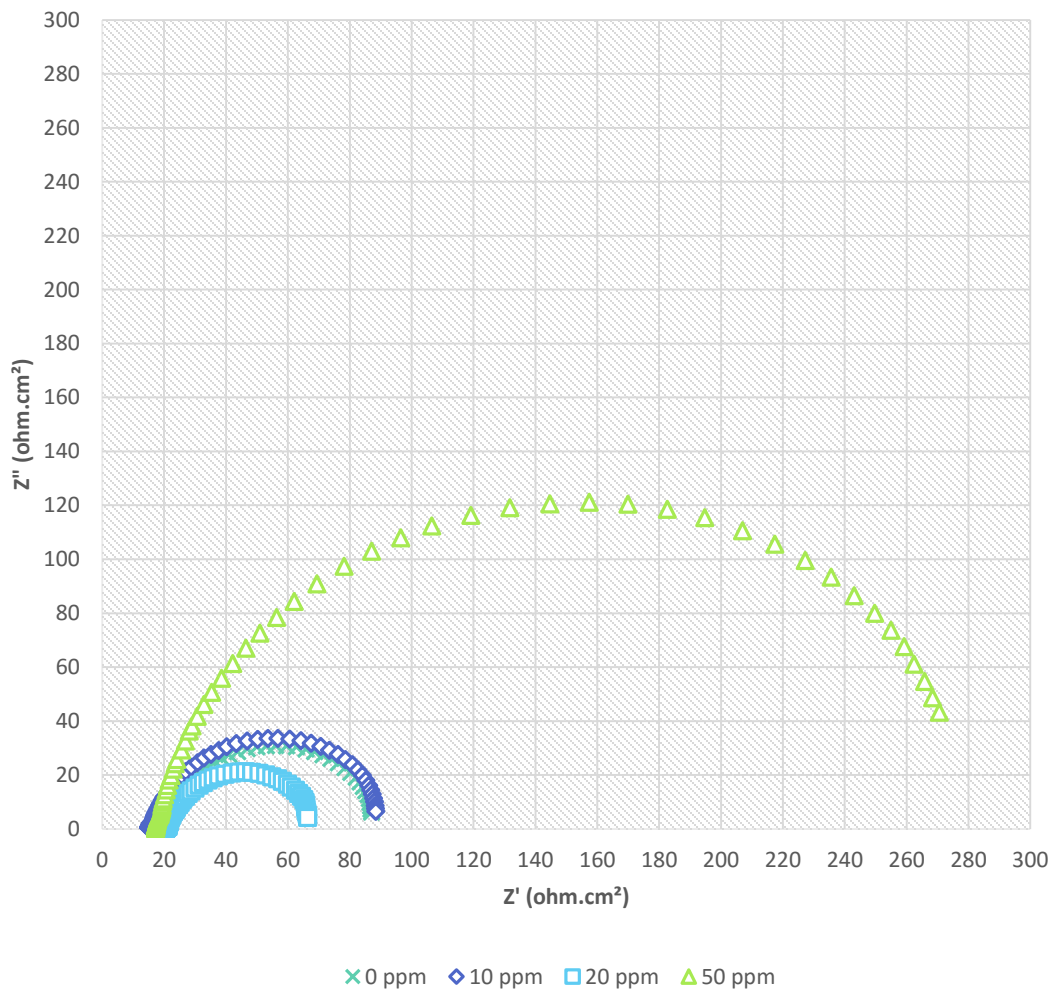


Figura 3.22: Diagramas Nyquist para un acero AISI-SAE 1018 en una solución con inyección de  $\text{CO}_2$  de ácido sulfúrico 0.2 M y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

En las figuras anteriores se puede apreciar que algunos semicírculos están incompletos, esto puede ser por la doble capa formada sobre el electrodo se modifica por la presencia de las moléculas del inhibidor y los iones carbonato.

También se puede observar que, para el inhibidor A la mayor resistencia a la transferencia de carga se encuentra en la concentración de 50 ppm y con un valor de  $2.46 \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2$ :

para el caso del inhibidor B igualmente se encuentra en 50 ppm con un valor de 173.46 ohm\*cm<sup>2</sup>. Lo anterior nos indica que a mayor concentración de inhibidor la resistencia de la doble capa se incrementa con respecto al testigo para ambos caso

Haciendo una comparación de este sistema con los dos anteriores se observa un cambio en las resistencias a la transferencia de carga, siendo mayor en este sistema, este cambio está claramente influenciado por la presencia del CO<sub>2</sub> en la solución.

En los diagramas de Bode figuras 3.23 y 3.24 puede observarse que, para ambos inhibidores el comportamiento el mismo a frecuencias intermedias, mostrando una sola constante de tiempo, pero mayor ángulo de fase conforme aumenta la concentración de inhibir. Así mismo para el diagrama bode modulo se observan mayores impedancias a bajas frecuencias conforme aumenta la concentración de inhibidor, esto para ambos inhibidores; este efecto se debe a que la capacitancia de la doble capa es más estable sobre el electrodo.

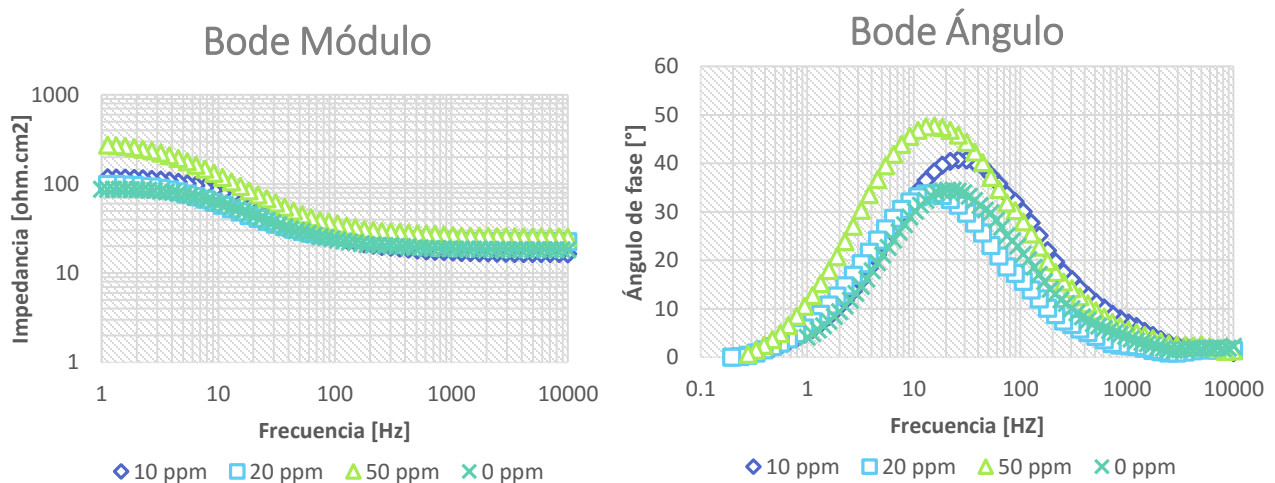


Figura 3.23 Diagrama bode (a) y diagrama ángulo (b) para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2 M con inyección de CO<sub>2</sub> y 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

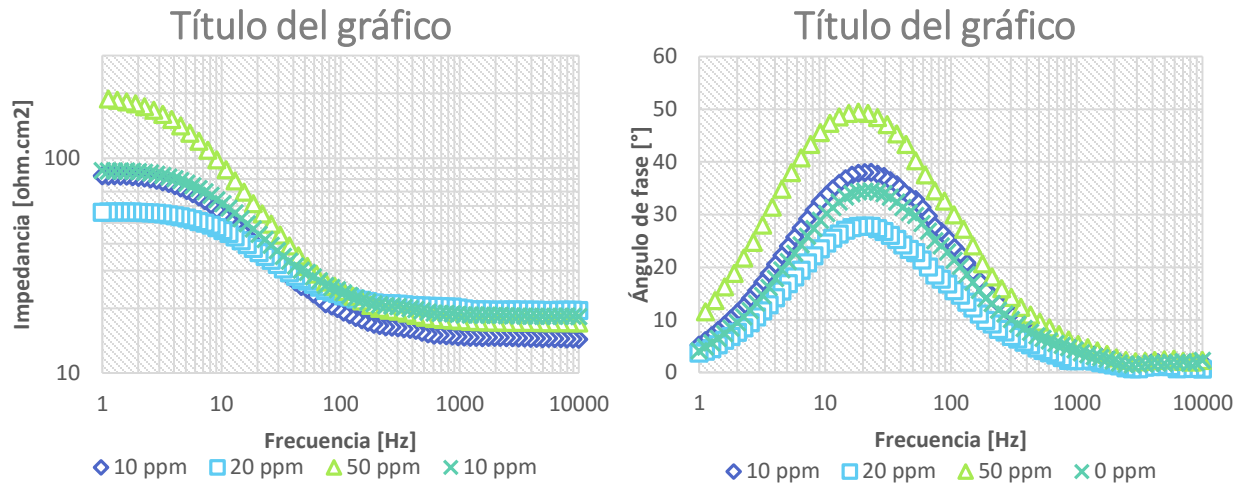


Figura 3.24 Diagrama bode (a) y diagrama ángulo (b) para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2 M con inyección de CO<sub>2</sub> y 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

A continuación se muestra los resultados de las pruebas resistencia a la polarización para el sistema con inyección de nitrógeno, las gráficas se encuentran en el anexo II de esta tesis (figuras 3.25 y 3.26), donde puede observarse que los potenciales aumentan con respecto al testigo, pero tienen la misma tendencia además de pendientes muy similares

Para tener un análisis más extenso de esta prueba se calcula las pendientes de cada recta, la cual representa la resistencia de la doble capa, a partir de ese valor utilizando la ecuación de Stearn y Geary se calcula la densidad de corriente tomando  $B=0.026$  V y con factores de conversión se obtiene la velocidad de corrosión con la ecuación 6; la eficiencia fue calculada a partir de la densidad de corriente. Los resultados obtenidos de estos cálculos se muestran en la tabla 3.9.

*Tabla 3.9 Parámetros obtenidos de las gráficas de resistencia a la polarización para el sistema con inyección de Nitrógeno a diferentes concentraciones con 2-metil-2-imidazolina y 2-metil-2-imidazolina inmerso en una solución de ácido sulfúrico 0.2 M*

Inhibidor	Concentración (ppm)	Rp ( $\Omega\text{-cm}^2$ )	Icorr (A/cm <sup>2</sup> )	Velocidad de corrosión (mm/año)	Eficiencia (%)
2-metil-2-imidazolina (A)	0	9.33	2.79E-03	32.68	--
	10	46.36	5.61E-04	6.579	<b>79.87</b>
	20	85.07	3.06E-04	3.585	<b>89.03</b>
	50	176.92	1.47E-04	1.724	<b>94.72</b>
2-fenil-2-imidazolina (B)	0	9.33	2.79E-03	32.68	
	10	79.75	3.26E-04	3.825	<b>88.30</b>
	20	85.35	3.05E-04	3.574	<b>89.06</b>
	50	158.08	1.64E-04	1.929	<b>94.10</b>

En estas pruebas se observa un comportamiento distinto al de los sistemas anteriores, las mayores eficiencias se encuentran en la concentración de 50 ppm y la velocidad de corrosión se ve disminuida comparada con el testigo. Además se aprecia que el comportamiento de las rectas tiene un potencial más negativo comparado con el testigo; lo que demuestra que el potencial es modificado por la aplicación del inhibidor independientemente de su concentración.

A continuación se muestran las curvas de polarización catódica (figura 3.27) y puede observarse que las curvas con inhibidor A se sobreponen y están a potenciales más positivos con respecto al testigo.

Para el inhibidor B figura (3.28) todas las curvas se sobreponen y puede verse que los potenciales son iguales al testigo lo que indica que el inhibidor no representa ningún cambio en el comportamiento de la doble capa electroquímica.



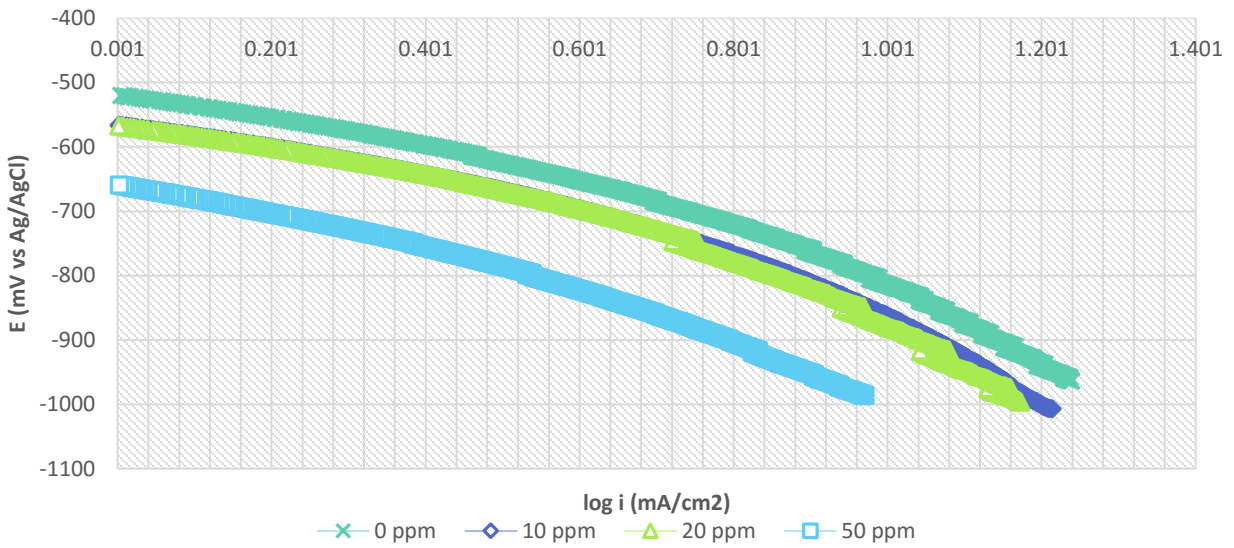


Figura 3.27: Curva catódica para un acero AISI-SAE1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con inyección de CO<sub>2</sub> y 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

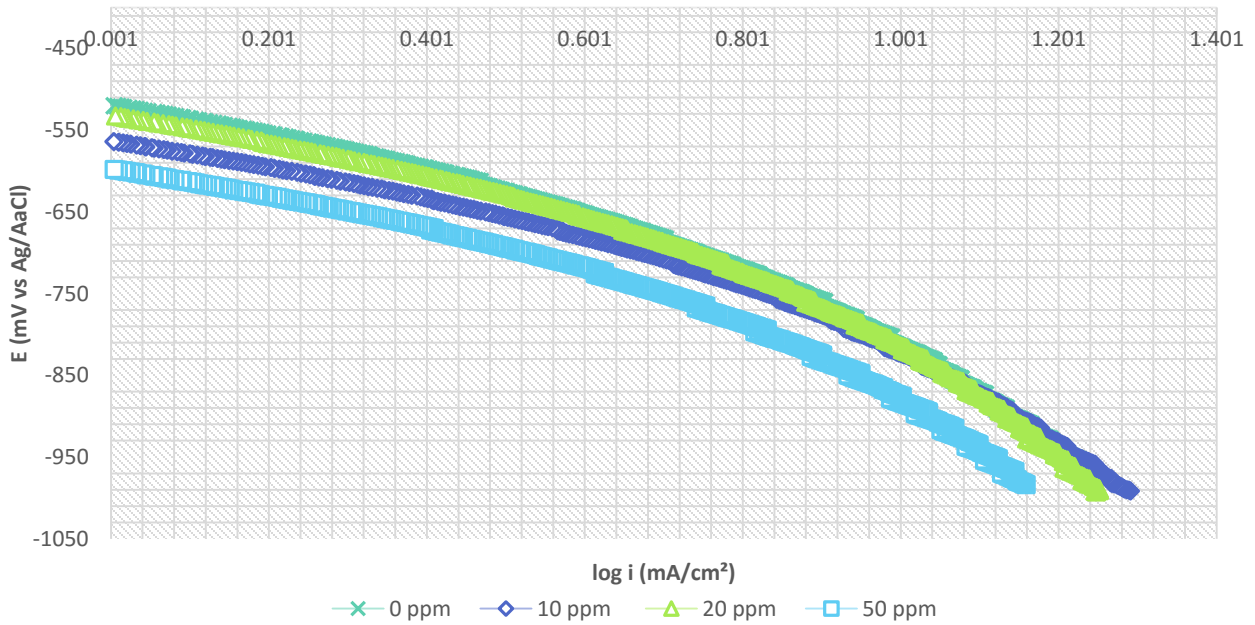


Figura 3.28: curva catódica para un acero AISI-SAE 1018 en una solución con inyección de CO<sub>2</sub> de ácido sulfúrico 0.2 M y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión

Para ampliar el análisis de las curvas de polarización se aplica el método de extrapolación de Tafel sobre las curvas de las figuras 3.27 y 3.28, donde primeramente se obtuvo la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) de manera gráfica sobre las curvas de polarización de los sistemas evaluados y posteriormente calcular la velocidad de corrosión como ya se mencionó previamente en la ecuación 6

*Tabla 3.10: Resultados obtenidos de las curvas de polarización catódica para el sistema con inyección de  $CO_2$*

Inhibidor (catódicas)	Concentración	E (mV)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Velocidad de corrosión (mm/año)	Eficiencias de inhibición (%)
<b>2-metil-2-imidazolina</b>	0 ppm	-455.66	0.31	7.094	
	10 ppm	-479.51	0.21	4.806	<b>75.58</b>
	20 ppm	-490.34	0.36	8.238	58.14
	50ppm	-474.89	0.24	5.492	72.09
<b>2-fenil-2-imidazolina</b>	0 ppm	-455.66	0.31	7.094	
	10 ppm	-485.91	0.34	7.781	60.47
	20 ppm	-492.14	0.2	4.577	<b>76.74</b>
	50ppm	-465.98	0.31	7.094	63.95

Como se puede ver en la tabla anterior, las velocidades de corrosión son elevadas con respecto a las pruebas anteriores, esto puede deberse a que el inhibidor se ha degradado al llegar a esta prueba, además se debe tomar en cuenta que entre cada prueba existe un reposo de 5 minutos, esto puede incrementar este efecto de degradación, por otro lado la solución es un ácido muy fuerte y al estar en contacto con la superficie metálica en reposo se genera una capa pasiva, y al aplicarse el sobrepotencial esta capa se rompe.

Por último se muestran las curvas de polarización anódicas para el sistema con burbujeo de CO<sub>2</sub>. Las curvas para ambos inhibidores se muestran sobrepuestas y muestra la misma tendencia con, lo que indica que el inhibidor no está generando cambios en la doble capa eléctrica por que los potenciales son los mismos.

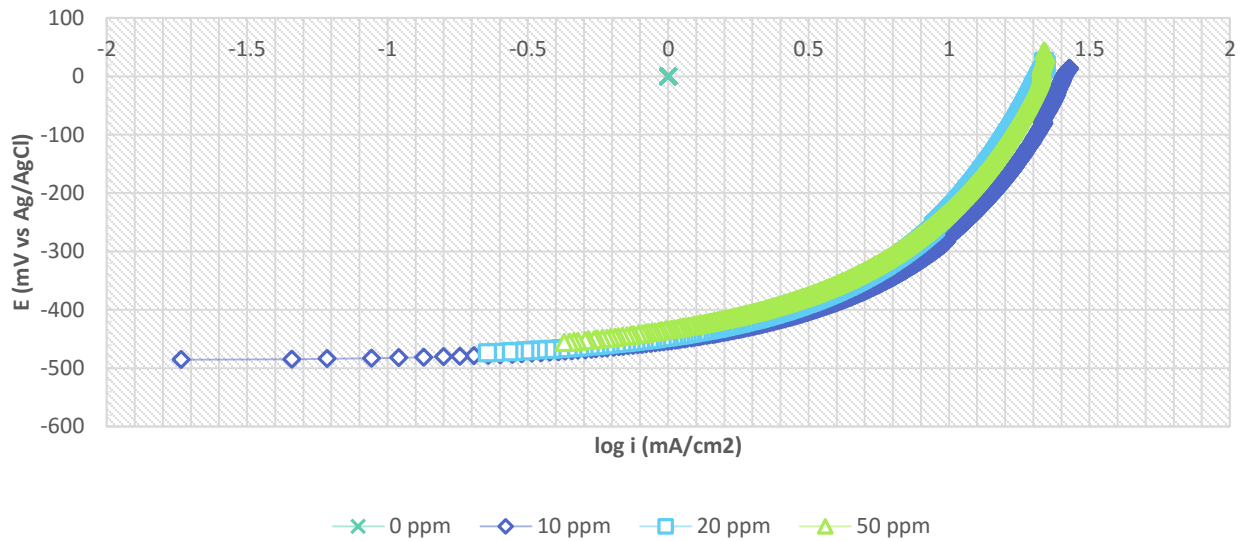


Figura 3.29: Curva de polarización anódica para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2 M con inyección de CO<sub>2</sub> y 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

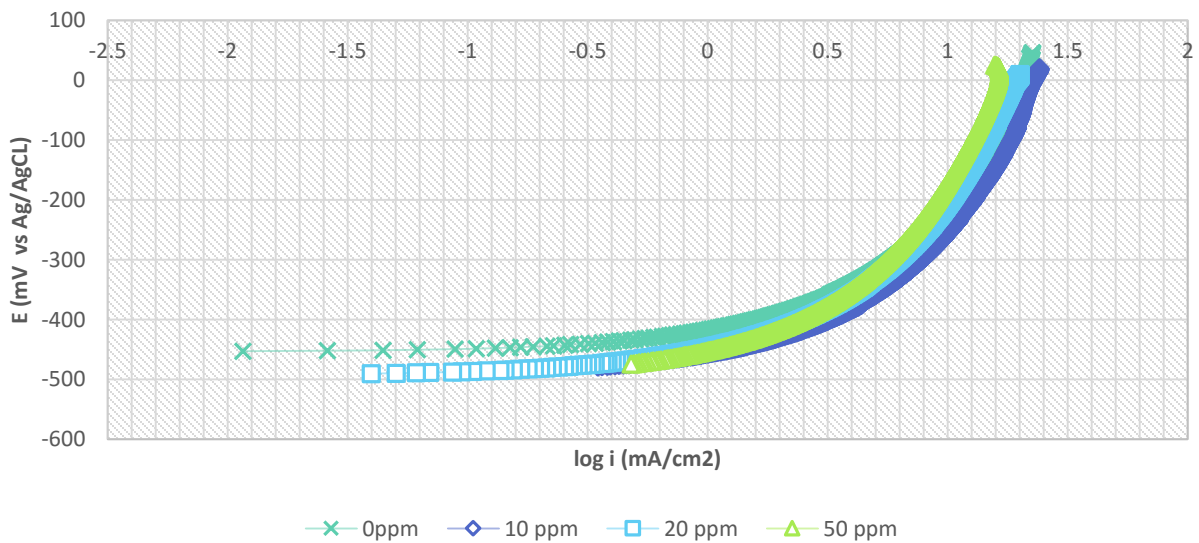


Figura 3.30: curva anódica para un acero AISI-SAE 1018 en una solución con inyección de CO<sub>2</sub> de ácido sulfúrico y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

Con el fin de realizar la comparación cuantitativa, se determinaron los parámetros de densidad de corriente aplicando el método de extrapolación de Tafel, sobre las curvas de polarización, para posteriormente calcular la velocidad de corrosión

*Tabla 3.11: Resultados obtenidos de las curvas de polarización anódica para el sistema con inyección de CO<sub>2</sub>*

Inhibidor (anódicas)	Concentración	E (mV)	I <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Velocidad de corrosión (mm/año)	Eficiencias de inhibición (%)
<b>2-metil-2-imidazolina</b>	0 ppm	-455.66	1.18	12.72	--
	10 ppm	-501.51	1.07	11.50	9.98
	20 ppm	-496.31	0.81	8.62	32.22
	50ppm	-486.11	0.49	5.29	<b>58.44</b>
<b>2-fenil-2-imidazolina</b>	0 ppm	-455.66	1.18	12.72	--
	10 ppm	-490.86	1.06	11.39	10.48
	20 ppm	-492.52	0.97	10.46	17.80
	50ppm	-492.03	0.68	7.30	<b>42.59</b>

En la tabla anterior nuevamente se puede observar que los valores de velocidad de corrosión son elevados lo que demuestra que el inhibidor se ha degradado a lo largo de las pruebas, además de la naturaleza acida de la solución

La degradación del inhibidor puede ser por la presencia de los iones carbonato en la solución, de los periodos de reposo, y de la secuencia de aplicación de las pruebas.

### **3.3.1 Análisis general de los tres sistemas**

Comparando los sistemas con oxígeno y con burbujeo de nitrógeno se aprecia un cambio en las resistencias. En cada prueba de oxígeno las resistencias son afectadas por la presencia de oxígeno porque las moléculas se adsorben y disocian influyendo en el

comportamiento del inhibidor, así como en las superficie metálica generando corrosión; mientras que en el caso del burbujeo de nitrógeno la concentración de oxígeno es menor y por lo tanto este fenómeno de disociación y adsorción sobre la superficie metálica no influye en el comportamiento del inhibidor,

Comparando los resultados del sistema con oxígeno y con burbujeo de nitrógeno, puede observarse que los potenciales al principio de las pruebas son más estables, y las resistencias son mayores comparados con el sistema con oxígeno, estos resultados indican una bicapa eléctrica más estable; y esto se ve reflejado en las eficiencias que son mayores en el sistema con burbujeo.

Al comparar los resultados del sistema con nitrógeno y con CO<sub>2</sub> puede decirse que el sistema con CO<sub>2</sub> muestra también resistencias mayores que el sistema con nitrógeno, esto puede ser por lo iones carbonato que mantienen una resistencia más estable den la doble capa electroquímica sobre el electrodo,

Para todas las pruebas se debe tomar en cuenta que hay cinco minutos de reposo entre cada uno de los ensayos y la degradación del inhibidor por el paso del tiempo y el aumento de las capas pasivas puede afectar las velocidades de corrosión en las últimas pruebas experimentales para todos los sistemas.

En general, en la literatura se indica que la corrosión en medios sulfúricos es mayor que en sistemas alcalinos o neutros [19], y se puede apreciar en este trabajo experimental que la presencia de oxígeno, o disminución o la adición modifica la resistencia

electroquímica de la doble capa, y el comportamiento de esta también es distinto al adicionar el inhibidor.





# Capítulo IV

# Conclusiones

## CAPÍTULO IV

### 4 CONCLUSIONES

---

Para los tres sistemas se puede concluir que:

- Ambos inhibidores presentan un comportamiento anódico independientemente de la condición de la solución; esto es con oxígeno, con nitrógeno o con CO<sub>2</sub>.
- La eficiencia de los inhibidores es independiente de la concentración propuesta en este trabajo.
- Las mejores eficiencias de inhibición se encuentran en el sistema con burbujeo de nitrógeno, pues el inhibidor puede actuar sobre superficies metálicas libres de óxido.



## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Corrosion Education Manual, 2da. Edition., Estocolmo: Federacion Europea de Corrosion, 1974.
- [2] P. Roncagliolo Barrera , Evaluación de un inhibidor fase vapor a través de ruido electroquímico, México, D.F , 2013.
- [3] J. G. Speight , Oil and Gas Corrosion Prevention; From Surface Facilities to Refineries, Walthman USA: Elsevier, 2014.
- [4] D. Almonaci Rosales , Corrosion de Hierro y Acero, Cuautitlan Izcalli , Estado de México, 2006.
- [5] H. P. Hack, Galvanic Corrosion, Phoenix, Arizona: American Society for Testing and Materials, 1988.
- [6] A. Braig, « “A new class of corrosion inhibitors for waterborne coatings: 4-methyl-g-oxobenzene-butanioc,» *Progress in Organic Coatings*, , nº 39, pp. pp. 13-20., 1998.
- [7] S. Assad Hernández, Síntesis de imidazoles polisustituidos con posible, Toluca, Estado de México, Agosto del 2014.

- [8] A. G. Reynaud Morales, L. Martínez Gómez, . A. Martínez Villafañe y J. Chacón Nava, Efecto de la imidazolina láurica hidroxietil en la inhibición de la corrosión de acero API-5L-X52 en salmueras acidificadas, Chihuahua, Chih., México : ©Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 2010.
- [9] D. Turcio Ortega , «ESTUDIO ELECTROQUIMICO DE DERIVADOS DE 2-IMIDAZOLINA Y SU RELACION ESTRUCTURA REACTIVIDAD COMO INHIBIDOR DE CORROSION,» México Distrito Federal, 2006.
- [10] F. J. Rodríguez Gómez , «Resistencia a la polarización,» de *Técnicas Electroquímicas de corriente directa para la medicion de la velocidad de corrosion*, México D.F, UNAM, 2002.
- [11] J. Mendoza Flores, R. Durán Romero y J. Genescá Llongueras, «Espectroscopia de Impedancia Electroquímica,» de *Técnicas Electroquímicas de corriente directa para la medicion de la velocidad de corrosion*, vol. 1, México D.F, UNAM, 2002, p. 32.
- [12] F. Muñoz del Corral , Corrosion y Proteccion, Madrid: Aguilar, 1959.
- [13] B. Raj, U. Kamachi Mudali y S. Rangarajan, «Corrosion Prevention and Control,» Garsington Road, Oxford U.K., Alpha Science International Ltd., 2009, pp. 234,236.

- [14] M. F. G, Corrosion en la Industria Petrolera; Metodos de control de la corrosión, Maracaibo: REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA, Julio de 2011.
- [15] D. A. Jones, «Principles and prevention of corrosion,» New York, Macmillan publishing Company , 1992, pp. 92-148.
- [16] F. T. DT, «Corrosión y Protección,» Madrid , Aguilar , 1959, p. 160.
- [17] A. G. Reynaud-Morales, M. Casales-Díaz, J. G. Chacón-Nava, L. Martínez-Gómez, A. Martínez-Villafañe y J. G. González-Rodríguez, «Efecto de la imidazolina [IM-NH17] en el proceso de corrosión,» *Revista de Ingeniería, Investigación y tecnología. Facultad de Ingeniería- UNAM*, vol. X, nº 4, pp. 363-372, 2009.
- [18] NRF-005-PEMEX-2009, proteccion de ductos con inhibidores, México , 2009.
- [19] V. Garcia Arriaga, J. Alvarez Ramirez , E. Amaya y E. Sosa , «H<sub>2</sub>S and o<sub>2</sub> influence on the corrosion of carbon steel inmersed in solucion containing 3M diethanolamine,» *Corrosion Science* , vol. 52, nº 7, pp. 2268-2278, 2010.
- [20] X. Jiang, Y. Zheng y W. Ke, Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution, Liaoning Province, P.R. China, 2005.

- [21] S. Ghareba y S. Omanovic, The effect of electrolyte flow on the performance of 12-aminododecanoic acid, Montreal, Quebec, Canada: Department of Chemical Engineering, McGill University, 3610 University Street, July 2011.
- [22] P. Philip A. Schweitzer, Corrosion and Corrosion Protection Handbook, New York: Marcel Dekker, Inc., 1989.
- [23] J. Genescá y J. Ávila M., Más Allá de la Herrumbre, Primera ed., México, D.F.: Fondo de Cultura Economica , 1986.
- [24] S.L., S. Chawla y R. Gupta, Materials Selection for Corrosion Control.
- [25] P. A. Schweit, Corrosion and Corrosion Protection Handbook, New York: Marcel Dekker, 1988.
- [26] V. Sastri, «Behavior of inhibitors in acid solutions,» de *Corrosion Inhibitors: Principles and Applications*, Lodon UK, Library of Congress Cataloging in Publication Data, 1998, pp. 42,43.
- [27] V. Ashworth, «Corrosion,» Kuwait, Pergamon Press, 1984.
- [28] G. Gardner y C. Nathan, «Inhibitors in Acid System,» de *Corrosion Inhibitors by C.C. Nathan* , Houston Texas, National Association of Corrosion Engineers, 1973, p. 156.

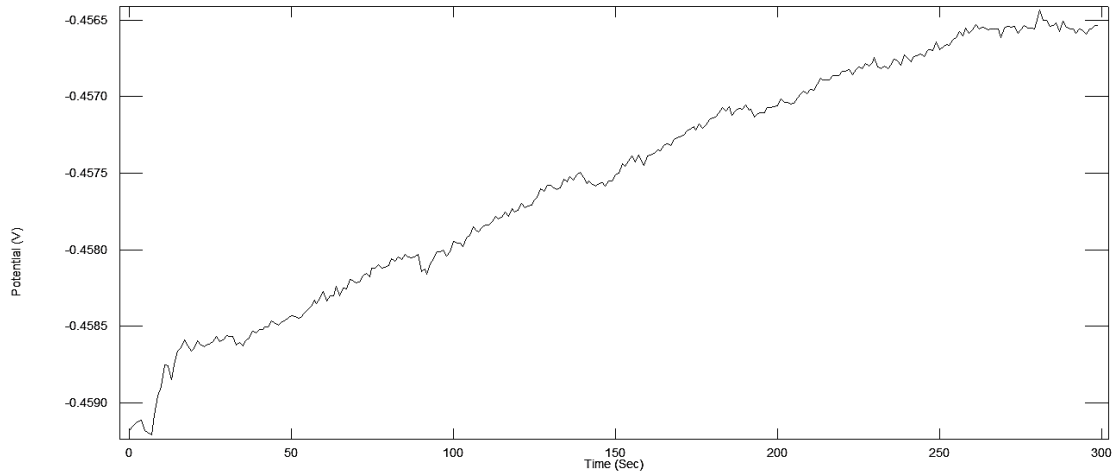
- [29] P. A. Schwetzer P.E., «Carbon steel, Sulfuric Acid,» de *Corrosion REsistence Tables. Metal, Nonmetals, Mortars, Plastics, Elastomers and Linings and Fabrics*, Pemsylvania. USA, 2004, p. 3137.
- [30] Y. Seok Choi, S. Nestic y S. Ling, «Efect of H<sub>2</sub>S on the CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel in acid solutions,» *Electrochemica Acta* , vol. 56, nº 4, pp. 1752-1760, 2011.
- [31] R. Quiroz, A. Rosales y E. Barón, «Evañuation on CO<sub>2</sub> corrosion inhibition in a sistem with stratified multifase fluid.,» *Revista Tecnica de la Facultad de Ingenieria, Universidad de Zulia* , vol. 30, nº Especial Maracaibo, noviembre 2007.
- [32] L. Vera, M. Guzman y P. Ortega Luioni , «QSPR study of corrosion Inhibitors Imidazolines,» *Journal of the chilean Chemical Society* , vol. 51, nº 4, pp. 1030-1035, dic 2004.
- [33] V. de F.C Lins, F. C. Lage, M. M. R. Castro , C. G.F. Costa y T. Matencio, «Strategies for Corrosion Inhibition of slurry Pipelines Prior to commissioning.,» *Metallurgy and Materials* , pp. 161-166, 2016.
- [34] P. Garcia y I. Gonzalez, «Modification of 1018 carbon steel corrosion process in alkaline sour,» *Electrochimica Acta*, vol. 50, p. 4451–4460, 2004.

- [35] J. Gregori, J. Garcia Jareño y F. Vicente, «An approximate theoretical impedance analysis of the,» *Electrochimica Acta*, nº 52, p. 4062–4072, 2007.
- [36] F. J. R.-G. J. G. -L. Carlos A. González-Rodríguez, «The influence of *Desulfovibrio vulgaris* on the efficiency of imidazoline as a,» *Electrochimica Acta*, vol. 54, p. 86–90, 2008.
- [37] W. Revie, H. Hubert y W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control And Introduction the Corrosion Science and Engineering.*, Canada: John Wiley and Sons, 2008.
- [38] J. Gonzalez Fernandez , *Control de la corrosión*, España: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1989.

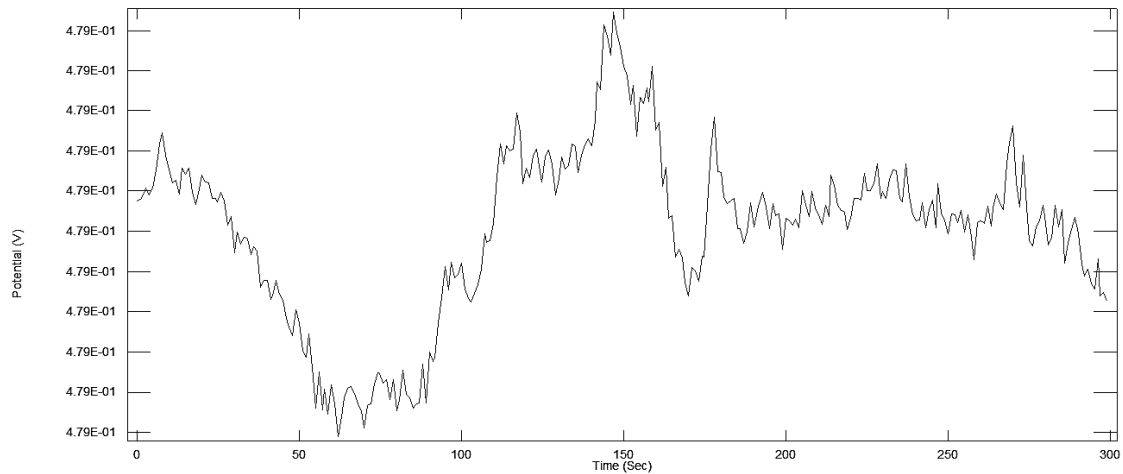
# ANEXO I

---

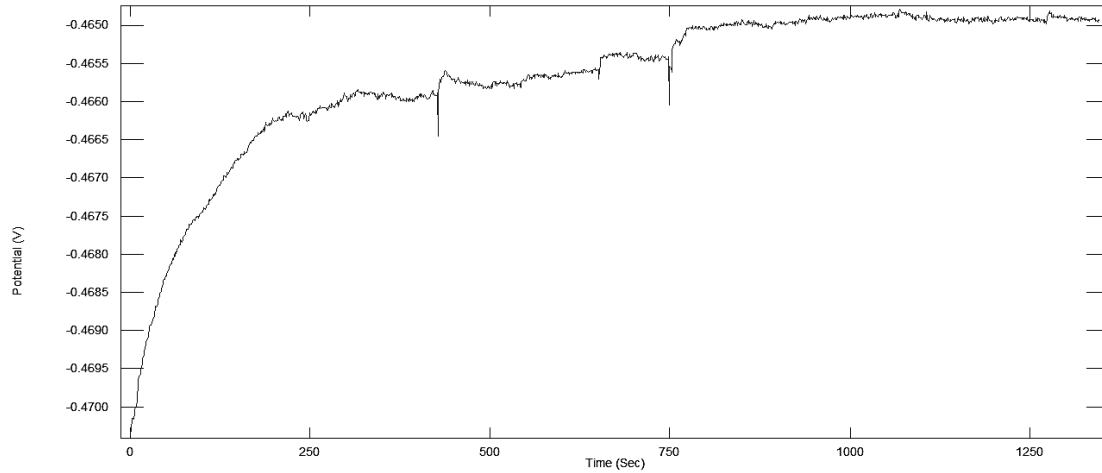
Resultados de la prueba potencial vs tiempo para las pruebas testigo



*Figura 0.1: Resultados de la prueba potencial vs tiempo para una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M en presencia de oxígeno*

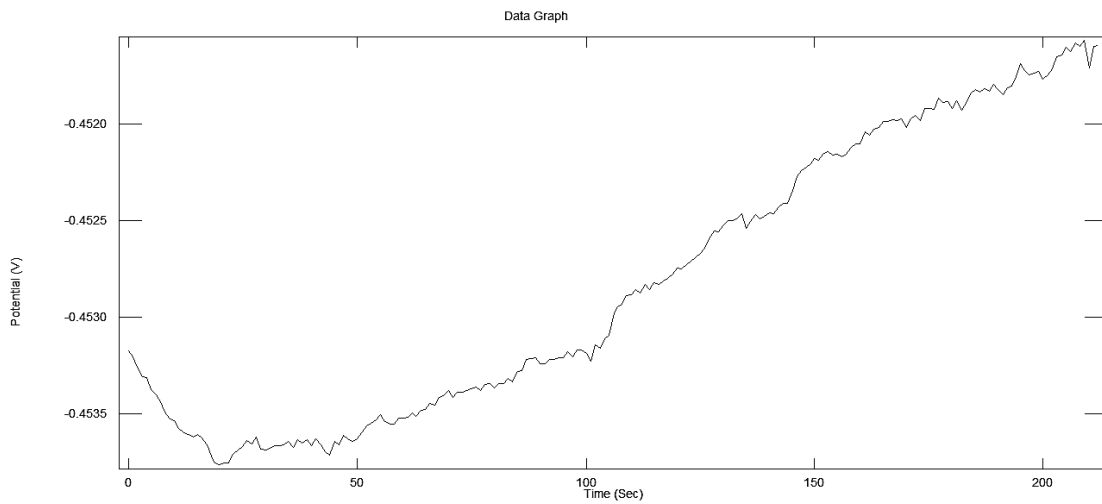


*Figura 0.2: Resultados de la prueba potencial vs tiempo para una solución de  $H_2SO_4$  0.2M con inyección de nitrógeno*



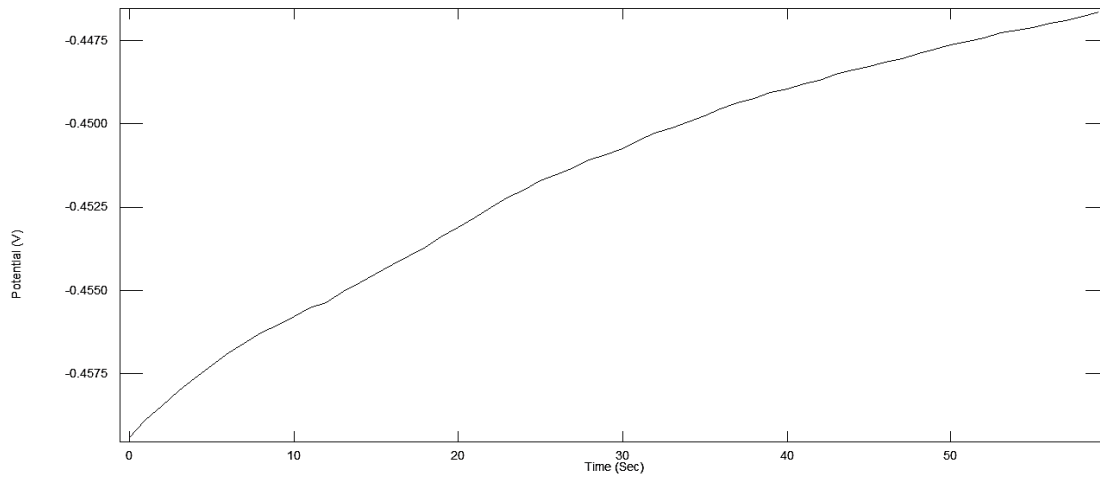
*Figura 0.3: Resultados de la prueba resistencia a la polarización de una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con inyección de  $CO_2$*

Resultados para la prueba potencial vs tiempo para el sistema en presencia de oxígeno

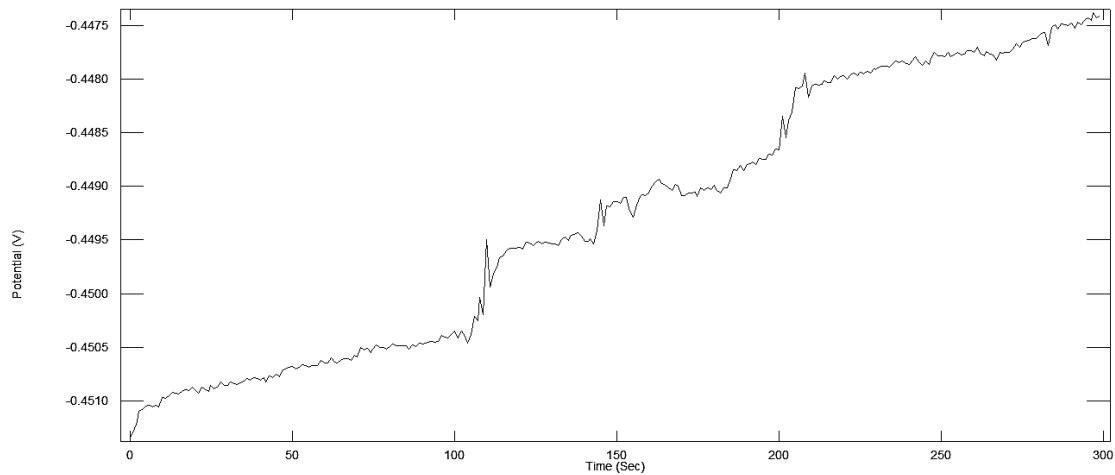


*Figura 0.4: Resultados de la prueba potencial vs tiempo en una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con 10 ppm de 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema en presencia de oxígeno*

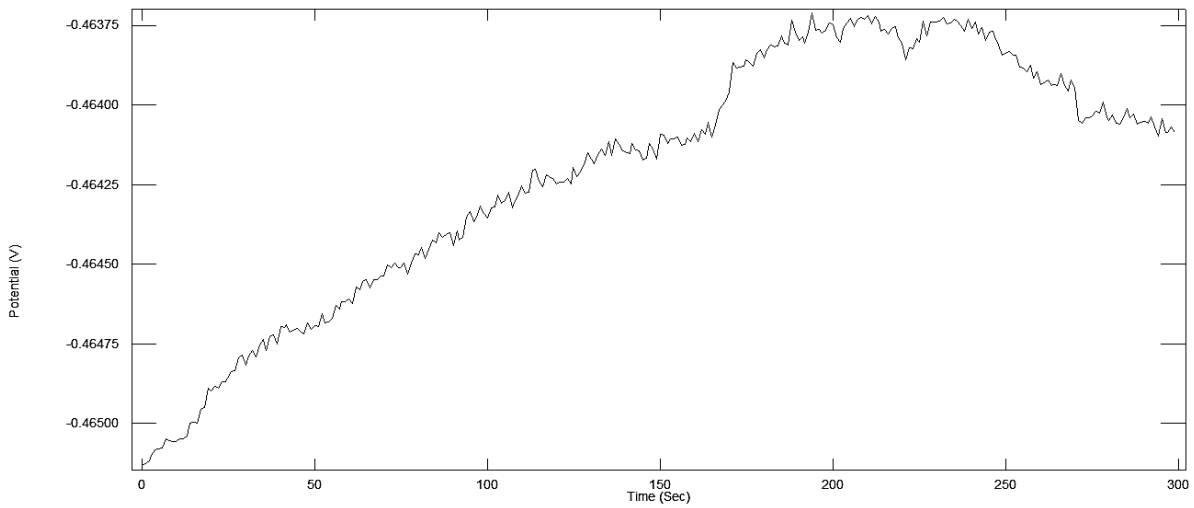




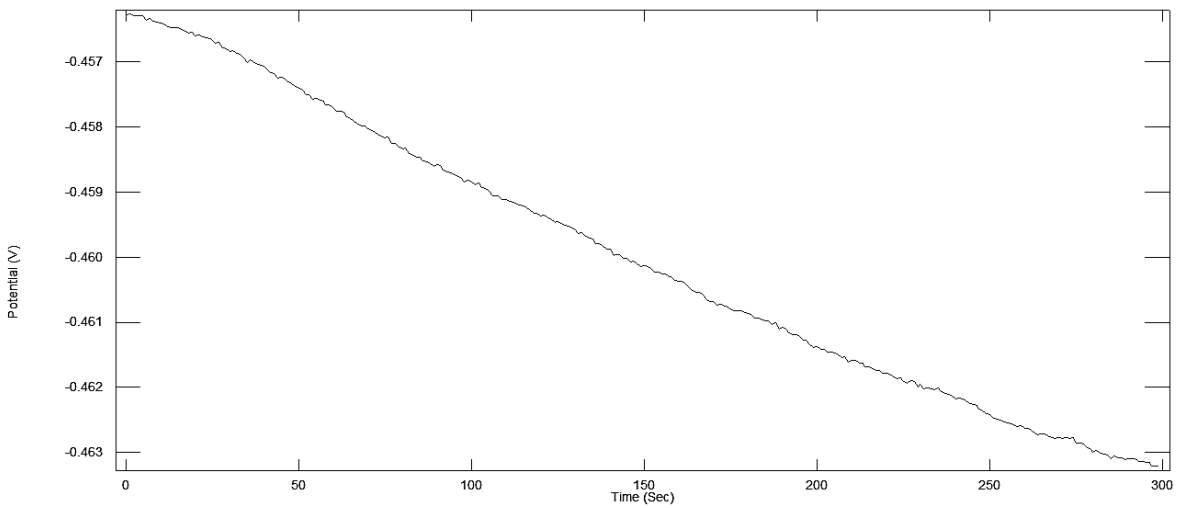
*Figura 0.5: resultados potencial vs tiempo para una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con 20 ppm de 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema en presencia de oxígeno*



*Figura 0.6: Resultados de la prueba potencial vs tiempo para una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con 50 ppm de 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema en presencia de oxígeno*



*Figura 0.7: Resultados de la prueba potencial vs tiempo con 10 ppm de 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión en una de solución de  $H_2SO_4$  0.2 M en presencia de oxígeno*



*Figura 0.8: Resultados de la prueba potencial vs tiempo con 20 ppm de 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión en una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M en presencia de oxígeno*

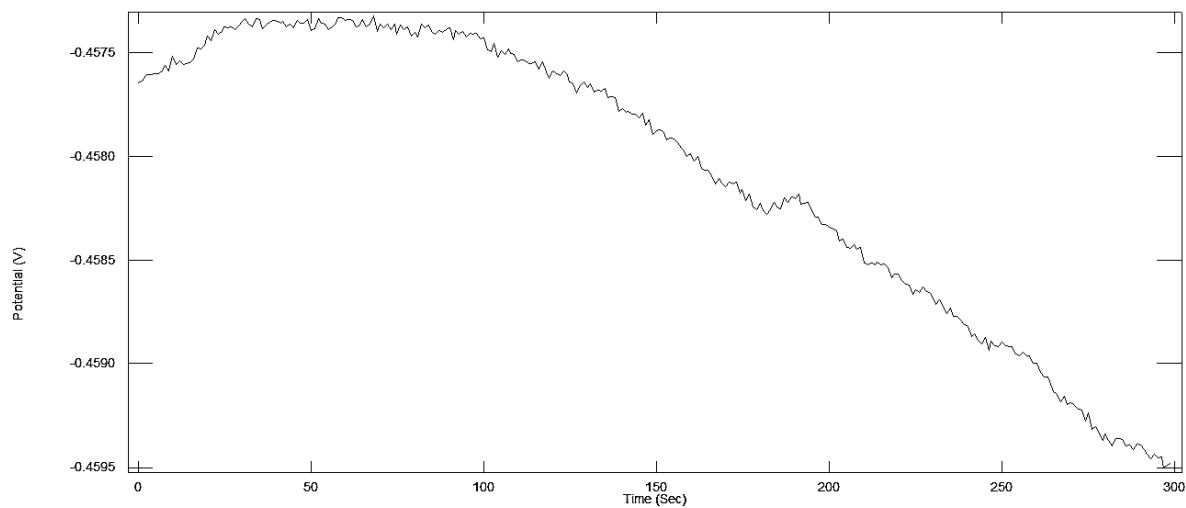


Figura 0.9: resultados de la prueba potencial vs tiempo en una solución de  $H_2SO_4$  con 50 ppm de 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión en presencia de oxígeno

Resultados de la prueba potencial vs tiempo para el sistema con inyección de nitrógeno

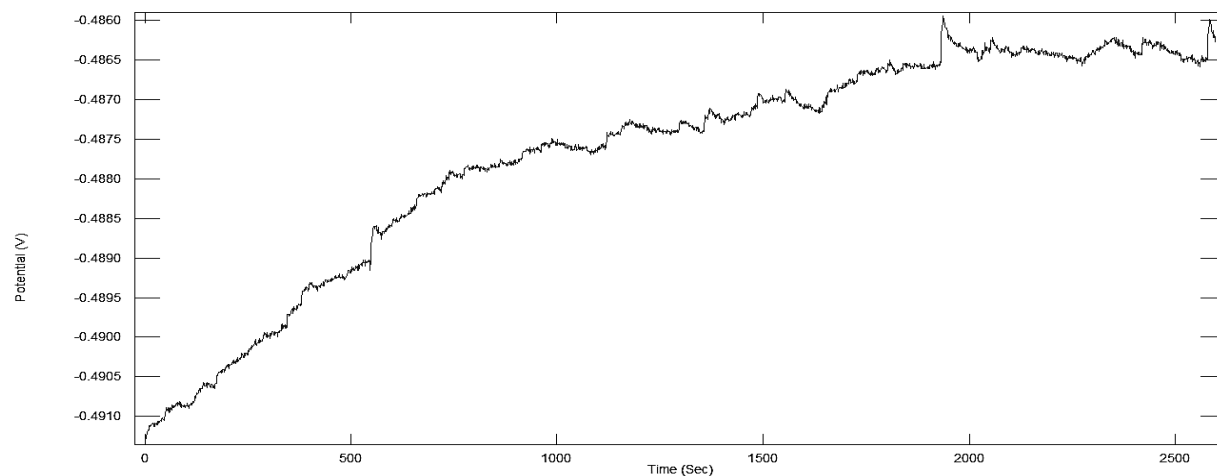
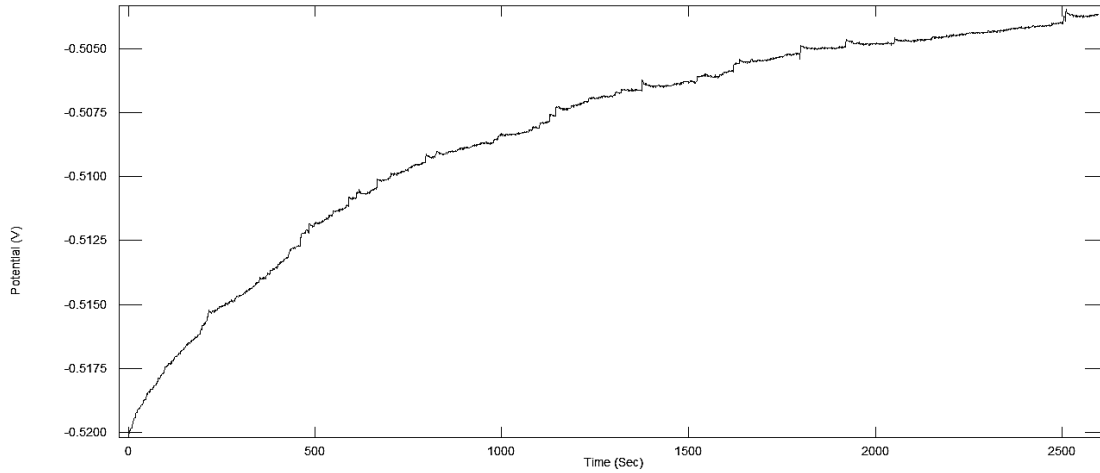
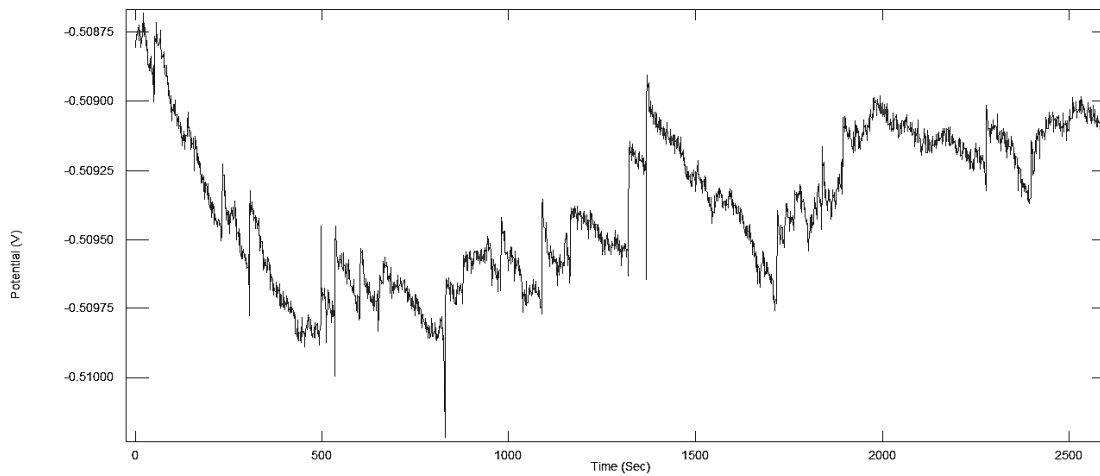


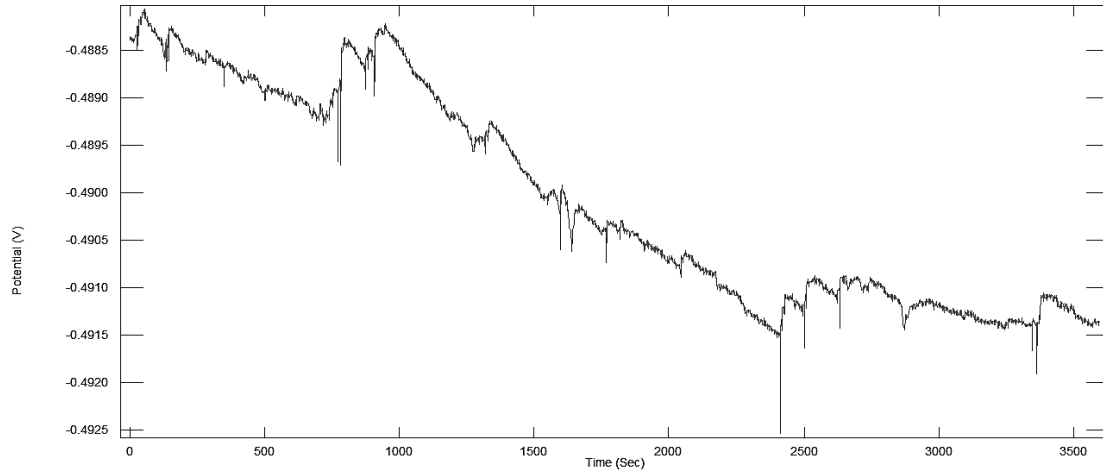
Figura 0.10: Resultados de las prueba potencial vs tiempo en una solución de  $H_2SO_4$  con 10 ppm de 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión con inyección de nitrógeno



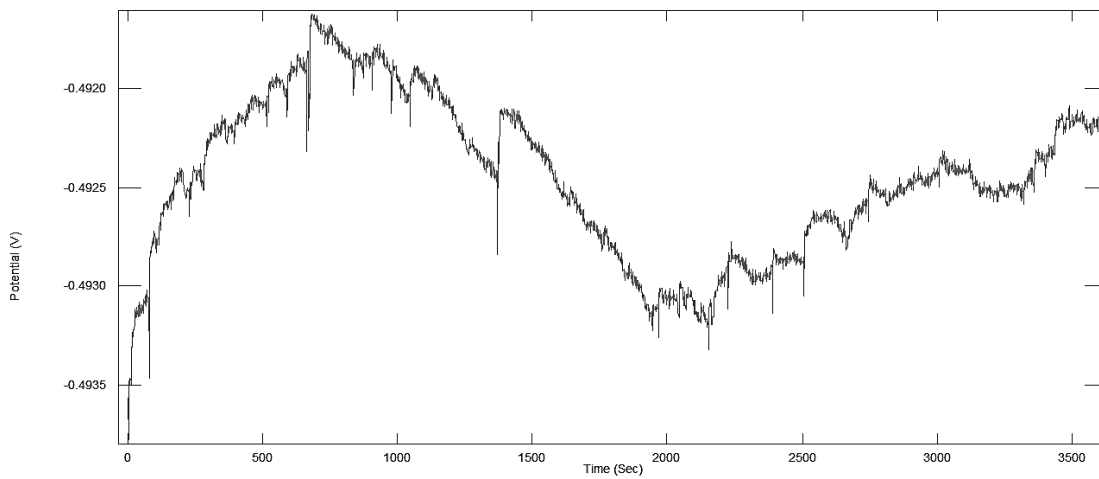
*Figura 0.11: Resultados de la prueba potencial vs tiempo en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 20 ppm de 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema con burbujeo de nitrógeno.*



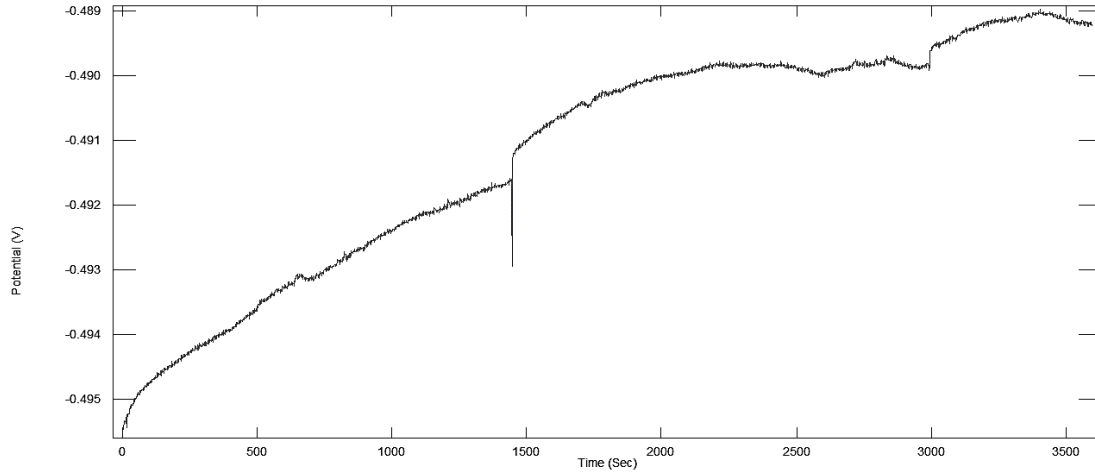
*Figura 0.12: Resultados de la prueba potencial vs tiempo en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 50 ppm de 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema con burbujeo de nitrógeno.*



*Figura 0.13: resultados para la prueba potencial vs tiempo para una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con 10 ppm de 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema con inyección de nitrógeno*

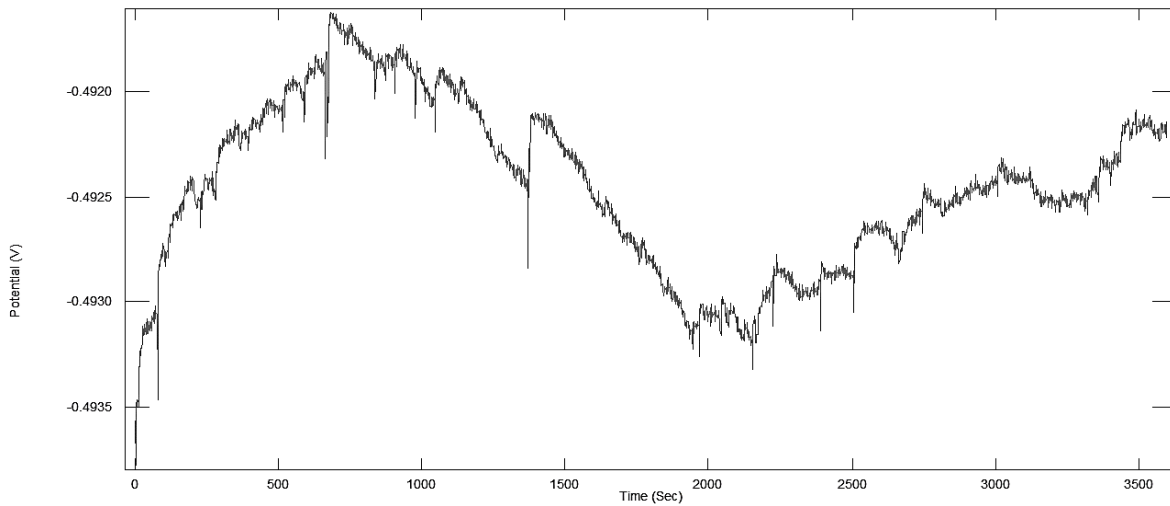


*Figura 0.14: Resultados para la prueba potencial vs tiempo para una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con 20 ppm de 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema con inyección de nitrógeno*

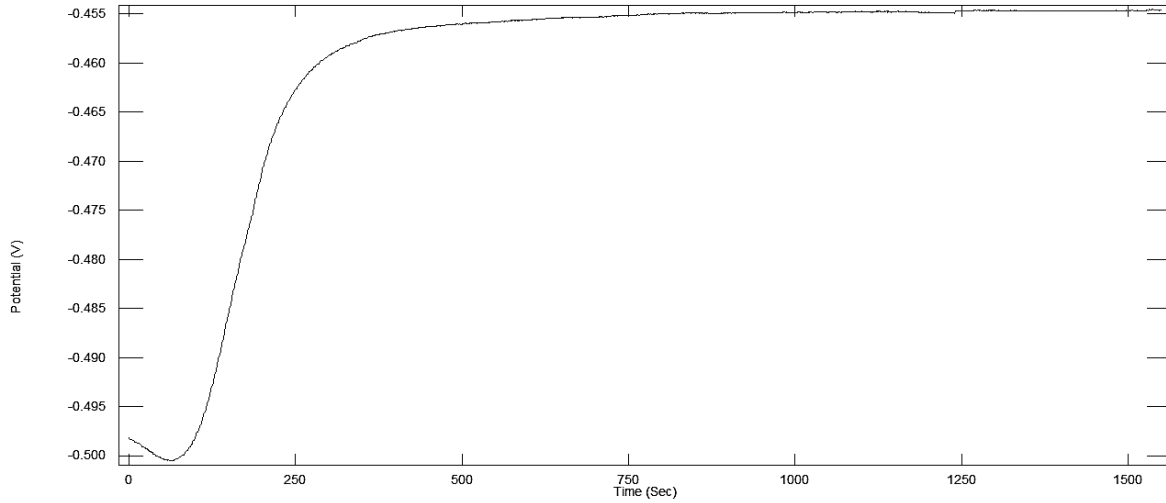


*Figura 0.15: resultados para la prueba potencial vs tiempo para una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con 50 ppm de 2-fenil-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema con inyección de nitrógeno*

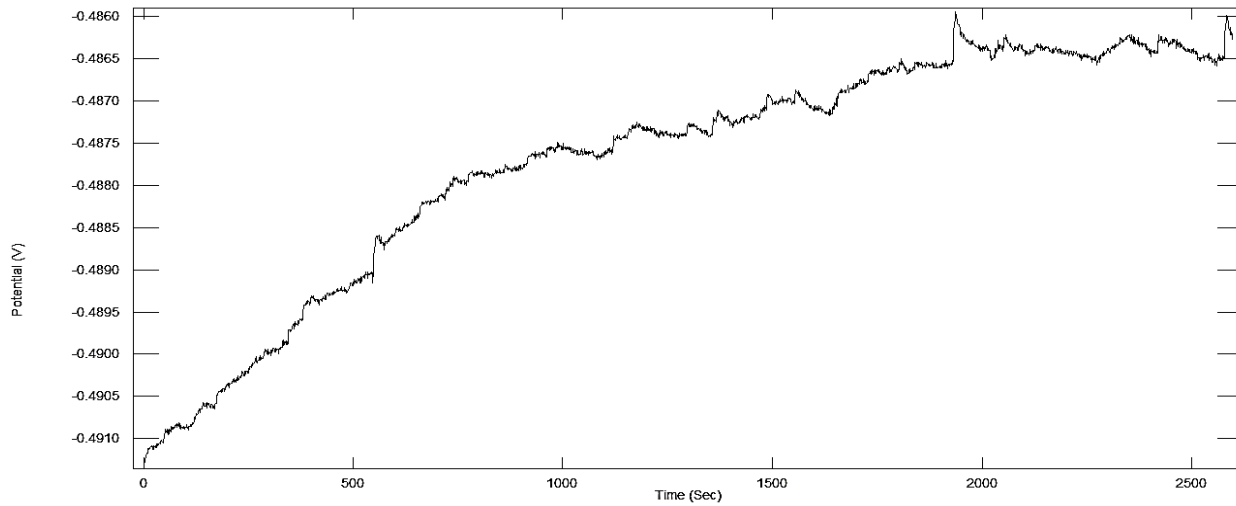
Resultados para la prueba potencial vs tiempo para el sistema con inyección de  $CO_2$



*Figura 0.16: resultados para la prueba potencial vs tiempo para una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con 10 ppm de 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema con inyección de  $CO_2$*



*Figura 0.18: Resultados de la prueba potencial vs tiempo para una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M con 20 ppm de 2-metil-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema con inyección de CO<sub>2</sub>*



*Figura 0.17: Resultados de la prueba potencial vs tiempo para una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M con 50 ppm de 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión para el sistema con inyección de CO<sub>2</sub>*

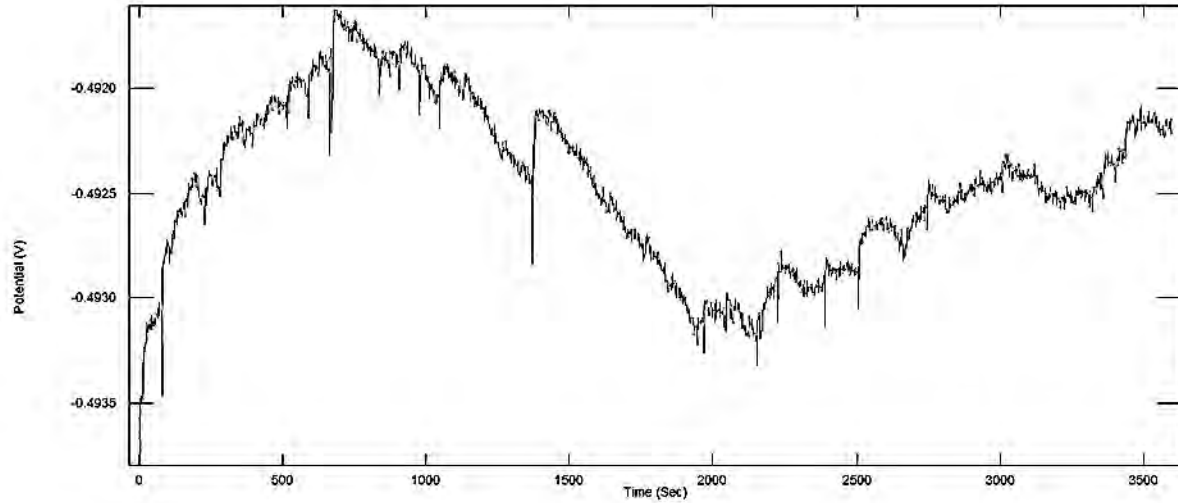


Figura 0.19: Resultados de la prueba potencial vs tiempo para una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con 10 ppm de 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión con inyección de  $CO_2$

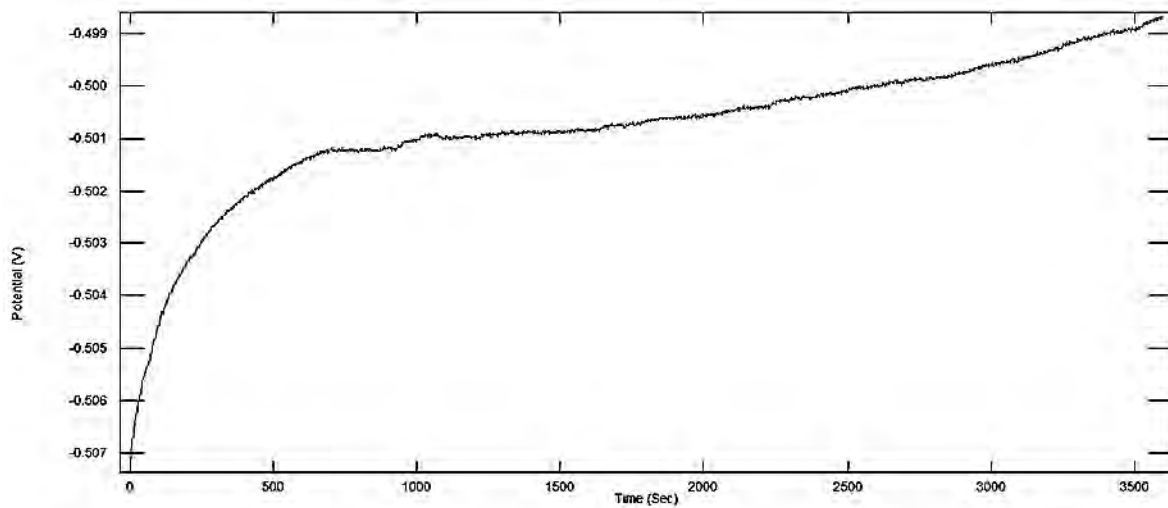


Figura 0.20: Resultados de la prueba potencial vs tiempo para una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con 20 ppm de 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión con inyección de  $CO_2$



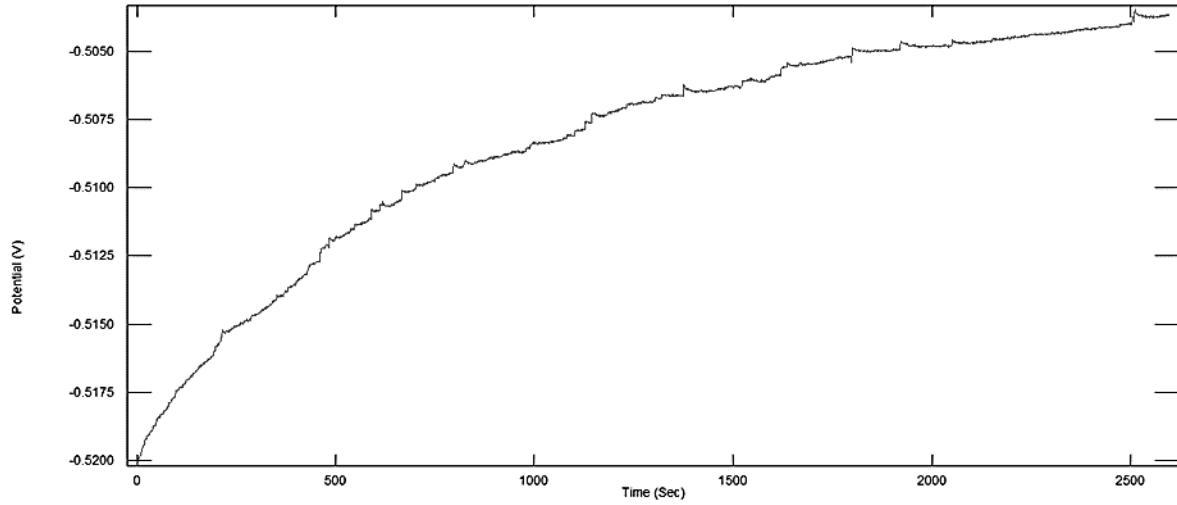


Figura 0.21: Resultados de la prueba potencial vs tiempo de una solución de  $H_2SO_4$  0.2 M con 50 ppm de 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión con inyección de  $CO_2$

## ANEXO II

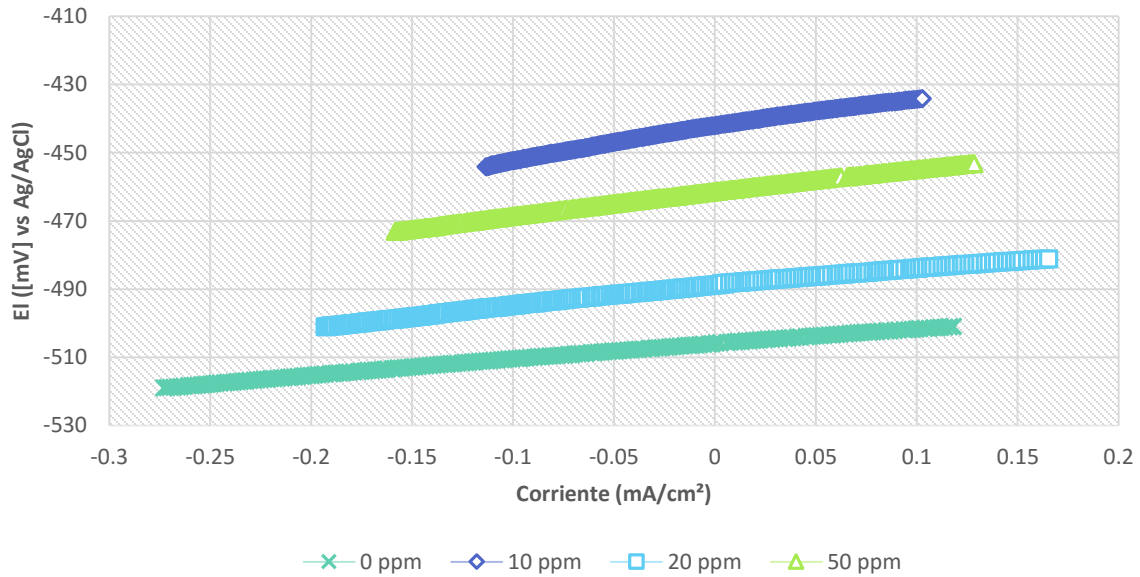


Figura 0.5: Resistencia a la polarización para la solución de ácido sulfúrico 0.2 M con 2-metil-2-imidazolina (A) como inhibidor de corrosión en presencia de oxígeno.

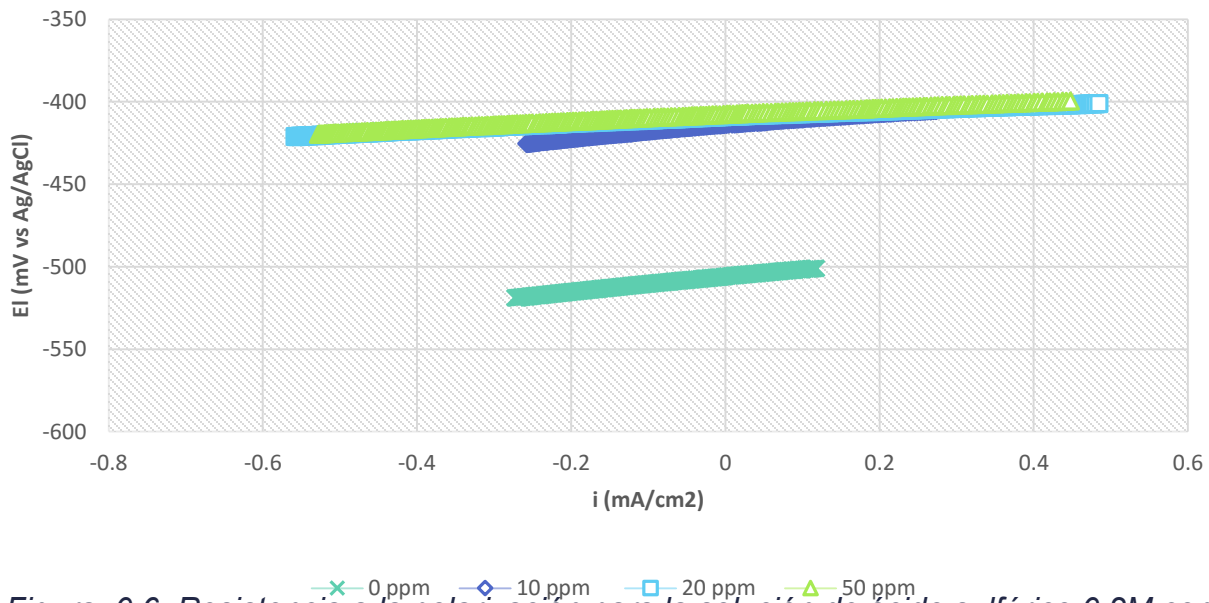


Figura 0.6: Resistencia a la polarización para la solución de ácido sulfúrico 0.2M con 2-fenil-2-imidazolina (B) como inhibidor de corrosión en presencia de oxígeno.

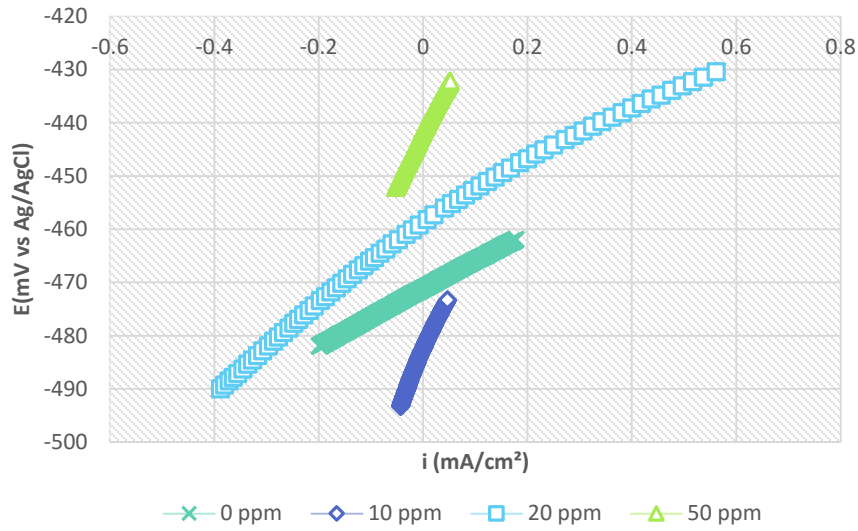


Figura 0.15 gráfica de la resistencia a la polarización para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con inyección de nitrógeno y 2-metil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

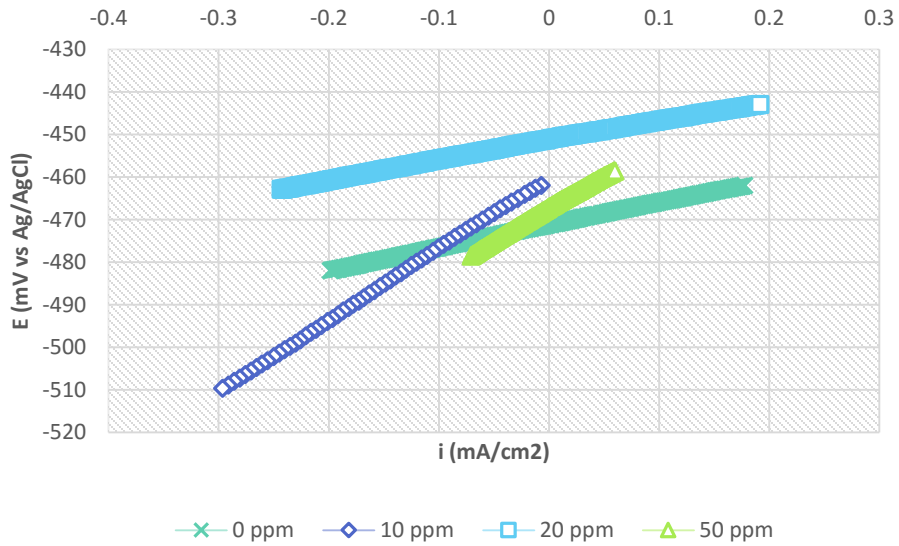


Figura 0.16: Resistencia a la polarización para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.02M con inyección de nitrógeno y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

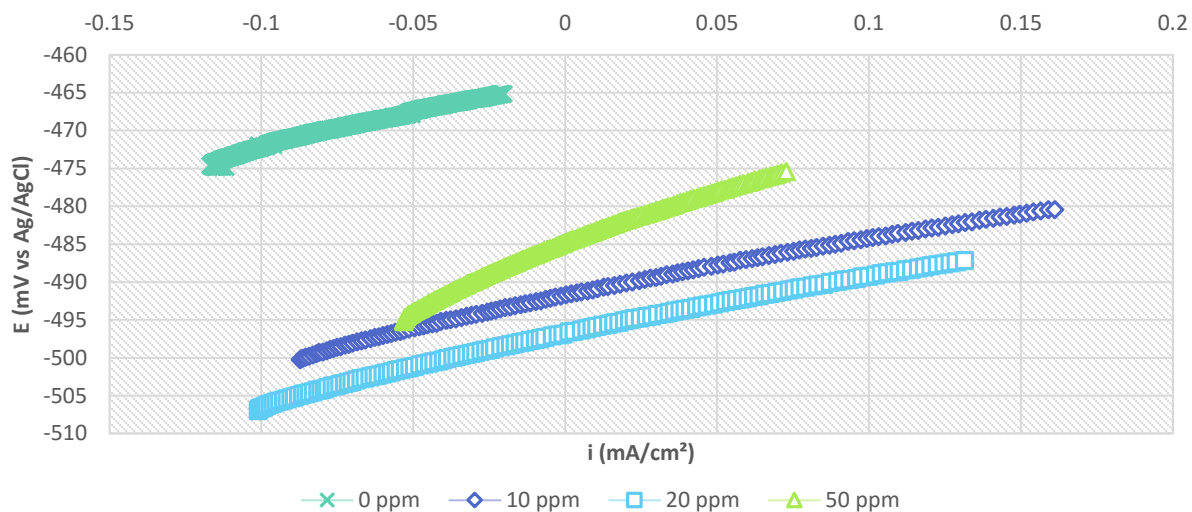


Figura 0.26: Representación gráfica de la resistencia a la polarización para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2 M con inyección de CO<sub>2</sub> y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.

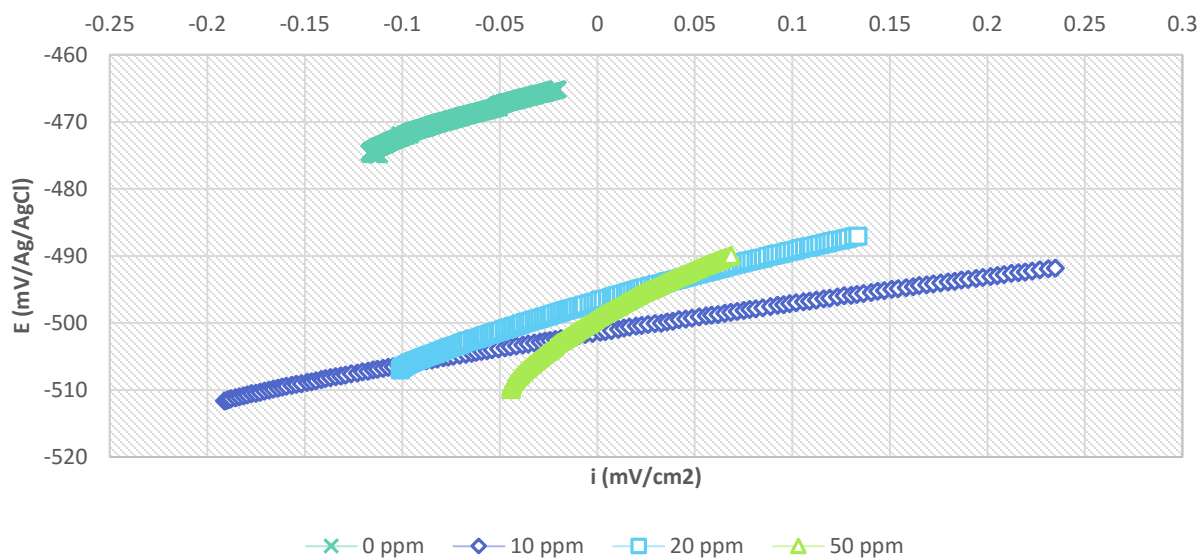


Figura 0.25: Representación gráfica de la resistencia a la polarización para un acero AISI-SAE 1018 en una solución de ácido sulfúrico 0.2M con inyección de CO<sub>2</sub> y 2-fenil-2-imidazolina como inhibidor de corrosión.