



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN EN ACERO API 5L X52 EN NaCl 3%

SATURADO CON CO₂ POR BIS CARBOHIDRATO TRIAZOL.

A c t i v i d a d d e i n v e s t i g a c i ó n

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A:

ALEJANDRO ENRIQUEZ MENA



CDMX

AÑO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez

VOCAL: Profesor: David Turcio Ortega

SECRETARIO: Profesor: Araceli Espinoza Vázquez

1er. SUPLENTE: Profesor: José Fernando Flores Álvarez

2° SUPLENTE: Profesor: Rodrigo Mayén Mondragón

**CIRCUITO DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA S/N, CONJUNTO D, FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM, LAB. 211**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Araceli Espinoza Vázquez

SUSTENTANTE:

Alejandro Enriquez Mena

Contenido

Protocolo de investigación.....	4
• Introducción.....	4
• Objetivos de la Investigación.....	5
• Materiales y métodos.....	5
• Diseño experimental.....	5
• Revisión bibliográfica preliminar al tema.....	6
Artículo.....	8
• Abstract.....	8
• Introduction.....	8
• Experimental.....	10
• Results and discussion.....	10
• Conclusions.....	15
• Acknowledgments.....	15
• References.....	16

Protocolo de investigación

Tema:

Inhibición de la corrosión en acero API 5L X52 en NaCl 3% saturado conCO₂ por Bis Carbohidrato Triazol

Introducción

La corrosión es un proceso natural de los materiales en el cual ocurre una degradación de éste, en el caso de los metales es un sinónimo para referirse a la oxidación que pueden sufrir por una serie de distintos mecanismos en el que el metal logra regresar a su forma oxidada, la cual es más estable químicamente.

Los inhibidores son uno de los métodos más ampliamente usados en la industria y otros campos para proteger a los metales y aleaciones de la corrosión. Su funcionamiento radica en que pueden disminuir, prevenir y controlar la corrosión al ser añadidos en cierta cantidad.

Muchos de estos compuestos son de carácter orgánico, pero son tóxicos para los seres vivos. Las cualidades más importantes para un buen inhibidor son ser compatible con el medio corrosivo, tener un costo bajo, una buena eficiencia y por supuesto el poder ser usado en cantidades a nivel industrial para así obtener el resultado de proteger al metal.

Hay varios mecanismos por el que los inhibidores funcionan: Formación de películas adsorbidas sobre la superficie del metal; genera productos de corrosión que ayuden a pasivar el metal; y transferir precipitados al medio, estos ayudan a eliminar o inactivar el elemento agresivo que causa la corrosión.

El acero API 5L X52 es uno de los tipos más utilizados en la industria petrolera. El petróleo crudo contiene azufre (S), dióxido de carbono (CO₂) e hidrógeno (H₂) los cuales son los principales causantes de la corrosión interna de las tuberías de acero. Los daños y desgaste que sufren en su interior obligan a la industria a utilizar

inhibidores de corrosión para evitar la corrosión dulce (por el CO₂ dentro del tubo) y por las concentraciones altas de sulfuros.

Objetivos de la investigación

Determinar la eficiencia del inhibidor, cuyo ingrediente es un Bis Carbohidrato Triazol en función de la concentración de inhibidor y de las condiciones hidrodinámicas mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, como método de prevención y protección contra la corrosión del acero API 5L X52 en disolución de NaCl 3 % saturado con CO₂.

Materiales y métodos

Para los experimentos es necesario preparar una disolución de cloruro de sodio (NaCl) al 3% peso sobre volumen (w/v), se pesa la cantidad necesaria de la sal y se afora al volumen apropiado con agua destilada, posteriormente este se le burbujea CO₂ para saturar la disolución y que esta promueva la corrosión dulce.

Antes de realizar las pruebas de impedancia electroquímica el potencial se estabiliza en el galvanostato por 1800 segundos, para asegurar un estado de reposo. Se utilizó un galvanostato con equipo de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) Gill-Ac, aplicando una amplitud de ± 10 mV sobre un rango de frecuencia (100 KHz a 0.1 Hz).

La celda donde se realizaron las pruebas constaba de un sistema de tres electrodos, el de trabajo con acero API, contra electrodo de grafito y electrodo de referencia de Ag/AgCl. Por último los datos recabados se procesan en un software de análisis ACM para la interpretación de los datos.

Diseño experimental

- 1) Preparar la disolución de NaCl 3 % m/m, la cual se satura por 10 minutos con CO₂, previo a cada prueba.

- 2) Las muestras de acero API 5L X52, constan de probetas cilíndricas de aproximadamente 4.5 cm^2 de área expuesta. Una de las tapas del cilindro tiene un orificio con cuerda maquinada para poder atornillarlo al electrodo de trabajo. Estas se les hace desbaste y se pulen hasta tener un acabado espejo.
- 3) Se conecta el potenciostato Gill AC, la probeta al electrodo de trabajo, con contraelectrodo de grafito y electrodo de referencia de Ag/AgCl, todos deben estar en contacto con la disolución de NaCl 3% ya saturada con CO_2 .
- 4) La secuencia de pruebas en condiciones estáticas es la siguiente: Medición de potencial a circuito abierto (OCP), Impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización (CP). Para las pruebas de condiciones hidrodinámicas se coloca el electrodo de trabajo a 100 rpm, de acuerdo a las condiciones de turbulencia de la norma NRF-005 PEMEX-2009
- 5) La medición de OCP se realizará contra electrodo de plata/cloruro de plata en un equipo Gill AC durante 30 minutos.
- 6) EIS. La amplitud de la señal será de $\pm 10 \text{ mV}$ y el intervalo de frecuencias será de 100 KHz a 0.1 Hz, empleando potenciostato Gill AC, electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y contraelectrodo de grafito. Cálculo de la densidad de corriente de corrosión asumiendo control activacional a partir de la Resistencia a la transferencia de carga mediante la ecuación de Stern-Geary.
- 7) Las CP se realizan con sobrepotenciales desde -500 mV hasta +500 mV con el mismo arreglo experimental ya descrito anteriormente. Velocidad de barrido 60 mV/min. Los ensayos se hacen por triplicado y los datos son procesados para su análisis, para posteriormente formular los gráficos Nyquist y curvas de polarización.
- 8) Las concentraciones de inhibidor se irán variando de 0, 5, 10, 20 y 50 ppm.

Revisión bibliográfica preliminar al tema

1. Estudio de la estrictosamida como inhibidor de corrosión inducida por cloruros en acero al carbono, Mauricio Gachuz Rojas, Francisco Javier Rodríguez Gómez, 2018.
2. Evaluación electroquímica del efecto inhibidor del aloe vera en sistemas acero AISI SAE 1045–salmuera, Katherine Ramírez López, José Luis Tristancho Reyes, 2018.

3. Evaluación de inhibidores de corrosión (2-metil-2-imidazolina y 2-fenil-2-imidazolina) en un medio sulfúrico, Gabriela Castro Díaz, Francisco Javier Rodríguez Gómez, 2016.
4. Evaluación de inhibidores de corrosión de origen natural en sistemas salinos en bronce, Aldahir Ignacio Dotor Nuñez, Francisco Javier Rodríguez Gómez, 2016.
5. Aloe vera como inhibidor de corrosión del acero al carbono en soluciones salino-acéticas, Liliana Rodríguez Caiceros, 2016.
6. Evaluación de recubrimientos anticorrosivos mediante técnicas electroquímicas. Correlación con niebla salina, María José Gimeno Pérez, Julio Suay Antón y José Javier Gracenea Zapirain, 2016.
7. Evaluación de inhibidores de corrosión de origen natural en sistemas salinos en función de la temperatura, Adolfo Martínez López, Francisco Javier Rodríguez Gómez, 2015.
8. Evaluación de inhibidores de corrosión de origen natural en sistemas salinos en función de las condiciones hidrodinámicas, Yoloxochitl María Elena Morales Martínez, Francisco Javier Rodríguez Gómez, 2014.
9. Determinación de la velocidad de corrosión en armaduras de acero en presencia de inhibidores orgánicos, Alejandro Alfonso Fuentes Fernández de Mendiola, Juan Soto Camino, 2014.
10. Inhibidores de corrosión de acero en medios ácidos a partir de extractos naturales, Ramses García Inzuza, Benjamín Valdez Salas y José María Bastidas Rull, 2014.

Artículo:

API 5L X52 Steel Corrosion Inhibition In 3% NaCl Saturated With CO₂ By Bis Triazole Carbohydrate

A. Enriquez-Mena^a, A. Espinoza-Vázquez^b, F. J. Rodríguez-Gómez^a, B. Vergara-Arenas^d, G.E. Negrón Silva^c, L. Lomas-Romero^d, R. Orozco-Cruz^b, R. Galván-Martínez^b

^a Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad No. 3000, Coyoacán, C.U., C.P. 04510, Ciudad de México, México.

^b Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, 94292, Veracruz, México.

^c Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco., Av. San Pablo No.180, C.P. 02200, Ciudad de México, México

^d Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Ciudad de México, C.P. 09340, México

Abstract

The corrosion inhibition of bis triazole carbohydrate in static conditions and laminar flow was tested by means of two techniques, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves. Efficiency results showed that the bis triazole carbohydrate, from low concentrations, is effective in static conditions and 100 rpm with $IE = 90\%$ at 5 ppm. The adsorption process is chemisorption at 0 rpm is a combined process. These results revealed that the bis triazole carbohydrate is a good corrosion inhibitor of carbon steel.

Introduction

The corrosion is a natural process, which leads to the deterioration and weakening of materials through its electrochemical interaction with the surrounding ambient. Thus, the study of how to prevent the corrosion and invest on the development of new techniques to help to decrease its effect are important and relevant topics

nowadays (1). Several methods have been used to control the corrosion of metals, being one of the most important the use of inhibitors (2).

A corrosion inhibitor is a substance which added in small amounts on a metal decrease or eliminate the corrosive action (3). Those inhibitors act forming a film over the metal surface, which may involve the donation of their electrons to the metal. The effectiveness of the protection process depends on the type of the metal surface, its properties, the protection time, as well as on the ambient conditions: temperature, moisture and corrosive environment (4).

Some compounds that have corrosion inhibiting properties are carbohydrates and they are abundantly available, are well recognized for their green and environmentally benign nature (5). The carbohydrate has an excellent solubility in the aqueous media; their corrosion inhibition efficiency is poor in some cases (6). Figure 1 shows compounds that serves as a primary source of metabolic energy.

Therefore, the objective of this work is to evaluate the bis triazole carbohydrate synthesized in our laboratory (7) of figure 1b as a corrosion inhibitor in a sweet medium.

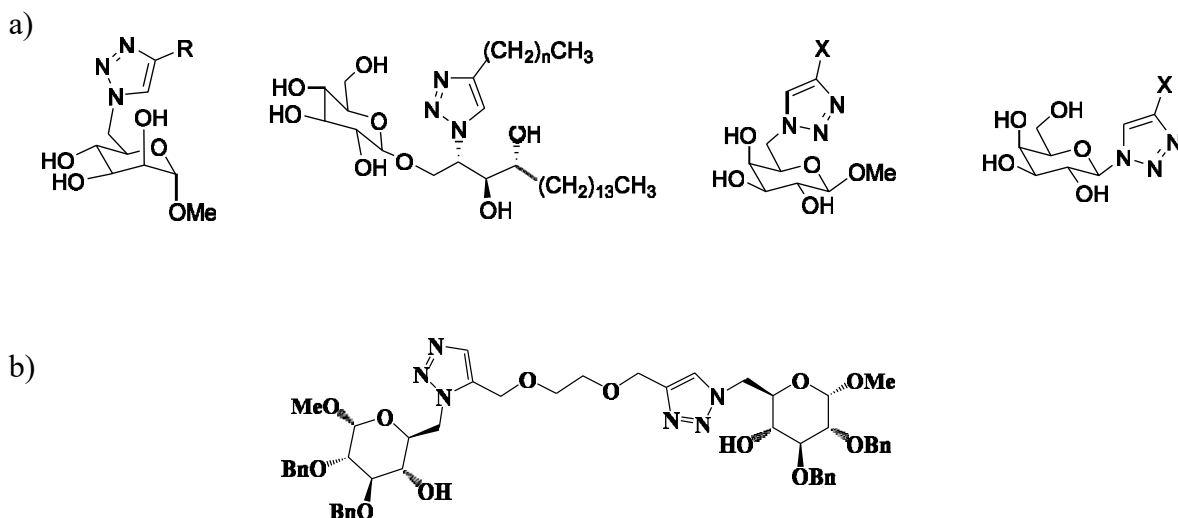


Figure 1. a) Mono triazole carbohydrate as corrosion inhibitors and b) Chemical structure of the organic inhibitor bis triazole carbohydrate using in the system NaCl + CO₂

EXPERIMENTAL

Solution preparation

The corrosive solution was *sodium chloride* (NaCl) at 3% w/v saturated with CO₂. The inhibitor was diluted in dimethylformamide (DMF), with a molar concentration 0.01 M. The inhibitor concentrations were: 0, 5, 10, 20 and 50 ppm.

Electrochemical tests

Prior to the electrochemical impedance test, the open circuit potential was stabilized for 1800 seconds to ensure that the steady state was reached. The electrochemical evaluation was carried out using Gill-Ac equipment for electrochemical impedance spectroscopy (EIS), applying an amplitude of ± 10 mV over a frequency range (100 KHz a 0.1 Hz) in a three-electrode electrochemical cell comprised of the rotating cylinder as work electrode (API 5L X52 steel), a graphite rod as counter electrode and a reference electrode of saturated Ag/AgCl. The exposed area to the corrosive solution was 4.5 cm² and different rotation rates of 0 and 100 rpm. For the polarization curve test, a sweep of 60 mV/min over an interval of -500 to 500 mV was performed using the Gill ACM potentiostat and ACM Analysis software for data interpretation.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of inhibitor concentration and hydrodynamic conditions by EIS

Figure 2 shows the Nyquist diagram for API 5L X52 steel without inhibitor; the time constant for 0 and 100 rpm can be attributed to its charge transfer resistance.

The Nyquist diagrams for API 5L X52 steel immersed in 3% of NaCl in presence of different concentrations and static conditions of the inhibitor are showed in Figure 2. In this case, the diagram of the electric circuit showed in Figure 3 was used for analysis, which is the combination of two resistances (solution resistance and charge transfer resistance) with one element with constant phase (8). In the case of 100 rpm (Figure 2b) the Z_{real} value decreases compared with static conditions, this is due to desorption of the organic molecules. Although the results are good, since 10 ppm this value is kept constant as the inhibitor concentration increases.

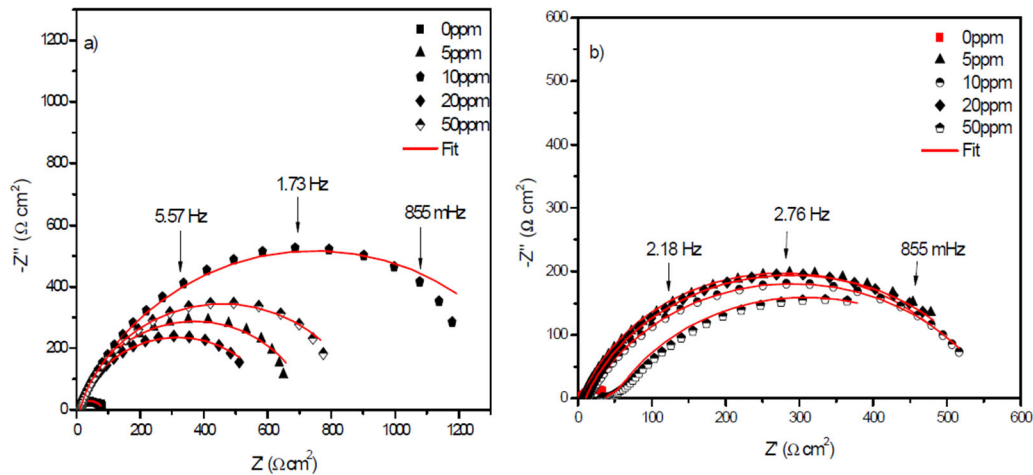


Figure 2. Nyquist diagram of bis Triazole Carbohydrate in API 5L X52 immersed in 3% NaCl + CO₂ at different rotation rates.

Using the equivalent electric circuits of Figure 3, the electrochemical parameters were determined (Tables I) for the different hydrodynamic conditions studied. The equivalent electric circuit of figure 3a is used when the inhibitor is not added to the system, and figure 3b corresponds to the addition of different concentrations of the inhibitor.

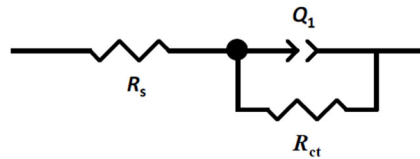


Figure 3. Equivalent electric circuits used in the system with and without inhibitor

Where R_s is the resistance to the solution, R_{ct} is the charge transference resistance and Q is the constant phase element.

$$IE (\%) = \frac{1/R_{ct}(\text{blank}) - 1/R_{ct}(\text{inhibitor})}{1/R_{ct}(\text{blank})} * 100 \quad [1]$$

The capacitance of the electrochemical double layer capacitance (C_{dl}) was calculated through the next equation:

$$C_{dl} = Y_0^{1/n} * \left[\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right]^{n-1/n} \quad [2]$$

Where Y_0 is the constant phase element, R_s is the solution resistance, and R_{ct} is the charge transfer resistance.

Table I shows the R_{ct} values in presence of the inhibitor, in all cases higher than in absence of such inhibitor molecules at 0 and 100 rpm; R_{ct} increases as increases the concentration of rotaxane, indicating reduction in the corrosion rate on steel. Values of capacitance C_{dl} were lower with respect to the blank, due to a decrease in the local dielectric constant and/or an increase in the thickness of the electric double layer, which suggest that the inhibitor molecules act *via* adsorption on the interface metal/solution (9). Using the rotating cylinder at 100 rpm (Table I) R_{ct} is stable with increase the concentration.

Table I. Electrochemical parameters of bis Triazole Carbohydrate as corrosion inhibitor in API 5L X52 in static conditions immerse in 3% of NaCl + CO₂

Rotation Rate / rpm	C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	C_{dl} ($\mu\text{F/cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	IE (%)
0	0	1.0	0.8	6501.5	83.22	0
	5	8.6	0.9	350.8	725.0	88.5
	10	6.7	0.8	380.6	1480	94.4
	15	9.9	0.8	486.2	1544	94.6
	20	8.6	0.8	464.0	619.0	86.6
	50	11.5	0.8	350.5	893.4	90.7
100	0	0.5	0.6	6501.0	52.67	0.00
	5	6.0	0.8	334.8	542.0	90.42
	10	13.7	0.7	577.3	552.9	90.61
	20	10.6	0.8	615.1	556.9	90.68
	50	38.2	0.7	3971.5	529.29	89.87

Polarization Curves

Figure 4 contains the polarization curves for API 5L X52 steel in 3% of NaCl with CO₂ saturated, without triazole carbohydrate and with concentrations of it. In Table 4 are also shown electrochemical parameters as corrosion current density (i_{corr}), anodic slope (ba), cathodic slope (bc) and inhibition efficiency (IE).

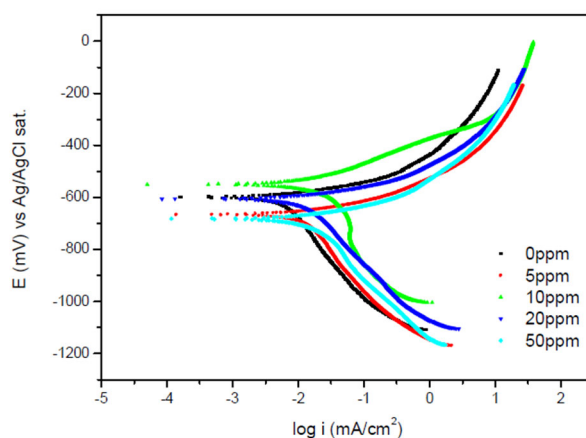


Figure 4. Polarization curves for API 5L X52 steel immersed in 3% NaCl saturated with CO₂ at different concentrations of bis Triazole Carbohydrate under 0 rpm conditions.

According to the values reported in Table II; the E_{corr} values at 5 and 50 ppm indicates that bis Triazole Carbohydrate is a cathodic type inhibitor. While for 10 ppm behaves to anodic type because the difference of E_{corr} are highest than 85 mV.

Table II. Electrochemical parameters of bis Triazole Carbohydrate inhibitor obtained through polarization curves for API 5L X52 in 3% NaCl saturated with CO₂

C (ppm)	E_{corr} (mV) vs Ag/AgCl sat	i_{corr} (μ A/cm ²)	ba (mV dec ⁻¹)	-bc (mVdec ⁻¹)
Blank	-566.1	62.4	153.7	290.8
5	-665.5	12.9	58.3	366.0
10	-546.1	12.2	81.4	152.7
20	-605.0	12.1	52.1	282.0
50	-680.4	19.2	66.0	347.4

Adsorption process

The adsorption isotherms can provide important information about the interaction of the inhibitor with the metallic surface, among which, two processes stand out: physisorption and chemisorption (10).

Physisorption is held among the positive active centers of the electrons of the benzene rings with the metallic surface, while chemisorption is due to the formation of the coordination bonds between the inhibitor molecules *o* and the *d* orbitals of the atom of iron over the steel surface (11).

It is possible to find several adsorption models which describe the process by which the organic inhibitor under study can be adsorbed in the metallic surface, among which the most important is:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C \quad \text{Langmuir model} \quad [3]$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad [4]$$

Where *R* is the ideal gases constant, *T* the absolute temperature, and *k_{ads}* the adsorption constant.

The ΔG_{ads}° will indicate which adsorption mechanism follows the organic compound; if it is lower than -20 KJ/mol it can be considered as a physisorption process (12). If it is higher than -40 KJ/mol then is a chemisorption process, but if it is between -20 KJ/mol and -40 KJ/mol the type of process that is taking place is called “combined” (13).

Figure 5 shows the linear adjustment of the inhibitor studied using the Langmuir model of equation 3.

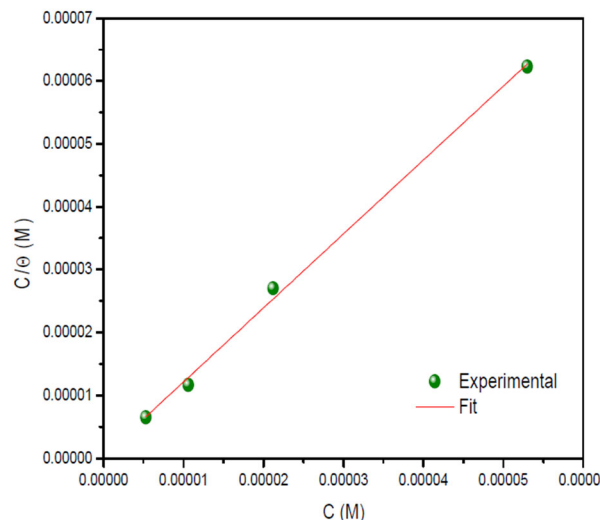


Figure 5. Comparison between the experimental adsorption isotherm (points) for bis Triazole Carbohydrate with the theoretical Langmuir model (red lines) at static conditions.

Table III shows the adsorption isotherms values, and according to ΔG°_{ads} , the inhibitor system resulted in a combined type process.

Table III. Thermodynamic parameters at static conditions

Inhibitor	ΔG° (KJ/mol)	Ln k_{ads}	R^2
	-46.39	19.03	0.9976

CONCLUSIONS

Bis triazol carbohydrate was found that has inhibitor activity for API 5L X70 in NaCl 3% w/v saturated with CO₂. The bis Triazole Carbohydrate shows that the best inhibition activity was reached at a concentration of 10 ppm ($IE \sim 91\%$) and static conditions. In accordance to thermodynamic analysis, the bis Triazole Carbohydrate studied followed a chemisorption-physisorption process.

ACKNOWLEDGMENTS

AEV, FJRG, GENS, ROC and RGM wish to acknowledge the SNI for the distinction of its membership and the stipend received. AEV and FJRG express their gratitude to the

References

1. S. M. Khalila, E. E. Ali-Shattleb, and N. M. Alia, *Z. Naturforsch.*, **68a**, 581 (2013).
2. S. A. Umorena & U. M. Eduok, *Carbohydr. Polym.*, **140**, 314 (2015).
3. G. M. Al-Mazaideh, *Jordan J. Chem.*, **12** (4), 189 (2017).
4. A. Espinoza, M. A. Cervantes, G. E. Negrón, F. J. Rodríguez, M. Palomar, L. Lomas, D. Ángeles, D. Pérez, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **14**, 9206 (2019).
5. M. A. Quraishi, D. Singh, V.S. Saji, *J. Mol. Liq.*, **341**, 117265 (2021).
6. M. Yadav, S. Kumar, R. R. Sinha, I. Bahadur and E. E. Ebenso, *J. Mol. Liq.*, **211**,135, (2015).
7. B. I. Vergara-Arenas. PhD thesis in Chemical Sciences, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, December (2019).
8. A. Yurt, B. Duran and H. Dal, *Arabian J. Chem.*, **7**, 732 (2014).
9. N. Yilmaz, A. Fitoz, "U. Ergun and K. C. Emregul, *Corros. Sci.*, **111**, 110(2016).
10. M. I. Awad, *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 1163 (2006).
11. H. Jafari, *Trans. Indian Inst. Met.*, **69**, 805 (2016).
12. A. Teimouri, N. Soltani and A. N. Chermahini, *Front. Chem. Sci. Eng.*, **5**, 43 (2011).
13. Z. Hu, Y. Meng, X. Ma, H. Zhu, J. Li, C. Li and D. Cao, *Corros. Sci.*, **112**, 563 (2016).