



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
POSTGRADO DE ELECTROQUÍMICA
FUNDAMENTAL Y APLICADA
(PEFAP)**

**APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN LA EVALUACIÓN DE
INHIBIDORES DE CORROSIÓN USADOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA**

**Trabajo presentado ante la ilustre
Universidad de Los Andes como requisito parcial
Para optar al título de Doctor**

**Autor:
MSc. Miguel Antonio Sánchez Gómez**

**Tutor:
Dra. Olga Pérez de Márquez**

Mérida, julio 2004

DEDICATORIA

**La fe es el fundamento de lo que se espera
y la prueba de lo que no se ve. Heb. 11.1**

En primer lugar siento mi gratitud a quien me ha dado apoyo desde antes de iniciarme en esta vida, quien me ha guiado todo mi desarrollo humano, quien me ha brindado todas las posibilidades de ser hoy lo que soy, a quien suelo conversar en silencio espiritual y sentimentalmente casi en todo momento tanto para agradecerle por ser tan bondadoso, a quien también acudo para exponerle mis preocupaciones, ese ser tan **DIVINO** es mi **DIOS**.

Este trabajo debe ser muy reconfortable para unos seres, a quienes cada día siento mi mayor afecto y amor, quienes me inculcan en la conciencia a dar lo mejor de modo evolutivo y así darles la razón de todo su esfuerzo físico, espiritual por cultivarme y sembrarme principios morales para conducirme en la vida. Ustedes están en el cielo disfrutando de la de lo que me infundieron en prepararme en los primeros pasos para llegar a la culminación de este Título, me refiero a mis inolvidables padres Don **Miguel Ángel** y Doña **Carmen Alicia**.

A mi amor querido, quien desde nuestro compromiso me ha brindado iluminación en seguir viviendo, apoyo en todas mis aspiraciones, paciencia en mi inconformidad, consuelo en mis momentos difíciles, orientadora en la confusión, sonrisa y risa en el triunfo, reina madre de mis tres princesas, con todo amor y cariño a mi admirada y bella esposa **Miriam**.

A las que me dan energía y ganas de vivir, las que me inspiran en conducirme bien en mis actos, para ser su ejemplo en el camino de la vida, la razón de vivir, aquellas que me ilusionan en mantenerme joven y demostrarles que con respeto, constancia, perseverancia, disciplina, fe y esperanza se logra la cumbre de sentirse realizado y tenerlas a mi lado, ustedes son mis preciosas hijas **Erika María, Mary Andreina y Andrea Nathalie**.

A mis acompañantes, compañeros desde nuestros primeros pasos en la existencia, producto de mis seres queridos, sangre que recorre por mis venas, donde yo fuese uno de ellos, los que comparten la misma bendición que envían mis padres desde el cielo. Siempre mi corazón y mi mente está con mis queridos hermanos **Julio, Gloria, Denis, Carmen y Lelis**.

A un primo muy especial que junto a su esposa (+) me cobijaron en su hogar, como si fuese su hijo, cuando me inicié en mi inolvidable Universidad Central de Venezuela, fuistes y continúas siendo mi consejero en la lucha por la vida, gracias **Ulises y Sra. Josefa**.

A todos mis compañeros y amigos de la familia Corrosión de mi querida, amada e Ilustre Universidad del Zulia, en especial a mi compañera y amiga quien a lo largo de veintiocho años, ha sido ejemplo de inspiración en la lucha para la superación por encima de cualquier eventualidad y con la confianza de lograr el triunfo, esta fuente perseverante es **Oladis**.

A un amigo y hermano Latinoamericano, quien me ha dedicado y aportado sus experiencias y conocimientos y que junto a su linda esposa (+) me facilitaron mi estadía en el INIFTA - Argentina, mi mayor agradecimiento a mi Maestro **Dr. J. J. Podestá y Sra. Nilda**.

A la Sociedad Venezolana de Electroquímica y Laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Los Andes, escenario donde hemos presentado nuestros trabajos y permitió que varios amigos nos incitaran a moldear el Doctorado, gracias a su apoyo **Jairo y Olga**.

El tamaño de esta tesis tendría que ser muy inmensa para plasmar los nombres de Instituciones, familiares, tíos, primos, hermanos políticos, sobrinos, compadres, ahijados, amigos, profesores, estudiantes, caminantes y compañeros de lucha, con los cuales he compartido alegría, estímulo de progreso y consuelo en los momentos inoportunos. Por eso **tú eres uno de los míos**, con lo cual debes tener la plena seguridad que cuando leas este párrafo, considérate que siempre **estás en mi mente y tú nombre marcado en mi corazón**.

RESUMEN

APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN LA EVALUACION DE INHIBIDORES DE CORROSION USADOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA.

Miguel A. Sánchez Gómez

Centro de Estudios de Corrosión-Facultad de Ingeniería

Universidad del Zulia

RESUMEN

Se utilizaron diferentes técnicas electroquímicas en conjunto con ensayos fisicoquímicos y estadísticos, que permitieron evaluar las ventajas y limitaciones de los inhibidores de corrosión tanto en el laboratorio como en una planta piloto, diseñada y construida en el Centro de Estudios de Corrosión-LUZ, con el fin que posteriormente fuesen usados en el control del fenómeno de corrosión en la industria petrolera. Para ello se instaló una serie de sensores (medidores de potencial, parámetros fisicoquímicos, y velocidad de corrosión) acoplados a aleaciones ferrosas en diferentes medios ácidos (HCl o CO₂) estáticos o dinámicos, en presencia y ausencia de inhibidores, y a diferente temperatura. Los métodos se fundamentaron en la medida de pérdida de peso, resistencia eléctrica, pH, conteo de hierro y cromo, potencial de corrosión, resistencia a la polarización lineal, curvas de polarización, coulóstática y voltametría cíclica. Con el fin de conocer el efecto de la velocidad de flujo, presión y temperatura de la acción del inhibidor se diseño y se construyó una planta piloto.

A la cual posteriormente se le incorporó una celda electroquímica con tres electrodos, con el propósito fundamental de averiguar si la disposición geométrica afecta significativamente el patrón de flujo y por ende la velocidad de corrosión.

Se concluye que cada una de las técnicas electroquímicas consideradas posee limitaciones en la evaluación de los inhibidores de corrosión, dado que en los

procesos de corrosión, su velocidad y distribución dependió de las variables involucradas, ya que en la mayoría de los casos específicos diversas variables fueron relevantes y en otros casos solamente una fue predominante. Por lo tanto no se debe evaluar únicamente un sistema con una sola técnica, sino que es necesario la utilización de un conjunto de técnicas complementarias, donde se deben analizar y correlacionar entre si los resultados, para la seleccionar el inhibidor más eficiente.

Palabras claves: Corrosión, inhibidores, técnicas electroquímicas, planta piloto, celda, pérdida de peso, petróleo.

www.bdigital.ula.ve

LISTA DE SIMBOLOS

E_{corr} : Potencial de corrosión

i_{corr} (A/cm²): Densidad de corriente de corrosión.

$E_{q=0}$: Potencial de carga cero

q_m : Densidad de carga (C/cm²)

\bar{E} : Potencial racional

Θ : Cubrimiento de una fracción de la superficie.

%E: Porcentaje de protección

$V^{\circ} corr$: Velocidad de corrosión en ausencia del inhibidor

$V^{\prime} corr$: Velocidad de corrosión en presencia de inhibidor

RP: Resistencia a la polarización lineal

β_a : Pendiente anódica de Tafel.

β_c : Pendiente catódica de Tafel.

η : Polarización

η (V): Sobrevoltaje

β (V/dec): Constante de Tafel

i^0 (A/cm²): Densidad de corriente de intercambio.

M: Masa atómica del elemento (g/mol)

n: Número de electrones transferidos (eq/mol)

F: Constante de Faraday (96500 C/eq)

ρ : Densidad del elemento (g/cm³)

n_0 : Sobrepotencial instantáneo

n_t : sobrepotencial a tiempo t.

C_d : Capacitancia de la doble capa eléctrica.

(m): Pendiente de la zona lineal

v (mV/s): Velocidad constante de barrido

j_P^A : Densidad de corriente de pico anódico

j_P^C : Densidad de corriente de pico catódico

E_p^A : Potenciales de pico anódico

E_p^C : Potenciales de pico catódico

$E_{P/2}^C$: Potencial de media onda

APC: Alcohol propargílico destilado entre 110 y 116 °C

APE: Alcohol propargílico envasado en origen

APO: Alcohol propargílico oligómero

APP: Alcohol propargílico obtenido con peróxido de benzoilo

BT: Benzotriazol

2-MBT: 2-Mercapto-Benzotiazol

TU: Tiourea

ω : Velocidad angular del electrodo rotatorio

D: Diámetro de la Tubería

r : Radio del electrodo rotatorio

Q: Caudal (m³/día)

μ : Viscosidad en cp.

P_o: Peso inicial de la muestra en mg

P_f: Peso final de la muestra en mg

A: área superficial de la muestra en cm²

Ag/AgCl: Electrodo de referencia plata-cloruro de plata

ECS: Electrodo de calomel saturado

TABLA DE CONTENIDO

	Página
Lista de Tablas	viii
Lista de Figuras	viiv
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. Revisión Bibliográfica	3
1. Fundamentos de Corrosión	4
2. Corrosión en Pozos de Producción	5
2.1. Mecanismo de Corrosión por CO ₂	6
2.2. Corrosión por H ₂ S	9
2.3. Corrosión por efecto combinado de CO ₂ , H ₂ S y otros Factores	11
2.4. Estimulación de Pozos de Producción	15
3. Inhibidores de corrosión utilizados en los sistemas de tope	18
4. Limpieza de equipos industriales	27
5. Inhibidores de Corrosión	28
5.1.- Inhibidores orgánicos	30
5.1.1. Inhibidores orgánicos formadores de películas adsorbidas	30
5.2. Reacciones químicas del proceso de corrosión	33
5.3. Cinética de las reacciones de corrosión y doble capa eléctrica	34
5.4. Potencial de carga cero $E_{q=0}$	37
5.5. Adsorción electrostática	41
5.6. Quimisorción	42
5.7. Interacción del orbital de enlace π con el metal	44
5.8. Mecanismos de la acción del inhibidor	44
5.9. Barrera física	46
5.10. Disminución de la reactividad del metal por cambio en la	47

naturaleza de la superficie metálica	
5.11. Cambio en la estructura de la doble capa eléctrica	48
5.12. Diseño molecular de inhibidores orgánicos	49
5.13. Consideraciones prácticas	50
5.14. Métodos para la evaluación de inhibidores	52
5.15. Inhibidores orgánicos neutralizantes	54
5.16. Condiciones de prueba	55
5.17. Detección de corrosión	56
6. Pruebas misceláneas en corrosión	57
6.1. Resultados de los métodos de prueba	57
7. Eficiencia de los inhibidores	58
8. Diagrama potencial-pH (diagrama de Pourbaix)	59
8.1. Interpretación de los diagramas de Pourbaix	60
8.2. Aspecto termodinámico	61
8.3. Construcción de los diagramas de Pourbaix	65
8.4. Aplicaciones de los diagramas de Pourbaix	65
9. Técnicas electroquímicas para medir velocidades de corrosión	66
9.1. Curvas de polarización	66
9.2. Resistencia a la Polarización Lineal	67
9.3. Curvas de polarización	72
9.4. Polarización Potenciódinámica	74
9.5. Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picaduras	77
9.6. Técnica Coulométrica	79
9.7. Voltametría Cíclica	81
9.8. Plantas Pilotos	83
9.9. Celda Electroquímica	84
10. Técnicas de Análisis y Procedimientos Experimentales	86
Referencias Bibliográficas	89
CAPITULO II. Procedimiento Experimental	102
1. Técnica Coulométrica	103

2. Comportamiento del acero P-110 en medio con altos contenidos de CO ₂ a condiciones de pozo.	104
3. Evaluación de inhibidores de corrosión utilizados en la estimulación en pozos de producción.	106
3.1. Análisis químico de las probetas	106
3.2. Preparación de las Probetas	106
3.3. Solución Electrolítica	106
3.4. Polarización Lineal	107
3.5. Polarización Cíclica	107
3.6. Cálculo de la Velocidad Angular (ω) del Electrodo Rotatorio	107
3.7. Ensayo de Pérdida de Peso	107
4. Evaluación de inhibidores de corrosión utilizados en los sistemas de tope	108
5. Determinación de la Relación de Distribución	109
5.1. Determinación de las curvas de Titulación	109
5.2. Obtención de las velocidades de Corrosión	109
6. Voltametría Cíclica	110
6.1. Voltametría de Pt en H ₂ SO ₄	111
6.2. Voltametría utilizando platino, acero al carbono y acero inoxidable con y sin inhibidor	113
7. Diseño de una Planta Piloto	113
8. Análisis y Diseños Experimentales	115
8.1. Determinación de la región experimental N	115
8.1. Elaboración de la región experimental L _s	117
8.2. Medidas electroquímicas	117
9. Celda Electroquímica	118
9.1. Electrodo	118
9.2. Evaluación del electrodo de Ag/AgCl	120

9.3. Evaluación de la Celda electrolítica	121
9.3.1. Pruebas Electroquímicas	121
10. Evaluación de la planta piloto	122
10.1. Condiciones estáticas	122
10.2. Condiciones dinámicas	123
Referencias Bibliográficas	124
CAPITULO III. Resultados y Discusión	127
1. Técnica Coulostática	128
2. Comportamiento del acero P-110 en medio con altos contenidos de CO ₂ a condiciones de pozo	137
3. Estimulación de pozos de Producción	151
3.1. Resultados de las pruebas electroquímicas	153
3.1.1. Ensayos Electroquímicos	153
3.1.2. Ensayos por pérdida de peso	163
3.1.3. Observaciones de la pruebas electroquímicas	166
4. Evaluación de inhibidores de corrosión utilizados en los sistemas de tope	167
4.1. Relación de Distribución	
4.2. Curvas de Titulación	169
4.2.1. Curvas de Titulación del HCl a pH 2,50 y 3,00 con soluciones de inhibidor A y B	169
4.2.2. Curvas de Titulación del HCl a pH 2,50 y 3,50 con soluciones de inhibidor C y D	171
4.3. Velocidad de Corrosión	173
4.3.1. Solución HCl a pH 2,50	173
4.3.2. Solución HCl a pH 3,00	177
4.4. Curvas de Polarización del Solución de HCl a pH 2,50 y 3,00 (sin inhibidores)	180
5. Diseño de Planta Piloto	184

5.1. Sin acoplamiento de la celda electroquímica	184
6. Celda Electroquímica	192
6.1. Electrodo de Referencia	192
6.2. Comparación con otros Electroodos Comerciales	193
6.3. Ensayos electroquímicos	194
6.3.1. Ensayo sin inhibidor	194
6.3.2. Ensayo con inhibidores	195
7. Planta Piloto con la Celda Electroquímica acoplada	197
7.1. Condiciones estáticas	197
7.2. Condiciones dinámicas	200
7.3. Pérdida de Peso	203
8. Optimización de Diseños Experimentales en la Determinación de la Velocidad de Corrosión	208
8.1. Velocidad de corrosión obtenida mediante técnicas electroquímicas	208
8.2. Análisis estadístico	210
8.3. Modelo de tercer orden	211
9. Uso de la Voltametría Cíclica en la Evaluación de Inhibidores	213
9.1. Voltamogramas cíclicos sobre el platino en solución H ₂ SO ₄ 1,0 M	213
9.2. Voltamogramas cíclicos sobre el platino, acero al carbono y acero inoxidable en solución H ₂ SO ₄	224
9.3 Voltametría Cíclica para el acero inoxidable	228
Referencias Bibliográficas	233
CONCLUSIONES	238
Anexos	241

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Potencial de Carga Cero $E_{q=0}$ y $E_{M M}^{O +n}$ de algunos Metales	40
Tabla 1.2. Datos para el diagrama Fe-H ₂ O	66
Tabla 1.3. Criterios basados en la voltametría cíclica para determinar el tipo de proceso 298 K	83
Tabla 2.1. Características Físicas de los inhibidores utilizados	104
Tabla 2.2. Características físicas de los inhibidores de corrosión utilizados	108
Tabla 2.3. Composición Química de Acero SAE 1015	110
Tabla 2.4. Selección de los parámetros de configuración para los ensayos de Voltametría cíclica	112
Tabla 2.5. Factores y niveles de la región experimental	115
Tabla 2.6. Valores codificados por factor	117
Tabla 2.7. Factores y Niveles de La Región Experimental Ls	117
Tabla 3.1. Valores de no. C_d y R_p para los inhibidores APC, APO, BT y 2 MBT	130
Tabla 3.2. Valores de n_o , n_{od} , C_d , C_{dd} , C_{dt} y R_p obtenidos por diferentes métodos para el inhibidor APP	133
Tabla 3.3. Composición química y propiedades mecánicas del acero al carbono P-110	138
Tabla 3.4. Propiedades físicas del inhibidor	139
Tabla 3.5. Composición química de las aleaciones	151
Tabla 3.6. Eficiencias de los diferentes inhibidores determinadas mediante Polarización Lineal	166
Tabla 3.7. Relación de distribución de los inhibidores utilizados en condiciones de equilibrio a presión atmosférica y 100°C	168
Tabla 3.8. Relación entre la concentración de la solución de inhibidores utilizados en la solución original y la fase líquida	169
Tabla 3.9. Velocidad de corrosión obtenida mediante polarización potenciodinámica utilizando acero SAE 1015 en solución que contiene HCl a pH 2,50 y a diferentes inhibidores estudiados	176

Tabla 3.10. pH alcanzado por las soluciones de HCl de pH inicial 2,50 y 3,00 cuando se añaden inhibidores de corrosión a diferentes concentraciones	179
Tabla 3.11. Velocidad de corrosión obtenida mediante polarización potenciodinámica utilizando acero SAE 1015 en solución que contiene HCl a pH 3,00 y de los diferentes inhibidores estudiados	180
Tabla 3.12. Identificación de las pruebas en la evaluación de inhibidores de corrosión	185
Tabla 3.13. Velocidad reportada por la técnica de pérdida de peso efectuadas con y sin inhibidor	186
Tabla 3.14. Análisis físico-químico del fluido de prueba que circula por la planta piloto para evaluación de inhibidores de corrosión	186
Tabla 3.15. Velocidad de corrosión reportada por la técnica de polarización lineal en las pruebas efectuadas sin inhibidor	187
Tabla 3.16. Velocidad de corrosión reportada por la técnica de polarización lineal en la evaluación de inhibidor A y neutralizante B	187
Tabla 3.17. Velocidad de corrosión reportada por la técnica de variación de resistencia eléctrica efectuada con y sin inhibidor	188
Tabla 3.18. Velocidad de corrosión reportada a partir de los resultados obtenidos por absorción atómica, con y sin inhibidor	190
Tabla 3.19. % Eficiencia de los inhibidores de corrosión	190
Tabla 3.20. Valores de $E_{1/4}$ y $E_{3/4}$	192
Tabla 3.21. Parámetros electroquímicos del acero SAE 1020 en H_2SO_4 y alcohol propargílico a diferentes concentraciones	165
Tabla 3.22. Parámetros electroquímicos del acero SAE 1020 en H_2SO_4 y benzotriazol a diferentes concentraciones	196
Tabla 3.23. Parámetros electroquímicos del acero SAE 1020 en H_2SO_4 y 2-Mercaptobenzotriazol a diferentes concentraciones	197

Tabla 3.24. Comparación de diferentes Densidades de Corriente de Corrosión en condiciones Estáticas	199
Tabla 3.25. Comparación de las diferentes densidades de corrosión obtenidas por Resistencia a la Polarización	203
Tabla 3.26. Velocidad de Corrosión en Acero al Carbono SAE 1020 en Soluciones de HCl sin Inhibidor	208
Tabla 3.27. Velocidad de corrosión en acero al carbono SAE 1020 en soluciones de HCl con inhibidor	209
Tabla 3.28. Valores de velocidad de corrosión en soluciones sin inhibidor de acero al carbono SAE 1020	212
Tabla 3.29. Velocidad de corrosión y eficiencia para el acero al carbono SAE 1020	213
Tabla 3.30. Diferencia de valores de corriente crítica entre Voltametría Cíclica y Polarización Cíclica para el SAE 1020	229
Tabla 3.31. Diferencia de valores de corriente pasiva entre Voltametría Cíclica y Polarización Cíclica para el SAE 1020	229

Listas de Figuras

Figura 1.1. Mecanismos de Corrosión por CO ₂ en Acero al Carbono en Función de la temperatura	8
Figura 1.2. Efecto de la Concentración de H ₂ S en la Corrosión por CO ₂ del acero al Carbono	13
Figura 1.3. Comportamiento de productos químicos en sistemas de tope de columnas de las unidades de destilación de crudo	24
Figura 1.4. Curva de Neutralización del agua en una unidad típica de crudo	28
Figura 1.5. Principales modificaciones producidas por los distintos tipos inhibidores en las curvas de polarización	31
Figura 1.6a. Representación esquemática de la doble capa eléctrica potencial de máxima electro-capilaridad	36
Figura 1.6b. Representación esquemática de la doble capa eléctrica con polarización negativa	36
Figura 1.6c. Representación esquemática de la doble capa eléctrica con polarización positiva	36
Figura 1.7. La densidad de carga sobre un electrodo, para un determinado valor particular de la diferencia potencial. V viene dada por la pendiente de la curva electrocapilar a dicho potencial. La curva representada corresponde al mercurio en contacto con HCl 1,0N	38
Figura 1.8. Efecto del inhibidor sobre la reacción anódica o catódica	54
Figura 1.9. Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H ₂ O	61
Figura 1.10 Circuito Equivalente de Randles	69
Figura 1.11. Método de extrapolación de la curva de polarización al potencial de corrosión	77
Figura 1.12. Índices de susceptibilidad a la corrosión por picaduras, deducidos de la curva de polarización cíclica	79
Figura 1.13. Representación típica de un voltamograma cíclico para un	82

proceso reversible de $1e^-$	
Figura 2.1. Esquema de la Planta Piloto	114
Figura 2.2. Representación geométrica del diseño compuesto central rotable	117
Figura 2.3. Configuración geométrica de la celda construida	119
Figura 2.4. Esquema de la celda ensamblada	119
Figura 3.1. Esquema de Circuito Coulométrico	128
Figura 3.2. Curvas de Capa de la Doble Carga Eléctrica para un pulso de corriente catódica de 16 mA aplicado durante 40 μs ($\Delta q = 0,267 \mu C/cm^2$) para diferentes temperaturas de inmersión de electrodo de Acero SAE 1015 en H_2SO_4 0,5 M a 1100 rpm	129
Figura 3.3. Representación semilogarítmica del descenso del potencial para diferentes temperaturas de inmersión del electrodo de Acero SAE 1015 en H_2SO_4 0,5 M a 1100 rpm	129
Figura 3.4.- Dependencia de la Capacidad Diferencial con el tiempo de inmersión para el Sistema Acero SAE 1015 en H_2SO_4 0,5 M a 1100 rpm con y sin inhibidor	132
Figura 3.5.- Curvas de carga de la doble capa eléctrica para un pulso de corriente catódica de 16 mA aplicado durante 40 μs ($\Delta = 0,267 \mu C/cm^2$) para el Sistema SAE 1015 en H_2SO_4 0,5 M a 25° C, 15 minutos de inmersión en presencia del inhibidor APP	132
Figura 3.6. Representación semilogarítmica del descenso de potencial para el sistema de Acero SAE 1015 en H_2SO_4 0,5 M a 25° C, 15 minutos inmersión de en presencia del inhibidor APP	132
Figura 3.7.- Relación entre el grado de recubrimiento (θ) y la concentración para el Sistema Acero SAE en H_2SO_4 0,5 M 1100 rpm, 15 minutos de inmersión	134
Figura 3.8.- Efecto de la concentración de los inhibidores, alcohol	135

propargílico con distintos grados de pureza, BT y 2-MBT sobre el Potencial de Corrosión del Acero SAE 1015 en H₂SO₄ 0,5 M 1100 rpm

- Figura 3.9. Curva de carga de la Doble Carga Eléctrica para un pulso de corriente catódica de 1,6 mA aplicado durante 40 μ s ($\Delta = 0,068 \mu$ C) para un sistema simulado de componentes pasivos C: 23,3 μ F, R_p: 122,3 Ω , R_s:12 Ω 136
- Figura 3.10.- Representación semilogarítmica de potencial para un sistema simulado de componentes pasivos C₁: 23,3 μ F, R_p :122,3 Ω , R_s :12 Ω 136
- Figura 3.11. Microestructura del acero al carbono P-110 (martensita revenida) 138
- Figura 3.12- Efecto de la presión parcial de CO₂ sobre la velocidad de corrosión para diferentes temperaturas 140
- Figura 3.13. Efecto de la temperatura y la presión parcial de CO₂ sobre la velocidad de corrosión del acero al carbono P-110. 141
- Figura 3.14. Curva de Arrhenius para un sistema no inhibido 143
- Figura 3.15. Eficiencia del inhibidor A en función de la temperatura a P_p CO₂ y 300 psi 143
- Figura 3.16. Efecto de la presión parcial de CO₂ sobre la velocidad de corrosión para un sistema inhibido 144
- Figura 3.17. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión para un sistema inhibido y no inhibido en función de la presión parcial de CO₂ 145
- Figura 3.18. Curva de Arrhenius para un sistema inhibido 146
- Figura 3.19. Efecto del tiempo de exposición sobre la velocidad de corrosión a presión parcial de CO₂ de 300 psi 147
- Figura 3.20. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los productos de corrosión del acero al carbono P-110 148

Figura 3.21. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los productos de corrosión del acero al carbono P-110 para un sistema inhibido	148
Figura 3.22. Análisis EDX en el Fe	150
Figura 3.23. Efecto de la concentración de inhibidor TU en el potencial de corrosión para aleaciones con diferentes contenidos de Cr	152
Figura 3.24. Efecto de la concentración de inhibidor BTA en el potencial de corrosión para aleaciones con diferente contenido de Cr	152
Figura 3.25. Efecto de la concentración de inhibidor AP en el potencial de Corrosión para aleaciones con diferente contenido de Cr	153
Figura 3.26. Curvas de polarización cíclica en HCl 15% para aleaciones con diferente contenido de cromo sin inhibidor	154
Figura 3.27. Polarización Cíclica del Acero 22,7 %Cr en 15% HCl y AP	155
Figura 3.28. Polarización Cíclica del Acero 22,7 %Cr en 15% HCl y BTA	155
Figura 3.29. Polarización Cíclica del Acero 18,7 %Cr en HCl 15% y TU	156
Figura 3.30. Polarización Cíclica del Acero 11,6 %Cr en HCl 15 % y AP	157
Figura 3.31. Polarización Cíclica del Acero 13 %Cr en HCl 15% y AP	157
Figura 3.32. Efecto de la concentración de inhibidor AP en la Velocidad de Corrosión para aleaciones con diferente contenido de Cr en HCl 15%	158
Figura 3.33. Comportamiento de las aleaciones a diferentes concentraciones de AP obtenidas por: a. polarización lineal; b. Tafel	159
Figura 3.34. Comportamiento de las aleaciones a las diferentes concentraciones de inhibidor (TU). (a) Polarización Lineal; (b) Tafel.	161
Figura 3.35. Efecto del porcentaje del cromo en la velocidad de corrosión en presencia de TU.	162
Figura 3.36. Efecto del porcentaje de cromo sobre la velocidad de corrosión en presencia de BTA.	162
Figura 3.37. Comportamiento de las aleaciones a las diferentes	163

concentraciones de BTA obtenidas: (a) Polarización Lineal; (b) Tafel.

- Figura 3.38. Efecto de la concentración de AP sobre la velocidad de corrosión a través de pérdida de peso. 164
- Figura 3.39. Efecto de la concentración de BTA sobre la velocidad de corrosión a través de pérdida de peso. 165
- Figura 3.40. Efecto de la concentración de TU sobre la velocidad de corrosión a través de pérdida de peso. 165
- Figura 3.41. Curvas de titulación del HCl a pH 2,50 y 3,00 con solución del inhibidor "A" a concentraciones diferentes 169
- Figura 3.42. Curvas de titulación del HCl a pH 2,50 y 3,00 con solución del inhibidor "B" a concentraciones diferente 170
- Figura 3.43. Curvas de titulación del HCl a pH 2,50 con soluciones del inhibidor "C" a concentraciones diferentes 171
- Figura 3.44. Curvas de titulación del HCl a pH 2,50 con solución del inhibidor "D" a concentraciones diferentes 172
- Figura 3.45. Curvas de titulación del HCl a pH 3,00 con solución del inhibidor "D" a concentraciones diferentes 172
- Figura 3.46. Curvas de Polarización potenciodinámica del acero S.A.E. 1015 en solución de HCl a pH 2,50 que contiene inhibidor "A" a concentraciones diferentes y 25 °C 174
- Figura 3.47. Curvas de polarización potenciodinámica del acero S.A.E 1015 en solución de HCl a pH 2,50 que contiene inhibidor "B" a diferentes concentraciones y 25 °C 174
- Figura 3.48. Curvas de polarización potenciodinámica del acero S.A.E. en solución de HCl a pH 2,50 inhibidor "C" a diferentes concentraciones a 25°C 175
- Figura 3.49. Curvas de polarización potenciodinámica del acero SAE 1015 en solución de HCl a pH 2,50 que contiene inhibidor "D" a diferentes concentraciones y 25 °C 176

Figura 3.50. Curvas de polarización potenciodinámica del acero SAE 1015 en solución de HCl a pH 3,00 que contiene inhibidor "A" a diferentes concentraciones y 25 °C	177
Figura 3.51. Curvas de polarización potenciodinámica del acero SAE 1015 en solución de HCl a pH 3,00 que contiene inhibidor "B" a diferentes concentraciones y 25 °C	178
Figura 3.52. Curvas de polarización potenciodinámica del acero SAE. 1015 en solución de HCl a pH 3,00 que contiene inhibidor "C" a diferentes concentraciones y 25 °C	178
Figura 3.53. Curvas de polarización potenciodinámica del acero SAE.1015 en solución de HCl a pH 3,00 que contiene inhibidor "O" a diferentes concentraciones y 25 °C	180
Figura 3.54. Curvas de polarización potenciodinámica del acero SAE 1015 en solución de HCl a pH diferentes y 25 °C	181
Figura 3.55. Efecto de la concentración de los inhibidores A, B, C y D en la solución de HCl sobre la eficiencia de la velocidad de corrosión para el acero SAE 1015 a 25° C y a la velocidad de polarización potenciodinámica 0,28 mV/seg	183
Figura 3.56. Variación de la resistencia eléctrica con el tiempo sin presencia de inhibidor a 60°C y m/s	189
Figura 3.57. Variación de la resistencia eléctrica con el tiempo en presencia del inhibidor Fílmico A, 60°C y 1 m/s.	189
Figura 3.58. Voltamograma para el electrodo construido	193
Figura 3.59. Voltamograma para el electrodo comercial	193
Figura 3.60. Comparación entre la curva experimental (a) y la reportada por la literatura(b) para el acero SAE-1020 en 1 N H ₂ SO ₄	194
Figura 3.61. Curvas Potenciodinámicas en Condiciones Estáticas en Presencia y ausencia de Inhibidor	198
Figura 3.62. Efecto de la concentración del inhibidor en la densidad de corriente de corrosión para el acero SAE 1020 en condiciones	199

estáticas

- Figura 3.63. Efecto de la temperatura en la densidad de corriente de 200
corrosión en el acero SAE 1020 sin inhibidor a diferentes
velocidades de flujo
- Figura 3.64. Efecto de la temperatura en la densidad de corriente de 201
corrosión en el acero SAE 1020 con 10 ppm de inhibidor a
diferentes velocidades de flujo
- Figura 3.65. Efecto de la temperatura en la densidad de corriente de 202
corrosión en el acero SAE 1020 con 20 ppm de inhibidor a
diferentes velocidades de flujo
- Figura 3.66. Efecto de la temperatura en la densidad de corriente de 202
corrosión en el acero SAE 1020 con 30 ppm de inhibidor a
diferentes velocidades de flujo
- Figura 3.67. Efecto de la temperatura en la densidad de corriente de 204
corrosión en el acero SAE 1020 sin inhibidor a diferentes
velocidades de flujo
- Figura 3.68. Efecto de la temperatura en la densidad de corriente de 204
corrosión en el acero SAE 1020 con 10 ppm de inhibidor a
diferentes velocidades de flujo
- Figura 3.69. Efecto de la temperatura en la densidad de corriente de 205
corrosión en el acero SAE 1020 con 20 ppm de inhibidor a
diferentes velocidades de flujo
- Figura 3.70. Efecto de la temperatura en la densidad de corriente de 206
corrosión en el acero SAE 1020 con 30 ppm de inhibidor a
diferentes velocidades de flujo
- Figura 3.71. Perfil de velocidad, esfuerzo de corte y energía para el flujo en 207
una tubería
- Figura 3.72. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5$ 214
 cm^2) en solución de H_2SO_4 1,0 M, desaireadas con N_2 , a

diferentes ciclos Velocidad de barrido: 100 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.73. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M, desaireada con N_2 , a diferente ciclos. Velocidad de barrido: 50 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.74. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferente ciclos. Velocidad de barrido: 20 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.75. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferente concentración de inhibidor CD. Velocidad de barrido: 50 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.76. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferentes concentración de inhibidor AB. Velocidad de barrido: 50 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.77. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferentes concentraciones de la especie activa hidroxietil oleic imidazolina (HEOI). Velocidad de barrido: 50 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.78. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferente concentración de la especie activa hidroxietil coco imidazolina (HECI). Velocidad de barrido: 50 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.79. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireadas con N_2 , a

diferente concentración de la especie activa hidroxietil oleic imidazolina (HEOI) y 20 ppm de inhibidor AB. Velocidad de barrido: 50 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.80. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireadas con N_2 , a diferente concentración de la especie activa hidroxietil coco imidazolina (HECI) y 20 ppm de inhibidor AB. Velocidad de barrido: 50 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.81. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferente concentración de la especie activa hidroxietil oleic imidazolina (HEOI) y 20 ppm de inhibidor CD. Velocidad de barrido: 50 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.82. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferente concentración de la especie activa hidroxietil coco imidazolina (HECI) y 20 ppm de inhibidor CD. Velocidad de barrido: 50 mV S^{-1} a temperatura y presión ambiente

Figura 3.83. Eficiencia de los inhibidores CD y AB en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 a temperatura y presión ambiente

Figura 3.84. Eficiencia de las especies activas de los inhibidores en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 a temperatura y presión ambiente

Figura 3.85. Eficiencia de las especies activas de los inhibidores + 20 ppm CD en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 a temperatura y presión ambiente

Figura 3.86. Eficiencia de las especies activas de los inhibidores + 20 ppm AB en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 a temperatura y presión ambiente

- Figura 3.87. Voltametría cíclica de Platino en H_2SO_4 al 10% con DMA a 225
0,5%, 100 mV/s y 20 ciclos a temperatura y presión ambiental
- Figura 3.88. Voltametría cíclica de acero al carbono en H_2SO_4 al 10% sin 226
DMA a 100 mV/s y 20 ciclos a temperatura y presión ambiental
- Figura 3.89. Voltametría cíclica de acero al carbono en H_2SO_4 al 10% con 226
DMA, 100 mV/s y 40 ciclos a temperatura y presión ambiental
- Figura 3.90. Comparación de la superficie del electrodo de acero al 227
carbono (a) antes; (b) después de la realización de los ensayos
sin inhibidor
- Figura 3.91. Voltametría cíclica de acero inoxidable en H_2SO_4 al 10% con y 228
sin DMA a 100 mV/s a temperatura y presión ambiental
- Figura 3.92. (a) voltametría cíclica y (b) Polarización cíclica de acero al 230
carbono en H_2SO_4 al 10% con y sin DMA
- Figura 3.93. (a) Voltametría cíclica; (b) Polarización cíclica del acero 232
inoxidable en H_2SO_4 al 10% con y sin DMA

www.bdigital.ula.ve

INTRODUCCIÓN

Los problemas de corrosión que se generan en la industria petrolera se debe en gran parte a la presencia de una serie de sustancias tales como ácido sulfhídrico, gas carbónico, compuestos de azufre, cianuros, cloruros, oxígeno, amoníaco, que al ponerse en contacto con el agua se transforman en medios agresivos que promueven la oxidación destructiva de las aleaciones metálicas y al deterioro en los componentes no metálicos en la cuales se conducen. Algunos de los factores que disminuyen la vida útil de esas instalaciones de la industria petrolera son la temperatura, radiaciones, choques térmicos, presión, velocidad y turbulencia de los fluidos, presencia de partículas sólidas, acción del viento, humedad, y en algunos casos la falta de experticia en el área de corrosión del personal que allí labora. El costo de la corrosión en la industria petrolera venezolana está en el orden de ciento veinte millones de dólares ($\$120 \times 10^6$) al año, por lo cual se hace necesario efectuar un cuidado especial en los diferentes métodos de control que se utilizan para disminuir el proceso de corrosión.

Existen diferentes métodos para el control de la corrosión que se inician con el diseño, selección de materiales, revestimientos, protección catódica, protección anódica y control de variables. Un modo correspondiente al control de variables es la inyección de inhibidores de corrosión. Un inhibidor de corrosión es un aditivo químico que adicionado a un sistema de interés a una concentración muy baja tiene un efecto significativo en disminuir un proceso de corrosión. Sin embargo antes de utilizar un inhibidor de corrosión se deben tener en cuenta algunas condiciones como son: a. Reacciones químicas del proceso de corrosión; b. Cinética de las reacciones de corrosión y doble capa eléctrica; c. Principales tipos de adsorción del inhibidor y su función; d. Mecanismo de la acción del inhibidor; e. Diseño molecular de inhibidores orgánicos; f. Consideraciones prácticas. Un aspecto resaltante es tratar de conocer la forma como actúan los inhibidores de corrosión sobre la superficie metálica, ya que su seguimiento se efectúa en la

mayoría de las veces en medios cerrados (en el interior de tuberías, tanques, reactores, columnas de destilación, pozos de producción, compresores, etc.) que dificultan directamente su observación visual.

Debido a que este fenómeno de corrosión limita la vida de servicio de los componentes metálicos, la determinación de la velocidad de corrosión en medios bajo diferentes condiciones de exposición y operación es de suma importancia en la estimación de la vida útil de los diferentes equipos construidos con materiales metálicos. También se sabe que la gran mayoría de los fenómenos de corrosión que están afectando los materiales metálicos son de naturaleza electroquímica, por lo que se han desarrollado diferentes técnicas electroquímicas, que han permitido evaluar el proceso de corrosión en distintos sistemas, de modo que se ha impulsado notablemente el desarrollo de la ciencia de la corrosión y como consecuencia se ha incrementado considerablemente la adquisición y procesamiento de información.

Las técnicas electroquímicas experimentales, determinadas mediante medidas de corriente-potencial, y bajo condiciones controladas, se basan en la imposición de una perturbación al sistema en estudio y la medida de la respuesta obtenida, diferenciándose por sus características operacionales. Estas son estimadas, con el fin de obtener una información específica, que permite seleccionar el método electroquímico más adecuado para dilucidar la cinética de una determinada reacción. Adicionalmente, estas técnicas aportan importante información sobre velocidad de corrosión, tendencia a la pasivación, picaduras y otros datos importantes.

CAPÍTULO I
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

www.bdigital.ula.ve

1.- Fundamentos de Corrosión

En los actuales momentos uno de los fenómenos que más daño está afectando a los materiales a nivel industrial es el de la corrosión, cada año causa grandes cantidades de pérdidas materiales y económicas, y riesgos de seguridad.¹

Diferentes autores²⁻⁵ ofrecen su definición sobre corrosión, sin embargo todos concuerdan que se trata de una oxidación destructiva de un metal por reacción química o electroquímica con el medio.

En general, y salvo algunas excepciones, la corrosión se produce por procesos electroquímicos, aunque no siempre se forman productos visibles, ni el metal sufre pérdida de peso apreciable.

En la industria, uno de los casos de corrosión más resaltantes están vinculados con la producción, transporte, almacenamiento y refinación del gas y petróleo, debido principalmente a la presencia de sustancias agresivas tales como CO₂, H₂S, y HCl, que se disuelve en presencia de agua formando soluciones ácidas.

Se considera que existen diferentes métodos para controlar la corrosión:⁴ a. Diseño de Ingeniería; b. Selección de Materiales; c. Revestimientos; d. Protección catódica y anódica; y f. Control de las variables: Composición del fluido, Ph, concentración de los componentes, grado de aireación, velocidad del fluido, temperatura, presión, proceso de arranque y parada, e inhibidores.

Uno de los métodos usados en el control interno de corrosión son los inhibidores. En la industria es común que previo a la utilización de un inhibidor en el campo, se le realice una evaluación al nivel de laboratorio, con el fin de descartar aquel que presente baja eficiencia o constatar que cumple con las especificaciones del fabricante. Una vez incorporado el inhibidor en el sistema a proteger se le continúan efectuando una serie de ensayos.⁶⁻⁹ Por lo tanto es importante conocer

y establecer las condiciones operacionales del sistema tales como presión, temperatura, velocidad del fluido, patrón de flujo, naturaleza del fluido y concentración de las sustancias agresivas.⁶⁻⁹ Las condiciones del flujo, la geometría (forma, tamaño), ubicación y posición del sensor, así como la técnica para la medida de la velocidad de corrosión son de suma importancia por la variedad de respuestas que se pueden obtener. Para lo cual se ha venido investigando el mejoramiento de su eficiencia y el desarrollo de técnicas de aplicación.

2.- Corrosión en Pozos de Producción

Durante muchos años en la industria petrolera mundial se han presentado problemas de daños de corrosión, tanto en equipos de superficie como en los de subsuelo, empleados en la producción y transporte de petróleo y gas. Estos problemas pueden generalmente ser ocasionado por corrosión interna, provocada por el medio que circula en el equipo de producción y/o perforación.

La corrosión de los aceros de las líneas de producción y transporte, debido a los efecto de H₂S, CO₂ constituyen uno de los casos más importantes para la Industria Petrolera Nacional. El CO₂, que puede estar presente tanto en pozos de crudo como de gas, promueve el tipo de corrosión dulce, la cual ha sido uno de los problemas más resaltantes para la industria petrolera de todo el mundo desde 1.940, debido a que produce con una alta velocidad, una corrosión localizada severa.¹⁰⁻¹⁴

La Industria Petrolera del país se encuentra afrontando graves problemas a nivel de pozo de producción, debido a la explotación de pozos con mayores profundidades y con alto contenido de gases agresivos, lo cual ocasiona daños severos sobre las tuberías de producción y cabezales de pozo. Los elementos corrosivos presentes en los pozos contribuyen a la corrosión de la sarta de

producción causando problemas de rentabilidad, pérdida de material y de seguridad.

2.1. Mecanismo de Corrosión por CO₂

La corrosión por CO₂ para los aceros al carbono según Ikeda y Dunlop^{15, 16} se manifiesta principalmente bajo dos formas. Corrosión uniforme caracterizada por una pérdida uniforme del material y es función de la presión parcial de CO₂, temperatura, composición del agua y del metal considerado. Corrosión localizada la cual se presenta bajo la forma de cráteres, y es función del régimen del flujo, de la presencia de H₂S, Cl⁻ y CO₂, y de los esfuerzos mecánicos a los cuales se encuentra sometido el acero.

Las características de las superficies, debidas al ataque corrosivo, (profundidad de la picadura, adhesión a la superficie, cristalización y espesor de los productos de corrosión, especialmente el carbonato de hierro), así como la velocidad de corrosión, determinan que el fenómeno de corrosión por CO₂ en el acero al carbono pueda clasificarse en tres tipos según la temperatura del medio.

Tipo I. Temperaturas menores de 60°C: De Waard y Milliams¹⁷ proponen que el H₂CO₃ no disociado se adsorbe inicialmente y se reduce sobre la superficie del metal (Ecuación 1.1), siendo esta la etapa más lenta del proceso. En dicha superficie la subsecuente reacción de combinación de hidrogeno atómico (H⁰) a hidrogeno molecular (H₂) (Ecuación 1.2) es rápida. El carbonato ácido se combinará con los protones de H⁺ en solución, regenerándose de esta forma el ácido carbónico. (Ecuación 1.3).



De manera similar, De Waard y Murata ¹⁸ señalan que el proceso de evolución de hidrógeno se cataliza con el CO₂ siendo las reacciones (1.2) y (1.3) las etapas controlantes del proceso de corrosión por CO₂ a temperaturas menores de 60°C. Por otra parte De Waard y Miliams ¹⁷ presentan la siguiente ecuación para representar la velocidad de corrosión a temperaturas menores de 60°C y bajas presiones de CO₂.

$$V_{corr} = \frac{2.32 \times 10^3 - 5.55 \times 10^3 x T + 0.67 \log PpCO_2}{T + 273} \quad (1.4)$$

donde:

V_{corr} = Velocidad de corrosión (mm/año)

T = Temperatura (°C)

Pp CO₂ = Presión parcial de CO₂ (bar)

Para temperaturas menores de 60°C, la corrosión es homogénea, la disolución del hierro es muy poca y por lo tanto el producto de corrosión no cubre enteramente la superficie, se forma una película delgada y no adherente de carbonato de hierro FeCO₃ debido a que a esas temperaturas los carbonatos no se forman fácilmente o se disuelven en el fluido en movimiento en caso de que llegaran a formarse. Los carbonatos en este rango de temperatura, tienen un pH crítico por encima de 5,0 el FeCO₃ se forma en solución; a pH menores a 5,0 no contribuye a la formación de una película estable sobre el metal. ¹⁸

El producto de corrosión es grueso pero no compacto. En este rango de temperaturas, empieza el crecimiento de la capa de FeCO₃ sobre la superficie del metal, creándose sitios de alta y baja densidad electrónica, como la temperatura en este rango no es suficientemente alta como para formar la cantidad necesaria de núcleos de carbonato de hierro; el crecimiento del cristal es lento y poco homogéneo, originándose una capa gruesa y porosa de carbonato de hierro,

donde los poros actúan como sitios anódicos en el proceso de corrosión, lo que podría iniciar profundas picaduras.

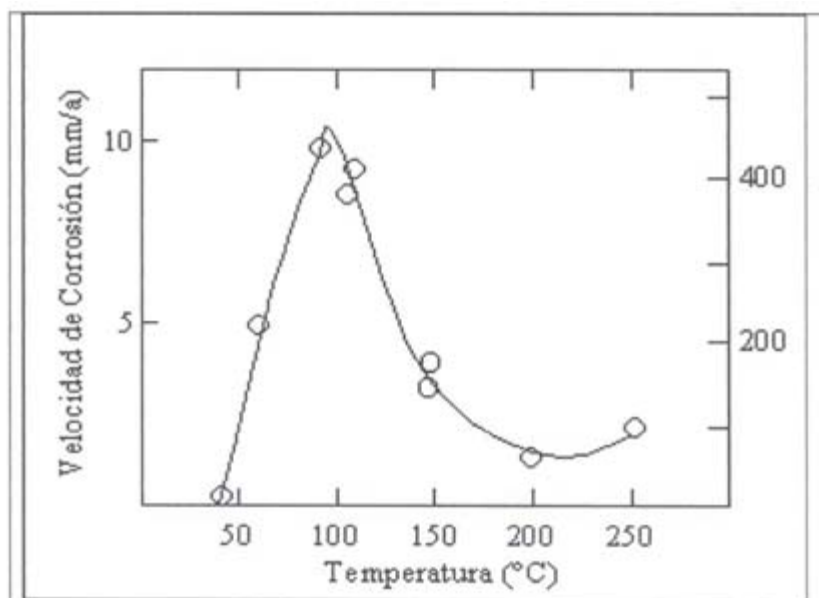


Figura 1.1. Mecanismos de Corrosión por CO₂ en acero carbono en función de la Temperatura

Tipo II. Temperaturas entre 60°C y 100°C: En la región de temperatura intermedia, alrededor de los 100°C, ocurre la máxima disolución del hierro y por lo tanto la máxima velocidad de corrosión con profundas picaduras. (Figura 1.2).

Entre 60 y 100°C la etapa controlante del proceso de corrosión por CO₂ es la difusión de H₂CO₃ a través de la capa de productos de corrosión formados en la superficie del metal. ^{15.17-20}

Para temperaturas mayores de 60 °C, la corriente catódica limitante es igual a la corriente de corrosión y la etapa controlante del proceso es la difusión de los elementos corrosivos desde la solución hasta la superficie del metal. A partir de 60 °C, los aceros al carbono o de baja aleación experimentan un aumento de la

velocidad de corrosión con la temperatura hasta alcanzar un máximo entre 80 y 100°C, a partir del cual empieza a disminuir (Figura 1.1).

Tipo III. Temperaturas entre 100 °C y 150 °C: En la región de temperatura sobre 150 °C, la corrosión por CO₂, proviene de la formación de una capa fina, compacta y adhesiva compuesta por carbonato de hierro, como resultado de la nucleación homogénea de los cristales. La corrosión disminuye debido a la formación de una capa de carbonato de hierro homogénea (Figura 1.1), estable adherente y con buenas propiedades mecánicas. ^{15,18-20}

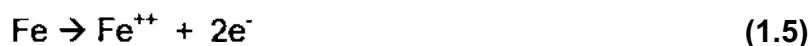
La velocidad de disolución del hierro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$) y la velocidad de formación de FeCO₃ ($\text{Fe}^{++} + \text{CO}_3^{--} \rightarrow \text{FeCO}_3$) son altas, de tal manera que la nucleación de los cristales de FeCO₃ sobre la superficie es uniforme y rápida.

Otro factor que influye en la velocidad de corrosión por CO₂ según Burke y Hausler, ^{22,23} es la función del espesor, de su disolución intrínseca, y depende de varios factores para temperaturas comprendidas entre 60 y 200°C; concentración de los bicarbonatos HCO₃⁻ y presión parcial del CO₂ y aumentando con el incremento de la concentración del ión Ca⁺⁺.

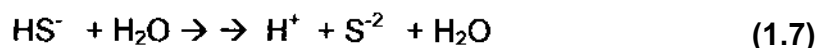
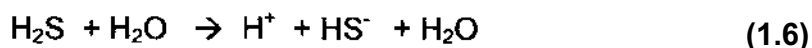
2.2. Corrosión por H₂S

La corrosión del hierro en presencia de sulfuro de hierro (H₂S) y agua depende de la disociación de la molécula de H₂S. El hierro se oxida a la forma ferrosa en el ánodo y el H₂S en el cátodo, pasa por una disociación de dos pasos, las reacciones se muestran a continuación:

La reacción en el ánodo, es igual a:



Las reacciones que se dan en el cátodo son:



La combinación de los productos es:



La reacción neta es:



Las reacciones (1.8) y (1.9) indican que el sulfuro ferroso o triolita se forma como uno de los productos de la reacción. Sin embargo, el sulfuro de hierro puede existir en otras formas moleculares conocidas como pirita o marcasita (FeS_2), piorita (Fe_7S_8) y kansita (Fe_9S_8).

El sulfuro de hierro generalmente se adhiere a la superficie del acero como una película negra. Esta película tiende a causar corrosión localizada si no se forma uniformemente sobre toda la superficie metálica, debido a que el sulfuro de hierro es catódico respecto al acero.

El producto de corrosión que se forma depende de las condiciones de operación: Temperatura, pH, concentración de H_2S y presión.²³

A bajos pH los iones cloruros pueden atacar para despolarizar la acción de la película FeS y a alto pH la presencia de sulfuro ($\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$) actúa como agente polarizante para la reacción de los iones cloruro.

Para bajas concentraciones de H_2S y baja presión parcial de 6 a 689 Pa (9×10^{-4} a 0,1 psi), la capa de sulfuro es principalmente pirita (FeS_2), triolita y algo de kansita (Fe_7S_8). Bajo estas condiciones, la velocidad de corrosión es baja y esencialmente independiente de la concentración de H_2S , esto se debe a que la red cristalina de la pirita y triolita presentan menos defectos y por lo tanto la difusión del Fe^{+2} y las especies corrosivas es mínima.²³

Para altas presiones parciales, mayores a 689 Pa (0,1 psi), se forman productos más defectuosos (Fe_9S_8), que permiten la difusión del Fe^{+2} y son menos protectores.²³

Generalmente se asume que mientras mayor sea la relación S/Fe, el producto de corrosión se hace más compacto y por lo tanto más protector.

2.3. Corrosión por efecto combinado de CO_2 , H_2S y otros factores

El gas de producción de los pozos es una mezcla de gases orgánicos con concentraciones considerables de H_2S , CO_2 y Cl^- . La presencia de alguno de estos agentes, en un medio acuoso, es capaz de producir graves daños por corrosión, pero la combinación de los mismos a determinadas condiciones operacionales puede acelerar o disminuir la velocidad de corrosión.

Es importante el efecto del H_2S en la corrosión por CO_2 , ya que pueden formarse películas de productos de corrosión en forma competitiva entre el sulfuro de hierro (FeS) y el carbonato de hierro (FeCO_3), según sea la temperatura, concentración del agente corrosivo y la presión. La aceleración o disminución de la velocidad de corrosión dependerá del cual mecanismo sea el predominante.

El efecto de pequeñas cantidades de H_2S en la corrosión del hierro, se ha clasificado en tres tipos: En los tipos I y II se acelera la reacción catódica cuando la concentración de H_2S es menor o igual 3,3 ppm. La formación temporal de la película de FeS ocurre a bajas concentraciones de H_2S donde el FeCO_3 es el principal producto de corrosión en equilibrio. El crecimiento de la película de FeS , se verá afectada por la velocidad de disolución localizada del hierro. A altas concentraciones de H_2S y elevadas temperaturas, se disminuye el efecto de la corrosión por CO_2 . El tipo III en la corrosión por $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ a temperaturas sobre los 150 °C, es muy similar a la corrosión por CO_2 solamente, ya que el FeCO_3 se forma más fácilmente que el FeS .²⁰

El efecto de la temperatura y la concentración del H₂S en el mecanismo de corrosión por CO₂, puede explicarse asumiendo la precipitación temporal del FeS y el efecto de la aceleración catódica, en dos tipos²⁴ (Figura 1.2).

La reacción catódica se acelera siempre a bajas concentraciones de H₂S (3,3 ppm). Donde la formación de una película temporal de FeS es mínima con respecto al principal producto de corrosión en equilibrio es el carbonato de hierro (Figura 1.2).

En el tipo III a temperaturas sobre 150°C, es muy similar a la corrosión por CO₂ puro, dado que el FeCO₃ se forma más fácilmente que el FeS (Figura 1.2).

No obstante una alta concentración de H₂S y baja temperatura favorece la formación de FeS (Tipo I). Asumiendo la formación temporal de FeS, el proceso de corrosión puede, suprimirse temporalmente debido a la reducción del área de reacción ocasionada por la película de FeS y podrá suceder consecuentemente la disolución de la misma. Con una concentración de 3,3 ppm de H₂S y alta temperatura (> 150°C Tipo III) no se forma FeS (Figura 1.2).

Por otra parte en los resultados obtenidos por Kane, 24, la relación entre las presiones parciales de H₂S y CO₂ es un buen indicativo para determinar el mecanismo de corrosión predominante en el sistema:

$$\frac{P_p CO_2}{P_p H_2S} > 200 \quad \text{Corrosión por CO}_2 \quad (1.10)$$

$$\frac{P_p CO_2}{P_p H_2S} < 200 \quad \text{Corrosión por H}_2\text{S} \quad (1.11)$$

El modelo de corrosión por H₂S y CO₂ más aceptado es el propuesto por Kane²⁴ donde se resume el efecto de las especies en tres casos:

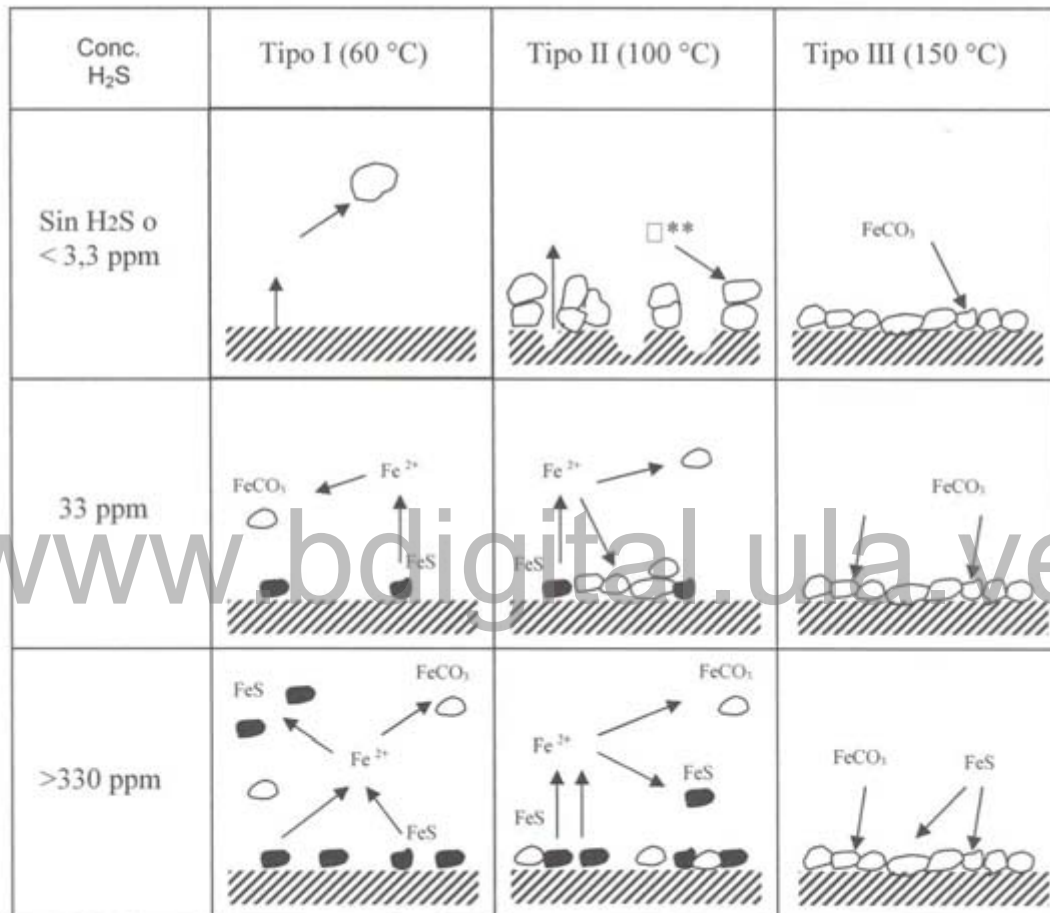


Figura 1.2. Efecto de la concentración de H₂S en la corrosión por CO₂ del acero al carbono

A muy bajos niveles de H₂S, 69 Pa (<0,01 psi), el CO₂ es la especie corrosiva dominante y a temperaturas por encima de los 60°C la pasivación o algo de pasividad son función de la formación de carbonato de hierro (FeCO₃), la presencia de H₂S no tiene relevancia a estas concentraciones (Figura 1.2).

En sistemas donde domina el CO_2 , la presencia de pequeñas cantidades de H_2S (relación de $\text{PpCO}_2/\text{PpH}_2\text{S} > 200$) puede inducir la formación de sulfuro de hierro (FeS) a temperaturas por debajo de 120°C . Esto se produce directamente sobre la superficie del metal como una función de la reacción entre el Fe^{+2} y el S^{-2} la cual se ve influenciada por el pH y la temperatura. Esta reacción en la superficie puede inducir a la formación de una película delgada en la superficie, que puede disminuir la corrosión (Figura 1.2).

En sistemas donde el H_2S domina la relación $\text{PpCO}_2/\text{PpH}_2\text{S} < 200$, hay formación preferencial de una capa estable de sulfuro de hierro en un rango de temperatura de 60 a 240°C . Inicialmente se forma la mackinawita (FeS) la cual se forma como resultado de un fenómeno de adsorción. En altas concentraciones y temperaturas, la mackinawita es estable. Sin embargo, por debajo de 60°C o sobre los 240°C , la capa de FeS se vuelve inestable y porosa, por lo que no provee protección a la corrosión.

Entre las opciones para el control de la corrosión por CO_2 se destacan el uso de inhibidores de corrosión, recubrimientos metálicos y no metálicos, reemplazo de aceros al carbono por aceros aleados resistentes a este tipo de corrosión, utilización simultánea de inhibidores de corrosión y revestimientos no metálicos. Sin embargo no se ha logrado establecer aún una técnica apropiada que permita a la industria petrolera decidir con anticipación, los métodos de control de corrosión a aplicar en un nuevo pozo, el método más económico hasta ahora es el uso de materiales de acero al carbono con aplicación de inhibidores de corrosión. Con respecto al reemplazo de tuberías de acero al carbono por aceros aleados, es necesario conocer las condiciones a las cuales estarán sometidos este tipo de aceros especiales.

El uso inadecuado de inhibidores de corrosión para mitigar este daño se traduce en grandes inversiones no rentables para la industria Petrolera, debido a la

utilización de los mismos sin haber establecido los parámetros operacionales bajo los cuales estos pueden ser usados para controlar la corrosión por CO₂.

La efectividad de los programas de inhibición en pozos de gas a alta velocidad está limitada por la acción erosiva de la corriente de flujo, así como los de refinación de crudos con presencia de sales MgCl₂ y CaCl₂. Antes de seleccionar un inhibidor debe conocerse en detalle el problema de corrosión que se enfrenta: tipo de severidad, el lugar donde está ocurriendo (fondo de pozo, tubería de pozo, tuberías de flujo superficiales, etc). También es importante saber las condiciones operacionales del pozo tales como presión, temperatura, velocidad del fluido, naturaleza del fluido, contenido de CO₂ y H₂S. La selección de un inhibidor de corrosión se puede hacer también en base a técnicas desarrolladas en el laboratorio. En estudios desarrollados por Ghappell²⁵ se sugiere que la mayoría de los inhibidores son efectivos a 67°C y conforme va aumentando la temperatura se dispone de menos inhibidores estables a temperaturas mayores a 150 °C por lo tanto, antes de seleccionar un inhibidor, es muy importante conocer la temperatura del sitio donde se espera que vaya a actuar.

El uso de aminas y amoníaco para la protección de líneas de producción contra la corrosión por CO₂ ha sido estudiada, y se demostró que la ciclohexilamina y la morfolina son deseables para minimizar la corrosión y transporte de los productos de corrosión. La estabilidad térmica de algunas aminas ha sido estudiada por Jackil,²⁶ examinando 15 inhibidores a base de aminas como son: La ciclohexilamina, morfolina, 2 dimetil y 2 dietilamino etanol y 1 dimetilamino -2 propanol, a altas temperaturas y comprobó que la ciclohexil amino es estable hasta 156 °C, 2 dietilamino etanol hasta 220°C y morfolina hasta 342 °C. Trace²⁷ ensayó 10 aminas por estabilidad térmica a 4 MPa y 253 °C e indicó que estas aminas la dimetil, dietil, ciclohexil y metoxipropilamina tienen una buena estabilidad térmica; mientras que las dimetilamina etanol y dimetilamino propanol poseen una pobre estabilidad térmica.

2.4.- Estimulación de Pozos de Producción

En la explotación petrolera existen diferentes áreas de trabajo como son la de Exploración y Producción, Investigación y Desarrollo. El área de Exploración y Producción se encarga de buscar nuevos yacimientos y mantener los ya existentes en niveles de producción óptimas para así obtener los niveles más altos de ganancias posibles. Entiéndase por producción de pozo, todo aquel proceso en el cual se involucre la extracción de crudo del yacimiento y toda acción tomada en cuenta para incrementar o mantener los flujos del crudo en niveles óptimos, como son la estimulación o completación de pozo.

Los problemas asociados con la producción tienen lugar si existe presencia de CO_2 y H_2S en el crudo, que ocasionan graves problemas de corrosión; taponamiento (obstrucción de la tubería), y el uso de HCl en el proceso de estimulación. Para resolver problemas asociados con el CO_2 y H_2S se utilizan inhibidores de corrosión; para el taponamiento se emplea la estimulación ácida, y durante la estimulación existe un compromiso entre los aceros especiales, revestimientos e inhibidores de corrosión.

Los fluidos utilizados en la estimulación son altamente agresivos por lo que los materiales y equipos utilizados sufren severos daños por corrosión. Por este motivo se prefiere utilizar aceros especiales, ya que poseen una gran facilidad de formar películas. Estas aleaciones fueron introducidas en el campo de la industria petrolera para ser usadas en ambientes ácidos que por lo general contienen CO_2 , H_2S y HCl. El HCl es muy utilizado en la estimulación de pozos petroleros, sin embargo es capaz de disolver la película pasiva de los aceros especiales con gran facilidad dejando al metal en un estado activo, lo cual facilita el proceso de corrosión. Este fenómeno permite el rápido deterioro de equipos y accesorios, produciendo de este modo grandes pérdidas económicas en materiales y ocasionando que el producto final tenga un precio más elevado de lo normal. El HCl es usado en concentraciones que oscilan entre 15 y 16 % p/p, que usado

conjuntamente con HF y otras sustancias que permiten darle estabilidad a la solución y evitar la formación de geles, y mezclas no deseadas que se pueden formar con hidrocarburos livianos y surfactantes naturales del petróleo. Para contrarrestar el efecto agresivo de los fluidos que se emplean como estimuladores de pozos, se aplican inhibidores de corrosión con la finalidad de retardar o disminuir la velocidad de corrosión del metal. No obstante, su uso en aceros inoxidable es muy limitado y se conoce poco en aleaciones que contienen cromo. Actualmente existe una amplia variedad de inhibidores comerciales que se usan en el acero al carbono que pudiesen emplearse en aleaciones especiales, que forman parte del sistema de pozos de producción y que son estimulados con soluciones a base de HCl cuando se han obstruido. El ácido clorhídrico es ampliamente usado para la remoción de escamas u óxidos en los procesos industriales. La corrosión del acero y aleaciones ferrosas y su inhibición en dichos medios es un problema complejo. Una variedad de compuestos orgánicos se utilizan como inhibidores de corrosión para disminuir la reactividad.²⁸ La literatura señala que muchos de estos compuestos orgánicos actúan como inhibidores de corrosión al adsorberse en la superficie metálica. La adsorción dependen principalmente por la presencia de enlace π y heteroátomos, lo cuales inducen a adsorberse fuertemente en la superficie del acero.²⁹⁻³³ Se presume que los inhibidores que poseen enlaces dobles, tienen gran facilidad de formar películas pasivas sobre aceros especiales con respecto aquellos que no lo poseen. Por esta razón se evaluarán algunos inhibidores orgánicos en aleaciones con diferente contenido de cromo. Por lo anteriormente expuesto es que se propuso el uso de alcohol propargílico (AP) como inhibidor del acero y aleaciones de cromo.^{34,35-38} Estos estudios indican que el efecto inhibidor del AP depende de la composición de los materiales, el medio y su temperatura. La inhibición del AP sobre la superficie del acero está basada en la adsorción mediante enlace π del triple enlace y posteriormente por la formación de una película polimérica.³⁹ Previamente se ha determinado que el AP es un inhibidor para el acero y aleaciones ferrosas con cromo en medios ácidos.³⁴⁻³⁹ La Tíourea (TU)⁴⁰ como

contiene compuestos sulfurados en general es un inhibidor más efectivo para aceros en medios ácidos, ya que el sulfuro es un mejor donador de electrones que el nitrógeno y por lo tanto estos compuestos se adsorben bien en la superficie metálica.⁴¹ La tiourea y sus derivados han sido usados extensamente como inhibidores de corrosión para varios aceros en medio ácido.⁴²⁻⁴⁵ Sin embargo, es conocido^{46,47} que los compuestos de tiourea pueden causar incremento en la adsorción de hidrógeno por el acero en ciertos ácidos. Se conoce⁴⁷ que las tioureas pueden ser reducidas electroquímica mente para producir iones HS^- , los cuales aceleran la reacción de evolución de hidrógeno así como la entrada de hidrógeno atómico al acero. El benzotriazol (BT) es un inhibidor efectivo para el hierro,^{48,49} aceros con cromo,^{50,51} cobre y latones⁵²⁻⁵⁴ en medios ácidos.

3. Inhibidores de corrosión utilizados en los sistemas de tope

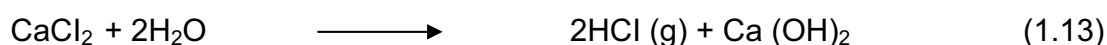
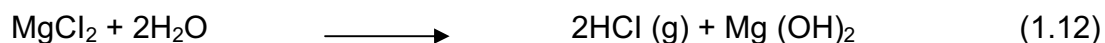
El flujo de gas condensado y agua, desde los yacimientos a través de tuberías y equipos de separación de superficie, es un proceso continuo donde cambian permanentemente la concentración de H_2S , CO_2 , presión, temperatura, relación gas/condensado, agua y velocidad del fluido. Los problemas de corrosión en los sistemas de las unidades de refinación del crudo petrolero se han incrementado los últimos años. Las razones que contribuyen al aumento de la corrosión incluye el procesamiento de crudos producidos en pozos agotados, el creciente uso de nuevos crudos raros, y la introducción de oxígeno al crudo durante su transporte. Por esto es esencial que se tenga un entendimiento general del fenómeno de la corrosión, su apariencia y las condiciones de operación en las cuales se inicia el ataque^{6,7,55-60}

La corrosión tiene lugar principalmente en el primer punto de condensación del agua, debajo de los depósitos de corrosión, en las áreas críticas de cambio de velocidad (corrosión con erosión).

La corrosión en el sistema de tope de la columna atmosférica ocurre en la tubería que sale del tope de la torre, los intercambiadores de calor y los condensadores donde la corriente del condensado es separada en destilado y reflujo.

La causa principal de corrosión es consecuencia del sulfuro de hidrógeno y del cloruro de hidrógeno que se disuelve en la fase acuosa. La presencia de estos ácidos disueltos que acompañan a los productos condensados de los de los hidrocarburos que causan en fase acuosa un pH bajo,⁶¹ lo cual hace que sea corrosivo a los materiales normales de construcción principalmente a los aceros al carbono, llegando también a serlo en materiales de aleaciones de cobre tales como admiralty, monel, etc.⁶²

El cloruro de hidrógeno es producido por la hidrólisis de las sales del crudo. Estas sales se deben a la contaminación que sufre el crudo durante la producción de los pozos o mientras se transporta en los tanqueros. Dependiendo de la fuente contaminante de la sal, su composición puede variar considerablemente en el crudo. Estas sales son generalmente una mezcla de cloruro de sodio, cloruro de magnesio y cloruro de calcio. Durante el precalentamiento del crudo, el cloruro de sodio es estable y prácticamente no se hidroliza, mientras que los cloruros de calcio y magnesio se hidrolizan rápidamente de acuerdo a las siguientes reacciones:



El HCl producido no causa corrosión en el sistema de precalentamiento debido a que se encuentra en forma de vapor. Sin embargo, cuando pasa a la columna y llega al tope se absorbe en el agua condensada en el intercambiador de calor y en el condensador, formándose ácido clorhídrico, el cual es una sustancia muy corrosiva.⁶³

La presencia de H₂S absorbido en el agua condensada hace que el medio sea aún más corrosivo debido a la formación en el tope de un precipitado de sulfuro de hierro, como consecuencia de las reacciones que se producen.⁶⁴



Como se observa el HCl ataca la superficie metálica, dando un producto soluble y por lo tanto ocasiona un ataque localizado. Rara vez se encuentra FeCl₂ en el sistema tope.

La corrosión también puede ocurrir en el tope de la columna atmosférica, si el reflujo retorna a la torre o si la recirculación de retorno al tope de la columna, está debajo del punto de rocío del agua en esa sección de la torre. Esto es conocido como condensación de choque puesto que el agua condensada se va a vaporizar dentro del sistema de tope. Sin embargo, mientras exista agua condensada, también puede ocurrir una corrosión severa en la carcasa de la torre y en los platos de fraccionamiento.⁶⁵

Existen varias maneras para controlar la corrosión en las plantas de destilación de petróleo tales como: remoción de sales con desalador, reducción de HCl mediante el agregado de soluciones cáusticas, aleaciones resistentes a la corrosión, adición de neutralizantes químicos, adición de inhibidores de corrosión formadores de película, etc.⁶⁵

Al remover las sales en el desalador, disminuye la cantidad de HCl. Las sales se pueden remover usando un proceso de desalinización químico o eléctrico. En ambos procesos la sal es removida por dilución.

Para reducir el HCl se agrega NaOH o Na_2CO_3 antes del precalentamiento, dando lugar a la formación de NaCl,⁶⁶ el cual se va en la corriente de fondo de la columna. Se debe tener cuidado con la sobre alimentación de NaOH, ya que puede causar serios daños en el sistema tales como fragilidad cáustica en el equipo de calentamiento y la baja calidad de los aceites de combustión.^{64 67}

Se puede utilizar en las tuberías y en los intercambiadores de calor aleaciones más resistentes a la corrosión, pero esto resulta antieconómico, por lo que se usan aleaciones menos resistentes a la corrosión en conjunto con el agregado de compuestos químicos.

Diferentes tipos de químicos son añadidos al sistema de tope para neutralizar el HCl que es llevado a la línea del cabezal. Tanto amoníaco como aminas neutralizantes han sido usados para ajustar el pH del cabezal, ya que elevan el pH del agua condensada desde valores cercanos a 1,0 hasta 6,0 ó 7,0 reduciendo de esta manera la corrosión.⁶⁵ Los productos de esta neutralización tienen características de sólidos por lo que ha sido necesario utilizar agua para lavar los depósitos formados en el cabezal. Es necesario disolver estos depósitos debido a que forman un taponamiento, además de que son corrosivos debido a que se forman de un ácido fuerte y una base débil. Este tratamiento químico se completa con el agregado de una amina formadora de película que actúa como inhibidor de corrosión, el cual provee una película protectora sobre la superficie metálica. Este inhibidor formador de película es más persistente en un rango de pH neutro. Por lo tanto es recomendable usarlo en conjunto con un neutralizante para ajustar el pH.^{65.68}

Las técnicas de control en los sistemas de tope en las unidades de destilación, que fueron adecuadas hace pocos años, están ahora permitiendo fallas en los sistemas de tope en pocos meses, ocasionando un alto costo en el proceso, por lo

que se hace necesario una nueva tecnología en el control de corrosión en estos sistemas.⁶⁸

La efectividad de las sustancias químicas agregadas en el cabezal, así como el pretratamiento del crudo antes de entrar a la columna, se mide mediante el análisis del agua separada en el tope de la columna. El agregado de neutralizante es normalmente controlado por el pH de la fase acuosa, mientras que la efectividad del inhibidor es generalmente medida por el análisis del contenido de metales en la misma. La efectividad también puede ser determinada por el uso de medidores de velocidades de corrosión, tales como cupones o probetas instaladas en varios sitios del cabezal donde se supone que el agua condensa.

En la Figura 1.3 se presenta la evaluación promedio de diferentes sustancias que actúan como inhibidores o neutralizantes en condiciones industriales típicas. Se observa la parte disponible en el agua condensada como una función de la relación de condensación del agua. De esta gráfica se pueden señalar algunas observaciones.⁶¹

- a) El perfil de partición del ácido clorhídrico gaseoso está fuertemente afectado por su hidrólisis, produciendo iones no volátiles. En consecuencia se observa que el 50% del HCl libre es atrapado en el primer 5% en volumen del agua condensada, y está completamente disuelta en el primer 20%.
- b) El comportamiento del amoníaco gaseoso indica una partición que favorece a la fase vapor. No hay duda, que en las primeras gotas de agua condensada, el amoníaco no puede neutralizar el ácido clorhídrico, no es sino hasta cuando el 50% de agua haya condensado que todo el amoníaco se disuelve.
- c) El sulfuro de hidrógeno es capaz de disminuir el pH del agua a 4,0. Contrariamente, cualquier exceso de amoníaco que ocurra después del

30% de agua condensada puede artificialmente atrapar una gran cantidad de H_2S , produciéndose al mismo tiempo agua de proceso altamente contaminada.

- d) Las aminas neutralizantes livianas condensan antes de la condensación inicial del agua, debido al rango de sus puntos de ebullición. No es raro que la concentración de esas aminas livianas, sea mucho más alta (cinco a diez veces) que la del amoníaco en el punto de condensación inicial del agua. Siempre que las aminas ligeras puedan alcanzar el condensado acuoso depende de su afinidad con el agua. Como resultado algunas de ellas están completamente presentes en el 30% de agua de condensación mientras que con otras, la cantidad presente es menor que el contenido de amoníaco después del 40% de condensación. Se prevé que siendo el tiempo de residencia suficientemente grande para asegurar la partición de equilibrio de las aminas neutralizantes, estos compuestos químicos son enteramente capaces de disminuir las condiciones ácidas que podrían coincidir con la formación de las primeras gotas de agua. De hecho, existe una porción variable de las aminas disponibles en el agua de condensado.

La volatilidad es la característica más importante que debe tener un inhibidor a ser utilizado en sistemas de condensado, la cual está determinada por la relación de distribución entre la concentración en la fase vapor y la concentración en la fase líquida, en equilibrio.²⁷

El valor de la basicidad y la relación de distribución de un inhibidor dado están interrelacionadas y no pueden ser consideradas aisladamente.

Una amina neutralizante ideal es aquella que posee alta basicidad ($K_b > 10^{-4}$) y una relación de distribución de 1,0. Si se encuentran disponibles suficientes cantidades de aminas disociadas en las fases líquida y vapor, neutralizaran los ácidos y por lo tanto, aumenta el pH y disminuye la corrosión.⁶⁹

Una amina con características formadoras de película no necesita reaccionar con el medio en el sistema. Ella simplemente se vaporiza y luego condensa en la superficie de la tubería con el condensado del vapor en el punto de condensación de este vapor y aún mas allá del sistema. La relación de alimentación de la amina formadora de película, es proporcional al área de superficie que va a ser protegida y a la velocidad a la cual la película necesita ser mantenida. ⁶⁹

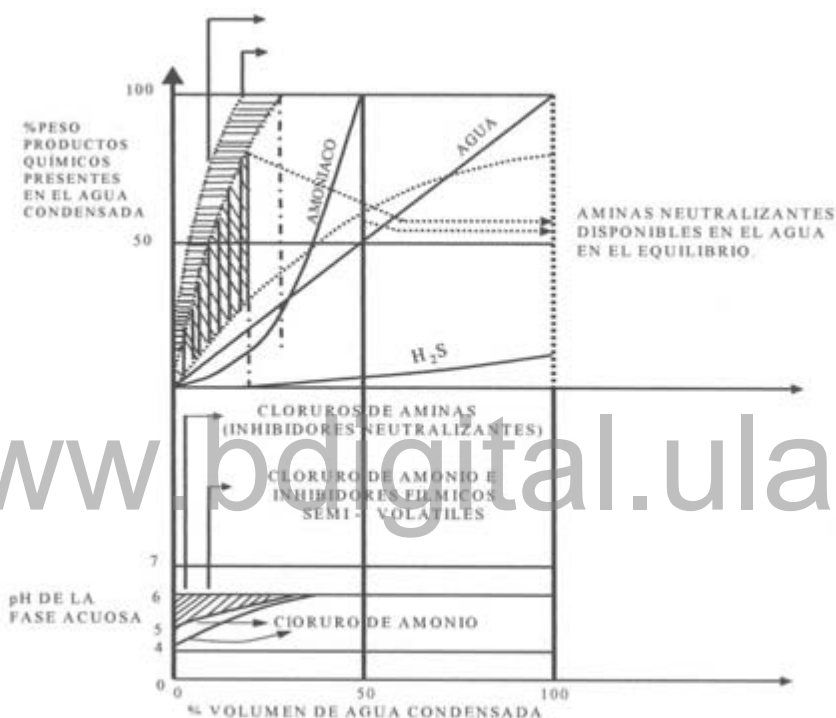


Figura 1.3. Comportamiento de productos químicos en sistemas de tope de columnas de las unidades de destilación de crudo.

Ningún tipo de tratamiento de condensado se encuentra libre de problemas, en el caso de la amina formadora de películas se debe a que está constituida por moléculas de largas cadenas, dificultando la manera de mantenerse en la solución de alimentación y el bombeo en el sistema. Además, si existe alguna contaminación de petróleo se tornará en un compuesto grasoso y pegajoso. También, en muchos procesos industriales no se pueden tolerar aminas de cadenas largas, debido al efecto venenoso tanto químico como físico. La película

misma es susceptible a cualquier tipo de contaminación, lo cual hace disminuir la eficiencia de formar película, reduciendo así la inhibición a la corrosión.⁶⁹

Otros factores que se deben tomar en cuenta en la corrosión en sistemas de tope en el sistema de tope de las unidades de destilación son el punto de rocío, contenido de cloruros, sales de neutralización, distribución del inhibidor y neutralizantes y el control de pH.⁶⁸

Las condiciones más severas de corrosión ocurren generalmente en el lugar donde el punto de rocío es previamente alcanzado. En este sitio existe una película delgada de agua líquida en contacto con la más alta concentración de gases ácidos (HCl). Estas condiciones permiten la máxima absorción de HCl y su rápida difusión a la superficie metálica. Sin embargo, la posición de la zona del punto de rocío no es generalmente conocida y se puede desplazar con el cambio de condiciones. En este lugar se conoce poco sobre el pH de la primera gota de condensado, la concentración del neutralizante y el efecto de la película.⁶⁵

Hay muchos casos donde la corrosión ha sido correlacionada con la concentración de cloruros.⁷¹ Esto es debido a que el nivel de cloruro refleja el nivel del ácido especialmente en el punto de rocío del agua. Altas velocidades de corrosión se esperan cuando los niveles de cloruros son altos y cuando no existe suficiente inhibidor o neutralizante en el punto de rocío. Sin embargo, altas concentraciones de cloruros no necesariamente implican altas velocidades de corrosión, si se toman medidas de control. El contenido de cloruro en el agua condensada, varía considerablemente de 20 a 400 ppm con una simple etapa de desalinización química o eléctrica, si se logra usar dos etapas se baja el contenido de cloruro hasta un nivel aceptable para el control de corrosión. Sin embargo, un contenido de 10 a 30 ppm es suficiente para causar una significativa corrosión en el tope.⁶⁵

Las sales formadas de la reacción del ácido clorhídrico con las aminas orgánicas o amoníaco causan corrosión severa en los sistemas de tope.^{63, 71,72} Una solución saturada de cloruro de amonio tiene un pH cerca de 5,0, causando una fuerte reacción ácida. Las sales de aminas orgánicas son ácidas y de bajo punto de fusión y muchas de las cuales son higroscópicas y corrosivas. La presencia de H₂S da lugar a la formación de sal sólida de sulfuro de hierro, y puede causar debajo del depósito, corrosión por picadura con un promedio de velocidad 20 veces más rápida que la corrosión general.

La distribución de los inhibidores formadores de película y neutralizantes se hace de varias maneras, sin embargo, una distribución adecuada es la causa de muchas fallas. Algunos lo aplican en forma de rocío o pulverizan la película dentro de la línea de vapor, mientras que otros lo envían a una solución diluida. Los neutralizantes algunas veces son añadidos a la carga del crudo, en el reflujo o en el cabezal de la línea de vapor. Cada compañía tiene sus propios argumentos de por qué sus neutralizantes y su método de aplicación es más efectivo. Estos argumentos se basan en el grado de entendimiento del sistema y del mecanismo de corrosión.⁶⁵

El control del pH no puede separarse del punto de rocío. El pH del acumulador de agua se controla normalmente y es el único modo que puede ayudar a estimar el pH del punto de rocío. El pH es generalmente controlado entre 6,0 y 6,5, sin embargo el rango de 5,5 a 7,5 es aceptable.⁶⁸

Un alto nivel de pH permite excesivamente formación de sal de neutralización, aumentando los depósitos de sal y el costo del neutralizante, y corrosión en el caso de aleaciones de cobre. Si el nivel de pH es bajo se produce corrosión acelerada. Si se encuentra presenta H₂S, por encima de pH 6,0 comienza a aumentar la concentración de los iones bisulfuro, lo cual aumenta la corrosividad del sistema hasta llegar a un máximo a un pH comprendido entre 7,0 y 8,0.^{65, 73,74}

Por lo tanto, se hace necesario un control automático para los sistemas de tope de la columna de destilación de crudo.⁷⁵

El amoníaco es el agente frecuentemente más usado para el control del pH en las unidades de destilación del crudo, debido a su capacidad fuertemente neutralizante y bajo costo. Sin embargo, una desventaja es que la sal formada en su reacción con HCl es insoluble en las corrientes de hidrocarburos y puede dar lugar a la formación de depósitos a la temperatura de rocío.^{63, 64, 71, 72} La gran desventaja del amoníaco es la dificultad para controlar el pH dentro de los límites deseados.⁷⁶ La Figura 2 muestra la curva de titulación del agua del cabezal de una unidad de destilación de crudo, y se nota que con pequeñas adiciones de NH_3 hay un cambio brusco en el pH de 3,8 a 8,0, por lo que se hace imprescindible controlar estrictamente la concentración y la velocidad de inyección del NH_3 , pH del punto de condensación, etc.^{61, 77} Últimamente se está tratando de utilizar otros compuestos, que tengan capacidad de neutralizar en forma gradual para así tener un mejor control del pH.^{62, 75} El comportamiento de algunos de estos compuestos se muestra en la Figura 1.4.

4. Limpieza de equipos industriales

El agua utilizada en los procesos industriales generalmente presenta sales de calcio y magnesio. Cuando estas sales precipitan forman incrustaciones, que se adhieren a la superficie metálica, ocasionando problemas de transferencia de calor, restricciones de flujo, pérdida de producción y corrosión por celdas de concentración.^{78, 79}

Debido a los problemas mencionados se hace necesaria la limpieza de los equipos industriales. Esta limpieza puede ser en forma mecánica o química. Generalmente, se utiliza la limpieza química con ácidos porque es la forma más sencilla y rápida de remover las incrustaciones y porque son capaces de aflojar o disolver muchas incrustaciones que no pueden ser removidas por otros medios,

debido al complicado diseño de muchos equipos. El ácido clorhídrico es el medio de limpieza química más usado para desincrustar equipos fabricados en acero, ya que debido a la alta velocidad de disolución de las costras, es posible una mayor limpieza, aun a bajas temperaturas.⁸⁰ Pero por ser el HCl muy corrosivo para el acero, es recomendable adicionarle inhibidor.

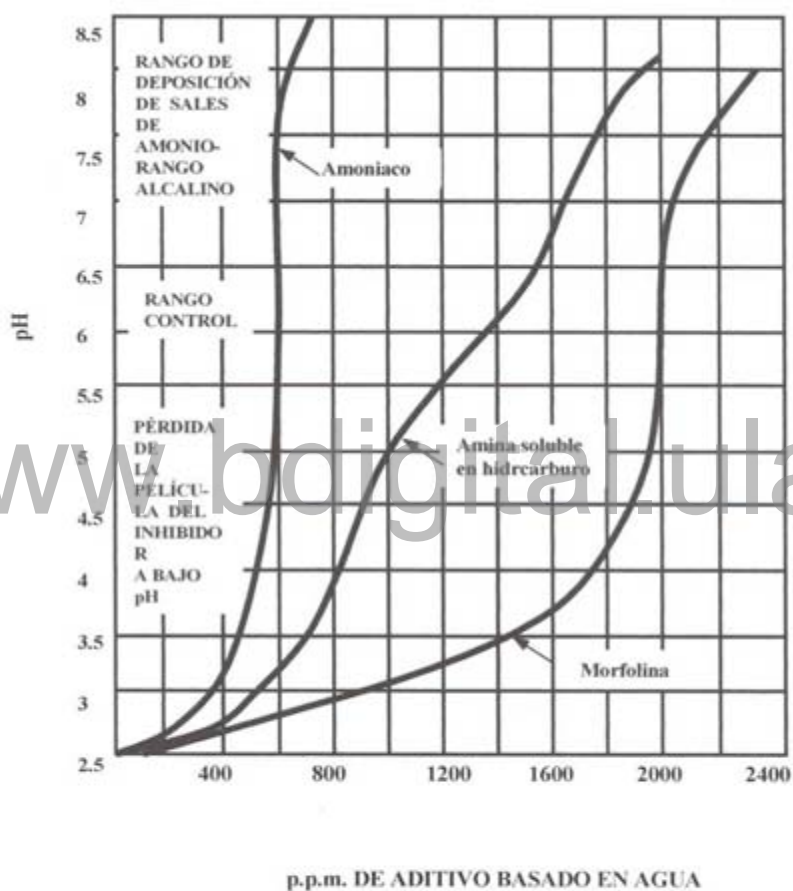


Figura 1.4. Curva de Neutralización del agua en una unidad típica de crudo.

5.-Inhibidores de Corrosión

La efectividad de la limpieza depende de las concentraciones utilizadas de HCl e inhibidor, y de la temperatura. Por lo cual deben estudiarse los valores de estos factores que minimicen la velocidad de corrosión.

Una de las formas más usadas de controlar la corrosión es mediante inhibidores.

Un inhibidor de corrosión consiste en un aditivo químico que adicionado a un sistema de interés a una concentración muy baja tiene un efecto significativo en disminuir un proceso de corrosión.⁸¹

Un inhibidor puede reducir la velocidad de corrosión bien sea, (a) modificando el medio para hacerlo no corrosivo; (b) modificando la interfase entre el medio y el metal y así evitar la interacción entre ellos o (c) modificando la composición de la aleación metálica, mediante la incorporación de sustancias durante su preparación, como por ejemplo arsénico, fósforo o antimonio que se añaden al atón para prevenir la decincificación.^{82,83-98}

Se deben señalar varios criterios antes de aplicar un inhibidor de corrosión,⁹⁹ a saber:

1. Factores para la formulación de un inhibidor de corrosión:
 - a) Características del sistema
 - b) Eficiencia requerida
 - c) Disponibilidad de materia prima
 - d) Compatibilidad del componente del.
 - e) Margen de ganancia deseado.
2. Especificaciones de un buen inhibidor:

- a) El ingrediente activo del inhibidor debe ser un líquido fluyendo libremente sin la adición de un solvente. Un sólido o un ingrediente activo muy viscoso eventualmente formará depósitos indeseables.
- b) La volatilidad del inhibidor debe ser baja para prevenir solventes de acción rápida en sistemas de gas seco.
- c) El inhibidor debe ser efectivo a bajas concentraciones en forma no diluida, de modo que no se requieran grandes volúmenes de inyección.
- d) Un inhibidor con buena habilidad para formar películas que se mantengan fácilmente, resultará mejor si se aplica continuamente.
- e) Un inhibidor no debe tener la tendencia de acelerar la corrosión si se aplica a concentraciones diferentes de la especificada.

5.1.- Inhibidores orgánicos.

Existen muchos compuestos orgánicos especialmente los que contienen elementos como el nitrógeno, azufre, fósforo, arsénico, selenio, etc., que actúan como inhibidores de gran efectividad.

Según el mecanismo con que ellos operan se pueden clasificar en: a. formadores de películas adsorbidas; y b. neutralizantes.¹⁰⁰

5.1.1- Inhibidores orgánicos formadores de películas adsorbidas

Estos inhibidores en soluciones ácidas disminuyen la velocidad de corrosión debido a que se adsorben sobre la superficie del metal retardando las reacciones catódicas y/o anódicas del proceso electroquímico de corrosión.

Los inhibidores que afectan las zonas donde se realiza la reacción catódica (fuente de electrones) forman películas, alteran el potencial de corrosión en sentido negativo, y se comportan como inhibidores catódicos y se distinguen de aquellos que afectan las zonas de disolución del metal (sumideros de electrones)

porque el potencial de corrosión lo alteran en sentido positivo, es decir se comportan como inhibidores anódicos (en realidad, hay algunos inhibidores que no actúan siempre como catódicos o anódicos, ya que se presenta el caso que estos actúan unas veces como catódicos y otras como anódicos, dependiendo de la concentración en la que se encuentre en el sistema); ahora, aquellos que ofrecen una cobertura total sobre la superficie de modo que no halla un cambio en el potencial de corrosión o en todo caso sea despreciable, se dice que hubo un efecto mixto.

En la Figura 1.5 se encuentran los tres casos que pueden presentarse en los inhibidores orgánicos de adsorción.

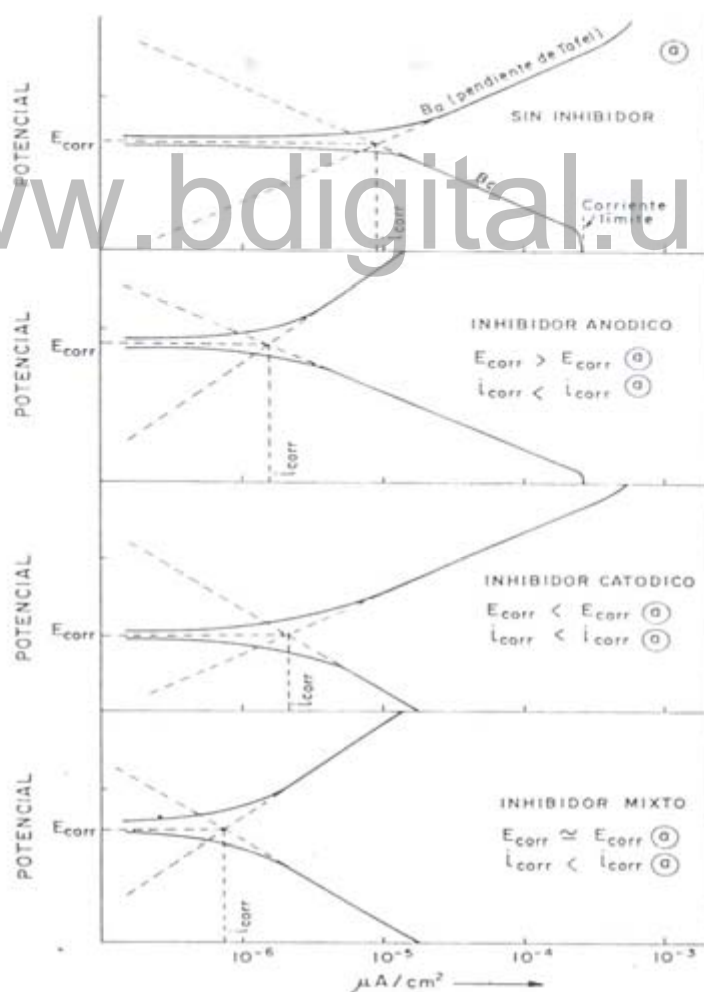


Figura 1.5. Principales modificaciones producidas por los distintos tipos de inhibidores en las curvas de polarización.

En trabajos anteriores¹⁰¹⁻¹¹² se ha demostrado que los compuestos orgánicos nitrogenados (quinolina, tiourea) suministran al metal una gran resistencia a la corrosión en soluciones ácidas. También otros compuestos orgánicos conteniendo elementos del grupo 5A ó 6A de la Tabla Periódica actúan como inhibidores de corrosión de adsorción.¹⁰⁰

En soluciones con $\text{pH} \geq 7,0$ los inhibidores de adsorción también se usan pero no con gran extensión. Aquí la principal reacción catódica es comúnmente la reducción de oxígeno disuelto en lugar de la reducción de iones hidrógeno como sucede con las soluciones ácidas. Entre las moléculas orgánicas utilizadas en este medio se encuentran el tanino, la dextrina, la gelatina, el agar, en lugar de las moléculas polares que se usan en la inhibición ácida.¹¹³

Se tiene que saber lo que sucede en la interfase metal/solución; la interfase contiene dos caras que son; la del electrolito y la otra cara la constituye, en este caso, el electrodo, pues bien, existe una electrización de estos dos lados de la interfase llamada la doble capa eléctrica.

Se han hecho estudios de adsorción de moléculas orgánicas sobre varios metales,¹⁰¹ y se ha observado que en la región del potencial en el cual la adsorción ocurre es diferente para varios metales, esto depende principalmente del potencial de carga cero ($E_{q=0}$) del metal y en menor extensión de la interacción específica entre las moléculas de agua adsorbidas y el metal.¹¹⁴⁻¹¹⁸

Antes de utilizar un inhibidor de corrosión¹¹⁹ se deben tener en cuenta algunas condiciones prácticas como:

1. Reacciones químicas del proceso de corrosión.
2. Cinética de las reacciones de corrosión y doble capa eléctrica.
3. Principales tipos de adsorción del inhibidor y su función.

- a) Estructura molecular del inhibidor
 - b) Naturaleza del metal a ser protegido
 - c) Composición de la solución corrosiva
4. Mecanismo de la acción del inhibidor.
 5. Diseño molecular de inhibidores orgánicos.
 6. Consideraciones prácticas

5.2. Reacciones químicas del proceso de corrosión

Durante la corrosión del hierro en ausencia de despolarizantes, la reacción de disolución anódica puede ser expresada por:



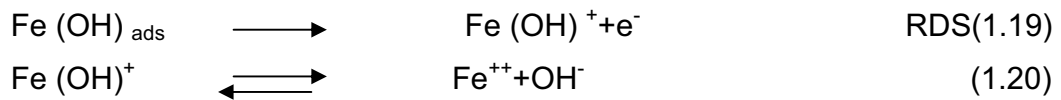
y es acompañada simultáneamente por la reacción catódica



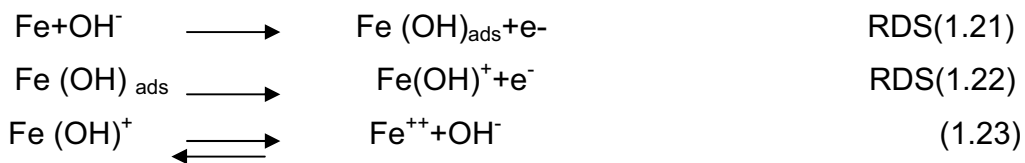
La corrosión de hierro y del acero al carbono en ácidos no inhibidos (pH < 4,0) es controlada, en general, por la reacción catódica, en este caso, la reacción es de desprendimiento de hidrógeno (limitada por la descarga del protón en la interfase metal- solución). Para pH entre 4,0 y 12,0, corrosión bajo control catódico, pero la reacción catódica predominante generalmente es la difusión del oxígeno y su consiguiente reducción en la interfase metal-solución.

La velocidad de reacción (1.16) ha sido demostrada que depende del pH de la solución y la naturaleza y concentración de los aniones ácidos. Para soluciones de ácido sulfúrico es bien conocido que el mecanismo de disolución anódica del hierro esta dada por:





Donde la etapa de transferencia de carga (1.19) es determinante de la velocidad. Para soluciones de ácido clorhídrico ($\text{Ph} \leq 2,0$) ha sido demostrado¹²⁰ que la disolución anódica del hierro (para $i < 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$) está dada por:



Para velocidades de corrosión ($i > 10^{-2} \text{ A/cm}^2$) la adsorción del ion cloruro directamente participa en el proceso de disolución y disminuye la polarización apreciablemente.

Entre otros medios ácidos, la cinética de la disolución anódica del hierro estará influenciada en general por la naturaleza del ion ácido, presencia de aniones tales como ClO_4^- , etc., que exhiben de él adsorción específica, el mecanismo de disolución estará dado por las ecuaciones (1.18), (1.19) y (1.20).^{114-118,121-123} En presencia de aniones Br^- , I^- , etc. que exhiben fuerte adsorción específica, el mecanismo de disolución más probable estará dado por las ecuaciones (1.21), (1.22) y (1.23) en la que las ecuaciones (1.21) y (1.22) son las reacciones determinantes. En medios ácidos inhibidos la corrosión puede ser controlada por la reacción anódica y/o catódica dependiendo de la naturaleza del inhibidor y la composición de la solución corrosiva. Sin embargo, en ambos casos, ya sea que la corrosión es controlada por la reacción anódica y/o catódica, la velocidad es limitada, en general, por la etapa de transferencia de carga.

5.3. Cinética de las reacciones de corrosión y doble capa eléctrica.

Dado que con bastante frecuencia las moléculas de inhibidores orgánicos se adsorben sobre la interfase metal-solución por medio de fuerzas electrostáticas, es importante la función del potencial de carga cero del metal sobre la estructura y la distribución del potencial en la doble capa eléctrica. El potencial de carga cero de un metal corresponde al valor del potencial en el cual la carga sobre el metal es igual a cero en la ausencia de cualquier compuesto de superficie activa.

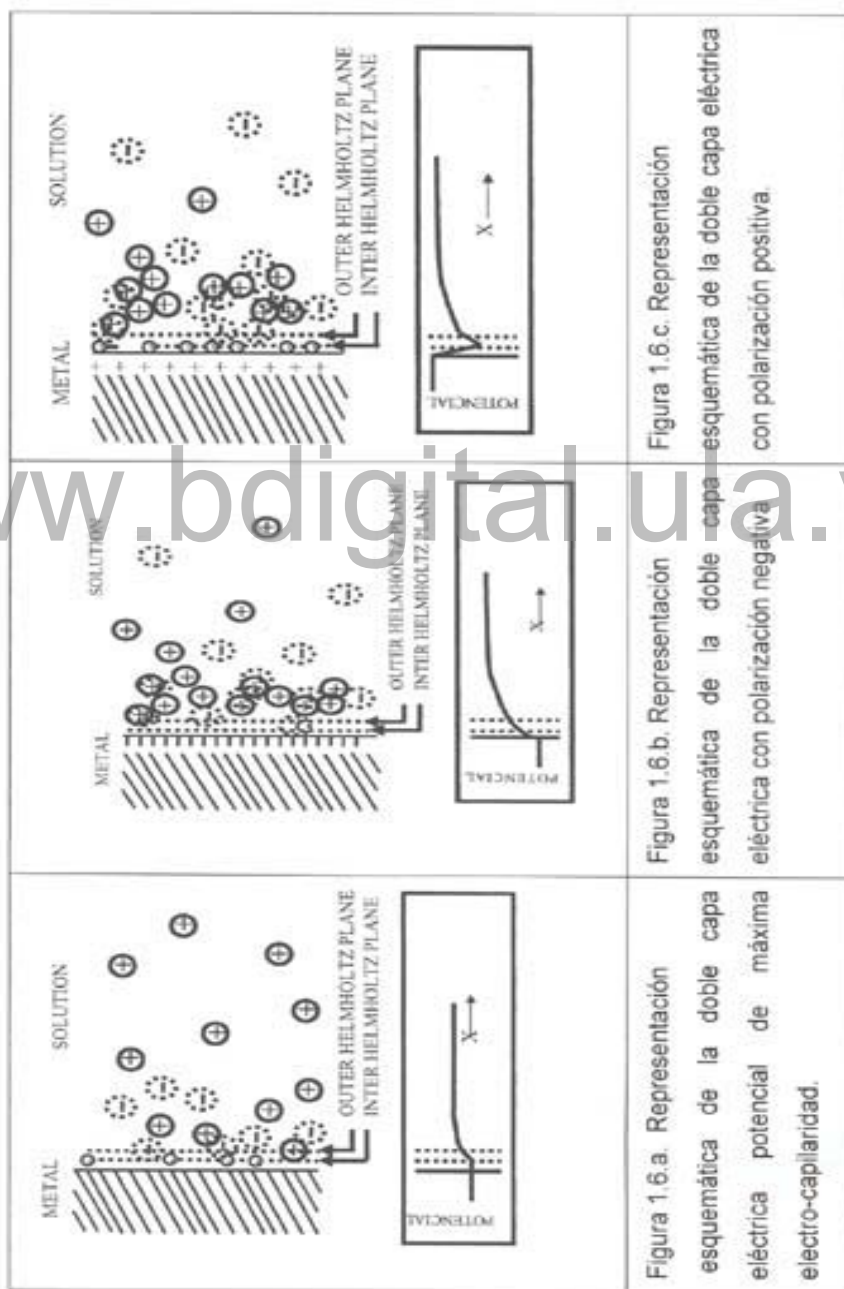
La doble capa eléctrica en la interfase metal-solución puede generalmente ser considerada como constituida de una capa externa o difusa y una capa interna. La capa difusa consiste en una atmósfera iónica en la cual iones de un signo están en exceso de su concentración normal mientras que los otros de signo contrario están en defecto. La parte interna de la doble capa en la cual puede haber o no iones adsorbidos, es probablemente de uno o dos diámetros moleculares de espesor.

Se asume que los iones adsorbidos específicamente forman una monocapa con su centro en el plano interior de Helmholtz mientras que los iones no adsorbidos específicamente permanecen en el otro lado del electrolito en el plano externo de Helmholtz. Finalmente, puede existir en la interfase, una delgada capa (frecuentemente molecular) de moléculas de agua las cuales pueden o no estar orientadas.

El campo eléctrico de la doble capa es muy fuerte, con una intensidad aproximadamente de 10^6 a 10^7 V/cm.

Los procesos de descarga e ionización que forman parte de las reacciones de corrosión son relacionados al pasaje a través de una barrera potencial, por ejemplo, una relacionada a la transición de un ion hidratado a un átomo adsorbido sobre la superficie y viceversa. El pase de partículas a través de esta barrera de energía toma lugar en la doble capa.

Una representación esquemática de la doble capa eléctrica bajo varias condiciones de polarización fue dada por Grahame ¹²⁴ y las cuales se observan en las Figuras 1.6.a., 1.6.b., 1.6.c. En estas figuras los círculos grandes representan un exceso de iones solvatados. Los círculos punteados representan deficiencia de un tipo de ion. Los círculos pequeños (plano interno de Helmholtz) representan el



exceso de iones no solvatados. Los signos positivos (+) y negativo (-) en el metal representan deficiencia de electrones, o exceso de electrones. El cambio de potencial como una función de la distancia se señala debajo de cada figura.

5.4. Potencial de carga cero $E_{q=0}$.

El gradiente de las curvas de electrocapilaridad, correspondientes a la tensión superficial en la interfase vs la diferencia de potencial aplicado en la pila, se denomina densidad de carga a ese potencial (Figura 1.22).

$$-q_m = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_{\text{comp cte}} \quad (1.24)$$

Sin embargo, en la máxima electrocapilaridad el gradiente es cero,

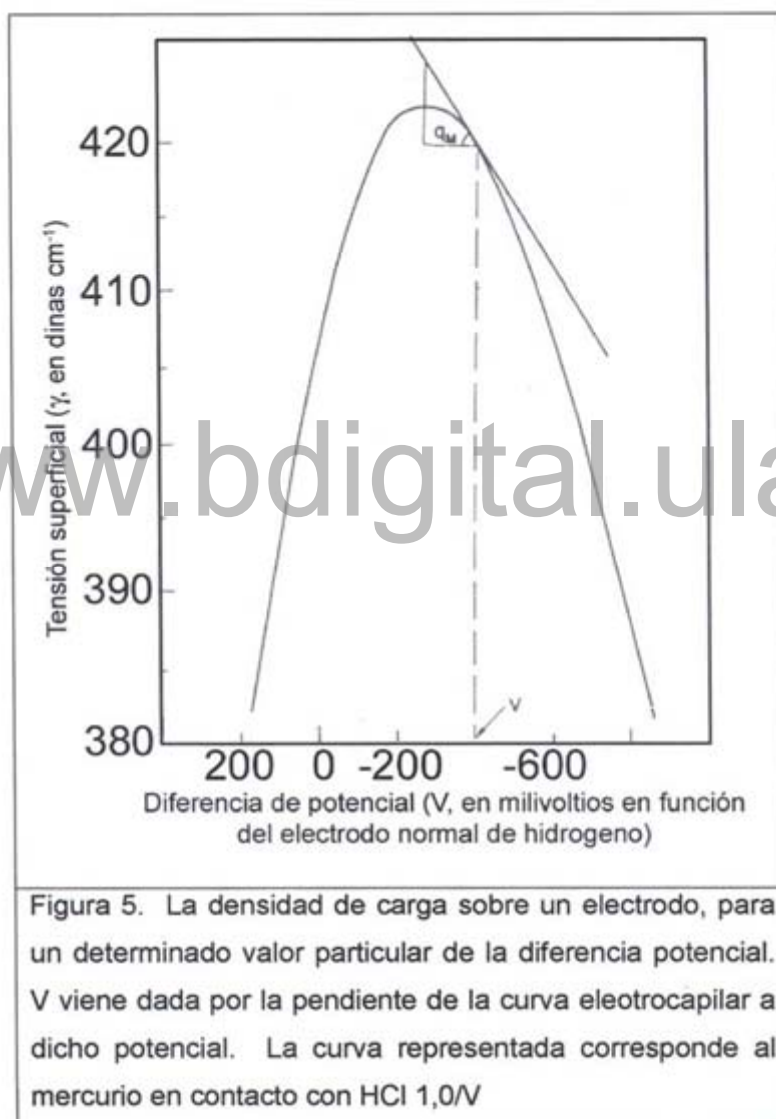
$$q_m = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V} \right)_{\text{comp cte}} \quad (1.25)$$

En otras palabras, observando la Figura 1.7, puede deducirse que la carga sobre un electrodo comienza con un signo dado y luego cambia de signo, pues bien, habrá un punto en la que esta carga pasará por cero, este punto es el que se denomina potencial de carga cero $E_{q=0}$, es decir, la diferencia de potencial a través de la pila para la que se anula la carga sobre el electrodo, cuya representación es $E_{q=0}$.

Medidas de capacitancia diferencial en soluciones de H_2SO_4 han determinado que para el hierro el $E_{q=0}$ está entre -0.33 V y -0.37 V vs ENH.¹⁰¹

El $E_{q=0}$ tiene importancia en el estudio de iones y moléculas en el sentido que si el potencial de corrosión es negativo con respecto al $E_{q=0}$, los cationes tenderán a ser adsorbidos y los aniones repelidos y viceversa. Por ejemplo, los inhibidores

cati3nicos tales como las aminas, o inhibidores ani3nicos como sulfonatos, ser3n adsorbidos preferencial mente dependiendo de que si el metal esta cargado negativa o positivamente, respectivamente, a la soluci3n. En el potencial intermedio, es decir, el potencial de carga cero, cualquiera de las mol3culas (cati3nicas o ani3nicas) puede ser adsorbida preferencialmente.¹²⁸



En la Tabla 1.1¹²⁹ se alistan varios valores para el $E_{q=0}$, para diferentes metales y se compara con sus correspondientes potenciales de equilibrio.

El $E_{q=0}$ aparenta ser un punto de referencia natural para una escala racional de potenciales definida por

$$\bar{E} = E - E_{q=0} \quad (1.26)$$

Donde \bar{E} es el potencial racional, E es el potencial medido y $E_{q=0}$ es el potencial de carga cero. Puede observarse que en la Tabla 1.1, $E_{M \rightarrow M^{+n}}^{\circ}$ y $E_{q=0}$ no muestran alguna correspondencia simple, y es debido a que el primero depende de remoción de un ión desde el metal y su solvatación, mientras que el último es la función exclusivamente de la remoción de un electrón desde el metal, es decir, de la función del trabajo electrónico.

Se han hecho estudios del $E_{q=0}$ para metales de transición.¹³⁰ Un diagrama lineal para el hierro con pendiente unitaria se identificó para el $E_{q=0}$ vs la relación de función del trabajo:

$$E_{q=0} = \Phi + 5.01 \quad (1.27)$$

Siendo Φ la función del trabajo. Esta expresión ha sido verificada cuidadosamente para el hierro. El $E_{q=0}$ adoptado previamente ha sido confirmado por experimentos más recientemente dando para $E_{q=0}$ en electrolitos no adsorbidos específicamente el valor de -0,7 V vs ENH, para el hierro. Si este valor se introduce en la ecuación (1.27) se deriva un valor para la función del trabajo el cual es 4,31eV, cuyo valor ha sido adaptado para otros metales.

Se han hecho estudios de adsorción de moléculas orgánicas sobre varios metales,¹⁰¹ y se ha observado que en la región del potencial en el cual la adsorción ocurre es diferente para varios metales, esto depende principalmente

del potencial de carga cero ($E_{q=0}$) del metal y en menor extensión de la interacción específica entre las moléculas de agua adsorbidas y el metal.¹¹⁴⁻¹¹⁸

Tabla 1.1. Potencial de Carga Cero $E_{q=0}$ y $E^{\circ}_{M \rightarrow M^{+n}}$ de algunos Metales

Metal	$E_{q=0}$ (V, vs ENH)	$E^{\circ}_{M \rightarrow M^{+n}}$ (V, vs ENH)
Cd (0,01 mol dm ⁻³ KCl)	-0,92	-0,403
Tl	-0,82	-0,336
Ag (0,04 mol/l Na ₂ SO ₄)	-0,70	+0,80
Ga	-0,60	-0,53
Al (0,01 mol/l KCl)	-0,52	-1,66
Fe (0,002 mol/l H ₂ SO ₄)	-0,37	-0,440
Co (0,04 mol/l Na ₂ SO ₄)	-0,32	-0,277
Sb (0,01 mol/l HCl)	-0,19	
Hg	-0,19	+0,789
Ni	-0,06	-0,250
Cn (0,04 mol/l Na ₂ SO ₄)	+0,03	+0,337
An (0,04 mol/l Na ₂ SO ₄)	+0,23	+1,50
Pt (0,003 mol/l HClO ₄)	+0,41	+1,20

No hay duda que los compuestos químicos orgánicos inhiben la corrosión por adsorción en la interfase metal solución. Sin embargo, las fuerzas moleculares y el modo de adsorción dependen de la estructura química de la molécula orgánica, la naturaleza del metal, la composición química de la solución corrosiva y el potencial de la interfase metal-solución.

Los principales tipos de adsorción observada en el caso de inhibición de corrosión por compuestos químicos orgánicos son adsorción electrostática, quimisorción y adsorción resultante de la interacción del orbital de enlace π con el metal.^{61.66.131}

En pocos casos la adsorción de un compuesto orgánico en la interfase metal-solución incluye simultáneamente más de un tipo de adsorción. Sin embargo, en la gran mayoría de los casos, predomina un principal tipo de adsorción.

5.5. Adsorción electrostática.

Esta resulta de la interacción coulombica entre el campo eléctrico en el campo externo de la doble capa que existe sobre la interfase metal-solución y la carga eléctrica en ciertas moléculas del inhibidor orgánico. La adsorción electrostática de moléculas orgánicas cargadas eléctricamente (catiónica o aniónica) sobre la interfase metal-solución es de suma importancia en la inhibición de corrosión. En general, la extensión e intensidad.

De este tipo de adsorción dependen de la magnitud y signo del potencial ψ así como también las propiedades eléctricas y concentración de las moléculas del inhibidor.

La adsorción electrostática depende de: el potencial de carga cero, la posición del potencial de corrosión contra el potencial de carga cero, la naturaleza y adsorbatibilidad de aniones ácidos, propiedades eléctricas de moléculas orgánicas de superficies activas determinan en general la polaridad y magnitud de adsorción así como también la orientación de la molécula del inhibidor en la interfase. El signo de la carga en la molécula del inhibidor determinará si el inhibidor adsorbe o no. La adsorción de compuestos catiónicos requiere un potencial ψ negativo, mientras que, un potencial positivo es requerido para la adsorción de compuestos aniónicos. La concentración de la forma cargada de la molécula orgánica en la solución corrosiva determinará la extensión de la adsorción.

La influencia de la naturaleza del metal en la adsorción electrostática está limitada por la dependencia del potencial de carga cero en la naturaleza química del metal. El papel de la composición de la solución corrosiva y en particular la concentració

de los aniones ácidos adsorbidos fácilmente, tal como Cl^- , afectan la posición del potencial de carga cero y la magnitud y extensión del potencial ψ .

La importancia de la estructura molecular del inhibidor es influenciar las propiedades eléctricas (signo y magnitud de carga) así como también la concentración de carga eléctrica formada de la molécula del inhibidor en solución. Los compuestos orgánicos de tipo aniónico serían fácilmente adsorbidos electrostáticamente de soluciones ácidas en metales solamente cuando el potencial ψ es positivo en la interfase metal-solución. Dado que el potencial ψ en la interfase metal-solución del hierro corroyéndose en soluciones es negativo, los compuestos orgánicos de tipo aniónico no demuestran propiedades de inhibición en el caso del hierro.

La adsorción electrostática también depende de la rapidez relativa del proceso (si no está limitada por la transferencia de masa) y es independiente de la temperatura (baja energía de activación).

5.6. Quimisorción

Es un fenómeno que consiste en que la capa adsorbida es combinada químicamente por fuerzas covalentes o iónicas al metal, la adsorción activada o química va acompañada de cambios caloríficos, si bien se podría decir acentuados y que varían de 20 a 200 Kcal,¹³² lo que ocasiona una ligadura mucho más fuerte del adsorbato a la superficie. Como estos calores son de igual magnitud a los que tienen lugar en las reacciones químicas, resulta evidente que la adsorción química es una combinación de las moléculas de adsorbato con la superficie formándose un compuesto sobre ésta. Por el contrario, cuando la adsorción es física o de Van der Waals (la capa adsorbida es retenida por las fuerzas residuales alrededor de las moléculas del orgánico), los calores son bajos, del orden de 10 Kcal/mol de adsorbato y también se caracteriza por el hecho de

que el equilibrio es reversible y se establece rápidamente. En general la quimisorción es más específica que la fisisorción.

La adsorción de moléculas orgánicas en soluciones acuosas sobre electrodos difiere de la fase-gas porque la superficie del electrodo está descubierta por moléculas de agua, mientras que en el último caso la adsorción ocurre sobre una superficie desnuda; en el primero el sustrato es solvatado, es decir, cubierto con una capa adsorbida de moléculas solventes, en otras palabras, ocurre una electrosorción, la cual es una reacción reemplazante.¹³³ Esto es lo que sucede generalmente con los inhibidores orgánicos.

Para que los compuestos orgánicos se adsorban sobre una superficie metálica sólida tiene que desplazar moléculas de agua, y puede representarse como



donde R es el compuesto orgánico y sol y ads son las sustancias disueltas y adsorbidas, respectivamente.

En la eficacia de la inhibición juega un papel importante que las moléculas tengan un grupo polar o grupos favorables, por lo que la molécula puede adherirse a la superficie del metal, orientación, tamaño, forma y carga eléctrica de la molécula.

No obstante, existe entre otros factores, uno que no puede pasar por alto y es que, puesto que los inhibidores orgánicos son frecuentemente grandes moléculas, la inhibición de corrosión debido a la adsorción en una fracción e de la total de los de cualquier tipo de sitios disponibles, puede ser que sea aumentada por superposición estérica (el efecto estérico es el cambio de la estructura de la película adsorbida causado por sustitución de grupos orgánicos de los inhibidores)^{104.107} de moléculas adsorbidas en sitios vecinos de otra especie.

La quimisorción de una molécula de inhibidor orgánico en un metal sumergido en una solución corrosiva implica el desplazamiento de moléculas de agua a la superficie del metal y el eventual desplazamiento de carga.

La quimisorción depende: de la naturaleza del metal; estructura molecular del inhibidor; naturaleza química del grupo orgánico fijado. Además es frecuente en procesos lentos; depende de la temperatura (alta energía de activación) y de la transferencia de carga.

5.7. Interacción del orbital de enlace π con el metal.

En este tipo de adsorción la principal fuerza de adsorción es debida a la interacción del orbital de enlace π entre la molécula del inhibidor y los átomos de la superficie del metal.⁶¹⁻⁶⁶ El orbital de enlace π proviene de la hibridación S-P de los enlaces carbono-carbono o carbono-nitrógeno.¹³⁴⁻¹⁴¹

La interacción del orbital del enlace π con el metal depende: de la disponibilidad de núcleos aromáticos, dobles enlaces, o triples enlaces en la molécula orgánica; carácter del orbital π de los electrones libres en el átomo de nitrógeno de ciertas moléculas orgánicas; y es independiente del potencial; es independiente de la temperatura y es un proceso relativamente rápido. Mediante esta interacción del orbital de enlace π , la eficiencia de inhibición aumenta drásticamente con la introducción de un triple enlace carbono-carbono. En el caso aminas cíclicas la eficiencia de inhibición aumenta con el aumento del número de átomos de carbono en el anillo.

Las aminas primarias son más eficientes a medida que aumenta la longitud de la cadena, en cambio, mercaptanos alifáticos primarios y algunos aldehidos disminuyen su eficiencia a medida que aumenta la cadena.

5.8. Mecanismos de la acción del inhibidor.

Se puede asegurar que la inhibición de la corrosión en metales por medio de moléculas orgánicas formadoras de película se debe a la adsorción, pero el mecanismo exacto de la adsorción de esas moléculas (o iones) no está claro.

El estudio del mecanismo de inhibición, casi siempre involucra los modelos de adsorción que se pueden presentar mediante las isothermas de adsorción. Las relaciones experimentales para la adsorción de compuestos orgánicos en soluciones acuosas sobre electrodos vs concentración siguen la isoterma de Langmuir o las de Temkin o Frumkin.^{103, 104}

Así se tiene que por ejemplo, Hoar y Holliday¹⁰³ demostraron que la quinolina y la tiourea siguen el comportamiento de la isoterma de Langmuir; ellos expresaron la isoterma de Langmuir para una monocapa de adsorción como sigue;

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = A * C * e^{-Q/RT} \quad (1.29)$$

donde θ es la cobertura de una fracción de la superficie metálica total de una manera uniforme o desordenada, A es una constante independiente de la temperatura, C es la concentración de la sustancia en la solución y Q es el calor de adsorción. Mas tarde West¹⁰⁷ y Hoar y Kera¹⁰⁹ estudiaron con más detalles el trabajo realizado por Hoar y Holliday, desarrollando a partir de curvas E vs log i y considerando los términos de adsorción fraccionada anódica y catódica, θ_A y θ_C , respectivamente, la ecuación de la isoterma de Langmuir; el primero lo hizo para quinolina y tiourea y el segundo para el formaldehído, piridina, poliaminas, alcanolaminas y octilaminas. Luego, se ha demostrado que la quinolina es predominantemente anódica con $\theta_A/\theta_C = 2-4$, mientras que al tiourea es un inhibidor mixto con $\theta_A/\theta_C = 1,0$. La quinolina, la cual es un compuesto conteniendo nitrógeno cuaternario, generalmente, se ha discutido que actúa principalmente

bloqueando la superficie del metal afectando la reacción de evolución de hidrógeno también como la disolución del metal.⁷⁸

Otros trabajos¹⁰⁶ también se han referido a la adsorción de aminas aromáticas tales como la anilina, piridina o-toluidina, quinolina, etc., en una interfase mercurio/ácido, demostrándose que la carga en la interfase es poco afectada por la adsorción de las aminas. Hay un pequeño grado de adsorción de moléculas de RNH₂ a potenciales negativos y altas concentraciones.

La cobertura de la superficie (θ) por una amina sobre mercurio es análoga al efecto inhibitor de la corrosión de las sustancias sobre el hierro. Además dedujeron la termodinámica del sistema:



Resultando que las sustancias se adsorben predominantemente como iones RNH₃⁺, situándose sobre la superficie del electrodo, y la principal fuerza de adsorción surge de una interacción del orbital enlace - π con el Hg. En otras palabras, la adsorción de los iones amina en la dirección positiva se ha adscrito a efectos conectados con los núcleos aromáticos, así, las fuerzas de adsorción en la banda positiva deben provenir de la interacción de los electrones - π del doble conjugado con el metal, y consecuentemente, la adsorción debe ser con los anillos del benceno paralelos a la superficie de Hg.

Los principales mecanismos de acción del inhibidor son barrera física, disminución de la reactividad del metal por cambio en la naturaleza de la superficie, y el cambio en la estructura de la doble capa eléctrica.

5.9. Barrera física

El mecanismo de acción de barrera física del inhibidor implica una situación en la que la molécula del inhibidor adsorbido causa una directa interferencia con el transporte de masa de los reactantes y/o productos a o de la interfase metal-solución. Este mecanismo conocido también como teoría de barrera filmica, requiere de un inhibidor filmico impermeable que cubra la interfase metal-solución; la naturaleza de las fuerzas de adsorción entre las moléculas del inhibidor y la superficie del metal son secundarias.

En el caso que la inhibición de corrosión implique quimisorción o adsorción surgidas de la intersección del orbital de enlace π con el metal, el mecanismo de acción de barrera física del inhibidor juega un papel importante. En este caso, las fuerzas entre las moléculas del inhibidor adsorbido son más débiles y un inhibidor filmico impermeable puede ser sostenido. De otro modo, en el caso cuando la inhibición incluye fuerzas de adsorción electrostáticas, las fuerzas repulsivas entre las especies adsorbidas son más fuertes y un inhibidor filmico impermeable no puede ser sostenido fácilmente.

Un requisito para la inhibición efectiva por este mecanismo es más bien el cubrimiento de la superficie metálica al menos de una monocapa de inhibidor.

5.10. Disminución de la reactividad del metal por cambio en la naturaleza de la superficie metálica.

La disminución de la reactividad de un metal podría ser un cambio en las propiedades catalíticas de la superficie del metal respecto a una reacción particular del electrodo. En el caso de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, la adsorción del inhibidor puede causar una disminución de la energía del enlace M-H la cual puede causar una disminución de la etapa de desorción, por lo que controlaría cinéticamente la reacción. Es decir, resultaría una disminución en la velocidad de la reacción catódica y por lo tanto de la corrosión. La disminución de la reactividad del metal debido a la adsorción podría también

ser considerado como sugiere Hackerman y Hurd¹⁴² como un cambio en el estado estándar de la superficie metálica de un estado con una actividad unitaria a un nuevo estado donde su actividad es menor que la unidad.

La naturaleza del cambio de la reactividad en la superficie debido a la adsorción es expuesta a ser una función de la interacción metal-inhibidor, así como también la naturaleza de la reacción envuelta. Sin embargo, puesto que la disminución de la reactividad del metal es probablemente más pronunciada en el caso de una interacción fuerte entre la superficie del metal y adsorbato, este mecanismo de acción del inhibidor es expuesto a ser de mejor importancia únicamente en el caso de inhibición de corrosión que incluya quimisorción. En este caso cubrir completamente con una monocapa la superficie del metal no es necesariamente un requisito para la inhibición efectiva; una cantidad de casos es conocida donde inhibidores quimisorbidos son efectivos en cubrimientos menores que una monocapa. Sin embargo, en la mayoría de los casos el mecanismo de acción del inhibidor se aplica, la especie adsorbida funciona en cierta extensión como una barrera física además de su efecto en la reducción de la reactividad del metal.

5.11. Cambio en la estructura de la doble capa eléctrica.

Las moléculas adsorbidas eléctricamente cargados se supone que forman una monocapa en el centro de su carga en el plano externo de Helmholtz y el resto de la molécula orientada hacia la capa difusa. Las moléculas del inhibidor adsorbidas como un resultado de tales interacciones electrostáticas influyen la corrosión principalmente por medio de su efecto de modificar el potencial ψ y así afecta la velocidad de las reacciones de corrosión.

Cuando el potencial ψ es negativo, esto es durante la corrosión del hierro en soluciones ácidas, moléculas orgánicas cargadas positivamente son electrostáticamente adsorbidas en la interfase metal-solución. Como un resultado de esta adsorción, el potencial ψ llega a ser menos positivo y así, en

base del potencial afectado únicamente, esos compuestos están expuestos a estimular corrosión. Sin embargo con el incremento del tamaño molecular de las especies orgánicas cargadas negativamente, la acción estimulante disminuye y puede así cambiar en una acción inhibitoria debido al efecto protector ejercido por grandes moléculas del inhibidor en la transferencia de protones y/o cationes metálicos a través de la doble capa.

Para hierro y acero corroyéndose en soluciones ácidas, el potencial de corrosión es cerca de $-0,200$ V, lo cual hace que la carga en la superficie del hierro es negativa; el potencial ψ en este caso también es negativo. Esto está de acuerdo con las bien conocidas propiedades de inhibición de numerosos inhibidores comerciales los cuales contienen varios cationes nitrogenados conteniendo compuestos orgánicos tales como, iones cuaternarios de amonio. Este mecanismo de inhibición también explica el conocido efecto sinérgico de los iones halógenos a aumentar la efectividad de varios cationes nitrogenados conteniendo compuestos orgánicos, tales como, aminas, que inhiben la corrosión del hierro en soluciones ácidas.

Los aniones adsorbidos específicamente cambian el potencial ψ en la dirección de valores más negativos ψ , y así aumenta la atracción electrostática de cationes de compuestos orgánicos. Se señala sin embargo que el efecto sinérgico de los aniones, ej. Cl^- , en la adsorción de cationes orgánicos desaparece¹⁴³ a potenciales polarizantes suficientemente negativos debido a que la adsorción específica de aniones cesa cuando suficientes potenciales de electrodos negativos son logrados.

5.12. Diseño molecular de inhibidores orgánicos

Las etapas principales que se siguen para la solución de un problema de corrosión por medio del desarrollo de inhibidores orgánicos son:

- a) Analizar el problema de corrosión y evaluar el mecanismo de corrosión.
- b) Considerar la naturaleza del metal, análisis químico de la solución y juzgar el tipo de inhibidor a ser utilizado.
- c) Síntesis química o selección de adecuados compuestos orgánicos, si comercialmente son disponibles, los cuales deben tener las características químicas deseadas.
- d) Evaluar los nuevos inhibidores orgánicos.

Consideraciones adicionales tales como la disponibilidad de información relacionada con los datos del laboratorio y experiencia en el campo y la opinión personal y experiencia de los técnicos deben ser tomados en cuenta para seleccionar el tipo de inhibidor más deseado.

Con frecuencia la formulación de los inhibidores puede también contener ingredientes adicionales tales como petróleo, parafinas, bactericidas, etc. Estos ingredientes particulares, generalmente añadidos en varias concentraciones, sirven bien sea como diluyente o para elevar la acción del inhibidor.

5.13. Consideraciones prácticas.

Se deben señalar varios criterios antes de aplicar un inhibidor de corrosión,⁷² a saber:

3. Factores para la formulación de un inhibidor de corrosión:
 - a) Características del sistema
 - b) Eficiencia requerida
 - c) Disponibilidad de materia prima
 - d) Compatibilidad del componente
 - e) El Margen de ganancia deseado.
4. Especificaciones de un buen inhibidor:

- a) El ingrediente activo del inhibidor debe ser un líquido fluyendo libremente sin la adición de un solvente. Un sólido o un ingrediente activo muy viscoso eventualmente formará depósitos indeseables.
- b) La volatilidad del inhibidor debe ser baja para prevenir solventes de acción rápida en sistemas de gas seco.
- c) El inhibidor debe ser efectivo a bajas concentraciones en forma no diluida, de modo que no se requieran grandes volúmenes de inyección.
- d) Un inhibidor con buena habilidad para formar películas que fácilmente se mantengan, resultará mejor si se aplica continuamente.
- e) Un inhibidor no debe tener la tendencia de acelerar la corrosión si se aplica a concentraciones diferentes de la especificada.

La compatibilidad de la molécula del inhibidor con la solución corrosiva es el mejor requisito para que el inhibidor mantenga su efectividad. Puesto que muchos compuestos orgánicos pueden interaccionar con ciertos componentes de la solución corrosiva, se debe cuidar de evitar inhibidores orgánicos que puedan dar reacciones químicas con la solución corrosiva, tal es el caso de la reacción del alcohol alílico con HCl para formar cloropropanol, el cual reduce apreciablemente la eficiencia del inhibidor. Puesto que la solución del inhibidor en el medio corrosivo es un pre-requisito para su adsorción en la interfase metal-solución, es natural suponer que un inhibidor sea soluble en cierto grado en el fluido corrosivo el cual generalmente es una solución acuosa como electrolito. Sin embargo, una excesiva solubilidad de un compuesto orgánico podría ser perjudicial para su efectiva inhibición. Esto es debido al efecto adverso que las fuerzas de atracción intermolecular, entre el inhibidor y la fase acuosa, ejercen sobre la estabilidad de la película del inhibidor adsorbida. Está claro entonces que una solubilidad óptima de los compuestos orgánicos en el fluido corrosivo es necesaria para su efectiva inhibición. Cuando la solubilidad es demasiado baja, la eficiencia de inhibición es baja, debido a la limitada cantidad de inhibidor alcanzada en la interfase metal

solución. Del otro modo, cuando la solubilidad es demasiado alta el inhibidor puede aumentar en la interfase por el fluido corrosivo.

La temperatura es otra importante variable que afecta adversa mente la eficiencia de un inhibidor orgánico en su aplicación. Como es bien conocido la temperatura tiene un efecto pronunciado en la corrosión, la velocidad de disolución aumenta muy rápidamente con la temperatura. También influye la naturaleza de los inhibidores que pueden ser usados, puesto que muchos inhibidores orgánicos son ineficientes o se descomponen a altas temperaturas. En el caso de los inhibidores de amonio cuaternario que son inefectivos a temperaturas superiores al ambiente, probablemente debido a la degradación del grupo R_4N . Los inhibidores de corrosión no son útiles para problemas de oxidación a alta temperatura, descarburación y corrosión por sulfuros a altas temperaturas.

La eficiencia de los inhibidores orgánicos es afectada por la concentración de iones hidrógeno (pH) de la solución corrosiva.

El transporte de las moléculas del inhibidor a la interfase a través de la capa límite hidrodinámica puede a veces limitar su eficiencia para el control de corrosión en sistemas prácticos de corrosión. El espesor de esta capa puede variar con las condiciones de flujo de 10^{-2} cm para convección natural hasta 10^{-3} cm o menos para condiciones de flujo turbulento. El transporte de moléculas del inhibidor a la superficie a través de la capa límite es por medio de la difusión de las moléculas del inhibidor. Esta en la práctica puede ser lenta en el caso de voluminosas moléculas del inhibidor y así afecta la efectividad particularmente en los casos de inyección intermitente del inhibidor.

Algunas reacciones químicas adversas frecuentemente ocurren únicamente a bajas concentraciones de inhibidor, mientras que a altas concentraciones esos compuestos pueden mostrar importantes propiedades de inhibición. Sin embargo,

dado que en la práctica no es raro que el nivel de concentración del inhibidor pueda repentinamente disminuir por debajo del valor crítico, se debe tratar de evitar que se produzcan estos efectos adversos, que disminuyen la efectividad del inhibidor.

Finalmente pero no menos importante es el costo, que juega un papel muy importante en la determinación, ya sea o no un buen inhibidor de corrosión siempre ha de ser usado en aplicaciones de campo. Sin embargo, antes de que se considere una decisión final en la aplicación particular en cuanto a su costo, debe realizarse un completo análisis económico incluyendo inversión y costos de mantenimiento.

5.14. Métodos para la evaluación de inhibidores

Con el objeto de determinar el efecto de un inhibidor, el proceso de corrosión debe tener lugar de modo que las pruebas del inhibidor y las pruebas de corrosión sean inherentes. El hecho de que muchas variables afectan al proceso de corrosión, significa que se requieren un gran número de pruebas de inhibidores. Aunque la concentración del inhibidor es generalmente baja, el tipo de sistema, si es a través o por recirculación, o si el método de tratamiento es continuo o por carga, determinarían no solo el método de prueba, sino también la concentración requerida del inhibidor.⁸¹

La evaluación de nuevos inhibidores es necesaria ya que continuamente se están desarrollando nuevas sustancias químicas para ser aplicadas en sistemas nuevos o existentes. Luego, cuando un inhibidor parece satisfactorio o está listo para su uso en el campo, es necesario juzgar su funcionamiento bajo las condiciones de campo. Asociado con la efectividad de un inhibidor están otras propiedades inherentes, que son necesarias en la superficie del metal donde va actuar el inhibidor. Estas propiedades, frecuentemente contrarias a las propiedades

consideradas ideales para inhibidores de corrosión, también deben ser incluidas en una evaluación.

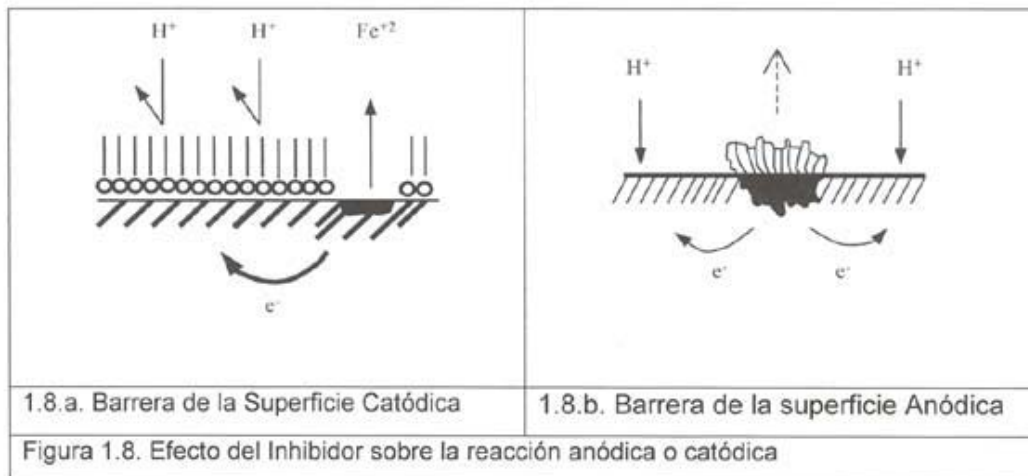
Las propiedades deseables en la formulación de un inhibidor de corrosión son las siguientes:

- 1) Que la formulación elimine o reduzca el proceso de corrosión.
- 2) Que se promueva el transporte de los ingredientes activos a la superficie del metal.
- 3) Que no se produzcan efectos secundarios indeseables.

Debido a que la efectividad así como a otras propiedades físicas deben ser consideradas para la aplicación, la evaluación puede involucrar otras pruebas.

Un inhibidor de corrosión previene el ataque de corrosión por la formación de una película en la superficie del metal. Como se ilustra en las Figura 1.8.a. y 1.8.b., el inhibidor puede interferir bien sea como una reacción anódica o catódica.

En la evaluación para la efectividad, existe un interés en la integridad o solidez de la película y la cantidad del inhibidor necesaria para formarla. El efecto de un inhibidor sobre la velocidad de corrosión es esencialmente una medida de la integridad o solidez de la película formada en la superficie del metal. En algunos casos, cuando los inhibidores son aplicados por carga, la tenacidad o permanencia de la película formada es importante. Esta propiedad es llamada persistencia, la cual involucra un factor de tiempo, ya que representa el tiempo entre el agregado por carga sobre la cual el inhibidor mantiene una película protectora en el medio.



La concentración del inhibidor varía desde pequeñas concentraciones de ppm en aplicación de inyección continua hasta varios miles de ppm. En los sistemas cerrados, el tratamiento por carga, donde el inhibidor es añadido, generalmente puro, las concentraciones usadas influyen en las condiciones de prueba y frecuentemente se determinan si ocasionan o no efectos secundarios indeseables. La relación entre las concentraciones del inhibidor y la velocidad de corrosión indica como puede disminuirse la velocidad de corrosión y hasta que punto puede controlarse.

5.15. Inhibidores orgánicos neutralizantes

Estos inhibidores se utilizan en aquellos sistemas donde ocurre la reacción de reducción de iones hidrógeno



lo que quiere decir que en procesos donde están presentes sustancias ácidas se requiere el uso de aquellos.

En aguas de caldera hay ácidos débiles como por ejemplo ácidos carbónicos, los cuales a altas temperaturas son extremadamente corrosivos, entonces sustancias

como la morfolina, ciclohexalamina, etc., se añaden a la caldera para neutralizar los iones hidrógeno y por consiguiente el desprendimiento de hidrógeno molecular de acuerdo a una reacción como esta ¹⁰⁰



Ellos también actúan sobre bases débiles y por consiguiente reducen la concentración de iones hidróxidos, los cuales pueden ser corrosivos y causar fragilidad cáustica al acero. Además estos inhibidores son volátiles y pueden usarse en el vapor para prevenir el ataque del ácido carbónico en el condensado.

5.16. Condiciones de prueba

Antes de desarrollar un programa de evaluación de inhibidores para su efectividad en disminuir la corrosión, se debe revisar todos los problemas involucrados y determinar que es lo que se requiere del inhibidor, esto es, exactamente que parámetros deben ser probados y que factores afectan los resultados. Esto permite obtener datos útiles para la selección del inhibidor más eficiente en el medio que interesa. El primer paso es seleccionar las condiciones más críticas del medio e incorporarlas en las pruebas.

Al diseñar una prueba de laboratorio es necesario simular las condiciones físicas de las pruebas de campo y seleccionar el o los corroyentes importantes a las condiciones de campo. Algunos corroyentes importantes disueltos en sistemas acuosos que actúen solos o combinados son: a. Oxígeno; b. Dióxido de carbono; c. Sulfuro de hidrógeno; d. Amoníaco; e. Ácidos, bases; f. Sales ácidas; g. Agentes oxidantes; h. Sólidos disueltos y formadores de incrustaciones.

Los parámetros físicos de la prueba incluyen los siguientes: a. Temperatura; b. Presión; c. Velocidad o agitación; d. Relación superficie a volumen; e. Doble fase de inmersión; f. Presencia de esfuerzos; h. Presencia de grietas

5.17. Detección de corrosión

Uno de los aspectos más importantes en las pruebas del inhibidor es la medida real de los cambios que reflejan el grado de corrosión. En todos los casos, el metal de interés comprende el espécimen, pero los cambios reales medidos puede que no necesariamente afecten el metal directamente. La detección de la corrosión puede ser:

- a) Con la medida del potencial, y así conocer la condición de inmunidad, pasividad o de corrosión.
- b) Medidas directamente con la pérdida del metal ocurrida durante el proceso de corrosión. Su principal desventaja es que se requiere un largo período de tiempo entre pesadas para obtener un promedio de pérdida de peso para determinar la velocidad de corrosión.
- c) Medidas utilizando una parte relacionada con el proceso global electroquímico de corrosión. Estas medidas incluyen reacciones catódicas tales como desprendimiento de hidrógeno o considera la relación corriente-potencial tales como las curvas de polarización.
- d) Medidas no incluidas en el proceso electroquímico, tales como tiempo, o superficie. Métodos similares relacionados directamente con película de superficie están incluidos en técnicas de capacitancia de doble capa, capacitancia diferencial y resonancia nuclear magnética.¹⁴⁴⁻¹⁴⁶

6. Pruebas misceláneas en corrosión

Existen pruebas que son usadas en las mediciones de ciertos tipos de corrosión y que involucran otros factores tales como esfuerzo, así se tiene: corrosión por fatiga,¹⁴⁷ corrosión bajo tensión¹⁴⁸ y fragilidad por hidrógeno. Para diseñar tales pruebas de corrosión se debe seleccionar especímenes que se adapten a la aplicación respectiva.

Cualquier prueba de corrosión puede ser usada para evaluar inhibidores siempre y cuando esta detecte una diferencia en la corrosión con y sin inhibidor. La prueba más apropiada es aquella que simula más aproximadamente las condiciones de campo. La Sensibilidad en la medición no siempre origina resultados útiles y los métodos de los requerimientos de las pruebas pueden variar ampliamente dependiendo si las pruebas son efectuadas en el campo o en el laboratorio.

6.1. Resultados de los métodos de prueba

A pesar de grandes esfuerzos, duplicar las condiciones del campo pueden ser dificultosas o imposibles, este objetivo esta sujeto a adicional dificultad en la que las condiciones son realmente desconocidas. Muchas veces, una prueba de evaluación puede ser alterada para desarrollar una condición más corrosiva o acelerar la prueba. En todos los casos, la combinación del corroiente debería mantenerse igual, pero puede ser necesario aumentar las concentraciones. Lo importante es la interpretación de los datos. Si la prueba es acelerada la velocidad de corrosión la velocidad de corrosión absoluta puede ser más alta que la obtenida en el campo.

Sin embargo debe asumirse que los mismos mecanismos de corrosión tienen lugar y si el inhibidor es efectivo a esta alta velocidad de corrosión, este será más efectivo también bajo condiciones suaves. Pruebas usando datos comparativos bajo condiciones aceleradas permitirán la identificación de mejores inhibidores. Entonces, bajo condiciones de campo, la dosificación actual del inhibidor puede ser determinada de alguna otra manera.

En una prueba de laboratorio, es importante saber cuando un inhibidor es efectivo de acuerdo a si su acción es: ¿Detener totalmente la velocidad de corrosión? ¿Disminuirla en algún grado y aún ser efectivo? En la práctica el factor decisivo es si el inhibidor elimina la falla. Un factor que complica tanto en el laboratorio como en el campo, es el hecho que los productos de corrosión (u otras partículas de

superficie activa) adsorban el inhibidor y lo mantengan fuera de la superficie del metal o disminuyan su adecuada concentración. Otro factor a considerar en la interpretación de los datos es la extensa lista estadística con lo cual los resultados de las pruebas varían hasta que un mínimo de concentración es excedido. Frecuentemente, el método de prueba individual, el cual simula las condiciones de campo con exactitud, puede no dar resultados reproducibles debido a que las variables, tales como preparación de superficies, velocidad y adsorción de inhibidores sobre partículas sólidas, y otros factores, algunos de los cuales son indeterminados. Varios investigadores han reportado el uso de métodos estadísticos en la evaluación de resultados de pruebas.^{149, 150}

El aparato de prueba más confiable es el equipo mismo de campo. Sin embargo, este es más caro por el costo del equipo y porque probando en equipos reales consume tiempo. Ninguna fuente de información debería ser ignorada, sin embargo, en la evaluación de inhibidores o variables del proceso y de muchos datos valiosos pueden ser obtenidas si se mantienen cuidadosos registros día a día sobre el funcionamiento del equipo. Una simple tabulación de fallas con respecto al tiempo puede mostrar mejoras resultantes del tratamiento con el inhibidor. Los registros pueden ser algo más sofisticados identificando varias partes del equipo que falla y decidiendo si esfuerzos u otros factores han sido usados.

7. Eficiencia de los inhibidores:

El estudio de la inhibición puede afrontarse esencialmente con dos finalidades diferentes: el conocimiento de la eficiencia protectora, o el de su mecanismo de actuación. Uno de los métodos más usuales para determinar la eficiencia de un inhibidor se resume en la siguiente expresión:

$$\%E = \frac{V^{\circ} corr - V^i corr}{V^{\circ} corr} * 100 \quad (1.33)$$

Donde:

$%E$: Porcentaje de protección

$V^{\circ} corr$: velocidad de corrosión en ausencia del inhibidor

$V' corr$: velocidad de corrosión en presencia de inhibidor.

Además de las propiedades del inhibidor, existen otros factores propios al metal que influyen en su eficiencia como su estado y naturaleza superficial, su pureza, permeabilidad al hidrógeno, y las condiciones de los medios tales como pH, concentraciones de oxígeno disuelto, iones agresivos. Normalmente los inhibidores pierden rápidamente su eficiencia con el aumento de la temperatura del medio, incremento del contenido de oxígeno disuelto, y la concentración salina; mientras que un aumento de pH suele reforzarla.

8. Diagrama potencial-pH (diagrama de Pourbaix)

Los diagramas de Pourbaix ¹⁵¹ es una combinación de los potenciales de los electrodos con datos de solubilidad de óxidos e hidróxidos y las constantes de equilibrio, y proporcionan información sobre las fases termodinámicamente estables en función del potencial del electrodo y del pH. Una enorme cantidad de datos pueden ser presentados simple y concisamente en estos diagramas. Sin embargo, estos diagramas sólo pueden determinar las condiciones en las cuales se dará la corrosión, pero no la velocidad a la cual se produce la misma. Con el empleo de estos diagramas, se pueden seleccionar las condiciones para la protección anódica o catódica, y ayudan a seleccionar los inhibidores con gran eficiencia.

Estos diagramas permiten deducir la posibilidad que ocurra cuatro tipos diferentes de reacciones de acuerdo a:

a.- Sin intervención de iones H^+ ni electrones; b.- Intervienen solo iones H^+ ; c. intervención sólo de electrones; d.- Intervención simultáneamente iones H^+ y electrones.

Por lo tanto los diagramas proporcionan un compendio de las reacciones de transferencia de electrones y protones que quedan favorecidas, por razones termodinámicas, cuando se introduce un metal en una solución. Sin embargo, se han de utilizar con preocupación. Por una parte, cuando un diagrama potencial-pH indica que un metal es inmune a la corrosión, siempre y cuando el pH es en la propia superficie. Por otro lado, cuando el diagrama indique que un determinado proceso de corrosión puede producirse espontáneamente, esto no significa que la corrosión se dé realmente en la práctica. Para que ocurra así, es necesario que sea apreciable la velocidad de corrosión, toda vez que esto no puede hacerse a partir únicamente del conocimiento de la termodinámica del sistema.

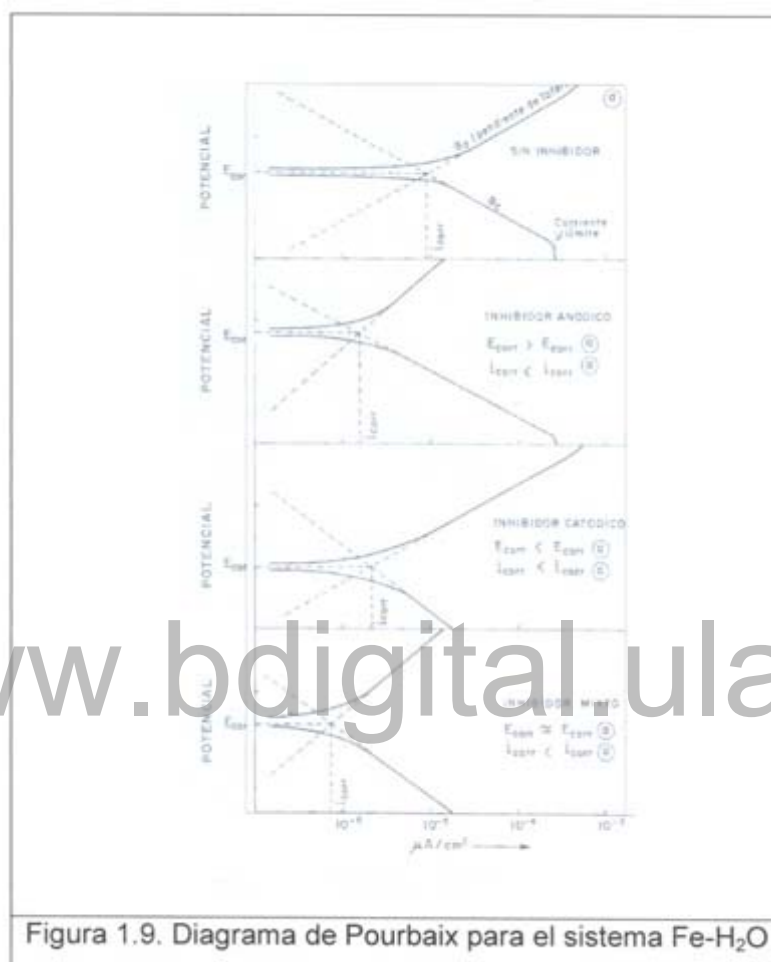
Los procesos de corrosión incluyen fenómenos tanto químicos como electroquímicos. El equilibrio químico se define como los procesos que no involucran reacciones de óxido-reducción, pero si las leyes de acción de masas y las leyes de producto de solubilidad (presiones parciales o fugacidad, y concentraciones o actividad). Por el contrario, las reacciones electroquímicas se definen como la libre participación de cargas eléctricas o electrones.

8.1. Interpretación de los diagramas de Pourbaix

La Figura 1.9. muestra el diagrama de equilibrio E (volts) vs pH para el sistema hierro-agua a 25°C:

- La línea 23 es llamada línea de potencial constante.
- La línea 20 es llamada línea de pH constante.
- Toda la zona donde el hierro está en su forma natural (Fe) es la zona de inmunidad (zona rayada de la figura)
- La zona donde el hierro se encuentra en forma de óxido o hidróxido (zona punteada de la figura) es la zona de pasivación.
- La zona donde el hierro se encuentra en su estado iónico (Fe^{+++} o Fe^{++} , entre otros, es la zona de corrosión.

Cabe destacar que en la figura existe una zona donde el hierro se encuentra en la forma de FeO_4^- . Lo cual indica que no se sabe si existe o no corrosión.



8.2. Aspecto termodinámico

Los procesos para calcular los diagramas de Pourbaix se realizan a través de computadoras. Sin embargo, con cierta información se pueden calcular los diagramas de Pourbaix de situaciones reales. Los diagramas de Pourbaix son diagramas de equilibrio que tienen información de la anética de las reacciones consideradas. La información anética puede ser obtenida experimentalmente.

Se asume que los productos de reacción son conocidos y que la energía libre tanto para los sólidos como para las especies iónicas es conocida para las condiciones de presión y temperatura de interés. El pH de la solución se asume conocido y constante. La temperatura y la presión son consideradas constantes y generalmente se asume 298 K (25 °C) y 1 atm, respectivamente. Los diagramas de Pourbaix para otras temperaturas y data termodinámica pueden ser calculados. Para reacciones químicas, es conveniente hacer uso de la ecuación de Van't Hoff, que considera un equilibrio constante

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2,303 \times 1,987 \times 298 \log K \quad (1.34)$$

Para reacciones electroquímicas, el procedimiento necesita de la ecuación de Nernst:

$$\phi = \phi^\circ + \frac{0.0591}{n} \log \frac{(ap)^P (aH^+)^n}{(ar)^r (aH_2O)^w} \quad (1.35)$$

Donde:

Φ : Potencial de reducción

Φ : $\Delta G^\circ/nf$

ΔG° : Cambio de energía libre estándar

F: Constante de Faraday

n: Número de electrones libres.

Para la ecuación general:



Tomando $a_{H_2O} = 1$ y $pH = -\log a_{H^+}$ (1.37)

Entonces:

$$\phi = \frac{\Delta G^\circ}{nF} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{(ap)^P}{(ar)^r} + \frac{(-0.0591h)}{n} pH \quad (1.38)$$

El cambio de energía libre estándar, ΔG° para la reacción, puede ser obtenida en datos termodinámicas tabuladas. Por consiguiente, el primer término de la derecha en la ecuación (5) es una constante. El segundo término sólo es constante cuando los valores de a_p y a_r son calculados de la manera normal.

En la construcción de los diagramas de Pourbaix, la concentración de las especies iónicas en el límite de la sustancia sólida y la sustancia disuelta es usualmente tomada a valores muy bajos, de 10^{-6} M. La suma de los primeros dos términos de la ecuación (1.38) se da la constante igual al valor del potencial, Φ , a $\text{pH} = 0$.

El resultado de la expresión es la ecuación de la línea recta, $-0,0591 h/n$, y el intercepto es igual a Φ , a $\text{pH} = 0$.

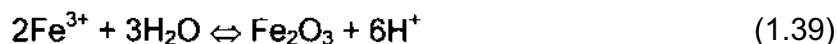
Dependiendo de los reactantes y productos de la reacción asumida, las líneas rectas pueden ser horizontales, verticales o inclinadas.

En la construcción de las líneas en función del diagrama de Pourbaix para el sistema hierro-agua a 25°C (Figura 1.9).

se tiene:

a. Línea vertical

Una sustancia sólida es disuelta con liberación de hidrógeno, sin electrones libres.



Asumiendo las actividades del hierro y el agua igual a 1, la constante de equilibrio puede ser expresada:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[(a\text{H}^+)]^6}{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2} & (1.40) \\ \log K &= 6 \log (a\text{H}^+) - 2\log (a_{\text{Fe}^{3+}}) \\ \log K &= -6 \text{pH} - 2\log (a_{\text{Fe}^{3+}}) \end{aligned}$$

Determinando ΔG° en la data termodinámica y sustituyen en la ecuación de Van't Hoff; $\log K$ puede ser calculado.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2,303 \times 1,987 \times 298 \log k$$

$$\log K = -\Delta G^\circ / (2,303 \times 1,987 \times 298)$$

$$\log K = -(-1970) / 1373$$

$$\log K = 1,43$$

Sustituyendo:

$$\log K = -6 \text{ pH} - 2 \log(a_{\text{Fe}^{+3}})$$

$$\log(a_{\text{Fe}^{+3}}) = -0,72 - 3\text{pH}$$

Donde:

$$a_{\text{Fe}^{+3}} = 10^{-6} \text{ M}$$

$$\log(10^{-6}) = -0,72 - 3\text{pH}$$

$$\text{pH} = 1,76$$

b. Línea horizontal www.bdigital.ula.ve
Una sustancia sólida, una sustancia disuelta y electrones, sin H^+ como reactante o producto



$$K = a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (1.42)$$

$$\log K = \log(a_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (1.43)$$

Usando la data termodinámica tabulada, sustituyendo se tiene:

$$\Phi = -20.300 / (2 \times 23.060) + (0,0591/2) \log(a_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (1.44)$$

$$\Phi = 0,44 + 0,0295 \log(a_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (1.45)$$

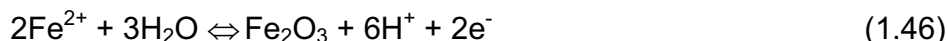
que es una generalización de la ecuación de Pourbaix.

$$\text{En el caso donde } a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Entonces } \Phi = -0,6$$

c. Línea inclinada

Una sustancia sólida, una sustancia disuelta en agua con electrones libres.



La constante de equilibrio para esta reacción puede ser expresada como:

$$K = (\text{a}_{\text{H}^+})^6 / (\text{a}_{\text{Fe}^{2+}})^2 \quad (1.47)$$

$$\log K = 6 \log (\text{a}_{\text{H}^+}) - 2 \log (\text{a}_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (1.48)$$

$$\log K = -6 \text{pH} - 2 \log (\text{a}_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (1.49)$$

Sustituyendo

$$\Phi = 33.570 / (2 \times 23.060) + (0,0591/2) - 6\text{pH} - 2 \log (\text{a}_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (1.50)$$

$$\Phi = 0,728 - 0,1773 \text{pH} - 0,0591 \log (\text{a}_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (1.51)$$

$$\text{En el caso donde } \text{a}_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6} \quad (1.52)$$

Entonces

$$\Phi = 1,0826 - 0,1773 \text{pH} \quad (1.37)$$

8.3. Construcción de los diagramas de Pourbaix

La Tabla 1.2., muestra datos para el diagrama hierro-agua con varias reacciones y fórmulas en equilibrio. La Figura 1.9, considera que las especies sólidas son el hierro, Fe_3O_4 , y Fe_2O_3 . Las líneas a y b designan los límites de estabilidad termodinámica del agua a 298 K y 1 atm de presión. La línea b, el agua es inestable con respecto a la evolución de hidrógeno. Las otras líneas del diagrama corresponde a las especies iónicas, la coexistencia de líneas representan la condición termodinámica donde las actividades de las especies se hacen iguales. Por ejemplo, la línea 6, la actividad de Fe^{+2} y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ son iguales.

8.4. Aplicaciones de los diagramas de Pourbaix

Es posible predecir las condiciones en las cuales se da la corrosión, la inmunidad o la pasivación.

Es posible predecir los tipos de iones que se oxidan. Al superponer algunos diagramas de elementos diferentes puede indicar regiones de estabilidad si se forma una aleación entre ellos, tal es el caso del hierro y cromo.

Tabla 1.2. Datos para el diagrama Fe-H₂O

	NUMERO DE OXIDACION (Z)	CONSIDERADO	NO CONSIDERADO	μ° (cal.)
SUSTANCIAS SOLIDAS	0	Fe	-	0
	+2	FeO hidr.	-	-58880(*)
	+2	-	FeO anh.	-
	2.67	Fe ₃ O ₄ anh.	-	-242400
	2.67	-	Fe ₃ O ₄ x H ₂ O	-
	+3	Fe ₂ O ₃ anh.	-	α - 177.100
	+3	Fe ₂ O ₃ hidr.	-	b - 161.930 (*)
	+2	Fe ⁺⁺	-	-20300
	+2	HFeO ₂ ⁻	-	-90.627 (*)
	+2	-	FeO ₂ ⁻	-
SUSTANCIAS DISUELTAS	+3	Fe ⁺⁺⁺	-	-2530
	+3	FeOH ⁺⁺	-	-55910
	+3	Fe(OH) ₂ ⁻	-	-106200
	+3	-	FeO ₂ ⁻	-
	+4	-	FeO ⁺⁺	-
	+4	-	FeO ₃ ⁻	-
	+5	-	FeO ₂ ⁺	-
	+6	FeO ₄ ⁻ ?	-	-111.685 ? (*)

Consecuentemente, en la ausencia de un inhibidor de corrosión, el efecto de adicionar cromatos forma la película protectora que exhibe la corrosión. Estos ensayos de predicciones son actualmente usados.

9. Técnicas electroquímicas para medir velocidades de corrosión.

9.1. Curvas de polarización

Las curvas de polarización catódica y anódica independientemente o en combinación se han utilizado en varias formas para medir velocidades de corrosión, y constituyen una de las técnicas más usadas por los investigadores.¹⁵²⁻

156

El método experimental consiste en una celda en la cual se puede usar el metal de interés como electrodo y como electrolito aquel medio en el cual se desea estudiar el fenómeno. El comportamiento de la celda electroquímica puede ser determinado potencioestática o galvanostáticamente.

Los principales métodos para la determinación de velocidad de corrosión utilizando las curvas de polarización son: extrapolación de la curva de polarización catódica al potencial de corrosión y polarización lineal.

9.2. Resistencia a la Polarización Lineal

Stern^{157,158} demostró las bases teóricas para el método de la resistencia a la polarización lineal (R_p) y algunas evidencias empíricas para la determinación de velocidad de corrosión por medio de este método. Es una de las técnicas más usadas, en los últimos tiempos, para determinar la velocidad de un material en un medio específico. Esta técnica consiste en polarizar el material en el medio en estudio de ± 10 mV con respecto al potencial de circuito abierto, y registrar la velocidad de corrosión (densidad de corriente) a una velocidad de barrido determinado.

La técnica de resistencia a la polarización lineal ha sido utilizada ampliamente en el estudio de corrosión y su inhibición.¹⁵⁹⁻¹⁶⁵ En sistemas que se corroen controlados por polarización por activación, la R_p se basa en la relación entre la densidad de corriente total y la polarización aplicada:

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left[e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{\beta n F}{RT} \eta} \right] \quad (1.54)$$

Cuando se aplica una polarización lo suficientemente grande:

En la ecuación general (1.54), las semirreacciones anódicas y catódicas se corresponden con las pendientes de Tafel respectivas, con pendiente y

$$\beta_a = \frac{2,3RT}{\alpha n F} \quad \beta_c = \frac{2,3RT}{\beta n F} \quad (1.55)$$

www.bdigital.ula.ve

Por lo que las reacciones anódicas y catódicas toman la siguiente forma (rectas de Tafel):

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\alpha n F} \log i_{corr} + \frac{2,3RT}{\alpha n F} \log i_a = a + \beta_a \log i_a \quad (1.56)$$

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\beta n F} \log(-i_{corr}) + \frac{2,3RT}{\beta n F} \log i_c = b - \beta_c \log i_c \quad (1.57)$$

Cuando no ha sido aplicada ninguna polarización ($\eta \rightarrow 0$) la densidad de corrosión corresponde a la intersección de las rectas de Tafel anódica y catódica.

Ahora bien, la aplicación de polarizaciones grandes es una prueba destructiva debido a que afecta grandemente la superficie del metal, por lo que es

conveniente aplicar solo pequeñas polarizaciones ($\eta \rightarrow 0$). Matemáticamente $\lim_{x \rightarrow 0} e^x = 1+x$ y $\lim_{x \rightarrow 0} e^{-x} = 1-x$ entonces la ecuación (1.54) toma la forma:
Reordenando y diferenciando la corriente total respecto de la polarización aplicada

$$i_t = i_{corr} \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta + \frac{\beta n F}{RT} \eta \right) = i_{corr} \eta^{2,3} \left(\frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) \quad (1.58)$$

se obtiene:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \frac{di_t}{d\eta} \quad (1.59)$$

Para un sistema dado, las pendientes de Tafel pueden considerarse constantes y la fórmula de Stern y Geary adopta la forma:

$$i_{corr} = B \frac{di_t}{d\eta} = \frac{B}{R_p} \quad (1.60)$$

Donde

$$R_p = d\eta/di_t. \quad (1.61)$$

Generalmente se aplica una polarización de ± 10 mV con respecto al potencial de circuito abierto, y gráficamente se traza la pendiente de esta curva en su zona más recta determinándose de esta forma el valor de R_p .

Debido a la presencia de la doble capa eléctrica en todo sistema electrodo - solución, y al efecto capacitivo que esta tiene se ha propuesto el circuito equivalente que se señala en la Figura 1.10:

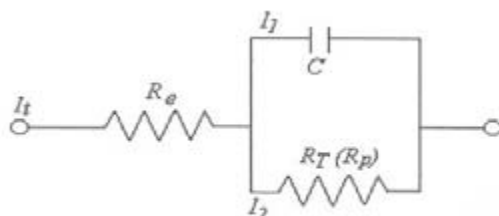


Figura 1.10. Circuito equivalente de Randles

Este efecto capacitivo provoca histéresis en la curva Potencial vs Corriente (o Densidad de Corriente) cuando se hace un barrido de potencial a velocidades de medias a altas, debido a la modificación de la diferencia de potencial del sistema como consecuencia de la carga de la doble capa. Este efecto capacitivo se observa principalmente en las reacciones de cinética lenta, como lo es la corrosión de metales pasivos.

www.bdigital.ula.ve
 Cuando se efectúa un barrido de potencial en una dirección determinada, la doble capa eléctrica se carga. Al efectuar el barrido inverso, si no se da el suficiente tiempo para que la doble capa eléctrica se descargue (velocidad de barrido alta), la cantidad de corriente para los mismos potenciales que se aplicaron anteriormente será distinta.

La siguiente fórmula es un modelo del comportamiento de la corriente total que circula por este circuito como función de la velocidad de barrido de potencial, basada en el circuito ideal anteriormente presentado:

$$I_t = \frac{kt}{R_e + R_T} + \frac{kCR_T^2}{(R_e + R_T)^2} \left(1 - e^{-\frac{t(R_e + R_T)}{CR_e R_T}} \right) \quad (1.62)$$

Donde k: velocidad de barrido de potencial

R_e : resistencia del electrolito

R_T : resistencia a la transferencia de electrones

C: capacitancia

t: tiempo transcurrido.

$$\frac{dl}{dt} = \frac{k}{R_e + R_T} + \frac{kR_T}{R_e(R_e + R_T)} e^{-\frac{t(R_e + R_T)}{CR_e R_T}} \quad (1.63)$$

Derivando con respecto al tiempo y considerando que $k dt = dE$, resulta:
Inicialmente ($t \rightarrow 0$) o para velocidades de barrido muy rápidas:

Para tiempos largos ($t \rightarrow \infty$), es decir, velocidades de polarización suficientemente pequeña, al anularse la exponencial, se tendrá:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{k}{R_e}; \frac{dl}{dE} = \frac{1}{R_e} \quad (1.64)$$

$$\frac{dl}{dt} = \frac{k}{R_e + R_T}; \frac{dl}{dE} = \frac{1}{R_e + R_T} \quad (1.65)$$

Factores que representan las pendientes, inicial y final de las curvas directas y reversa de la gráfica corriente (o densidad de corriente) vs potencial.

A velocidades de barrido suficientemente pequeñas, el ciclo de histéresis se reduce a una recta con pendiente $1/(R_e + R_T)$. Si la resistencia del electrolito es despreciable (muy pequeña), R_T (R_p) puede ser determinada directamente en una gráfica de potencial vs. Corriente (o densidad de corriente).

Uno de los principales atractivos en la aplicación de la técnica de resistencia a la polarización, es su carácter no destructivo o perturbador del electrodo de trabajo, debido a las insignificantes polarizaciones a que éste se somete.

Sin embargo existen sistemas reales que reaccionan contra la señal impuesta tendiendo a asimilarla. Estos son sistema muy sensibles a la modificación del entorno inmediato del electrodo y se perturban durante la medida.

Cuando las medidas de polarización son hechas, es preocupante, saber cuanta corriente polarizante debe ser impuesta antes que el potencial polarizado sea registrado. El tiempo de polarización fluctúa desde microsegundos hasta horas en diferentes trabajos; esto lo haces muy difícil para comparar y evaluar los datos encontrados en la literatura. En todo caso se debería aclarar que el tiempo de polarización debe ser lo suficiente grande para permitir lograr un potencial polarizado estacionario o él debería ser exactamente reproducido en cada medida de modo que los valores de la polarización relativa sean efectivamente una función de la corriente impuesta.

Por esta razón no es conveniente usar velocidades de barrido excesivamente bajas, como se sugiere a veces en la bibliografía, para favorecer el establecimiento del estado estacionario, o efectuar barridos muy rápidos para evitar la perturbación del electrodo.

Al efectuar la prueba de resistencia a la polarización debe tenerse en cuenta lo siguiente:

Existe una estabilización de los valores de R_p , si no perfecta, claramente definida, para velocidades de polarización de unos 10 - 25 mV/min (0,167 - 0,417 mV/s). En los últimos años la medida de polarización lineal ha sido usada ampliamente por investigadores,¹⁶⁶⁻¹⁶⁷ de modo que el valor del método sea más ampliamente apreciado.

9.3. Curvas de polarización

Como se sabe la relación entre la velocidad de una reacción y la temperatura es:

la cual es conocida por todos los químicos, ahora bien los proceso de corrosión

$$u_{\text{reacc.}} = A \cdot e^{-E/RT} \quad (1.66)$$

hacen la relación análoga entre la velocidad de una reacción interfacial, involucrando transferencia de calor y el sobrepotencial de la superficie metálica en donde esta ocurre por la siguiente expresión:

$$u_{\text{reacc}} = \frac{i}{nF} = A \cdot e^{-\frac{\alpha n F}{RT}} \quad (1.67)$$

Si se toma una reacción simple del electrodo, que consiste en la transferencia de un electrón, como por ejemplo,



La ecuación cinética básica que describe la relación densidad de corriente sobrepotencial de ésta reacción es la llamada ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left(e^{(1-\beta)\frac{\eta F}{RT}} - e^{-\frac{\eta F}{RT}} \right) \quad (1.69)$$

El factor simétrico β , es esencialmente el coeficiente de conversación entre las energías eléctricas y químicas, en otras palabras, si el paso que determina la velocidad en la reacción (rds) es una transferencia de un solo electrón, como en $Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}$, entonces la energía eléctrica asociada con un sobrepotencial η es simplemente nF por mol de electrones, y la cantidad que afecta el calor de la activación es βnF , cuyo valor de β esta alrededor de $\frac{1}{2}$ ¹⁶⁸.

Para la reacción en la dirección $M^+ + e^- \rightarrow M$, la expresión de su velocidad es:

$$u_1 = \text{const (1)} \exp \left(-\frac{\Delta G^{\circ}_1 + \beta E F}{RT} \right) \quad (1.70)$$

y

$$u_{-1} = \text{const (-1)} \exp \left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{-1} - (1-\beta) G F}{RT} \right) \quad (1.71)$$

Para la otra dirección donde la constante pre-exponencial incorpora términos de concentración y la velocidad constante de reacción y $EF \text{ mol}^{-1}$ es la energía eléctrica asociada con el pasaje de un electrón a través de una diferencia de potencial, E^{169} la diferencia de las dos velocidades es la velocidad neta de la reacción:

$$u = \text{const} (e^{(1-\beta)ER/RT} - e^{-\beta EF/RT}) \quad (1.72)$$

Si

$$\eta = E - E_{\text{rev}}, \quad (1.73)$$

$$i = i_0 e^{(1-\beta)\eta F/RT} - e^{-\beta\eta F/RT} \quad (1.74)$$

donde:

$$i_0 = \text{const} e^{-\beta E_{\text{rev}} F/RT} \quad (1.75)$$

y E_{rev} es el potencial del electrodo en equilibrio.

Luego dependiendo de que si η sea negativo o positivo, se tiene:

$$\text{para } \eta (-) \quad \longrightarrow \quad \frac{d|\eta|}{|\log i|} = -\frac{2,3RT}{\beta F} = b_c \quad (1.76)$$

$$\text{para } \eta (+) \quad \longrightarrow \quad \frac{d|\eta|}{|\log i|} = +\frac{2,3RT}{\beta F} = b_a \quad (1.77)$$

Como se puede observar, el factor simétrico (β), está asociado con el paso básico en el paso básico de las relaciones del electrodo y la transferencia de un único electrón a partir de un ión en la solución hacia el metal, o viceversa.

Sin embargo, la mayoría de las reacciones de electrodos consisten en más pasos que los de la transferencia del electrón único, por ejemplo; el paso que determina la velocidad (rds) no sea una reacción de transferencia de electrón antes de la reacción, la cual es la rds, entonces β tiene que ser reemplazada por otra

cantidad, digamos α , cuyo significado es más complejo que el de β . Entonces las ecuaciones (1.76) y (1.77) quedan:

$$\frac{d|\eta|}{|\log i|_{\text{cat}}} = -\frac{2,3RT}{\alpha_{\text{cat}}F} = bc \quad (1.78)$$

$$\frac{d|\eta|}{|\log i|_{\text{ano}}} = +\frac{2,3RT}{\alpha_{\text{ano}}F} = ba \quad (1.79)$$

Para ser más específico, mientras que para una simple reacción de transferencia de un electrón, α_{cat} es igual a β , y α_{ano} (1- β), para una reacción que involucra más de un paso, las reacciones son más complejas, y depende de la trayectoria de la reacción. En otras palabras, el coeficiente de transferencia (α) es una cantidad que abarca el factor simétrico fundamental β , y las propiedades estequiométricas de una reacción global del electrodo que envuelve más de un paso.

9.4. Polarización Potenciodinámica

Esta técnica es generalmente usada para permitir un análisis cualitativo y cuantitativo de un material en una solución dada, permitiendo además evaluar el comportamiento activo-pasivo de los metales. El rango de potencial usado para producir la curva es mucho más extenso (Figura 1.11) que en el caso de la polarización lineal. Para determinar la velocidad de corrosión el barrido comienza desde potenciales catódicos, pasando por el potencial de corrosión hasta potenciales anódicos, sin embargo para algunos propósitos especiales o cuando la reacción anódica esté afectada por factores diferentes al control por activación, la velocidad de corrosión puede estimarse solo con la zona catódica de la curva de polarización, ya que generalmente esta última está mejor definida.

La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es obtenida como la densidad de corriente correspondiente al punto de intersección de una extrapolación lineal de la región recta de la curva de polarización (Zona de Tafel), con el potencial de corrosión (E_{corr}), como se describe en la ecuación (1.80) conocida como ecuación

de Tafel:

$$\eta = \pm \beta \log \left(\frac{i_{corr}}{i^0} \right) \quad (1.80)$$

donde:

η (V): Sobrevoltaje (Diferencia entre el potencial de la muestra y el potencial de corrosión).

β (V/dec): constante de Tafel (Definida como la pendiente de la recta tangente a la curva en la zona lineal de la curva de polarización o zona de Tafel).

i_{corr} (A/cm²): Densidad de corriente de corrosión.

i^0 (A/cm²): Densidad de corriente de intercambio.

Solo bastará entonces calcular valores apropiados para las constantes β , debido a que los valores de i^0 son conocidos o pueden ser fácilmente estimados de datos experimentales para la mayoría de las reacciones electroquímicas involucradas en el medio electrolítico seleccionado. También puede ser calculada a partir de las constantes de Tafel β_a y β_c , por ambas porciones anódicas y catódicas de la gráfica de Tafel. Las unidades de las mismas son mV/década de cambio de corriente.

Una vez conocida la densidad de corriente de corrosión, la velocidad de corrosión puede ser determinada utilizando la Ley de Faraday (Ecuación 1.81). Con esta técnica es posible medir velocidades de corrosión extremadamente bajas, y puede ser usada para monitorear continuamente la velocidad de corrosión del sistema. ^{2, 159}

$$V.C.(mm/año) = \frac{K(g/C) \cdot i(A/cm^2)}{\rho(g/cm^3)} \cdot Factor \left(\frac{mm/año}{cm/s} \right) \quad (1.81)$$

donde:

$$K = \frac{M}{nF} \quad (1.82)$$

Para lo cual:

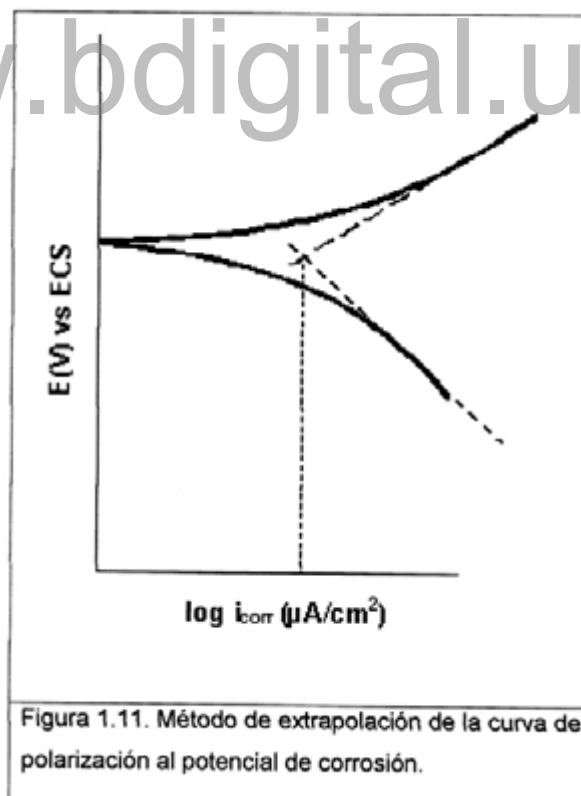
M: Masa atómica del elemento anódico (g/mol)

n: Número de electrones transferidos (eq/mol)

F: Constante de Faraday (96500 C/eq)

ρ : densidad del elemento (g/cm³)

Factor: 315,36E+06(mm/año/cm/s)



9.5. Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picaduras

La tecnología electroquímica tiende a predecir mediante un análisis rápido si existe la posibilidad de que un material sufra un riesgo de corrosión localizada. La idea básica de la que derivan todos los métodos electroquímicos de evaluación de susceptibilidad a la corrosión por picaduras de los materiales metálicos, en medios en los que se sospeche pueda desencadenarse esta forma de ataque, es relacionar que dicha susceptibilidad puede interpretarse entre la corriente y el potencial del electrodo de acuerdo al barrido del potencial en forma directa y reversa.¹⁷⁰

Es preciso distinguir dos valores críticos de potencial en la corrosión por picaduras: el potencial de ruptura E_r , también conocido como el potencial de nucleación de picaduras E_{np} y el potencial de repasivación o protección E_{pr} .¹⁷¹ El concepto físico de ambos potenciales es diferente; E_{np} indica el límite por encima del cual se inicia la formación de picaduras, mientras que E_{pr} se refiere al límite por debajo del cual el metal permanece pasivo en cualquier circunstancia, marcando la frontera entre la pasividad estable e inestable, por lo que algunos autores lo consideran el verdadero potencial crítico de picaduras.¹⁷¹ Valores de potenciales intermedios entre E_{np} y E_{pr} no permiten la formación de nuevas picaduras, pero si el desarrollo de las ya existentes.

La forma más sencilla, rápida y usual de obtención de los potenciales críticos es el trazado de la curva potenciodinámica cíclica, en donde el campo de variabilidad de los potenciales queda dividido en zonas bien definidas, obteniéndose las siguientes orientaciones sobre la probabilidad de aparición de las picaduras.¹⁷⁰

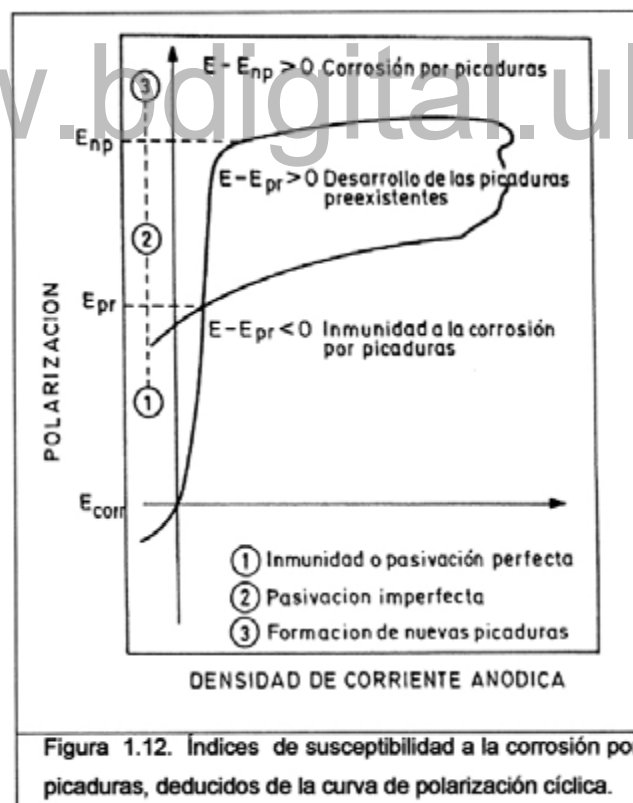
- Cuanto mayor sea la diferencia $E_{np} - E_{corr}$ mayor es la resistencia a la picaduras y menos probable su aparición.
- Si $E_{pr} > E_{corr}$, el metal tendrá la capacidad de regenerar la capa de

pasivación ante una eventual ruptura de la misma y la repasivación será tanto más difícil cuanto mayor sea la diferencia.

- Si $E_{pr} < E_{corr}$, el metal o aleación permanecerá en estado activo y las picaduras crecerán sin interrupción.

El modo más efectivo de evitar las picaduras será, pues la elección de materiales con potenciales de picadura y repasivación mucho mayores que el E_{corr} y con una pequeña histéresis anódica ($E_{np} - E_{pr}$).

En la Figura 1.12. Se muestra una curva de polarización cíclica esquemática, donde se definen claramente los potenciales de corrosión, picadura y repasivación. También se pueden observar tres zonas bien definidas: inmunidad, pasivación imperfecta y formación de picaduras.¹⁷⁰



9.6. Técnica Coulostática

La técnica coulóstática frente a la polarización lineal, extrapolación de las rectas de Tafel al potencial de corrosión e impedancia faradaica, se caracteriza por la rapidez de la medida, mínima perturbación al sistema, ausencia de corriente faradaica y de sobrepotencial de resistencia. Esta técnica desarrollada inicialmente para estudios de cinética electroquímica con sistemas redox^{172,173} se aplicó posteriormente a la corrosión metálica y pasividad.^{174, 176} La técnica se basa en la inyección de una carga eléctrica determinada al electrodo, mediante una fuente adecuada de respuesta rápida y en la medición posterior de la relajación del potencial en la descarga. En el caso de la corrosión metálica el electrodo se encuentra al potencial de corrosión y la carga inyectada, que es del orden de los μCcm^{-2} modifica el potencial del electrodo con respecto al potencial de corrosión medido contra un electrodo de referencia en la magnitud n_0 . La teoría de la técnica coulóstática,¹⁷⁷ y suponiendo un circuito equivalente de Randles muestra que en el intervalo entre 10^{-6} s y 10^{-3} s, el sobrepotencial instantáneo n_t está dado por la ecuación:

$$n_t = n_0 \exp(-t/R_p C_d) \quad (1.83)$$

donde R_p es la resistencia de polarización del sistema (Ωcm^2). El valor de C_d se puede calcular a partir de la curva de carga con la expresión:

$$C_d = i/dE/dt \quad (1.84)$$

Donde E es el potencial al instante t e i es la densidad de corriente aparente correspondiente a la inyección de carga, y C_d es la capacitancia de la doble capa eléctrica. La ecuación (1.68) impone una condición de carga galvanostática. dE/dt se obtiene de la pendiente inicial de la curva de carga del capacitor relacionado con la doble capa eléctrica. Asimismo, el valor de C_d resulta de la relación:

$$C_d = q/n_0 \quad (1.85)$$

donde n_0 se obtiene por la extrapolación de la ecuación (1.83) representada como:

$$\log \eta_t = \log \eta_0 - \frac{t}{2,3 R_p C_d} \quad (1.86)$$

La resistencia de polarización (R_p) se determina a partir de la pendiente (m) de la zona lineal de la gráfica $\log \eta_t$ vs t de acuerdo a:

$$R_p = (2,3 C_d m)^{-1} \quad (1.87)$$

La técnica coulométrica permite entonces, a través de los valores de C_d y R_p , conocer aspectos relacionados con la cinética de los procesos de corrosión y de pasividad e inhibición correspondiente.

9.7. Voltametría Cíclica

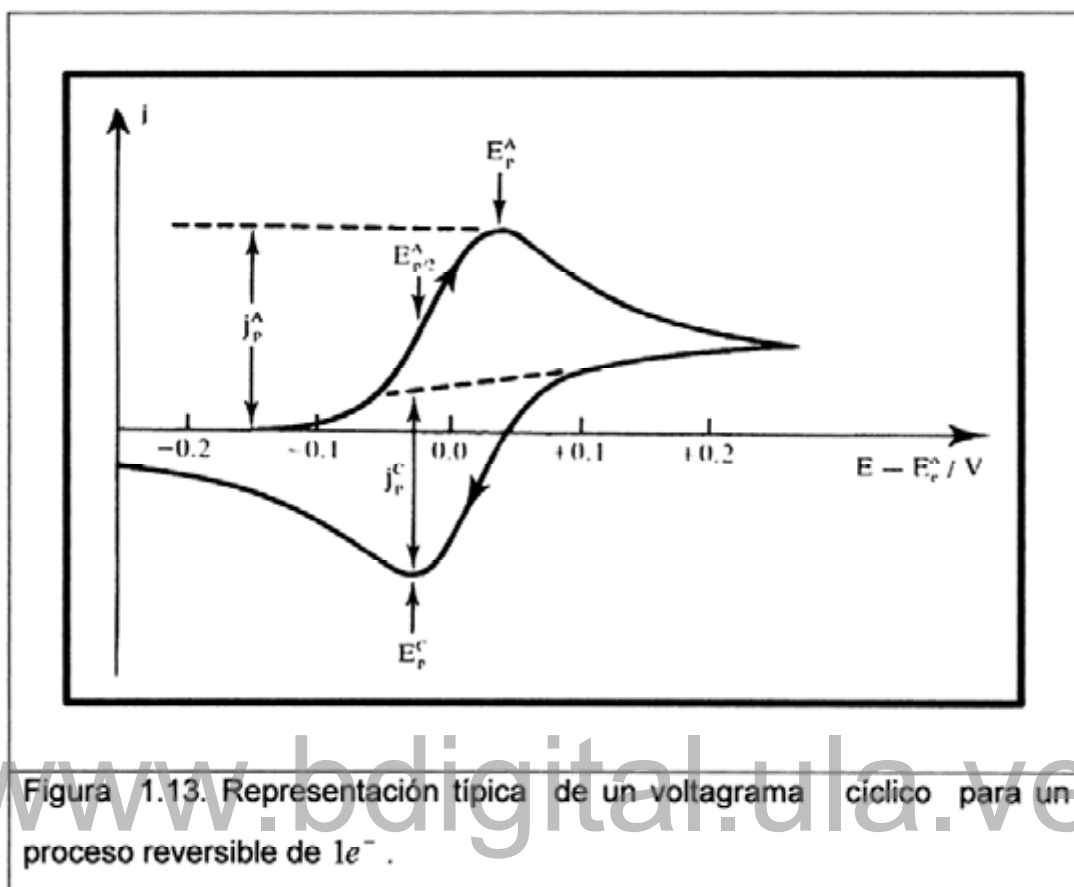
Es una técnica electroquímica muy popular y particularmente poderosa en los estudios iniciales de un nuevo sistema. Muchos experimentos pueden realizarse en pocos minutos. Más aun, los datos son presentados en una forma que permite una interpretación rápida y cualitativa, sin necesidad de recurrir a técnicas de cálculo más detalladas. Por lo tanto, la información proveniente de un experimento puede ser utilizada inmediatamente para el diseño de otro.^{178, 179}

La voltametría cíclica consiste en la aplicación de un pulso triangular de potencial a una celda electroquímica por medio de un potencióstato, al mismo tiempo que se mide la variación de la corriente con respecto al potencial aplicado.¹⁷⁹ Dicho pulso triangular de potencial, consta de una rampa inicial donde se incrementa el potencial desde un punto inicial V_O a través de una rampa de velocidad constante de barrido (v : mV/s) hasta un punto final V_F , desde aquí, empieza la rampa de descenso de potencial de igual pendiente hasta llegar nuevamente a V_O . Este pulso triangular puede ser aplicado para un ciclo o repetidamente para varios ciclos.

En la Figura 1.13, se aprecia que el pico positivo de corriente se va incrementando a medida que se aumenta el potencial en la dirección positiva, y el pico negativo de corriente se logra en el retorno cuando el potencial se va haciendo más negativo. Este comportamiento es típico de un sistema electroquímico reversible, en el cual el producto de una reducción en el electrodo de trabajo puede ser reoxidado.

En la Figura 1.13 j_P^A y j_P^C (A/cm^2) representan las densidades de corriente de los picos anódico y catódico respectivamente, E_P^A y E_P^C (v) simboliza los potenciales de los picos anódico y catódico respectivamente y $E_{P/2}^A$ (v) representa el potencial de media onda de pico anódico. En la Tabla 1.3, se muestran los criterios establecidos para determinar la reversibilidad de un proceso; donde v (mV/s) representa la velocidad de barrido y K_s (adim.) la constante de velocidad estándar para una pareja redox.

www.bdigital.ula.ve



En esta técnicas se toman en cuenta dos parámetros muy importantes, la velocidad de barrido de potencial que al aumentar disminuye el tiempo de pulso de potencial, el cual causa un efecto en la respuesta de corriente esto puede verse en ensayos experimentales y el número de ciclos que determina la estabilidad de respuesta.¹⁷⁹

Tabla 1.3. Criterios basados en la voltametría cíclica para determinar el tipo de proceso a 298 K.

Reversible	Irreversible	Adsorción Reversible
$\Delta E_p = E_p^A - E_p^C = (59/n)mV$	$\Delta E_p = E_p^A - E_p^C > (59/n)mV$	$\Delta E_p = 0 \text{ mV}$
$E_p - E_{p/2} = (59/n)mV$	$E_p - E_{p/2} = (48/\alpha n)mV$	$-j_p^c / j_p^A = 1$
$j_p \propto V^{1/2}$	j_p Incrementa con V $A K_s / V^{1/2} < j_p \propto V^{1/2}$	E_p independiente de V
E_p independiente de V	E_p se desplaza con el aumento de V	$q_A = q_C \leq q_{MONOCAPA}$
A potenciales $< E_p, j^{-2} \propto t$	-----	-----

www.bdigital.ula.ve

9.8. Plantas Pilotos

La severidad de la corrosión por CO₂ depende básicamente de los siguientes factores: temperatura, presión total, presión parcial de CO₂, patrones de flujo, factores metalúrgicos, naturaleza de los productos de corrosión y presencia de CO₂ puede ser afectado por una pérdida uniforme del material sobre toda la superficie expuesta y/o una pérdida localizada de material, en las zonas de mayor sensibilidad, con respecto al resto de la superficie y, para que efectúe se requiere, de la existencia de una reacción que forme una capa de productos de corrosión imperfecta, sobre la superficie. Esta capa generalmente se forma a altas temperaturas y a pequeñas velocidades de flujo.¹⁸⁰⁻¹⁸⁶

Las plantas pilotos son unidades completas de procesamiento, a mediana escala y que contienen todos los elementos esenciales para la producción, incluyendo los de control. Por esta razón, es necesario el diseño y construcción de una planta

piloto, que trate de simular lo más cercanamente las condiciones de operación, necesarias para lograr una adecuada evaluación de los posibles inhibidores de corrosión que pueden funcionar en medios de gas natural. Para la realización de la evaluación de inhibidores de corrosión, no existe un patrón universal, ya que en su comportamiento, las evaluaciones deben hacerse tomando en cuenta los principales parámetro o condiciones de operación del sistema en que se aplica el inhibidor, como agente controlante de la corrosión en este caso particular, provocada por el CO₂. La planta piloto deberá percibir el máximo de valores en las variables a estudiar, como lo son las temperaturas, presión, velocidad del fluido.

Además, existen algunos modelos matemáticos que pueden representar estas transiciones entre los diferentes patrones de fluido pero que requieren de condiciones de presión y temperatura constante.¹⁸⁷⁻¹⁹¹

En el diseño de la planta piloto se deben seleccionar los materiales y accesorios muy cuidadosamente y permitir la posibilidad de medir la velocidad de corrosión a través de diferentes métodos, como lo son: polarización lineal (velocidad instantánea de corrosión), cupones (pérdida de peso), resistencia eléctrica, contenido de hierro y cromo disuelto en el fluido de prueba. Estos métodos para medir simultáneamente la velocidad de corrosión bajo diferentes procedimientos permiten garantizar los resultados de la evaluación de inhibidores, debido a que se puede establecer un criterio de comparación en cuanto a los resultados que se obtengan en cada una de las pruebas.

9.9. Celda Electroquímica

Existen en el mercado una gran variedad de instrumentos que son utilizados para medir velocidad de corrosión en líneas de flujos que operan en procesos industriales y plantas pilotos. Algunos de ellos permiten medir, en varios puntos del sistema instalados en campo o laboratorio, valores de potencial de corrosión, pérdida de peso, resistencia eléctrica y velocidad instantánea de corrosión, y otros

métodos electroquímicos y/o gravimétricos. Recientemente se han diseñado equipos de campo que permiten realizar curvas de polarización potenciodinámicas para evaluar el comportamiento del metal expuesto al medio específico.¹⁹²⁻²⁰⁰

Todos estos instrumentos utilizan un conjunto de electrodos, donde su colocación geométrica puede perturbar y modificar el régimen de flujo por lo cual, los valores obtenidos pueden no ser los más representativos.

Para el diseño y construcción de una celda electroquímica se deben alcanzar ciertos requerimientos básicos relacionados, con el nivel de precisión deseado en las mediciones, tales como geometría óptima de los electrodos que componen la celda; escala (micro o macro), reactividad química, temperatura y presión del sistema; la necesidad de excluir contaminantes del medio, y la conveniencia de cambiar la solución de trabajo y mantener limpia la celda.²⁰¹

En el diseño de la celda hay que considerar la composición de la solución de trabajo, si esta va a estar en presencia o ausencia de un separador y el tipo de ellos (diafragma poroso o membrana de material inerte); el arreglo, separación y distribución uniforme del potencial y la corriente en el sistema; el régimen del transporte de masa, y el material del cual se va a construir la celda. La distribución de la corriente es una función de la concentración local de la especie electroactiva, así como, también de la distribución del potencial. Además el diseño de la celda debe ser compatible con equipos auxiliares tales como electrodo rotatorio, sistemas espectroscópicos, sistemas para controlar pH, temperatura, presión, y cualquier otra variable que se requiera.

La geometría del electrodo es un factor crítico si la caída ohmica (iR) en la celda llega a ser grande. Esta caída óhmica impone un límite natural sobre la corriente que puede pasar a través de la celda, debido a que el producto de la resistencia total de la celda y la corriente no puede exceder el voltaje de salida de la fuente de

potencial. Por otra parte, la caída óhmica ocasiona un error en la medida del potencial del electrodo de trabajo bien, sea que se utilicen dos o tres electrodos en el sistema de medición. La ubicación del electrodo de referencia en un puente salino a través de un capilar de Luggin, cuya punta está muy cerca al electrodo de trabajo, minimiza el error en la medición del potencial asociado con la caída iR de la solución entre la punta del capilar Luggin y el electrodo de trabajo. Si las corrientes de la celda son grandes, la resistencia de la solución es alta, o se requiere percibir cambios rápidos de potencial, se debe prestar una cuidadosa atención a la optimización de la geometría del electrodo de trabajo.

El transporte de masa a altos números de Reynolds >2500 (flujo turbulento), se incrementa el transporte de masa y por lo tanto incrementa la densidad de corriente y potencial, permitiendo así una uniformidad mayor de concentración en la capa adyacente a la superficie del electrodo de trabajo.

Se debe tratar de usar un sistema electroquímico que posea un potencial de equilibrio perfectamente estable y reproducible, para lo cual es necesario, que sea un sistema reversible y donde las concentraciones de las especies electroactivas o participantes en las reacciones electroquímicas sean lo más elevadas posible.

10. Técnicas de Análisis y Diseños Experimentales

Con el fin de determinar las condiciones óptimas en lograr una mínima velocidad de corrosión es útil aplicar Técnicas de Análisis y Diseño de Experimentos. Los experimentos diseñados son pruebas o series de pruebas mediante las cuales se inducen, deliberadamente, cambios en las variables de entrada de un sistema, de manera que sea posible observar o identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida, por ejemplo determinar cuáles variables (X_1, \dots, X_k) tienen mayor influencia en la variable de respuesta, "y".²⁰²

El uso del diseño experimental en el área de Ingeniería puede dar por resultado

productos con mayor confiabilidad, menores costos y menor tiempo de diseño y desarrollo del producto. La metodología de superficie de respuesta (RSM), es una colección de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para analizar problemas en los cuales varias variables independientes influyen en la variable dependiente o respuesta. Su objetivo es determinar las condiciones de operación óptima para un sistema o determinar una región del espacio de los factores en el cual las especificaciones operacionales son satisfactorias.²⁰³ El primer paso a seguir en RSM es la verdadera relación funcional entre "y", variable respuesta, y el conjunto de variables independientes. Por lo general, se emplea un polinomio de bajo grado. Si hay curvatura en el sistema, se debe utilizar un polinomio de grado superior, tal como el modelo de segundo orden.²⁰³

Para que un diseño experimental se ajuste a un modelo de segundo orden, se debe considerar factores que tengan como mínimo tres niveles, de modo que facilite la posibilidad de estimar los parámetros de tal modelo. El modelo preferido para diseñar la superficie de respuesta de segundo orden es el modelo de diseño compuesto central rotatable. De esta familia de diseños, los diseños rotatables y ortogonales son los de uso más frecuente. La rotabilidad es una propiedad muy importante en la elección de un diseño de superficie de respuesta, ya que proporciona estimaciones igualmente precisas en todos los puntos de la región experimental, en cualquier dirección que está a igual distancia del centro de la misma.

El diseño compuesto central es probablemente el diseño experimental más utilizado para ajustar superficies de respuesta de segundo orden. Este diseño consiste en una estructura experimental, en la cual se reconoce: un núcleo factorial conformado por 2^k ensayos, 2^k ensayos en los ejes auxiliares y n_c ensayos centrales. Un diseño compuesto central se convierte en rotatable mediante la elección apropiada del parámetro del diseño. El valor de α para lograr la conversión al diseño rotatable, depende del número de puntos de la población

factorial del diseño. "De hecho $\hat{\rho} = (nf)^{1/4}$ proporciona un diseño compuesto central rotatable donde nf es el número de experimentos de la fracción factorial del diseño" ²⁰³

La relación entre las variables se caracteriza por un modelo estadístico conocido como ecuación de regresión. El análisis de regresión es útil en experimentos diseñados. Por otra parte, el análisis de varianza ayuda a determinar qué factores son importantes, usándose el de regresión para construir un modelo cuantitativo que relaciona los factores importantes con la respuesta.

www.bdigital.ula.ve

Referencias Bibliográficas

1. Sastri V.: Corrosion inhibitors Principles and Applications 1st Ed. John Wiley, New York, 1998.
2. Fontana M.G.: Corrosion Engineering, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York, 1986.
3. Uhlig H: Corrosión y Control de Corrosión. URMO: España, 1970.
4. Hentohorne, M.: Chemical Engineering. Reiresher Series. 1972.
5. Nathan C.C.: Corrosion Inhibitors in Refineries and Petrochemical Plants Part 1. Corrosion Inhibitors. NACE. Texas. 1977
6. Hernández S. and Vera J.R.: "Statistical Approach Studying CO₂ Corrosion Inhibition of Carbon Steel Using Electrochemical Impedance Spectroscopy", CORROSION/98, paper No. 23, San Diego, CA: NACE Intemational, 1998..
7. Chesnut G. and Choi H.J.: "Laboratory Testing and Selection of Corrosion Inhibitor for Continuous Application in Multiphase Pipelines", CORROSION/94, paper No. 35 Houston, TX: NACE Intemational, 1994.
8. Kapusta S. D. and Place M.C.: "Corrosion Inhibition in Oil and Gas Production", CORROSION/94, paper No. 33, Baltimore, MD. NACE Intemational, 1994.
9. Sánchez M., Arocha P. and de Rincón O.: Corrosion Review 12, 3-4 (1994) 341
10. NACE. Natural Gas Pipelines": CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production. USA 1984.
11. De Waard C. and Milliams D.: "Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipelines", CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production. NACE, USA, 1984.
12. Ikeda A.M.: "CO₂ Corrosion Behavior and Mechanism of Carbon Steel and Alloy Steel". Central Research Laboratories Sumitomo Metal Industries. Ud. Amagasaki, Japan October 1982.
13. Schmitt G. and Rothmann B.: "Studies on the Corrosion Mechanism of

Unalloyed Steel in Oxygen Free Solutions" CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production. NACE, USA 1984.

14. Barrios J.C.: "Diseño Conceptual y Detalles de un Autoclave Dinámico para estudiar los efectos de la Corrosión por CO₂". Tesis de Grado. U.S.B., Octubre 1986.
15. Ikeda A, Mukai S. and Ueda M.: Prevention of CO₂ Corrosion of One Pipe and Oil country Tubular Goods. Corrosion Research Symposium. New Orleans, Louisiana USA, April 2-6, 1984.
16. Dunlop A. K., Hassell H. L. and Rhodes, P. R: Fundamental Consideration Research Symposium, Anaheim, California, USA, April 19-22, 1983.
17. De Ward C. and Milliams D.: Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipe Lines. 1st Conference of Internal and External Protection of Pipes., England (1975) 9-11.
18. De Ward C. and Murata T.: Factors Controlling Corrosion of Steels in CO₂ saturated environments. 1st Corrosion Research Symposium. USA (1984) 19-24.
19. Ikeda A and Ueda M.: Influence of environment factors on corrosion in CO₂ source well. NACE Edition, Vol 11, paper 17, USA (1985) 1-22,
20. Eriksrud E. and Sontvedt, T.: Effect of flow on CO₂ Corrosion Rates in Real and Synthetic Formation Waters, Corrosion Research Symposium Anaheim, California, USA, April 18-22, 1983.
21. Burke P. A. and Hausler R H.: Assessment of CO₂ Corrosion in the Cotton Valley Umestone Trend. Corrosion Research Symposium, New Orleans, Louisiana, USA, April 2-6, 1984.
22. Hausler R. H.: CO₂ Corrosion and Prevention by Chemical Inhibition in Oil and Gas Production, Hand Book Corrosion in Oil & Gas Production, NACE. 1st Ed. Paper 363, USA (1988) 1-12.
23. Kane R. D. and Srinivasan S., Prediction of Corrosivity of CO₂ production environments. NACE Edition, Vol I, paper 11, USA, (1996) 1-22.
24. Kane R. O.: Good corrosion control strategies maximize return. Petroleum

- Engineer International Vol 67, USA (1995) 53-57.
25. Ghappel G.: "Fundamentals on Corrosion Inhibitors by CO₂ and H₂S". Nalco Chemical Co., Sugarland, Texas, 1986.
 26. Jacklin C.: "Experimental Boiler Studies of the Breakdown of Amines", Trans ASME, 77, (1955) 449.
 27. Trace W. L.: "Condensate Corrosion Inhibition-A Novel Approach". Materials Performance, 20 (5), (1981) 46.
 28. Trabanelli G. and Carraiti V., in: Fontana M.G., R. W. Staehle (Eds.), Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 1, Plenum Press, NY. (1970) 147.
 29. Benerjee G. and Malhotra S.N.: Corrosion 48 (1992) 10.
 30. El-Sayed A: Journal of Applied Electrochemistry 27 (1997) 193.
 31. Rengamani S., Muralidharan S., AnbuKulandainathan M. and Venkatakrisna S. I.: Journal of Applied Electrochemistry 24 (1994) 355.
 32. Agarwal R. and Namboodhiri T.K., Journal of Applied Electrochemistry 22 (1992), 383.
 33. C. Fiand C., Harch A., Mallouh O. and Tzinmann M.: Corros. Sci. 35 (1993)1437.
 34. Zucchi F., Trabanelli G. and Brunoro G.: Corros. Sci. 33, 113s (1992).
 35. Spinelli A. and Gon R.S. Corros. Sci. 30 (1990) 1235.
 36. Akstit A.A: Chim. Acta Turcica 16, (1988) 183.
 37. Akstit A.A: Electrochim. Acta 28, (1983) 1177.
 38. Lorenz W.J. and Mansfeld F.: Corros. Sci. 21, (1981) 647.
 39. Bartos M., Kapusta S.D. and Hackernan N.: J. Electrochem. Soc. 140, (1993) 2604
 40. Bregman J.I.: Corrosion Inhibitors, Macmillan Co., NewYork (1963).
 41. Shreir L. L.: Corrosion, 2nd edition, Vol. 11, Newnes-Butterworth, London (1976).
 42. Ateya B.G., Anadouli B.E. and Nizamy F.M.: Corros. Sci. 24, (1984) 497.
 43. Oza RM., Vadher P.C., Patel A.B. and Vow J.C.: J. Electrochem. Soco

- (India) 34, (1985) 143.
44. Alshkel A.G., Hefny M.M., Ismail A.R. and El-Basiouny M.A: Corros. Prev. Control 34, (1987) 155.
45. Frignani A., Monticelli C., Brunoro G. and Zucchini M.: Br. Corros. J. 23, (1988) 37.
46. Mancia F.: Corros. Sci. 27, (1987) 1225.
47. Iofa Z.A: Proc. 2nd European Symp. on Corrosion Inhibitors, Ferrara, 1965 Univ. of Ferrara, Italy (1966) 93.
48. Eldakar N. and Nobe K.: Corrosion 36, (1981) 271.
49. Eldakar N. and Nobe K.: Corrosion 33, (1977) 128.
50. Frignani A., Monticelli C., Brunoro G. and Zucchini M.: Br. Corros. J. 23, (1988) 37.
51. Trabanelli G., Frignani A., Brunoro B., Monticelli C. and Zucchi F.: Mater. Perform. 24, (1985) 33.
52. Wu Y.C., Zhang P., Pickering H.W. and Aliara D.L.: J. Electrochem. Soc. 140, (1993) 2791.
53. Korpics C.J., Anti-Corrosion 21, 11 (1974).
54. Sánchez M., Reyes Y., Vilorio A.: Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería-LUZ 16, 3 (1993) 233.
55. de Waard C., Lotz U. and Dugstad D.A.: "Influence of Liquid Flow Velocity on CO₂ Corrosion: A Semi-Empirical Model", CORROSION/95, Paper No. 128, Orlando, FL: NACE International, 1995.
56. Videm K. and Dugstad A.: "Effect of Flow Rate, pH, Fe⁺⁺ Concentration, and Steel Quality on the CO₂ Corrosion of Carbon Steels", Corrosion/87, paper 42, Houston, TX: NACE, 1987
57. Simon-Thomas M.J. and Loyless J.C.: "CO₂ Corrosion in Gas Lifted Oil Production Correlation of Prediction and Field Experience", CORROSION/93, paper No. 79, New Orleans, LA: NACE International, 1993.
58. Palacios C. and Shadley J.R, Corrosion 49, 8 (1993) 686.

59. Srinivasan S. and Kane R.D.: "Experimental Simulation of Multiphase CO₂/H₂S Systems", CORROSION/99, paper No. 14, San Antonio, TX: NACE International, 1999.
60. Baumann C. and Scherrer C.: Evaluation of Inhibitors for Crude Topping Unit. Materials Performance, Vol. 18, N°11 (1979) 51-57.
61. Nathan C.C.: Corrosion Inhibitors-NACE (1973) 15-20.
62. Hausler R.H. and Coble N.D.: Corrosion Control in Crude Unit Overhead Systems. API Div. Refining 3th Mid-Year Meeting. New York, May 8-12(1972).
63. Nathan C.C. and Perugimi J.J.: Prevention of Corrosion in Refinery Overhead Streams by Use of Neutralizing and Film-forming Inhibitors. Materials Performance, Vol. 13, N° 9 (1974) 29-33.
64. Merrick R.D. and Averbach T.: Crude Unit Overhead Corrosion Control Report by Task Group T-8-12. Paper N° 96. NACE Corrosion 83. Anaheim, California, April 18-22(1983).
65. Little R.S. and Baum W.H. and Aneurosis J.P.: How to Control Crude Unit Overhead Corrosion. Hydrocarbons Processing, Vol. 56, N° 5(1977) 205-207.
66. Samuelson G.J.: Petroleum Engineer. Vol. 26, N° 13 (1954) 31.
67. French E.C. and Fahey W.F.: "Water Soluble Filming Inhibitor System for Corrosion Control in Crude Unit Overhead". Paper N° 98, NACE, Corrosion 83. Anaheim, California, April 18-22, (1983)
68. Cuisia D.G.: Experimental Determination of the Volatility of Condensate Corrosion Inhibitors. Materials Performance, Vol. 16, N° 5(1977) 21-23.
69. Scherrer C.J., Baumann C.R.G and Gaston J.J.: Paper N° 66, Corrosion 81. Toronto, April 1981.
70. Carleton R.H.: Materials Protection. Vol. 15, N° 1 (1963) 15-27.
71. Backensto E.B. and Yurick A.N.: Corrosion, Vol. 17(1961) 133.
72. Gutzeit J. Corrosion of Steel by Sulfides and Cyanides: Materials Protection. Vol. 7, N° 12 (1968) 17-23.

73. Moshen E.: Overhead Corrosion Control in Crude Oil Distillation Units. *Materials Performance*, Vol. 15, N° 2 (1976) 13-21.
74. Richmond J.R. and Browne G.S.: Automatic pH Control of Crude Column Overhead Streams. *Materials Performance*, Vol. 21, N° 11 (1980) 45-51
75. Paton J. and Littlecott G.W.: A Study of Organic Inhibitors Performance in Distillation of Crude Oil. *Materials Performance*, Vol. 17, N° 2 (1976) 4347.
76. Rue J.R. and Hoffman G.A.: Neutralizing Amines for Crude Unit Corrosion Control- an Update. Paper N°49, NACE. *Corrosion* 80. Illinois, March 37(1980).
77. Powell Sheppard T.: *Acondicionamiento de aguas para la industria*. Editorial LIMUSA, México, 1.979.
78. CALGON INTERAMERICAN. *Limpieza Química*. Calgon Interamerican C.A. Maracaibo, Venezuela, 1989.
79. NACE Task Group T-3M-4, *Industrial Clearing Manual* NACE, Houston, Texas, (1982).
80. Schasch E.: *Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors*. Corrosion Inhibitors. NACE Texas. (1977).
81. Hentohorne M.: *Chemical Engineering*. Reiresher Series, 1972.
82. Brooke J.M.: *Hidrocarbon Processing*, January 21 (1970).
83. Grigoriev B.P. and Ekilik B.B.: *Chemical Structure and Protective Action of Corrosion Inhibitors*, Rost. Gos. Univ., Rostow, 1987.
84. Ayers R.C. and Hackerman N.: *J. Electrochem.Soc.* 110 (1963)507.
85. Lewis G.: *Corrosion* 38 (1982)60.
86. Donahue F.M. and Nobe K., *J. Electrochem.Soc.* 112 (1965)886.
87. Szauer T. and Brandt A.: *Electrochim. Acta* 26 (1981)1209.
88. Eldakar N. and Nobe K.: *Corrosion* 33 (1977)128.
89. Eldakar N. and Nobe K.: *Corrosion* 36 (1981)271.
90. Schmitt G. and Bedburg K.: *In Proceedings of 9th International Congress on Metallic Corrosion*, Toronto, 1984.
91. Foroulis Z.A, in: *Proceedings of 6th European Symposium on Corrosion*

- Inhibitors, Ferrara, (1985)130.
92. Zucchi F. and Trabanelli G.: Proceedings of 7th European Symposium Corrosion Inhibitors, Ferrara (1990)339.
 93. Incorvia D.M., in: Proceedings of 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara (1985) 81.
 94. de Damborenea J., Bastidas J.M. and Vazquez A.J., *Electrochim. Acta* 42 (1997) 455.
 95. Moretti G., Quartarone G., Tassan A. and Zingales A.: *Electrochim. Acta* 4 (1996)1971.
 96. Hariharaputhran R., Subramanian A, Antony A, Sankar P., Gopalan A, Vasudevan T. and Venkatakrishna I: *Br. Corros. J.* 3, (1998)214.
 97. Li S.L., Wang Y.G, Chen S.H., R.Yn, Lei S.B., Ma H.Y. and Lin De X.: *Corros.Sci.* 9, (1999) 1769
 98. Abdennabi A.M., Abdulhadi Al. and Abu-Orabi S.: *Anti-Corros.Meth.Mater.*2 (1998) 103.
 99. Mutty D.H., Atwood J.E., La Fayette C.R. and Landrum A.O. *Soco Pet Eng. Aime*, Oct., 1(1975),
 100. Sheldon W. Dean, Jr., Richard Derby and Glenn T. Van Dem Bussche: *Materials Performance*, December, (1981) 47.
 101. Iofa Z.A, Batrakov V.V. and Cho-Ngok-Ba: *Electroquímica. Acta* 9, (1964) 1645-1653.
 102. Okamoto G., Nagayama M., Kato J. and Baba T.: *Corros. Sci.* Vol 2, (1962) 21-27.
 103. Hoar P. and Holliday RD.: *J. Appl. Chem.*, 3(1953) 502-513.
 104. Makrides A.C. and Hackerman N.: *Ing. Eng. Chem.*, Vol. 47, (1955) 1773.
 105. Conway B.E., Barradas R.G. and Zawidzki T.: *J. Phys. Chem.*, 62, (1958)676.
 106. Blomgren E. and Bockirs J. O'M. : *J. Phys. Chem.*, 63, (1959)1475
 107. West J.M. *Appl. Chem.*:10, Junio (1960) 250

108. Wroklow H. and Green M.: *Electrochem. Acta*, Vol. 8, (1963) 679109.-
109. Hoar T.P. and Khera R.P.: Department of Metallurgy, University of Cambridge, England, (1966) 73
110. Donnelly B., Downie T.C. and Grzeskowiak R.: *Corros. Sci*, Vol. 14, (1974) 597.
111. Rangel C.M. y Scully J.C.: El efecto inhibitor de la quinolina e iones cloruro en acero de bajo carbono en solución de H₂SO₄ 0.5N. Department of Metallurgy, University of Leeds, (1981) 961.
112. Buess- Herman Cl, Gierst L. and Vanlaethem - Meuree: *J. Electroanal. Chem.*, 123, (1981) 4
113. Scully J.C.: *Fundamentos de Corrosión*, ALHAMBRA S.A, Madrid, Buenos Aires, México (1972).
114. Perbon G., Rocchim G.: *Proceedings of the 6th Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ferrara, (1985) 509.
115. Damaskin B.B., Petrij O.A. and Batrakov V.V.: *Adsorbacia organicheskikh soedinenij na elektrodah*, Nauka, Moscow, 1968.
116. Schmitt G.: *Proceeding of the 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Suppl. N. 8. Ferrara, 1985,
117. McCaerty E.: *Corrosion Control by Coatings*, Science Press, Princeton, 1979.
118. Brummer S.B. and Makrides A.C., *J. Phys.Chem.*68 (1964)1448.
119. Foroulis Z.A.: *Molecular Desingning of Organic Corrosion Inhibitors*. Esso Research and Engineering Co. Florham Park, N.J. (1966)
120. Foroulis Z.A. *J. Electrochim. Soc.*, 113, (1966) 532.
121. Rosenfeld I.L.: "Corrosion Inhibitors". Institute of Physical Chemistry URRSA cademy of Sciences. 1981.
122. Reshetnikov S.M., *Inhibitors of Metals Acid Corrosion*, Chimia, Leningrad, 1986.
123. Zaum S., Muralidharan S., Iyer S., Muralidharan B. and Vasudevan

- T., Br. Corros. J. 33 (1998)297.
124. Grahame D.C.: Chem. Rev., 41, (1947) 441
125. Bentiss F., Lagrenel M., Traisnel M. and Hornez J.C.: Corros. Sci. 41 (1999)789.
126. Pospelov M.V., Ignatov A.V., Yaminskiy V.V. and Fokin AV., 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, (1985) 455. 127.-
127. Omar I.H., Trabanelli G. and Zucchi F.: 10th CMC, Madras, India (1988)2723.
128. Hackerman N. and Snively E.S.: Fundamentals of Inhibitors, NACE Basic Corrosion Course. Chap 9. (1969)
129. Sheir L.L.: Corrosion 1, Vol. 1, 3rd Ed., Butterworth, Heinemann London, Boston. (1994)
130. Trasatti S.: J. Electroanal. Chem., 123, (1981) 121-139
131. Schweinsberg D., George G., Nanayakkara A and Steiner D.: Corros. Sci 28 (1988)33.
132. Maron S.H. y Pruton C.F.: Fundamentos de Fisicoquímica, LIMUSA, México, 7^{ma} Edición (1975)
133. Gileadi E: J. Electroanal. Chem., 11, (1966) 137-151.
134. Muralidharan S., Ouraishi M.A. and Iyer S.V.: Corros. Sci. 37 (1995)1739.
135. Ouraishi M.A, Ahmad S. and Ansari M.Q.: British Corrosion Journal 32 (1997)297.
136. Bentiss F., Lagren M., Traisnel M. and Hornez J.L.: Corros. Sci 41 (1999)789.
137. Bentiss F., Traisnel M., Gengembre L. and Lagren M.: Applied Surface Science 152 (1999)237
138. Bentiss F., Traisnel M., Gengembre L. and Lagren M.: Applied Surface Science 161 (2000)194.
139. El Hajjaji S., Lgamri A, Aziane D., A. Guenbour A., Essassi E.M., Akssira M. and Ben Bachir A.: Progress in Organic Coatings 38 (2000)207.

140. Quraishi M.A. and Jamal D.: Materials Chemistry and Physics 68 (2001)283.
141. Chetouani A, Hammouti B., Aouniti A, Benchat N. and Benhadda T.: Progress in Organic Coatings 45 (2002)207.
142. Hackerman N. and Hurd, R.M. (1962) First International Congress on Metallic Corrosion. Butterworths, London. p. 313.
143. Foroulis Z.. A, J. Electrochim. Soc. Presented at the Buffalo Meeting. October 10-14. (1965)
144. Dus B. and Szklarska-Smialowska Z., Double Layer Capacitance Measurements of Inhibitive Properties in HCl of Some Phosphoorganic Compounds, Corrosion, 25, (1969) 69.
145. Mosier B. and Farquhar G. B.: Use of Differential Capacitance Measurements to Predict the Inhibitive Behavior on Organic Nitrogen Compounds, Corrosion,23,(1967)34
146. Cox P.F., Every R.L. and Riggs O.L. Jr: Study of Aromatic Amine Inhibitors by Nuclear Magnetic Resonance, Corrosion, 20, (1964)299.
147. Patton C.C. and Casad B.M.: Test Determine Effect of Organic Inhibitors on Corrosion Fatigue, Materials Protection,8, 56 September.(1969)
148. Keeney B.R, Lasater RM. and Knox, J.A.: New Organic Inhibitors Retard Sulfide Stress Cracking, Material Protection, 7, 23 April (1968).
149. Legault R.A. and Mori S.: Leckie and Electrochemical- Statistical Study of the Effect of Chemical Environment on the Corrosion Behavior of Mild Steel, Corrosion, 26, (1970) 170.
150. Nathan C.C. and Dulaney D.L.: How Statistical Concepts Facilitate Evaluation of Corrosion Inhibitors, Corrosion, 10, (1971) 21.
151. Pourbaix M.: Lectures on Electrochemical Corrosion, New York: Plenum Press(1973)
152. Makrides A.C. Corrosion, 18, (1962) 338t.
153. Weed R. Corrosion, 20, (1964) 321t.

154. West J. M., Br. Corrosion Journal, 5, (1964) 65.
155. Phelps E.H.: Electrochemical Techniques for Measurements and Interpretation of Corrosion, Corrosion, 18, (1962) 239t.
156. Hackerman N.: Recent Advances in Understanding of Inhibitors, Corrosion, 18, (1962) 332t.
157. Stern M. and Geary, J. Electrochem. Soc. 104, (1957) 56.
158. Stern M., Corrosion 14, (1958) 440t-444t.
159. Jones D.A.: Principles and Prevention of Corrosion. New York: Macmillan Publishing Company (1992)
160. Lagault R.A. and Waiker M.S., Corrosion, 19, (1963) 222t.
161. Jones D.A. and Green N.O., Corrosion, 22, (1966) 198
162. Rodney L. LeRoy, Corrosion 31, (1975) 173.
163. Band R. and Jones O.A, Corrosion, 32, (1976) 127
164. Sol M. Gerchakov, Lanny R. and Florian Mansfeld, Corrosion, 37, (1981) 696
165. Aksut A. and Lorentz W.J., Corrosion Science, 22, (1982) 611-619.
166. Evans S. and Koelher, J. Electrochem. Soc. 104, (1961) 56.
167. Stern and M. and Weisert E.D. Proc. ASTM, 59, (1959) 1280.
168. Bockris J. O'M and Nagy Z., J. Chem. Educ., 50, (1973) 839.
169. Mc Cafferty E. and Zettlemyer A.C., J. Phys. Chem., 71, (1967) 2444.
170. Silverman D.: "Tutorial on cyclic potentiodynamic polarization technique" CORROSION/98, paper No. 299, San Diego, TX: NACE International, 1998.
171. Szklarska-Smialowska and Janik-Czachor, Corros. Sci., 11 (1971),901
172. Delahay P.: "Coulostatic Method for Kinetic Study of Fast Electrode processes I. Theory". J. Phys. Chem., 66 (1962) 2204.
173. Delahay P. and Aramata A.: "Coulostatic Method for the Kinetic Study of Fast Electrode Processes II, Experimental Results". J. Phys.

- Chem., 66 (1962) 2208.
174. Kanno K., Susuki M. and Sato Y.: "An application of coulostatic method for rapid evaluation of metal corrosion rate in solution" Corros. Sci. 20, (1980) 1059.
 175. Rajagopalan K., Rithivasan N., Thangathirupathy S. and Janki M.: "Determination of corrosion rates in high pure water employing Coulostatic method". J. Electrochem. Soc. India. 32, 34 (1983).
 176. Sato, N., Susuki M. and Sato Y.: "Measurements of electroless plating rate by coulostatic method". J. Electrochem. Soc, 130. (1983) 1485.
 177. Damaskin B., y Petri, O.: "Fundamentos de la Electroquímica Teórica". Editorial MIR, Moscú (1978).
 178. Bard A. and Faulkner L.: Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. Ed. John Wiley, New York (1980).
 179. Aponte J.: Evaluación de Celda Electroquímica para Estudio de Corrosión Bajo Condiciones Dinámicas. Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia, Maracaibo, 2002.
 180. Mansfeld F.: "Corrosion Mechanism". Department of Materials Science University of Southern California, California, USA 1987
 181. Ueda M. and Takabe H.: "Effect of environmental factors and microstructure on morphology of corrosion products in CO₂ environments". Corrosion/ 99, Paper No 13, NACE International, Houston Texas, 1999
 182. PETROLITE Corporation. "Technical Manual". Houston, Texas. USA 1982.
 183. Schmitt G.: Fundamental Aspects of CO₂ Corrosion". Corrosion Research Symposium Anaheim, California, USA Abril 18-22, 1983.
 184. Corrosion, Causes and Control. Chemical Engineering. Mc Graw Hill, INC. New York, USA, 1971
 185. Leidcheiser H. and Suzuki I., Journal of Electrochemical Society. 128/242/81
 186. Michnick M., Annand R.. "Batch Treatment of Gas Wells with

- Corrosion Inhibitors". Materials Protection and Performance. Chicago Illinois, USA March 1971.
187. Scherrer C. and Durrie M., "Material Performance". 19, 11, (1980)25.
 188. Ailor W.: "Handbook on Corrosion Testing and Evaluation". John Wiley & sons Inc. Princeton, New Jersey. 1971.
 189. McLean A: "Design and Analysis of Industrial Experiments" Segunda edición. Hofner Publishing Co., USA 1967.
 190. Rodríguez N. y Villasmil M.: "Evaluación de Inhibidores en Líneas de Transmisión de Gas". MARAVEN, S.A. I Coloquio Sobre Inhibidores de Corrosión-LUZ. Maracaibo 1.987.
 191. Payer J.H., Boyd W.K., Dippold D.G. and Fisher W.H., Material Performance, 5(1980).
 192. ASTM G5-87: "Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements", (Philadelphia, PA: ASMT, 1987)
 193. ASTM G3-89: "Standard Practice for Convention Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing", (Philadelphia, PA: ASTM, 1989).
 194. ASTM G102-89: "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rate and Relate Information from Electrochemical Measurements", (Philadelphia, PA: ASTM, 1989).
 195. ASTM, G59-91: "Standard Practice for Conducting Pontetiodynamic Polarization Resistance Measurements", (Philadelphia, PA: ASTM, (1991)
 196. Dean S.W.: Overview of Corrosion Monitoring in Modern industries Plants, in Corrosion Monitoring in Industrial Plants Using Nondestructive Testing and Electrochemical Methods, (STP 908).
 197. Moran G.C. and Labine P., Ed., American Society for testing and Materials, (1986), p 197-220.
 198. Rohrback Cosasco Systems, Inc., Bulletin # 200-B
 199. Cortest Instrument Systems, Inc., Bulletin 4.2, 1(1992): p. 6.

200. Petrolite Corporation, Bulletin ERD-11.
201. Barboian R., Electrochemical techniques for Corrosion Engineering (Houston, Tx: NACE, 1986).
202. Montgomery D. Diseño y análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica. México. 1.991

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

www.bdigital.ula.ve

La evaluación de los inhibidores se realizó con diferentes materiales, medios, condiciones y técnicas con el fin de analizar el efecto e incidencia de cada uno de los parámetros en la respuesta de la acción de los inhibidores y así lograr una mejor interpretación de los resultados obtenidos. Debido a que una de las características más resaltante de la mayoría de los inhibidores es usar una concentración adecuada, para lograr una máxima eficiencia a un mínimo costo en la preservación de los componentes metálicos, se variara la concentración del inhibidor y se compararan las medidas de la velocidad de corrosión utilizando técnicas electroquímicas y no electroquímicas (pérdida de peso).

Los procedimientos experimentales utilizados para determinar velocidad de corrosión se describen a continuación:

1. Técnica Coulométrica

Mediante esta técnica se investiga los efectos del alcohol propargílico (AP) con distintos grados de pureza. APC: destilado entre 110 y 116°C, APE: envasado en origen, APO: oligómero, APP: obtenido con peróxido de benzoilo), el benzotriazol (BT) y el 2-Mercapto-benzotiazol (2-MBT) en la corrosión del acero SAE 1015 en presencia de H_2SO_4 M, con el objeto de demostrar la alta confiabilidad de esta técnica en comparación con otras técnicas electroquímicas usadas para medir la eficiencia de inhibidores de la corrosión metálica.¹⁻¹¹ La técnica Coulométrica implica realizar una medida rápida con una mínima perturbación del sistema.

Se utilizó una celda electroquímica de vidrio pyrex, constituida por un vaso cilíndrico de 10 cm de diámetro con una capacidad aproximada de 800 cm³, de doble pared para su termostatación. Los ensayos con alcohol propargílico y benzotriazol se realizaron a $25 \pm 0,1^\circ C$ y los que emplean 2-MBT a $40 \pm 0,1^\circ C$, abierto a la atmósfera para aproximarse a un sistema práctico (procesos de decapado). Como electrodo de trabajo se utilizó un disco rotatorio de acero al carbono SAE 1015. Se empleó como referencia un electrodo de calomel saturado

(ECS) con capilar de Luggin-Haber. El electrodo auxiliar fue un alambre enrollado de Pt con 6 cm² de área. El electrolito consistió en H₂SO₄ 0,5 M (pH 0,3) con y sin presencia de alcohol propargílico en distintos grados de pureza, benzotriazol y 2-MBT en un amplio rango de concentraciones. Las soluciones se prepararon con agua tridestilada en presencia de aire. El benzotriazol y el 2-MBT, grado analítico, se usaron sin purificación, en el intervalo de concentraciones $1 \times 10^{-4} \text{ M} \leq \text{BT} \leq 3 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $10^{-5} \text{ M} \leq 2\text{-MBT} \leq 10^{-3} \text{ M}$ respectivamente. Las características Físicas de los inhibidores utilizados se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Características Físicas de los inhibidores utilizados.						
NOMBRE/ FORMULA	P.M.	P.F.	P.E.	D	SOLUBILIDAD	OTRAS
Alcohol Propargílico H-C≡C-CH ₂ -OH	56,06	-48	113,6	0,9485	Alta: Agua, Alcohol y Éter Ninguna: Hidrocarburos Alifáticos	Inflamable Irritable Muy Tóxico
Benzotriazol	119,1	98,5	201-204 (15 mm.)		Alta: Alcohol y Benceno Moderada: Agua	Sales Metálicas estables Estables a los ácidos y bases
2-Mercapto- Benzotiazol	167,3	181-183			Alta: Álcalis. Moderada: Alcohol, Acetona, Benceno, Ácido, Acético	Poco Tóxico
P.M. Peso Molecular; P.F.: Punto de Fusión; P.E.: Punto de Ebullición; D: Densidad						

2. Comportamiento del acero P-110 en medio con altos contenidos de CO₂ a condiciones de pozo

En este estudio se determinaron las velocidades de corrosión por técnicas electroquímicas, bajo diferentes condiciones de presión parcial de CO₂, temperatura y tiempo de exposición. Adicionalmente se especificó la composición

química, propiedades mecánicas y la microestructura del material en estudio. El material está constituido por acero al carbono P-110 comúnmente utilizado en la completación de pozos. El electrodo de trabajo (ET) y los cupones de ensayos se fabricaron a partir de este tipo de acero, y fueron desbastados y pulidos en el laboratorio con lija de carburo de silicio N° 180 a 600. El ET está constituido por una barra cilíndrica de acero P-110, con un área circular de exposición de 0,8 cm de diámetro, acoplado a un dispositivo metálico que permite el contacto eléctrico; un electrodo auxiliar (EA) de platino y un electrodo de referencia (ER) de plata/cloruro de plata. Como medio corrosivo se utilizó solución de NaCl al 3% con y sin inhibidor, la cual fue preparada con agua destilada y con reactivos de grado analítico. Se empleó un inhibidor comercial, tipo orgánico formado por una cadena de hidrocarburo y una base de tipo amina como componente activo calentamiento.

Una vez que se hace el montaje electroquímico de los tres electrodos, se procede a sellar el autoclave Parr (Hastelloy C), el cual fue diseñado para trabajar con una capacidad máxima de 2 litros y una presión de 3000 psi, la solución de ensayo contenida en el autoclave (NaCl 3%) se purga con nitrógeno durante una hora, para remover trazas de aire presente y evitar problemas de corrosión por oxígeno. A continuación la solución se satura con CO₂ por un tiempo de 1 hora y la presión parcial de CO₂ se ajusta cerca del valor final para iniciar el calentamiento. Una vez que se han alcanzado las condiciones de ensayo, presión y temperatura (P, T), se procede a efectuar medidas de velocidades de corrosión instantáneas, mediante las técnicas de resistencia a la polarización lineal (RP) o curvas potenciodinámicas en un potenciostato PAR modelo 273. La técnica RP fue aplicada con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s en un intervalo de ± 10 mV con respecto al potencial de corrosión del acero en estudio. Las curvas potenciodinámicas fueron determinadas en un intervalo de ± 250 mV respecto al potencial de corrosión con una velocidad de barrido 0,1 mV/s, determinando así las pendientes anódicas y catódicas de Tafel a las condiciones reales de trabajo.

Con el fin de determinar la estabilidad de la capa de productos de corrosión, que se forman sobre la superficie del metal, se realizaron ensayos en condiciones dinámicas. Los mismos se llevaron a cabo en autoclave estático con agitación, modelo Cortest. Para ello primeramente se burbujea con CO₂ por 1 hora, luego se establecen las condiciones de ensayo: presión 300 psi y temperatura de 50, 120 y 150°C para cada ensayo y a 250 rpm. Estas condiciones se establecen para un sistema inhibido y no inhibido por espacio de 24 horas. A las muestras se le practicaron análisis por SEM, XPS y EDX para observar la estructura cristalina de las capas y la composición de las mismas.

3. Evaluación de Inhibidores usados en la estimulación de pozos de producción

La parte experimental se llevó a efecto realizando las siguientes fases:

3.1. Análisis químico de las probetas.

Se realizaron mediante un analizador de aleaciones Metallurgist - XR Modelo 92777 marca TNT Technologies.

3.2. Preparación de las Probetas.

Las mismas se obtuvieron de una muestra de tubería de acero inoxidable 13 % Cr, utilizada en la completación de pozos petroleros, se maquinó hasta obtener una forma cilíndrica y luego se introdujo en un cilindro de teflón, finalmente se preparó la superficie con papel esmeril (carburo de silicio) No 80, 120, 240, 320 y 600. Por último a las piezas se le aplicó un pulido fino utilizando 3 paños de tela suave (fieltro), a los cuales se les agregó una solución de alumina de diferente tamaño de partícula (1 micras, 0,5 micras y 0,3 micras) según norma ASTM ¹². Finalmente se limpió con acetona.

3.3. Solución Electrolítica.

Se utilizó HCl al 15 % p/p con y sin inhibidor. La concentración de los inhibidores fueron 10, 100 y 1000 ppm de alcohol propargílico (AP), benzotriazol (BT) y tiourea (TU).

3.4. Polarización Lineal.

Esta prueba se realizó con la finalidad de obtener la velocidad de corrosión mediante potenciostato PAR - 273A, a un potencial de ± 20 mV con respecto al potencial de corrosión a una velocidad de barrido de 0,28 mV/s, los cálculos se determinaron utilizando la ecuación de Stern-Geary y considerando un valor de B (V/dec) = 0,026 V/dec. El electrodo de trabajo fue montado en un sistema tipo rotatorio, fijando su velocidad angular a 1800 rpm. Se utilizó calomel saturado como electrodo de referencia y Un alambre de Pt/platinizado como electrodo auxiliar.

3.5. Polarización Cíclica.

Se aplicó según las normas ASTM¹³. El potencial inicial y final fue de -200 mV y un potencial de reverso de 1400 mV respectivamente, con respecto al potencial de corrosión, a una velocidad de barrido de 0,28 mV/s.

3.6. Cálculo de la Velocidad Angular (ω) del Electrodo Rotatorio¹⁴.

Esta ecuación desarrollada por Silverman¹⁴ sirve para determinar la velocidad angular del electrodo rotatorio que simulara el caudal que pasa a través de una tubería.

$$\omega = \left[\frac{2709 \times Q^{1,8} \times \rho^{0,1}}{r^{1,4} \times D^{3,8} \times \mu^{0,1}} \right]^{1,7} \quad (2.1)$$

Donde D: Diámetro de la Tubería (cm), r: Radio del electrodo rotatorio (cm), Q: Caudal (m³/día). ρ : Densidad de la solución en (g/cm³), μ : Viscosidad en cp.

3.7. Ensayo de Pérdida de Peso.

Este ensayo se realizó para evaluar el comportamiento de los aceros e inhibidores a diferentes condiciones de trabajo y comparar los con respecto a las técnicas electroquímicas y el electrodo rotatorio. Se colocó la muestra previamente pesada y pulida en un recipiente con ácido clorhídrico a diferentes concentraciones de inhibidor durante un tiempo determinado. Estos ensayos se realizaron en un periodo de tiempo 72 horas, 25 °C. Se cálculo de la velocidad de corrosión se mediante la expresión:

$$V_{Corr} = \left(\frac{P_o - P_f}{\rho \times A \times t} \right) \times 87,6$$

donde:

V_{corr} = velocidad de corrosión en mm/año, P_o = peso inicial de la muestra en mg, P_f = peso final de la muestra en mg, ρ = densidad de la muestra en g/cm³, A = área superficial de la muestra en cm², t = tiempo de exposición en horas.

4. Evaluación de Inhibidores de corrosión utilizados en los sistemas de tope

En la realización de este trabajo se utilizaron cuatro tipicos inhibidores comerciales de corrosión, usados frecuentemente por la industria petrolera en los sistemas de condensado. Dos de ellos, tienen características de formadores de película denominados A y B, y los otros dos poseen capacidades de neutralizar a las especies agresivas y se denominaron C y D. Las características físicas de los inhibidores se especifican en la Tabla 2.2.

INHIBIDOR	TIPO	DENSIDAD (g/cm ³)	COLOR	SOLUBILIDAD	
				SOLUCION ÁCIDA	BENCENO
A	Filmico	0,840	Marrón Oscuro	Insoluble	Soluble
B	Filmico	0,855	Marrón Oscuro	Insoluble	Soluble
C	Neutralizante	0,880	Marrón Claro	Parcial	Insoluble
D	Neutralizante	1,000	Marrón Claro	Soluble	Insoluble

La parte experimental se llevó a cabo en las siguientes etapas: 1. Determinación de la relación de distribución (R. D.); 2. Determinación de las curvas de titulación; 3. Obtención de las velocidades de Corrosión.

5. Determinación de la Relación de Distribución

Para ello se siguió el mismo procedimiento empleado por William Trace,¹⁵ en el cual utilizó un balón de tres bocas, a las cuales se les instaló un condensador, un embudo de decantación y un termómetro.

Se prepararon soluciones de cada uno de los inhibidores a 40, 200 y 400 ppm. Se midieron 200,0 ml de cada una de la solución de inhibidor y se agregó en el balón, sometiéndola a un calentamiento lento hasta alcanzar 100°C a la presión atmosférica. A medida que iba saliendo el condensado se medía el pH hasta que el mismo se hacía constante y mediante el embudo de decantación se reemplazaba el volumen de la solución que condensaba. Luego a 25,0 ml tanto condensado (fase de vapor) como del residuo (fase líquida), se valoraron por titulación potenciométrica utilizando HCl 0,021 N.¹⁶

5.1. Determinación de las curvas de Titulación

Se colocó 25,0 ml en el erlemeyer de la solución de HCl a su correspondiente pH y luego se iba agregando lentamente, mediante una bureta, la solución del inhibidor a su respectiva concentración, leyéndose simultáneamente el pH.

5.2. Obtención de las velocidades de Corrosión

Las velocidades de corrosión se determinaron mediante curvas de polarización potenciodinámica catódica y anódica a 0,28 mV/s. Como potencial inicial del ciclo se tomó -200 mV vs Ag/AgCl saturado por debajo del potencial de reposo. Se utilizó 600,0 ml de solución de HCl a pH 2,50 y 3,00, con y sin inhibidor a tres diferentes concentraciones. La solución se burbujeo con N₂ durante 30 minutos antes de introducir el electrodo, una vez pasado 15 minutos se efectuaban

medidas del potencial cada 3 minutos hasta que se alcanzaran condiciones estacionarias.

Se utilizó un balón de tres bocas, en la del centro se colocó el electrodo de trabajo, termómetro y el puente salino; en las laterales el electrodo auxiliar (platino) y el burbujeador de N₂. La celda fue colocada encima de un agitador magnético. El electrodo de trabajo fue preparado a partir de una cabilla de acero comercial SAE 1015, producida por SIDOR, cuya composición química se señala en la Tabla 2.3.

Elemento (% Peso)			
C	Mn	P	S
0,13 - 0,15	0,30 - 0,60	0,04	0,05

A la cabilla se le hizo un corte de 1,50 cm de longitud por 0,60 cm de diámetro, que se introdujo en una barra de teflón de 1,00 cm de longitud y 1,40 cm de diámetro. Luego en esta porción se enroscó transversalmente a otra de teflón que tenía previamente un alambre de cobre en su interior. El electrodo de trabajo se preparó mediante un pulido con papel abrasivo de carburo N° 240, 400 y 600; y posterior limpieza de acetona.

Las curvas de polarización se obtuvieron mediante un Potenciostato/Galvanostato. Modelo 173.

6. Voltametría Cíclica

En estos ensayos se empleó un electrodo en forma de lámina de platino de 1 cm de largo y 0,5 cm de ancho, con un área expuesta de 0,5 cm², como electrodo de trabajo. Se empleó un contra-electrodo en forma de serpentín de platino ubicado frente al electrodo de trabajo. El electrodo de referencia utilizado para todos los ensayos fue un electrodo de calomel saturado (ECS -244 mV vs EHS) ubicado en

un compartimiento cerca de la superficie del electrodo de trabajo.

Todas las pruebas se llevaron a cabo en una celda típica de vidrio y tres electrodos, dotada de una entrada y salida de gas que sirven para burbujear nitrógeno en la solución y de esta manera desalojar el oxígeno presente.

Se realizaron voltametrías cíclicas con y sin inhibidor para platino acero al carbono y acero inoxidable, variando la concentración del inhibidor en ácido sulfúrico desaireado, en diferentes condiciones experimentales de concentración a temperatura y presión ambiental.

Se utilizó inhibidores de corrosión (AB y CD) de uso más común en el control de la corrosión ácida de la industria petrolera nacional. Así mismo, se evaluaron dos componentes activos (HEOI: hidroxil etil oleic imidazolina y HECI: hidroxil etil coco imidazolina), de modo de establecer sus características y su influencia cuando están presentes en los inhibidores de corrosión.

6.1. Voltametría de pt en H₂SO₄

De acuerdo a las condiciones de trabajo se agregaron a la celda 300 ml de H₂SO₄ de la correspondiente concentración, volumen con el cual se garantizaba que los electrodos quedaban sumergidos en la solución, se procedía a burbujear la solución con nitrógeno durante 30 minutos, para garantizar la ausencia de oxígeno. El contra-electrodo de platino se limpió con acetona, se lavó con agua destilada y se sometió a la llama de un mechero hasta quedar al rojo vivo para eliminar cualquier contaminación, se dejó enfriar y se colocó en la celda. El electrodo de referencia, calomel saturado, se lavó con agua destilada y se colocó en el compartimiento respectivo de la celda. El electrodo de trabajo se limpió antes de cada ensayo con acetona, se lavó con agua destilada, luego se pulió con una solución de alúmina de 0,03 μm utilizando un paño como soporte para la alúmina, se enjuagó nuevamente con agua destilada y finalmente se limpió con acetona.

A continuación se procedió a colocar los parámetros del ensayo requeridos por software run352 para realizar la experiencia, estos fueron el rango de potencial aplicado (-0,25 a 1,20 V), velocidad de barrido, (50 mV/s) y el número de ciclos realizados fueron determinados al momento de realizar ensayos.

Se realizaron tantos voltogramas cíclicos como fueron necesarias hasta alcanzar condiciones definidas. Cuando se obtuvieron estas condiciones, se almacenó el último voltograma, para tomarla como patrón de referencia y se procedió a agregar el inhibidor estudiado, en la cantidad necesaria para obtener la concentración deseada en la celda. Se inició un burbujeo suave de nitrógeno en la solución, durante 10 minutos, para garantizar la correcta dispersión del inhibidor en todo el volumen, luego se dio comienzo a los voltogramas cíclicos, las cuales se repitieron hasta alcanzar una respuesta definida.

Tabla 2.4. Selección de los parámetros de configuración para los ensayos de Voltametría cíclica

Variable	Parámetro
Velocidad de barrido (mV/s)	50 mV/s
Potencial inicial	-0,2 V vs ECS
Potencial de retorno	-0,2 V vs ECS
Potencial final	1,2 V vs ECS
Electrodo de referencia	Calomel Saturado

La selección de los potenciales entre -200 a 1200 mV, es con el fin de evitar la evolución de hidrógeno y oxígeno donde ocurre una gran cantidad de oxidación y reducción de sustancias sobre la superficie del material. Se realizaron tantas voltametrías cíclicas como fueron necesarias para alcanzar condiciones apropiadas. Cuando se obtuvieron estas condiciones, se almacenó el último voltograma, para tomarlo como referencia.

6.2. Voltametría utilizando platino, acero al carbono y acero inoxidable con y sin inhibidor

Se realizó voltametrías cíclicas usando platino, acero al carbono y acero inoxidable con y sin dimetilamida (DMA) a diferentes velocidades de barrido (10, 20, 50 y 100 mV/s), obteniéndose una respuesta apropiada a una velocidad de 100 V/s con un número de ciclos de 20 para el blanco (sin inhibidor) y de 40 para el caso cuando se empleó acero al carbono y acero inoxidable con inhibidor.

7. Diseño de una Planta Piloto

Se diseñó una planta piloto en función de ciertos objetivos particulares del Laboratorio de Corrosión, cuyo interés es evaluar eficientemente a los inhibidores de corrosión que se utilizan en medios contaminados con CO₂. En la planta piloto se puede medir velocidades de corrosión mediante: Pérdida de peso, polarización lineal, utilizando un sistema de tres electrodos, variación de resistencia eléctrica y contenido de hierro y cromo.

Debido al tipo de fluido corrosivo que circula en el sistema, no se usó acero al carbono en la construcción de la planta, por lo que después de examinar la literatura existente,^{17,18} y tomar en cuenta el factor seguridad, así como el factor económico, se decidió emplear acero inoxidable AISI 316, ya que su alto contenido de cromo lo hace resistente a la corrosión que puede generar el ácido carbónico.

La planta piloto está conformada por los siguientes sistemas:

- 1.-Sistema de transporte que está constituido por: a. Equipo de calentamiento, que consiste en dos mantas de calentamiento colocadas en el exterior del tanque de almacenamiento; b. Equipo de bombeo integrado por bomba, tuberías y accesorios; c. Tanque de almacenamiento que contiene el fluido de prueba (mezcla de agua, ácido carbónico y/o inhibidor).

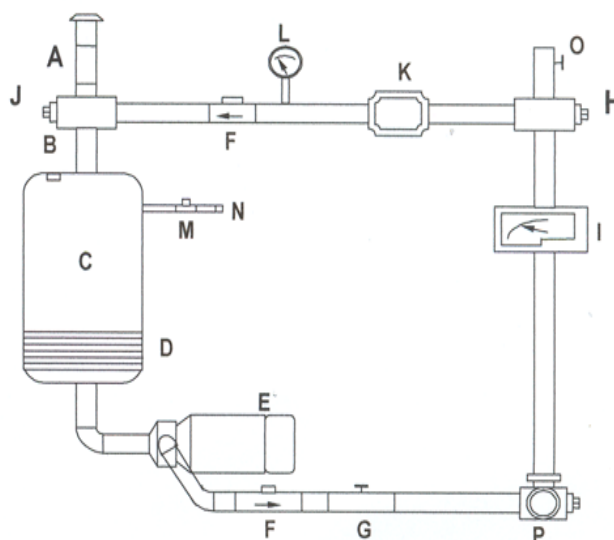
- 2.- Sistema de medida que consta de: a. Cupón de acero; b. Probeta para medir variación de resistencia eléctrica or medio de un Corratel modelo e/r 8000-Petrolite; c. Probeta de tres electrodos de acero para medir velocidad de corrosión instantánea a través de un Ratemeter modelo M-212-Petrolite; d. Toma de muestra para medir hierro y cromo.
3. Sistema de instrumentación y control. Consta de todos los elementos de medición, control y protección necesarios para manejar las condiciones de operación requeridas para efectuar la evaluación.

Las condiciones de operaciones son: a. Temperatura 60°C; b. Presión 103,42 KPa; c. Concentración de CO₂, para ello se burbujea nitrógeno dentro del tanque de almacenamiento para eliminar el oxígeno del agua y luego se burbujea CO₂ hasta alcanzar 21 ppm. Las condiciones de pruebas son: a. Velocidad del fluido 1 y 3m/s; Concentración de inhibidor 10, 20 Y 30 ppm.

En la Figura 2.1 se señala el esquema de la planta piloto utilizada.

Lista de Símbolos (Planta Piloto)

- A: Válvula de seguridad
- B: Conexión para el llenado del tanque
- C: Tanque de almacenamiento
- O: Manta de calentamiento eléctrico
- E: Bomba centrífuga
- F: Válvula check
- G: Sistema de control de flujo
- H: Probeta de polarización lineal para determinar velocidad de corrosión
- I: Indicador de flujo
- J: Probeta de resistencia eléctrica para determinar velocidad de corrosión
- K: Celda electroquímica
- L: Indicador de presión
- M: Conexión de entrada para CO₂
- N: Conexión de entrada para N₂
- O: Salida de N₂
- P: Cupón



8. Análisis y Diseños Experimentales

En este trabajo se determina mediante la técnica del diseño de experimento, la terna de valores de los factores temperatura, % HCl y % inhibidor, que optimicen en la región experimental considerada, la mínima velocidad de corrosión en la limpieza química de equipos fabricados en acero al carbono.

8.1. Determinación de la región experimental N

Con el fin de planificar los experimentos eficientemente y con un número reducido de pruebas se aplicó una estrategia experimental en dos etapas: En la primera, se ajustó una superficie de respuesta de segundo orden a través de un diseño compuesto central rotatable, lo cual permitió especificar valores probables de los factores en estudio donde es mínima la velocidad de corrosión.

Los factores o variables independientes seleccionados para aplicar la estrategia experimental, fueron la temperatura y concentración del ácido clorhídrico, y la concentración del inhibidor. Luego, se fijaron los niveles o valores para cada una de las variables, seleccionando aquellas que se utilizan con más frecuencia en el proceso real de limpieza química en la industria (Tabla 2.5).

Tabla 2.5. Factores y niveles de la región experimental

Factores	Niveles Originales		
Temperatura (°C)	30	50	70
HCl (% p/p)	5,0	7,5	10,0
Inhibidor (% p/p)	2,000	3,000	4,000

Para representar de manera sencilla la región experimental se codificaron los valores de cada experimento en posniveles normalizados 0 y ± 1 , donde el nivel -1 representa el valor mínimo del factor. Conocidos los factores y niveles a estudiar, se aplicó el diseño compuesto central rotatable (Figura 2.2).¹⁹

Este diseño compuesto central rotatable se representa geoméricamente mediante

un cubo, el cual posee 20 puntos experimentales: 8 combinaciones de niveles de la forma $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ constituidas por los vértices de un cubo, 6 combinaciones de niveles a distancias axiales de la forma $(+\delta, 0, 0)$, $(0, +\delta, 0)$ y $(0, 0, +\delta)$, que se encuentran en cada uno de los puntos ubicados en los ejes coordenados y la combinación formada por el valor central de cada factor $(0, 0, 0)$ que representa físicamente el centro del cubo, y se repiten n_c veces. Este experimento central se repitió 6 veces, con la finalidad de determinar el error experimental y asegurar la condición de rotabilidad del diseño. El diseño compuesto central, adquiere la propiedad rotable mediante un valor δ donde $\delta = (n_f)^{1/4}$ y n_f representa el número de experimentos de la fracción factorial (8 experimentos), por lo tanto, $\delta = 1,682$. Con este valor se consiguieron los experimentos que corresponden a la fracción axial del diseño. El número de experimentos a realizar, se obtuvo sumando el número de puntos axiales, factoriales y el ensayo central con sus 6 repeticiones. La correspondencia entre los niveles de cada factor, en unidades originales y codificadas se representa en la Tabla 2.6. El orden de ejecución de los experimentos se efectuó de manera aleatoria.

Realizado el correspondiente análisis en la segunda etapa se evidenció la necesidad de establecer otra región experimental, ya que en los valores o niveles reportados en la primera fase, la temperatura abarcó un amplio intervalo de escasa utilidad práctica.

8.2. Elaboración de la región experimental L_8

El diseño experimental compuesto central rotable, sirvió de base para determinar los niveles o valores en que se encontraba el punto óptimo de operación. Sin embargo, los valores ocurrieron en un amplio intervalo que no tienen utilidad práctica, por lo que fue necesario redefinir la región experimental, lo cual permitió obtener un conjunto de condiciones para los factores en estudio con capacidad de minimizar la velocidad de corrosión. Para la verificación se diseñó y ejecutó un programa experimental abreviado del tipo L_8 de Taguchi (Tabla 2.7).

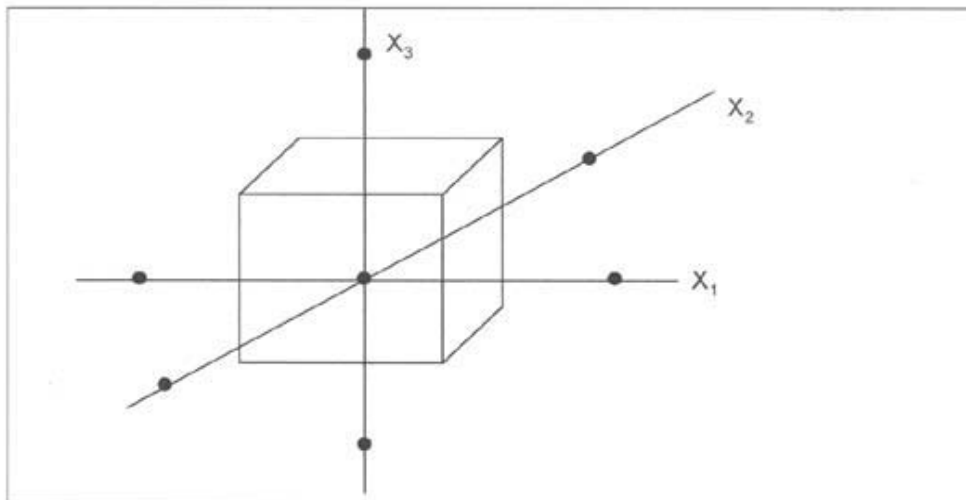


Figura 2.2. Representación geométrica del diseño compuesto central rotatable.

Tabla 2.6. Valores codificados por factor

Factores	Niveles Codificados				
	-1,682	-1	0	1	1,682
Temperatura (°C)	16,36	50,00	50,00	70,00	83,64
Inhibidor (% p/p)	1,318	2,000	3,000	4,000	4,682
HCl (% p/p)	3,3	5,0	7,5	10,0	1,7

Tabla 2.7. Factores y Niveles de La Región Experimental Ls

Factores	Niveles	
	Temperatura (°C)	45,0
HCl (% p/p)	5,0	10,0
Inhibidor (% p/p)	2,000	4,000

8.3. Medidas electroquímicas

Como electrodo de trabajo se utilizó probetas de acero al carbono SAE 1020 de 3,0 mm de diámetro empotrado en teflón, el cual se hizo rotar a 3000 rpm, para así simular las condiciones de servicio durante la limpieza química en la industria. Antes de cada prueba, la probeta fue pulida sucesivamente con papel de carburo de silicio N° 80, 120, 400 y 600, y alúmina (Al₂O₃) 5,0; 0,3 y 0,05 μm. Finalmente,

la probeta se lavó con agua destilada, alcohol y se secó con aire caliente. Como medio electrolítico se utilizó solución de ácido clorhídrico a concentraciones de 5,0; 7,5 y 10,0% p/p sin y con inhibidor, a concentraciones: 2,000; 3,000 y 4,000% p/p. Se utilizó una celda de vidrio termostática. Se usó un electrodo de referencia calomelano saturado y un electrodo auxiliar de platino. Se empleó un potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 173 con una interfase modelo 276. La polarización potenciodinámica se efectuó a 0,28 mV/s entre -300 y ± 600 mV del potencial inicial. La velocidad de corrosión se obtuvo por extrapolación de la pendiente catódica de Tafel a potencial de circuito abierto de las curvas potenciodinámicas.¹⁹

9. Celda Electroquímica

La celda electrolítica se construyó de la siguiente manera:

9.1. Electroodos.

El electrodo auxiliar se construyó utilizando un alambre de platino de alta pureza de longitud 16,0 cm y diámetro 0,70 mm, al cual se le soldó a una placa de platino circular de diámetro 8,0 mm que se encuentra embutida en la parte interna de un agujero cilíndrico correspondiente a una pieza de teflón, por donde circula el fluido. Las dimensiones y montaje se observan en las Figuras 2.3 y 2.4.

El electrodo de referencia se construyó de plata/cloruro de plata, considerando los requisitos establecidos en la literatura.²⁰ AgCl utilizado para recubrir el alambre de plata en espiral, se preparó en el laboratorio con un porcentaje de recuperación de 99,9%, a partir de una solución 0,67 M de AgNO_3 y solución 2,4 M de HCl. El precipitado se lavó, se filtró y se secó, luego se fundió a 500°C y se sumergió el espiral de plata, el cual había sido previamente lavado con NH_4OH al 25%. Una vez preparado el electrodo de Ag/AgCl se introdujo en una pieza de teflón, en cuyo interior se le inyectó solución de KCl saturada por el punto A (Figura 13). Al final de esta pieza se encuentra colocada una membrana de vidrio poroso, de diámetro 4,0 mm y espesor 1,5 mm. Las dimensiones de las piezas de teflón se

observan en la Figura 2.3 y su montaje en la Figura 2.4.

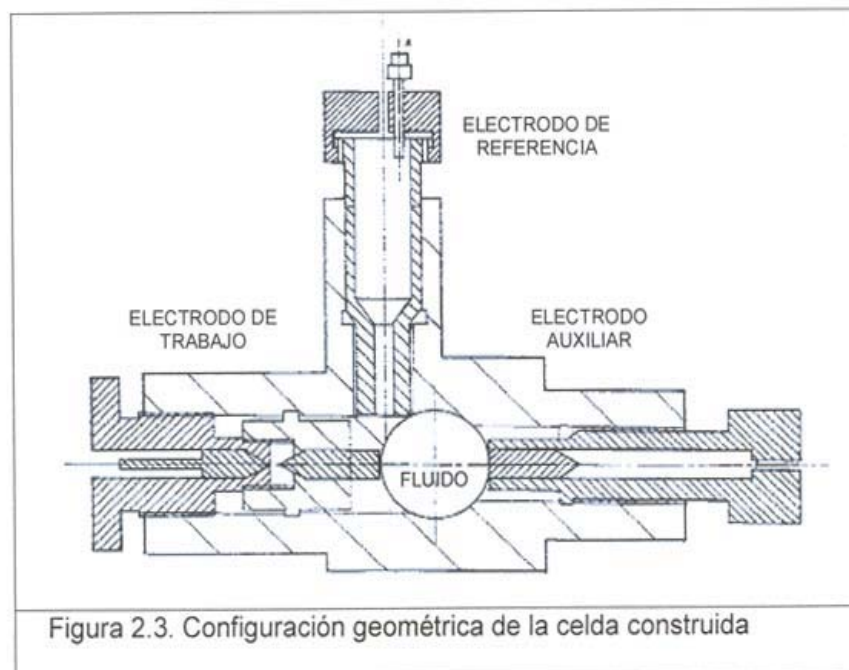


Figura 2.3. Configuración geométrica de la celda construida

www.bdigital.ula.ve

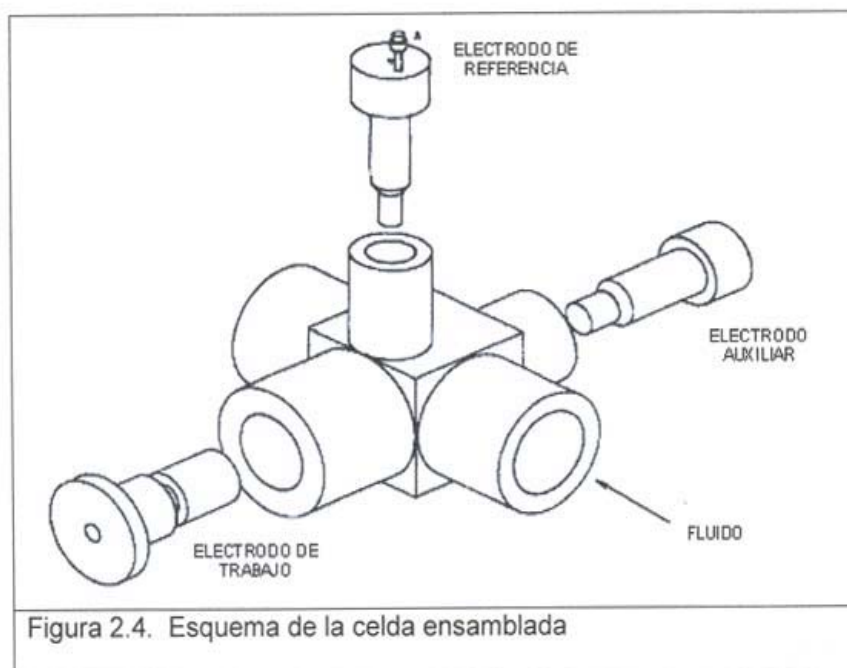


Figura 2.4. Esquema de la celda ensamblada

Electrodo de trabajo se fabricó a partir de una barra de acero al carbono SAE 1020 de diámetro 6,4 mm (área 0,2827 cm²) y fue elaborado en dos piezas. La primera pieza tiene una altura de 15,0 mm y un diámetro de 6,4 mm y está colocada dentro de otro cuerpo de teflón, cuyas dimensiones se observan en la Figura 2.3. La segunda pieza tiene una altura de 10,0 mm y un diámetro de 6,4 mm y se encuentra colocada en otra porción de teflón, cuyas dimensiones se observan en la Figura 2.3. En cada una de estas piezas se introduce una barra cilíndrica de acero. En la parte superior de la barra de acero de la segunda pieza se soldó un cable de cobre, para conectar el electrodo de trabajo y el equipo utilizado para las pruebas electroquímicas. Así mismo, las dos piezas de acero se conectan mediante un resorte, con el fin de asegurar el contacto eléctrico entre ambas, tal como se observa en la Figura 2.3. La probeta se pulió utilizando en forma secuencial papel esmeril N° 320; 400; 600, y finalmente alúmina de 0,5 µm.

La celda electroquímica fue construida de acuerdo a los requerimientos generales establecidos en la literatura.^{21,22} Se utilizó teflón para la construcción tanto de la celda electroquímica, como de los porta-electrodos, ya que este material es inerte a los medios usados en este trabajo. La celda se elaboró a partir de una pieza de teflón de 13cm de diámetro y 15cm de longitud. Las dimensiones finales de la celda fueron longitud 11,5 cm, altura 8,0 cm, y ancho 11,0 cm, tal como se señala en las Figuras 2.3 y 2.4. Los electrodos de auxiliar, referencia y trabajo fueron instalados en el interior de la pieza de teflón, de manera que la dirección del flujo que circula sea tangencial a la superficie de cada uno de los electrodos. En la Figura 2.3 se observa un corte transversal de la celda con sus electrodos ya colocados y en la Figura 2.4 se presenta el montaje completo de la celda.

9.2. Evaluación del electrodo de Ag/AgCl

Se evaluó el funcionamiento del electrodo de referencia, mediante una prueba de voltametría catódica lineal, utilizando un potenciostato PAR 174^a, en una solución de ferricianuro de potasio [K₃Fe(CN)₆] 2,0x10⁻⁴ M, en KNO₃ 1M como electrolito

soporte sobre un electrodo de carbón vítreo. Se trabajó en un intervalo de potencial de $\pm 0,6$ a $- 3,0$ V y a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Se burbujeó N_2 , por 30 minutos para desplazar el O_2 de la solución electrolítica, antes de realizar la prueba de voltametría. La solución de $K_3Fe(CN)_6$ se seleccionó debido a, que el producto de la reducción se mantiene en solución y no afecta la superficie del electrodo de trabajo, ya que de ocurrir este efecto alteraría la pendiente del voltamograma sin poder atribuírselo al comportamiento del electrodo de referencia que se está evaluando. El voltamograma obtenido en estas condiciones corresponde a una reacción reversible, lo cual indica poca resistencia en el electrodo de referencia.

Esta técnica de voltametría se utilizó por ser más sensible a las manifestaciones de altas resistencias, tanto del recubrimiento del electrodo de referencia como de su membrana separadora.²³ La reversibilidad del voltamograma y la ausencia de ruido en el mismo, indica el buen comportamiento del electrodo de Ag/AgCl en cuanto a la estabilidad de su potencial.

9.3. Evaluación de la Celda electrolítica

La evaluación de la celda construida en este trabajo, se realizó a través de pruebas electroquímicas utilizando solución de ácido sulfúrico 1N, con y sin presencia de los inhibidores Alcohol Propargílico, Benzotriazol y 2- Mercapto-Benzotriazol.

9.3.1. Pruebas Electroquímicas

Se realizaron diferentes pruebas electroquímicas para la evaluación de esta celda, para lo cual se introdujo la celda en un recipiente plástico de forma rectangular, en el cual se encontraba la solución de trabajo. El diámetro del electrodo de trabajo fue de 6,4 mm (área: 0,2827 cm²). Se utilizó un potenciostato computarizado PAR 173 a velocidad de barrido de 0,28 mV/s para obtener Resistencia a la

Polarización y Curvas de Polarización Potenciodinámica. La resistencia a la polarización lineal se aplicó en un intervalo del potencial de -10 a +10 mV, con respecto al electrodo de Ag/AgCl. Las curvas de polarización potenciodinámica se obtuvieron variando con respecto al potencial de reposo en 300 mV en la dirección anódica y catódica respectivamente. De este modo al extrapolar las pendientes de Tafel (anódica y catódica) a potencial de circuito abierto, se obtuvo la velocidad de corrosión. También se determinó el valor de B (constante de Tafel) para ser usado en la ecuación de Stern-Geary, y así estimar otra medida de la velocidad de corrosión.

10. Evaluación de la planta piloto

Con el propósito de determinar el comportamiento de la incorporación de la celda electroquímica a la planta piloto, se evaluó la actuación de un inhibidor, frente al ataque corrosivo del CO₂. Para ello se realizaron pruebas en: I. Condiciones estáticas, II. Condiciones dinámicas.

Estas pruebas se efectuaron con el fin de comparar la actuación del inhibidor frente a la corrosión por CO₂ en condiciones estáticas en la misma celda electroquímica (descrita anteriormente), que se había experimentado en otras condiciones,²⁴ y que luego posteriormente se instaló en la planta piloto.²⁵ Esta celda electroquímica fue diseñada y construida en el laboratorio, y consta de tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar).²⁴ Previo a los ensayos electroquímicos, se evaluó cada uno de los electrodos. Al electrodo de referencia (Ag/AgCl) de la celda electroquímica, se le realizó una evaluación utilizando voltametría catódica lineal en un Polarógrafo PAR 174 A. La elaboración de la celda y la ubicación geométrica de estos electrodos fue muy cuidadosa, de manera que no perturbara las condiciones hidrodinámicas del fluido que pasa a través de la celda.^{24,25}

La celda fue sumergida en agua destilada contenida en un recipiente plástico, a la que se le burbujeó N₂ durante 30 minutos con el fin de eliminar el O₂, y luego se

inyectó CO₂ hasta saturación. Las pruebas se realizaron por triplicado sin y con inhibidor a 10, 20 y 30 ppm. Las curvas de polarización se obtuvieron por medio de un potencióstato PAR 273 a 0,28 mV/s.

10.2. Condiciones dinámicas

Para ello previamente se diseñó, construyó y se puso en funcionamiento una planta piloto ²⁵ capaz de simular las condiciones de operación (temperatura, velocidad y presión) en un medio de gas natural. Con el fin de medir la velocidad de corrosión, en esta Planta se instaló una serie de dispositivos: la celda electroquímica (resistencia a la polarización y polarización potenciodinámica), un sensor comercial acoplado a un Petrolite Model M-212 (resistencia a la polarización) y cupones cilíndricos de acero (pérdida de peso).

En la planta piloto, se burbujeo nitrógeno por espacio de media hora y luego se procedió a inyectar CO₂ a 205 kPa. Cada prueba tuvo un período de duración de 72 horas. El mínimo número de experimentos para determinar la velocidad de corrosión se determinó sobre la base de un diseño experimental rotable.^{19,27} El pH se tomó antes y después de la inyección de CO₂.

Referencias Bibliográficas

1. Lorenz W.J. and Mansfeld, F.: "Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods". Corros. Sci., 21, 647 (1981).
2. Epelboin I., Keddam M. and Takenouti H., "Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion". J. Appl. Electrochem., 2, 71 (1972).
3. Hausler R.H., "Practical experience with linear polarization measurements". Corrosion. 33, 117 (1977).
4. Aksút A.A, Lorenz W.J. and Mansfeld F., "The determination of corrosion rates by electrochemical D.C. and A.C. methods II. Systems with discontinuous steady state polarization behavior". Corros. Sci., 22, 611 (1982).
5. Aksút A.A, "The corrosion of iron in propargylic alcohol and sulfuric acid and reduction mechanism of propargylic alcohol". Electrochim. Acta, 28, 1177 (1983).
6. Chin R.J. and Nobe K., "Electrochemical characteristics of iron in H₂S₄O₄ containing benzotriazole", J. Electrochem, Soc., 118, 545 (1971).
7. Singh I. and Banerjee T., "Effect of 2-mercaptobenzothiazole on acid dissolution and hydrogen absorption on steel". Corros. Sci., 12, 503 (1972).
8. Stern M. and Werset E.D., "Experimental observations on the relation between polarization resistance and corrosion rate". Proc. ASTM, 59, 1280 (1959).
9. Van Leeuwen H.P., "The coulostatic impulse technique a critical review of its features and possibilities Electrochim Acta, 23, 207. (1978).
10. González J.A, Molina A, Escudero M.L. and Andrade C., "Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates II". Corros. Sci. 25, 7 (1985).
11. Mansfeld F., "Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and Tafel slopes from polarization resistance measurements". J.

- Electrochem. Soc., 120, 515 (1973).
12. ASM. Handbook. Vol. 9 Metallographic and Microstructures. ASM International. P. 33-47. 1992.
 13. American Society of Testing Materials. Norm G61- 86 "Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion", G59-91 "Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements", G3-89 "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing", G1-90 " Standard Practice for Preparing Cleaning, and Evaluation Test Specimens". 1994.
 14. Silverman D. C., "Rotating Cylinder Electrode, Geometry Relationships for Prediction of Velocity, Sensitive Corrosion". The journal of science and engineering corrosion. Vol. 44. N° 1 January 1998 p. 42-49
 15. Trace W.L., (1981) Condensate Corrosion Inhibition- A novel approach. Materials Performance, Vol. 20, N° 5 p. 46-49.
 16. Betancourt C.J. (1983) Efecto de la Volatilidad de Inhibidores de Corrosión en Sistemas de Condensado. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería, LUZ. Abril.
 17. Schmitl G. and Rothmann B., "Studies on the Corrosion Mechanism of Unalloyed Steel in Oxygen Free Solutions" CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production. NACE, U.S.A. 1984.
 18. Influence of Environmental Factor in CO₂ Source Well. NACE Annual Conference. Marzo 9-13, California, USA.
 19. Sánchez M., Hernández Y., Ruíz O., Ciencia de la Facultad de Ciencias LUZ 6, 12 (1998): p. 98.
 20. Gileadi E., Kirowa-Eisner E. and Penciner J., Interfacial Electrochemistry, An Experimental Approach, (Reading, PA: Addison-Wesley, 1975).
 21. Fontana, M.G., Corrosion Engineering, 3rd ed., (McGraw-Hill, New York, 1986).
 22. Barboian R. Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering

(Houston, TX: NACE, 1986).

23. Chaker V., Funahashi M., and Swiat W., "The Use of Linear Polarization to Evaluate the Effectiveness of Membranes ", CORROSION/91, paper No 123, (Houston, TX: NACE International, 1991).
24. Hernández N., Sáñez M. and González G., "Designing and Building an Electrochemical Cell to Measure Corrosion Rate in Flow Lines". Corrosion Reviews. Vol. 19 No 2. 2001. pp. 157-174
25. Sánchez M., Aroeha P. and de Rincón O., Corrosion Review 12, 3-4(1994): p.341.
26. Montgomery D.. Design and Analysis of the Experiments, John Wiley and Sons, InC., 1991.

www.bdigital.ula.ve

CAPITULO III
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

www.bdigital.ula.ve

1. Técnica Coulostática

Con el fin de comprobar si la técnica coulóstática se puede aplicar en la determinación de la velocidad de corrosión, se utilizó el circuito equivalente de Grahame postulado inicialmente por Randles. Para ello se elaboró una celda ficticia constituida con elementos pasivos¹ y cuyos valores corresponden, a los obtenidos por Sánchez et al,² al sistema acero SAE 1015 en H₂SO₄ a 25 °C.¹ El esquema del circuito utilizado se muestra en La Figura 3.1.

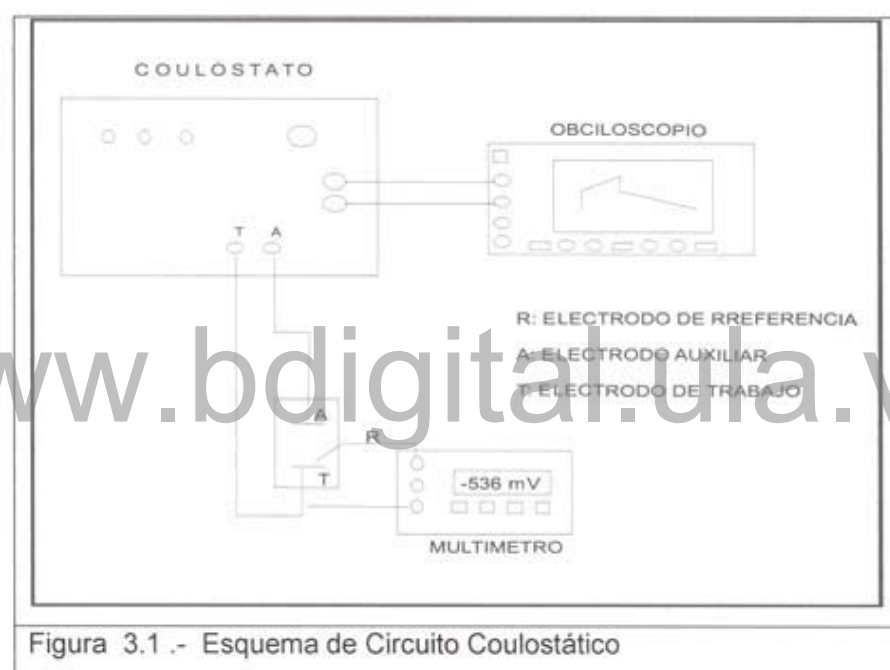
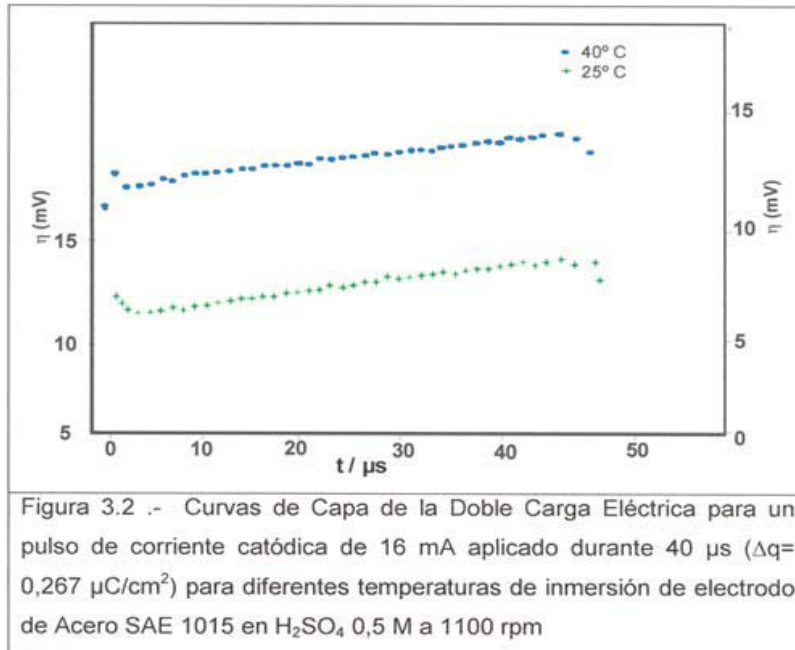
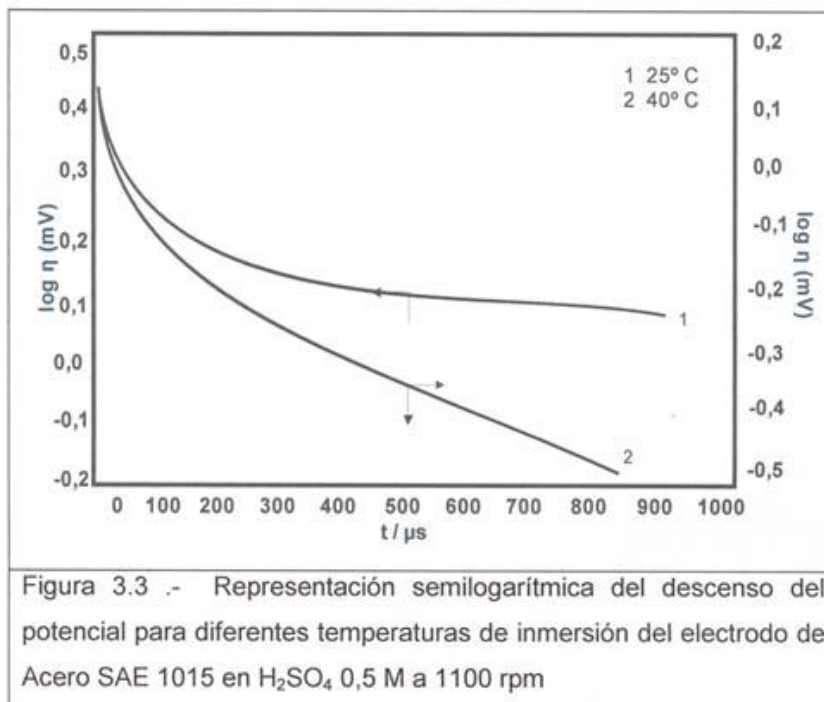


Figura 3.1.- Esquema de Circuito Coulostático

La Figura 3.2 muestra la respuesta del potencial (aumento de sobrepotencial negativo) al escalón de corriente catódica de $1,6 \times 10^{-3}$ A aplicado durante $40 \mu\text{s}$ para diferentes temperaturas de inmersión del electrodo de acero SAE 1015 en H₂SO₄ 0,5 M. El potencial catódico aumenta bruscamente en un intervalo de $3 \mu\text{s}$, debido a la caída $i \times R$ de la solución y posteriormente crece en forma casi lineal con el tiempo dentro del intervalo de la experiencia. Nótese que las dos curvas mantiene el mismo comportamiento. De la pendiente inicial en cada curva se calcula C_d utilizando la ecuación (1.84), $^3C_d = i/dE/dt$ obteniéndose $90,64 \mu\text{Fcm}^{-2}$ y $167,12 \mu\text{Fcm}^{-2}$ para una temperatura de inmersión de 25 y 40°C respectivamente.



En la Figura 3.3 se tienen las curvas de descenso de η_t , correspondientes a la zona de descarga representada en forma semilogarítmica de acuerdo a la ecuación (1.86).



Elas muestran una región casi lineal en la zona comprendida entre 300 a 800 μs . A diferencia de la zona de carga de la doble capa eléctrica, la curva de descenso de potencial correspondiente a 40°C presenta una pendiente más pronunciada ($m: -436 \text{ s}^{-1}$), tendiendo por lo tanto a separarse de la otra curva. Los valores obtenidos de η_o , R_p , C_d , m son: 2,95 mV, 2921,00 Ωcm^2 , 90,64 μFcm^{-2} , -164 s^{-1} y 3,35 mV, 5,96 Ωcm^2 , 167, 12 μFcm^{-2} , -436 s^{-1} correspondientes a las temperaturas de inmersión de 25 y 40°C respectivamente. Estos valores de R_p usados para calcular la velocidad de corrosión se aproximan considerablemente a los determinados por otras técnicas.^{4,5}

El mismo tipo de experimentos se repite con la adición de diferentes concentraciones de los distintos inhibidores. En la Tabla 3.1 se presentan los valores de η_o , C_d y R_p correspondientes a la relajación del potencial durante la inyección de la carga catódica de la doble capa eléctrica. Con algunas excepciones, para cada inhibidor el valor C_d decrece con la concentración del mismo, mientras que el R_p crece. Los valores de C_d para el BT son un poco mayor que el promedio correspondiente al alcohol propargílico en sus distintos grados de pureza.

El valor de C_d del electrodo de acero depende considerablemente del tiempo de inmersión en H_2SO_4 0,5 M tanto en ausencia como en presencia de los inhibidores. En ausencia de inhibidores (Figura 3.4), el valor de C_d obtenido a los 15 minutos crece por encima del valor límite esperado para la estabilización del área real del electrodo en la corrosión espontánea del metal en el medio ácido.

El APP, al igual que los otros inhibidores estudiados, presenta una buena correspondencia para la relación lineal C_d vs $\log c$ y R_p^{-1} vs $\log c$. Esta correlación de datos correspondientes a las zonas de carga y descarga de las Figuras 3.5 y 3.6 se reportan en la Tabla 3.2. En la misma se tabula n_{od} , el cual se determina haciendo la diferencia entre el primer y último punto de la zona de carga de la

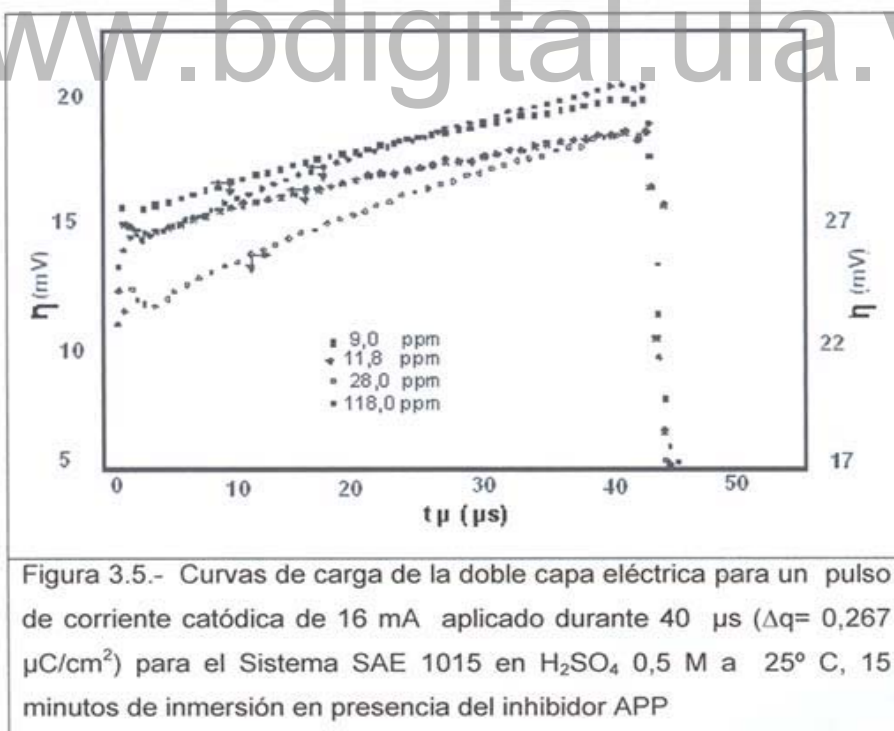
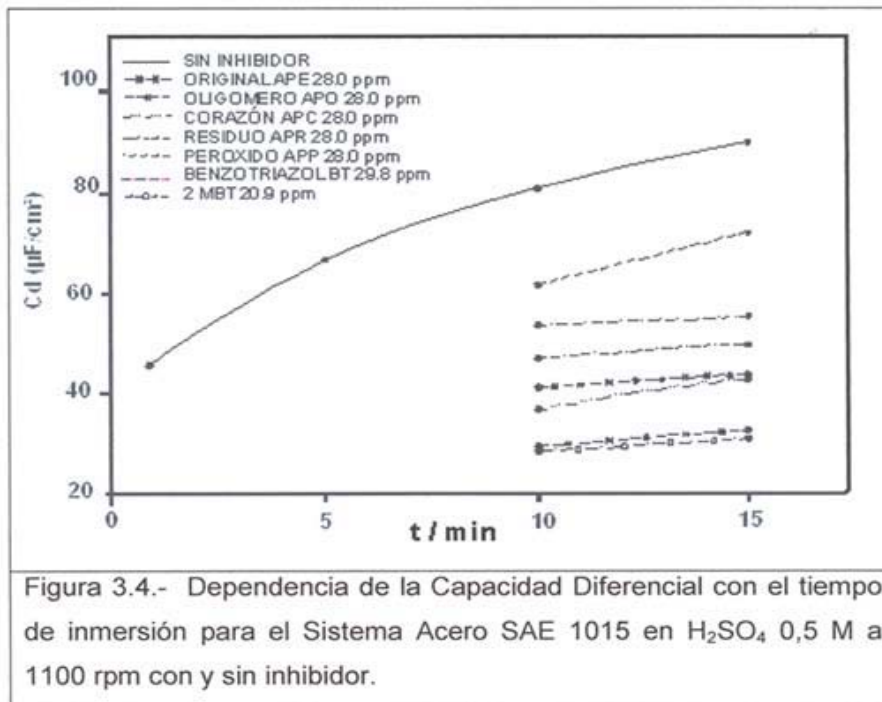
doble capa eléctrica (C_{dd}); así mismo se calcula la capacidad de la doble capa eléctrica (C_{dt}) mediante la ecuación (1.83).

$$\eta_t = n_0 \exp(t / R_p C_d)$$

Tabla 3.1.- Valores de n_0 , C_d y R_p para los inhibidores APC, APO, BT y 2 MBT

Inhibidor	Concentración	n_0	C_d	R_p
	(ppm)	(mV)	($\mu F cm^{-2}$)	(Ωcm^2)
APC	11,20	4,65	57,50	44,95
	28,0	6,15	43,48	71,34
	280,0	8,35	32,02	72,13
	1120,0	9,35	28,60	82,52
APO	11,20	6,80	39,32	69,03
	28,0	5,30	33,01	65,77
	280,0	12,55	21,31	69,74
	1120,0	25,70	10,40	176,84
BT	11,90	4,30	62,18	54,55
	29,90	4,30	62,18	58,19
	74,40	4,50	58,77	61,57
	297,40	5,15	51,92	65,34
	357,40	4,90	54,57	66,31
2-MBT	2,50	2,50	106,96	25,38
	10,90	7,60	35,18	75,25
	20,90	8,40	31,83	87,44
	41,80	12,55	21,31	115,80
	83,60	11,20	23,87	103,34

En la Tabla 3.2 se observa que los diferentes valores de η_0 y C_d mantienen buena reproducibilidad, cualquiera sea el procedimiento empleado en su determinación. Así de este modo la técnica coulométrica es muy ventajosa, ya que de un solo experimento se logra una información en la carga (n_0 , C_d), en la descarga (n_{od} , C_{dd}) y mediante la ecuación (1.83) los valores de C_{dt} y R_p , permitiendo así la verificación de los resultados obtenidos.



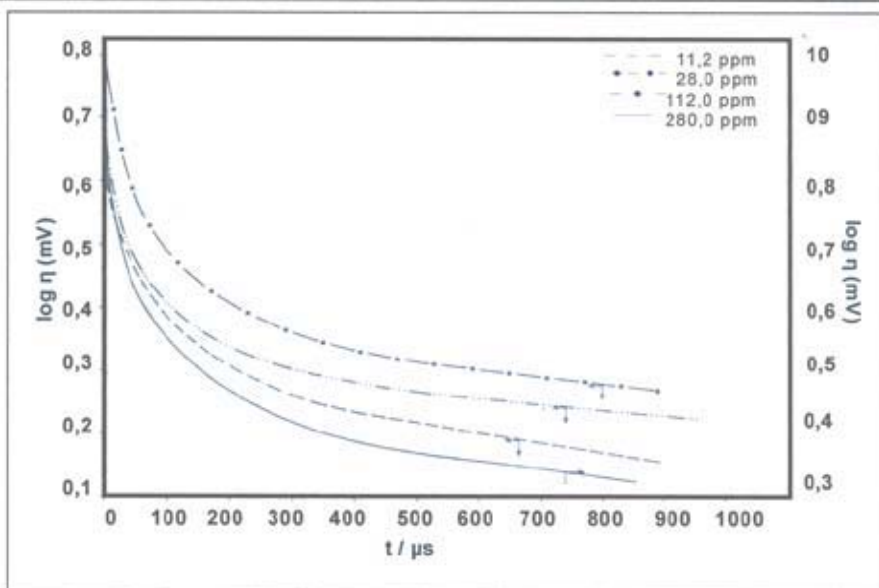


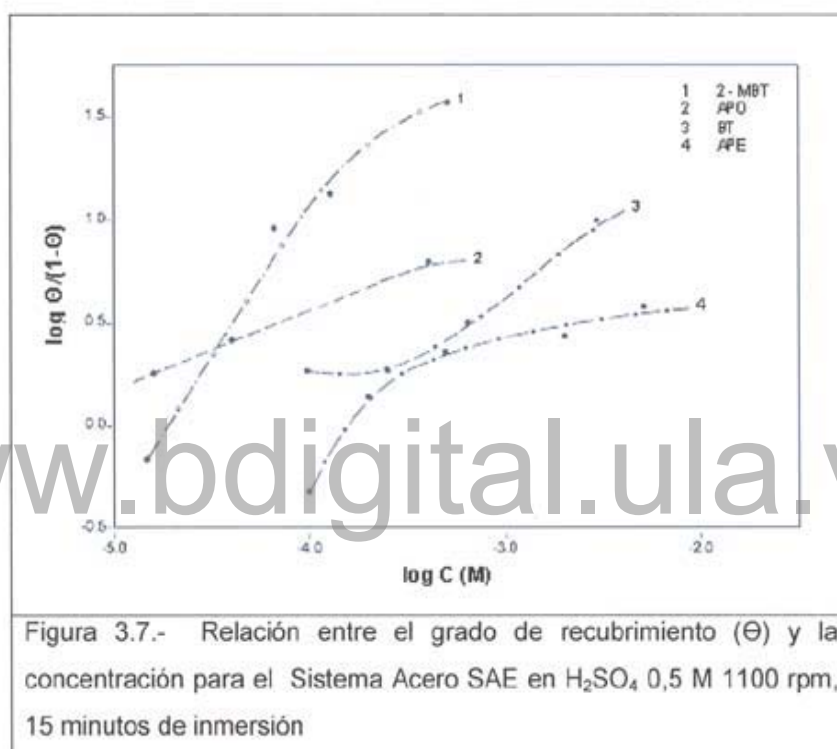
Figura 3.6.- Representación semilogarítmica del descenso de potencial para el sistema de Acero SAE 1015 en H₂SO₄, 0,5 M a 25° C, 15 minutos de inmersión en presencia del inhibidor APP

Tabla 3.2.- Valores de η_o , η_{od} , C_d , C_{dd} , C_{dt} y R_p obtenidos por diferentes métodos para el inhibidor APP

Concentración	η_o	η_{od}	C_d	C_{dd}	C_{dt}	R_p
(ppm)	(mV)	(mV)	(μFcm^{-2})	(μFcm^{-2})	(μFcm^{-2})	(Ωcm^2)
11,20	4,20	3,95	63,67	67,69	60,78	48,72
28,00	4,80	4,35	55,71	61,47	55,72	72,17
112,00	6,25	6,05	42,78	44,20	40,52	84,58
480,00	7,45	6,85	35,89	35,89	31,84	104,29
1120,00	10,00	9,80	26,74	27,29	25,72	126,87

Si se define el grado de recubrimiento (Θ) en función de la capacitancias, C_o , C_i y C_{is} correspondientes a la capacidad diferencial del electrodo sin inhibidor, con inhibidor a la concentración c , y la capacidad diferencial a la superficie saturada,² y representado $\log\Theta/(1-\Theta)$ en función del log de la concentración molar (c) (Figura 3.7), se nota que con excepción para el APE se cumple una relación lineal en aproximadamente una década de concentración y se alcanza un valor límite por concentración M dada. Es muy importante resaltar que la pendiente de cada curva

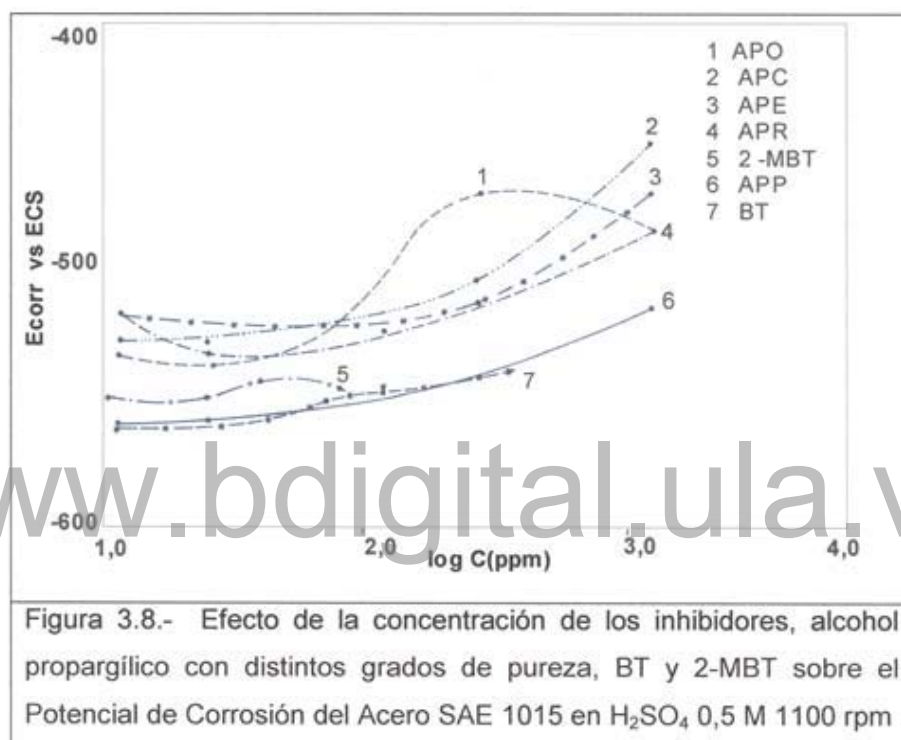
posee un valor distante de la unidad, así se tiene 0,6 y 1,6 para benzotriazol y 2-MBT respectivamente, los cuales se desvían ampliamente del comportamiento de una isoterma de Langmuir, implicando un error grande. Los datos publicados⁶⁻⁹ justificando esta interpretación de la inhibición basada en una adsorción sencillas tipo Langmuir no soportan un cuidadoso análisis de errores, siendo cuestionados por Sánchez et al.²



Con respecto a los resultados obtenidos con los inhibidores benzotriazol⁶ y 2-MBT⁸ en la corrosión del acero, un mecanismo de Langmuir es objetable y se puede aplicar el mismo razonamiento en base a los enlaces C-N. Sin embargo el sistema de la Figura 3.7 para el 2 MBT, muestra que la interacción inhibidormetal es mucho mayor que para el alcohol propargílico (APE), su oligómero (APO) y el benzotriazol (BT).

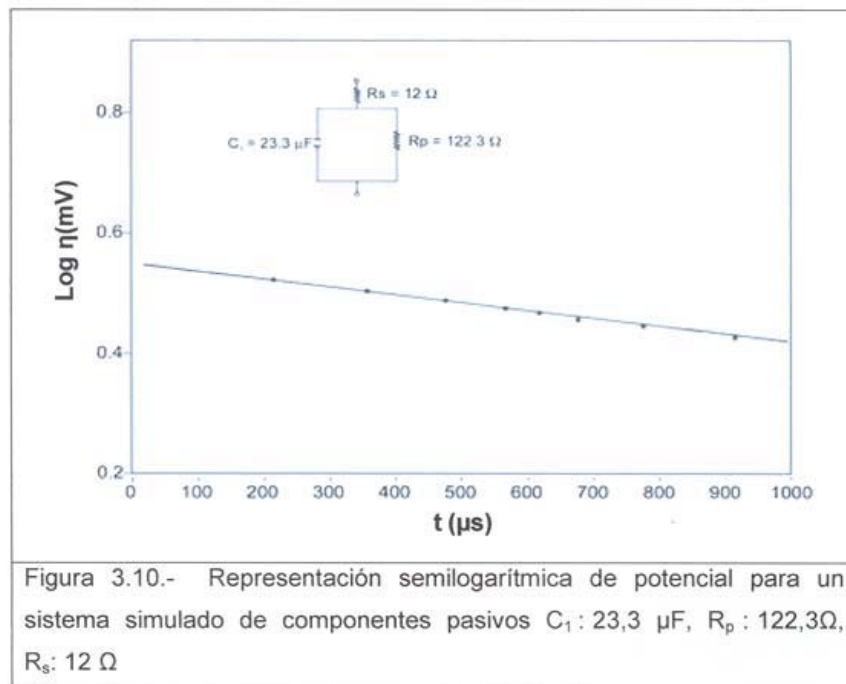
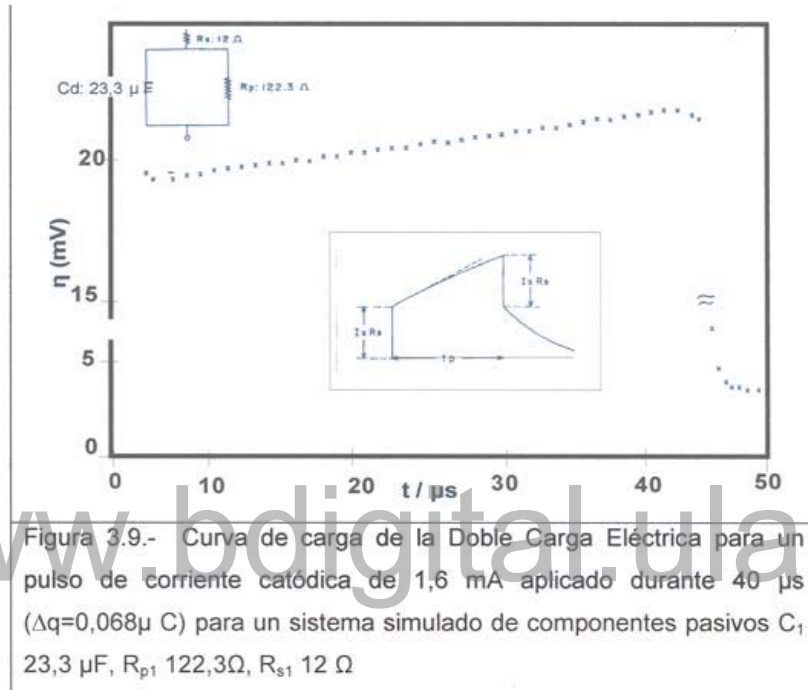
En la Figura 3.8 se muestra la variación del potencial de corrosión con la concentración del inhibidor. Se observa que para una misma concentración cada

inhibidor presenta un diferente potencial de corrosión con respecto a los otros. En general, el potencial de corrosión del hierro se desplaza a valores más positivos a medida que aumenta la concentración del alcohol propargílico y sus derivados, hecho que concuerda con datos de la literatura.⁶ En cambio para el sistema con benzotriazol o con 2-MBT no se observa variación apreciable.



En la Figura 3.9 se muestra la curva de carga de la doble capa eléctrica para el sistema correspondiente a la celda ficticia, elaborada con los siguientes valores: $C_d=23,3 \mu\text{F}$. $R_p=122,3\Omega$. Los cuales corresponden al sistema acero SAE 1015 en H₂SO₄ a 25°C y 15 minutos sumergido (Figura 3.3). El valor de la capacidad diferencial obtenido a través de la pendiente en el origen de acuerdo a la ecuación (2h), resultó de 22,86 μF , al aplicar una corriente de inyección de $I_c= 1,6 \text{ mA}$ y un tiempo de 40 μF . La representación semilogarítmica del descenso de η_t , para la celda ficticia presenta la conformación de una línea recta en toda la zona de descarga (Figura 3.10).

Los dos sistemas descritos anteriormente muestran las siguientes diferencias: a. la celda real presenta a tiempos menores de 250 μs , una zona en la cual el $\log \eta_t, \eta_o$ decrece linealmente con t (Figura 3.3); b. Los valores de R_p obtenidos de la ecuación (1.87), $|R_p = (2,3C_{dm})^{-1}|$, son: 115,4 Ω y 135,4 Ω correspondientes a la celda real y ficticia respectivamente.



Del análisis de las curvas experimentales de la zona de carga de la doble capa eléctrica para la celda ficticia se determinó el error que resulta -1,9%, indicando de este modo la confiabilidad del método de pulso coulométrico en la determinación de C_d . Para la celda real se observa un desvío de la linealidad con respecto a la celda ficticia (pese a que el sobrepotencial total aplicado es menor que 2,5 mV), que puede ser atribuido a que el circuito equivalente es más complejo, o a la modificación de la interfase por la perturbación introducida por el pulso. De aquí la conveniencia de tomar la pendiente de la curva de carga en el origen, zona donde la perturbación es mínima, coincidiendo así con lo cuestionado por González et al.¹⁰

El valor calculado de R_p para la celda ficticia a partir de la curva de descenso (Figura 3.10) difiere del valor real en un $10,7 \pm 1:0,5\%$. Este error si bien puede ser atribuido al fenómeno de absorción dieléctrica, dado que el capacitor utilizado era de dieléctrico poliestireno, resulta más que razonable para la evaluación de corrosión en sistemas prácticos.¹

Los resultados muestran en forma concluyente la utilidad del método coulométrico para la determinación de velocidades de corrosión en presencia y en ausencia de inhibidor, especialmente en este último caso, puesto que el pequeño desplazamiento eléctrico del sistema de la condición correspondiente a corrosión espontánea del metal, minimiza cualquier efecto de descomposición del inhibidor producido por perturbaciones eléctricas más drásticas como son las que se aplican en otras técnicas electroquímicas.^{4,5,11-14} Cuando esto ocurre, existe una incertidumbre en cuanto a si la inhibición es producida por el propio inhibidor o por sus productos de descomposición.¹⁵ Tal es el caso, por ejemplo, de la reducción del alcohol propargílico a alcohol alílico a potenciales más negativos que el potencial de corrosión del hierro en medio ácido.^{5,13}

2. Comportamiento del acero P-110 en medio con altos contenidos de CO₂ a condiciones de pozo

En la industria petrolera durante el proceso de extracción del crudo se utiliza principalmente acero, y dependiendo de las condiciones agresivas del fluido se hace necesario utilizar aleaciones especiales o el agregado de inhibidores de corrosión con la finalidad de mitigar la corrosión. Por las razones expuestas anteriormente, mediante técnicas electroquímicas se evaluó, el comportamiento frente a la corrosión bajo diferentes condiciones de presión parcial de CO₂, temperatura y tiempo de exposición, un acero en conjunto con un inhibidor comercial. El material está constituido por acero al carbono P-110 comúnmente utilizado en la completación de pozos. En la Tabla 3.3 y Figura 3.11 se presentan respectivamente la composición química, las propiedades mecánicas y, la microestructura del acero al carbono P-110. Este acero cumple con los requerimientos establecidos en las normas API 5A y 5AC,¹⁶ es decir un acero sin ningún tipo de microaleante y con una microestructura de martensítica revenida.



Figura 3.11. Microestructura del acero al carbono P-110 (martensita revenida).

Tabla 3.3. Composición química y propiedades mecánicas del acero al carbono P-110							
Elemento (% peso)							
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Mo
0,23	0,22	1,24	0,013	0,01	0,01	0,05	0,05
Propiedades Mecánicas							
	Ys	T.S.	EI	D			
	(Mpa)	(Mpa)	(%)	(HRc)			
	127,5	247,1	59	28			

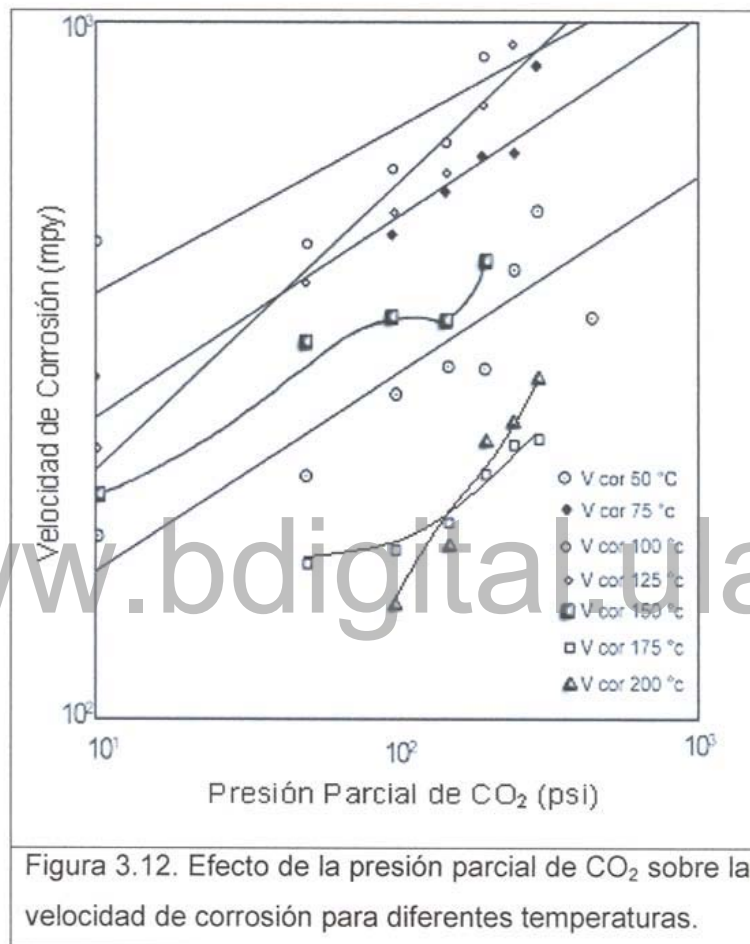
El inhibidor utilizado en la evaluación, según el fabricante es un inhibidor orgánico altamente dispersable en crudo y en agua formado por ésteres y resinas oxialquiladas con sal ácidoamina en solventes oxigenados de hidrocarburos mezclados.¹⁷ Las aminas actúan como surfactantes y tienen la propiedad de cambiar la tensión superficial, neutralizar el medio ácido con el aumento de pH. Estas cualidades le permiten ser recomendadas para el control de la corrosión causada por CO₂, H₂S y Oxígeno. Este producto tiene aplicación en pozos, líneas de crudo y líneas de transmisión de gas.¹⁷ En pozos de producción al inyectarlo, a 1000 ppm en base al total de fluido circulante sobre toda la superficie del sistema, proporciona una protección óptima por largos períodos de exposición. También se puede realizar tratamientos continuos en una concentración de 10 a 25 ppm. En la Tabla 3.4 se presentan las propiedades físicas de este inhibidor, según especificaciones del fabricante.

Apariencia y color	líquido negruzco, olor hidrocarburo
Punto de ebullición	162 °C
Presión de vapor	<5mm Hg a 38 °C
Densidad de vapor	>1, (aire:1)
Gravedad específica	0,912 a 60 °C
% volatilidad (volumen)	7
Tasa de evaporación	<5, (n-acetato butilo: 1)
Solubilidad en agua	esparcible
Densidad	0,85-0,95 g/cm ³
Viscosidad	15 cp a 38 °C, 60 cp a 5 °C
Solubilidad	aromáticos/alcoholes
Dispersable	hidrocarburos

En la Figura 3.12, se muestran los resultados de la velocidad de corrosión del acero P-110 en función de la presión parcial de CO₂ (Pp CO₂) y la temperatura, en términos generales se observa un aumento de la velocidad de corrosión con el aumento de la PpCO₂, en el intervalo entre 50-100°C, la velocidad de corrosión aumenta inicialmente con el incremento de la presión parcial de CO₂, mientras que, para valores de 100 y 5°C este efecto es más severo. El comportamiento lineal obedece a la siguiente ecuación:

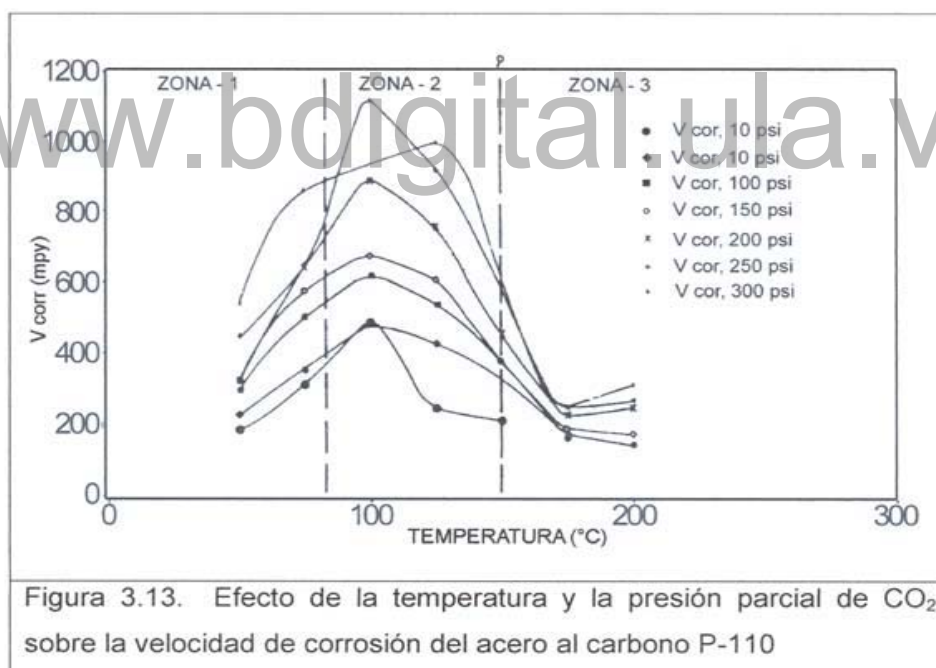
$$\log i_{\text{corr}} = 1,93 + 0,30 \log P_{\text{CO}_2} \quad (3.1.)$$

$$i_{\text{corr}} \text{ (mpy)}: P_{\text{CO}_2} \text{ (psi)}$$



A partir de 125 °C se observa una disminución de la velocidad de corrosión (V_{corr}) con respecto a 100 °C, pero al llegar a 200 psi se incrementa la V_{corr} . La ecuación anterior corresponde a la forma de una línea recta, cuya pendiente es 0,30, este valor no concuerda con el reportado por De Waard and Millians¹⁸ es válido para presiones altas y 25 °C, por lo que la diferencia en ambos resultados puede ser causada por las diferentes condiciones de ensayo y el tipo de material.

La Figura 3.13 muestra el comportamiento del material al incrementarse la temperatura de 50 a 200° e, para diferentes valores de la presión parcial de CO₂. En esta familia de curvas se pueden observar claramente un incremento de la V_{corr} cuando la temperatura aumenta de 50 a 100 °C, igual al efecto indicado por Ikeda, Mukai y Ueda, ^{19,20} donde se muestra que a 75 °C, la corrosión examinada sobre la superficie es uniforme. A temperatura comprendida entre 100 y 25°C se observa corrosión localizada y a partir de este intervalo se obtiene una disminución de la V_{corr} con la temperatura, alcanzándose valores de V_{corr} bastante bajos a 175°C, esto es debido a que a medida que la temperatura aumenta, la solubilidad de CO₂ en agua disminuye, favoreciendo la creación de productos insolubles que precipitan y se depositan sobre el metal, formándose así una capa que lo protege del medio corrosivo.



Los valores obtenidos a temperaturas entre 50 y 80°C corresponden a la corrosión tipo I,²⁰ donde la disolución del hierro aumenta con la temperatura, ya que posiblemente la capa de carbonato de hierro que se forma tiene poca adhesión sobre la superficie pasando a la solución. Entre 100 y 125°C la disolución anódica

del hierro y la velocidad de corrosión alcanzan sus máximos valores, debido a la formación de los primeros cristales de carbonato de hierro (FeCO_3) sobre la superficie del metal, creándose una capa heterogénea de lento crecimiento y con características porosas. En este tipo de sistema se forman sitios anódicos (poros) y catódicos (depósitos), propiciándose de este modo corrosión localizada.

A partir de los 125°C hasta los 175°C la velocidad de corrosión disminuye debido a la formación de una capa adherente y compacta. Esto se debe a que la nucleación de los cristales de carbonato es más rápida y uniforme, por lo que el proceso se considera controlado por la reacción catódica, cuyo paso más lento es la difusión de las especies reactantes a través de la capa protectora. Adicionalmente se observa que a medida que la presión parcial de CO_2 aumenta se obtiene un desplazamiento de la curva hacia mayores valores de velocidad de corrosión en función de la temperatura.

Los resultados obtenidos, concuerdan con los determinados por Ikeda^{19,20} quien define tres zonas basadas en estudios realizados a temperaturas de 60 y 100°C . Sin embargo, este trabajo permite definir más claramente el intervalo entre las zonas antes señaladas debido a que se trabajó a temperaturas intermedias de 75 y 125°C , lo que indica que la zona I se define entre temperaturas menores de 80°C , la zona II entre 80 y por debajo de 150°C , quedando la inquietud en este caso de lo que ocurre a temperaturas entre 125 y 150°C , y la zona III definida a temperaturas mayores de 150°C .

En la Figura 3.14 se muestra la curva de Arrhenius para los valores de la Figura 3.13. La presencia de una curvatura en esta gráfica sugiere la existencia de un mecanismo complejo, el cual puede involucrar varias reacciones de disolución y difusión de las especies a través de una capa protectora, por lo tanto la tasa de corrosión puede aumentar o disminuir con la temperatura. Por lo que los valores de energía de activación aparentemente son bajos, que están siendo afectados

por problemas difusionales. En esta gráfica el máximo de la curva corrobora los resultados obtenidos por Ikeda ^{19,20} los cuales sugieren la formación de una capa de FeCO_3 sobre la superficie que inhibe la reacción global de corrosión, de allí se obtiene una aparente energía de activación negativa ($-E_a$) a temperaturas mayores de 100°C .

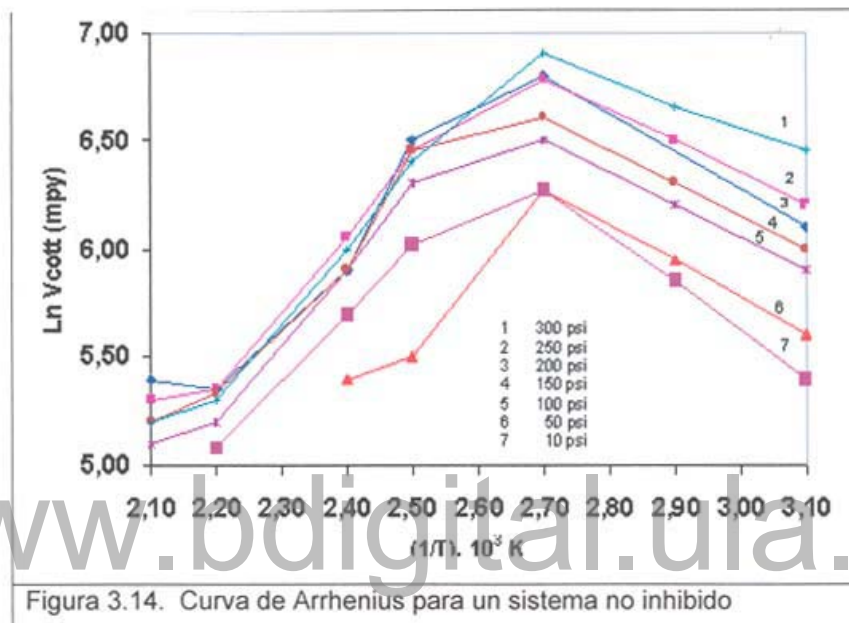


Figura 3.14. Curva de Arrhenius para un sistema no inhibido

En la Figura 3.15 se muestra el comportamiento continuo del inhibidor A, a 50 ppm, PpCO_2 de 300 psi y un aumento variable de temperatura, condiciones más drásticas que las de fondo de pozo.

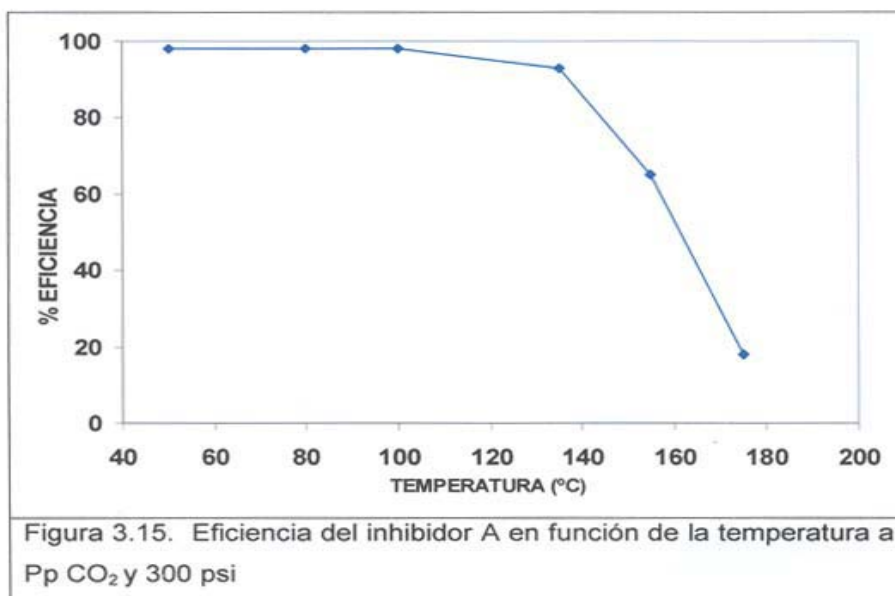
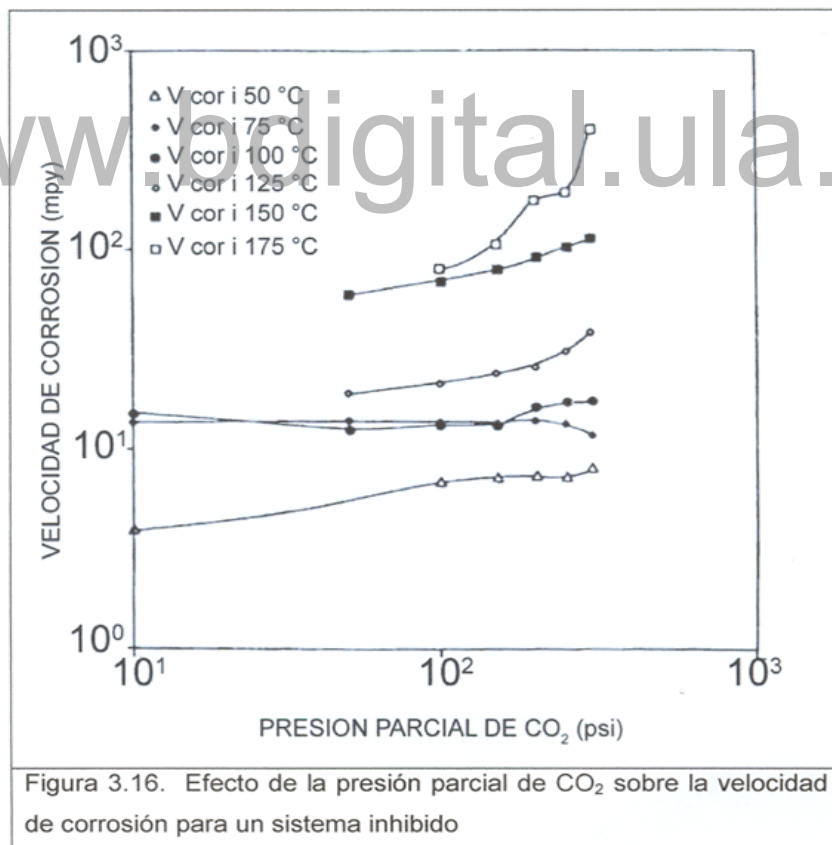


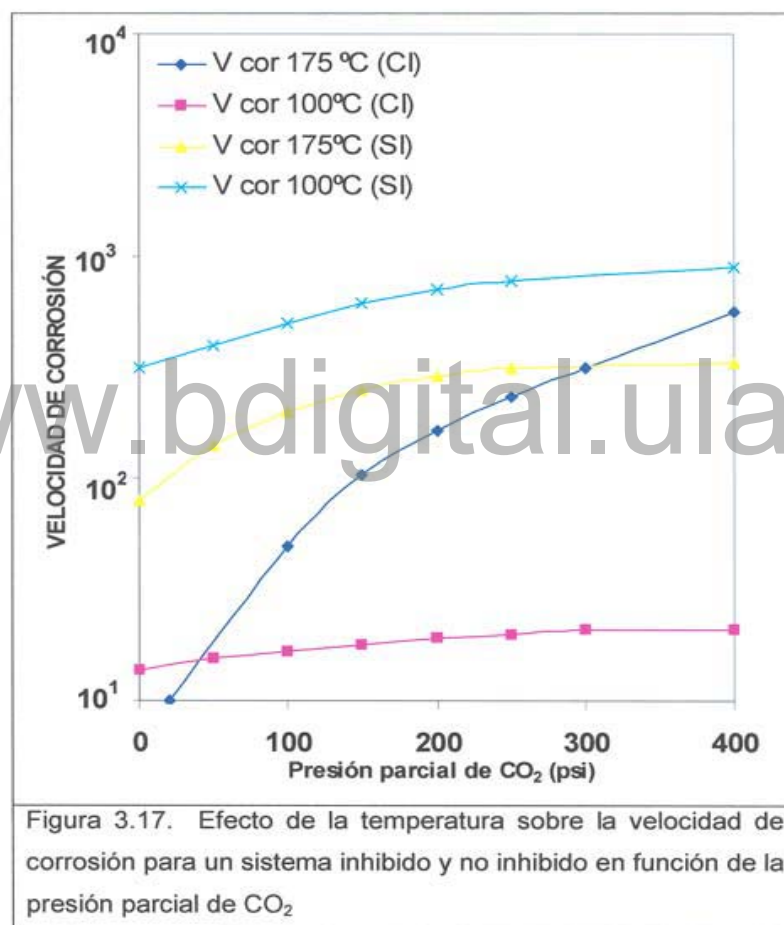
Figura 3.15. Eficiencia del inhibidor A en función de la temperatura a PpCO_2 y 300 psi

Se puede observar que este inhibidor tiene una eficiencia de más de 90% en un intervalo de temperatura de 50 hasta 125°C, a 150°C se observa un valor de eficiencia bastante bajo con respecto al estimado para 50 y 125°C. Estos resultados coinciden con los estudios de estabilidad térmica ¹⁷ donde se comprobó que a 150°C ocurre un fenómeno de degradación térmica del inhibidor, formando productos insolubles que aclaran el proceso de corrosión.

En la Figura 3.16 se muestra el efecto de la presión parcial de CO₂ sobre la velocidad de corrosión en presencia del inhibidor en un intervalo de temperatura de 50 a 175 °C. En esta figura se observa un suave aumento de la velocidad de corrosión con la presión parcial de CO₂ comparado con el obtenido en soluciones de NaCl sin inhibidor.



En la Figura 3.17 se puede observar el comportamiento de los dos sistemas inhibido y no inhibido con respecto a la temperatura en función de la $ppCO_2$, y se comprobó que el inhibidor tiene una eficiencia del 98% para valores de temperaturas por debajo de $120^\circ C$ mientras que para temperaturas mayores de $150^\circ C$ y en particular para $175^\circ C$ se observa un aumento considerable de la velocidad de corrosión, esto se debe a la degradación térmica del inhibidor a esta temperatura tal como se demostró por los estudios de estabilidad térmica.¹⁷



En la Figura 3.18 se grafica la ecuación de Arrhenius en función de la temperatura y la presión parcial de CO_2 . Observándose en todas las curvas un comportamiento similar y obedecen a la siguiente ecuación:

$$\ln(V_{corr}) = 7,31 - E_a/Rt \quad (3.2.)$$

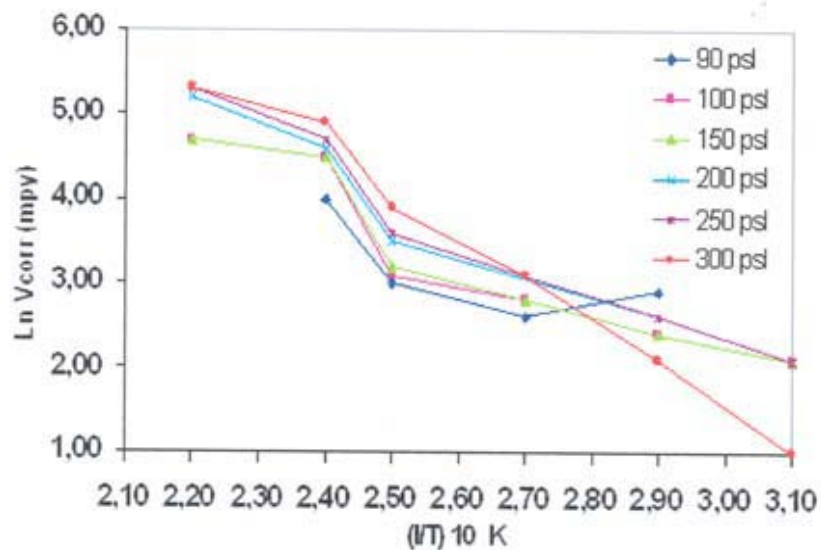
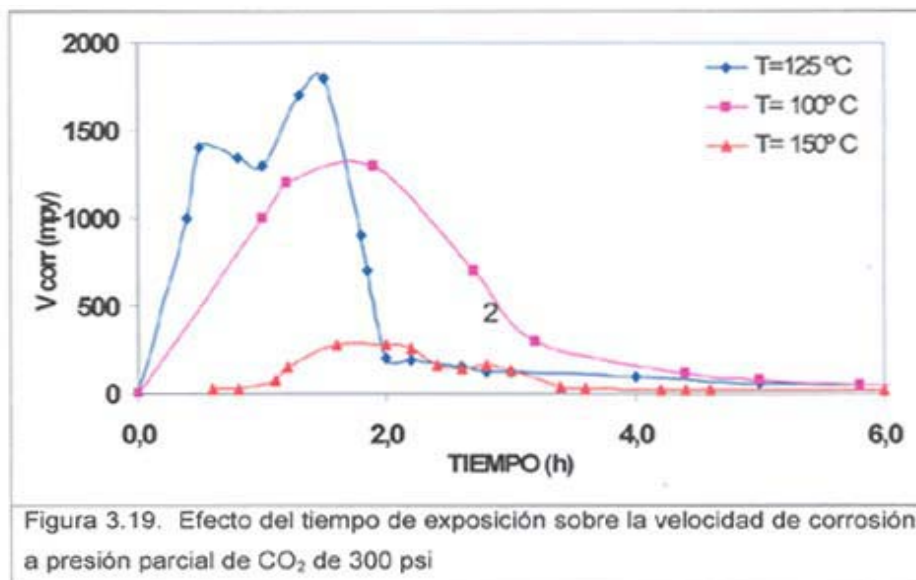


Figura 3.18. Curva de Arrhenius para el sistema con inhibidor



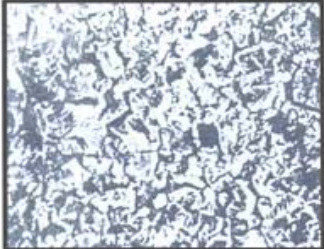
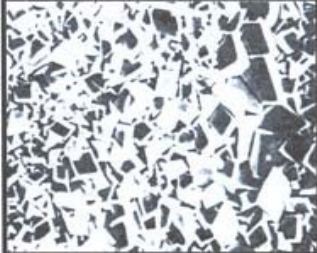


En la Figura 3.19 se observa como la velocidad de corrosión disminuye bruscamente (1800 a 4 mpy), en un periodo muy corto de 3 horas aproximadamente y a una presión parcial de CO₂ de 300 psi. También se observa que a temperaturas entre 100 y 25 °C se alcanza un valor máximo de velocidad de corrosión por encima de 1300 mpy, en un periodo de tiempo corto, debido a la variación de la temperatura hasta alcanzar un valor constante a partir del cual la velocidad de corrosión comienza a disminuir con el tiempo, lográndose un valor constante de velocidad de corrosión de aproximadamente 40 mpy para 100 °C, y 20 mpy para 125 °C mientras que para 150 °C el valor máximo de velocidad de corrosión está muy por debajo del valor con respecto a 100 y 125 °C, esto tal vez se debe a que la cantidad de la reacción es acelerada a esta temperatura, favoreciendo así la formación de carbonatos de hierro a estas condiciones. Por lo tanto se supone que 150 °C se forma una capa de carbonato de hierro bastante compacta y adherente que protege al metal del medio corrosivo.

El análisis de los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero al carbono se realizó en base a las técnicas de análisis por microscopía electrónica

de barrido (SEM) y EDX, análisis por espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS).

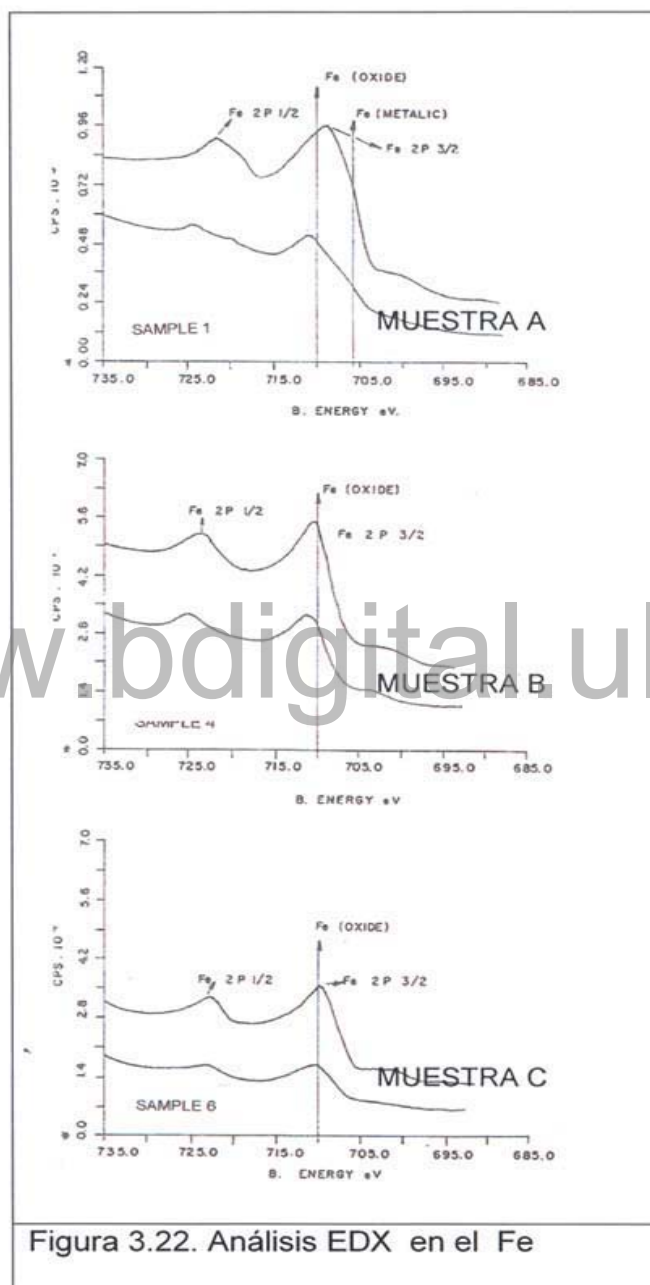


En la Figura 3.20 se representan las estructuras microscópicas de la superficie del acero al carbono P-110 en un sistema no inhibido a 50, 120 y 50 °C y 300 psi. En la Figura 3.20a se observa una estructura amorfa sin formación de cristales, esto se debe a que por debajo de 100 °C no se forman los carbonatos de hierro sobre la superficie metal.²⁰ En la Figura 3.20b se observa claramente la etapa de formación de los carbonatos a 120 °C, lo que comprueba los trabajos desarrollados por Ikeda y colaboradores,²⁰ en el cual proponen que la capa protectora de productos de corrosión se forma en una región cercana a los 100°C. Como se observa en esta estructura los granos están en proceso de formación por lo que se tiene una capa de productos de corrosión porosa, heterogénea y poco adherente, originando corrosión de tipo localizado sobre los aceros al carbono P-110. En la Figura 3.20c se observan cristales, de carbonatos de hierro, perfectamente formados. Estos cristales se encuentran muy unidos entre sí creando una capa homogénea de productos de corrosión, los cuales de acuerdo a los resultados obtenidos mediante velocidades de corrosión a 10°C protegen al metal del medio contra la corrosión por CO₂.

	
<p>Figura 3.20 a. Capa Porosa a T < 100 °C</p>	<p>Figura 3.21 a. Formaciones de costras de hierro capa Porosa a 100 °C</p>
	
<p>Figura 3.20 b. Formaciones de los cristales de carbonato de hierro a a T < 120 °C</p>	<p>Figura 3.21 b. Cristales de carbonato de hierro capa homogénea muy adherente a 100 °C</p>
	
<p>Figura 3.20 c. Cristales de carbonato de hierro a 150 °C</p>	<p>Figura 3.21 c. Cristales de FeCO₃ y formación de pequeños cristales de CaCO₃ a 100 °C</p>
<p>Figura3.20. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los productos de corrosión del acero al carbono P-110.</p>	<p>Figura3.21. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de los productos de corrosión del acero al carbono P-110 para un sistema inhibido.</p>

En la Figura 3.21 se observan las formaciones sobre el acero P-110, para un sistema inhibido. En la Figura 3.21 a se observa una estructura completamente diferente a la mostrada en la Figura 3.20a sometidas a las mismas condiciones de ensayo. Se supone que el inhibidor de acuerdo a su interacción con la superficie y

a 50°C modifica la estructura de la superficie metálica. Un análisis puntual por EDX (Figura 3.22a) a la muestra A, determinó que estos productos corresponden a hierro y cloruros. Sin embargo, no se pudo determinar presencia de N, componente principal del inhibidor porque el equipo tiene poca sensibilidad para detectar dicho elemento. En la Figura 3.21 b se observan los cristales de productos de corrosión ya formados. Probablemente la presencia del inhibidor favoreció la formación de los mismos a temperaturas menores de 120°C. En la Figura 3.21c se observa una estructura cristalina diferente a la mostrada en la Figura 3.20c. A 150°C se observa la formación de pequeños cristales sobre la supuesta capa de carbonatos de hierro. Se puede sugerir que el inhibidor cambia la estructura química de los productos de corrosión al incorporarse en el interior de dicha capa de productos de corrosión,²¹ proveyendo una buena protección. Los análisis de EDX (Figura 3.22b) localizaron Ca puntual, el cual probablemente proviene del agua con la cual se preparó la solución de ensayo y los cristales observados en esta configuración probablemente son carbonos de calcio. Posteriormente los análisis de XPS no suministraron información al respecto debido a que el N encontrado se encuentra presente en el metal base como contaminante.



3. Evaluación de inhibidores utilizados en estimulación de pozos de Producción

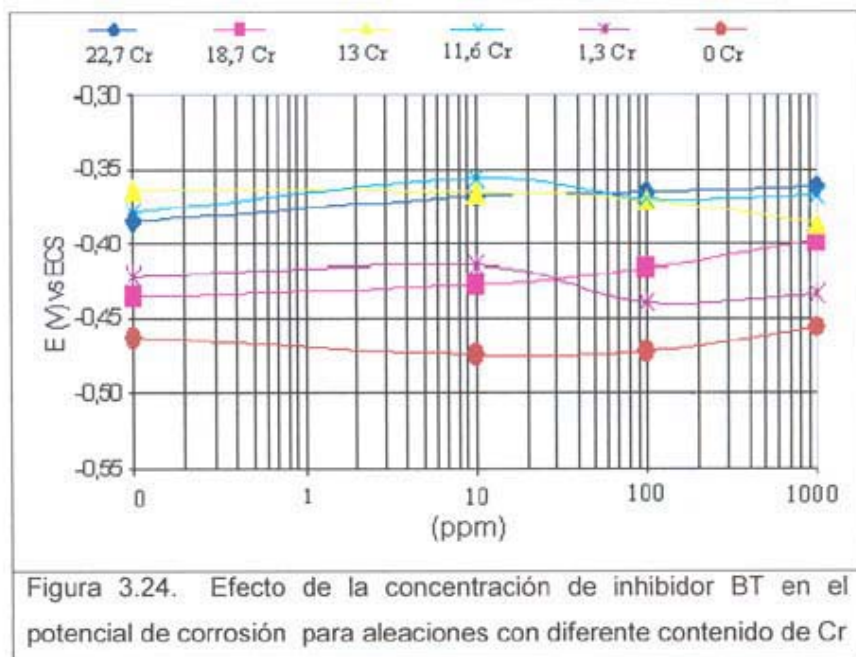
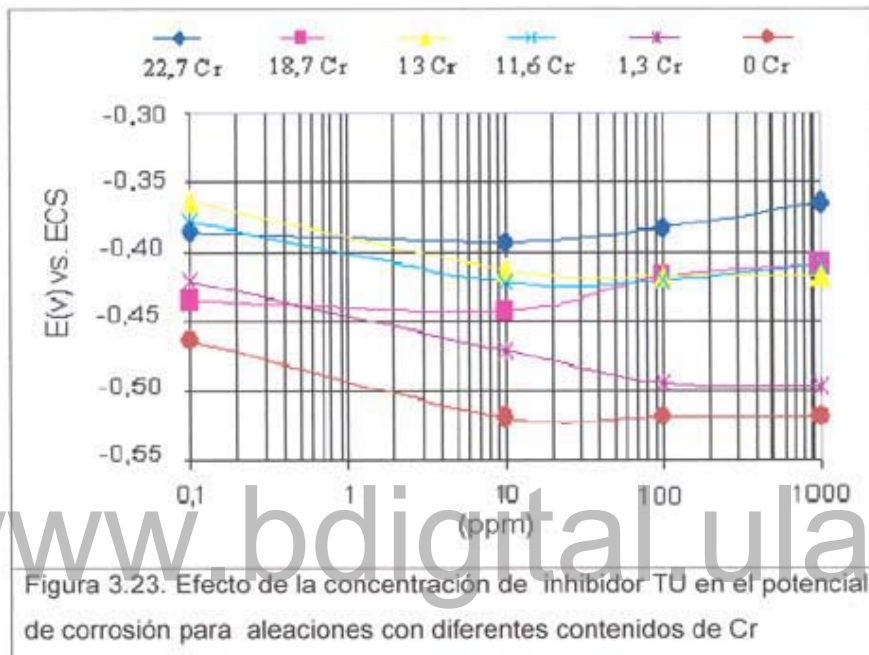
Dado los problemas de corrosión que se presentan en el momento de estimular un pozo y en particular con las aleaciones que ofrecen una resistencia a la corrosión por la formación de una película pasiva, se evaluaron aleaciones metálicas con diferente contenido de cromo en conjunto con inhibidores de corrosión que son más específicos para el acero. La composición química de las aleaciones metálicas utilizadas en los ensayos se presenta en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Composición química de las aleaciones

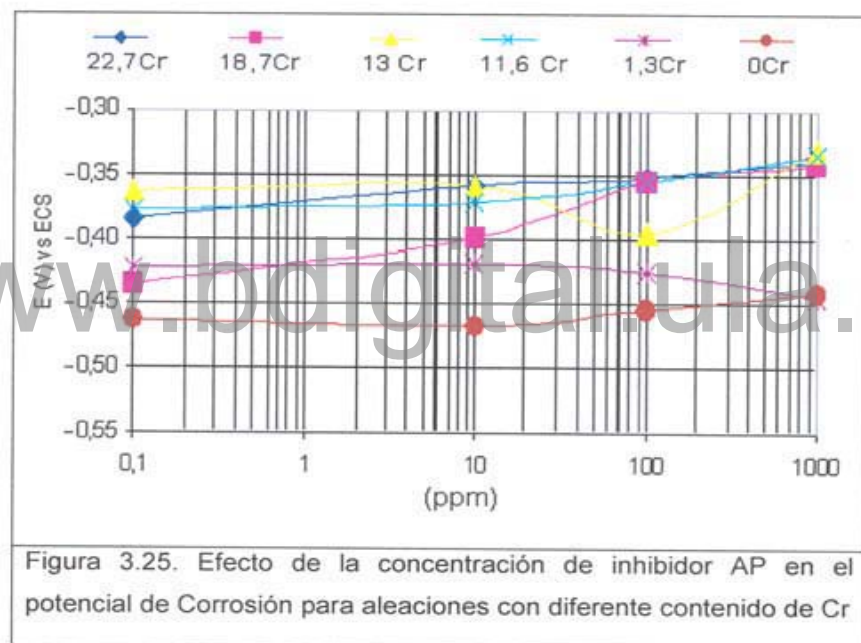
Muestra	%Cr	%Fe	%Ni	%Mo	%Mn	%V	%Sn	%Ti	Similitud
0 Cr	-	98	-	-	1,93	-	-	-	-
1,3 Cr	1,3	94,6	-	0,31	2,03	-	0,49	0,4	ASTM A 182 (F7)
11,6 Cr	11,6	78,1	5,6	2,13	0,86	0,1	0,31	0,06	AMS 5629
13 Cr	13	77,2	5,3	2,06	2,17	0,08	-	-	AMS 5520
18,7 Cr	18,7	70,9	9,6	0,14	-	-	-	-	309
22,7 Cr	22,7	68,8	4,9	3,35	-	0,12	-	-	-

En la Figura 3.23 se observa que los potenciales de corrosión de las aleaciones de Cr en presencia de tiourea (TU) tienden a ser más negativos en presencia de TU que en su ausencia, es decir que a medida que se incrementa la concentración de TU los potenciales se hacen más negativos, tal como se observa para las aleaciones 0 %Cr y 1,3 %Cr. Este comportamiento es similar para la mayoría de las aleaciones, ya que, a medida que se aumenta la concentración del inhibidor los potenciales se hacen más negativos, excepto para las aleaciones de mayor contenido de cromo (18,7 %Cr y 22,7 %Cr).

Para los casos en que se utilizó benzotriazol (BT) y alcohol propargílico (AP), el potencial de corrosión es variable según la aleación utilizada, existen valores de potenciales en los cuales en presencia de inhibidor se hacen más positivos y viceversa como es el caso de BT. Este comportamiento se muestra en la Figura 3.24, en la cual existe una leve tendencia de los potenciales de



corrosión a ser más negativos para las aleaciones de acero al carbono, 18 % Cr y 22 %Cr, mientras que en las demás aleaciones, este potencial tiende a ser más positivo a medida que aumenta la concentración del inhibidor; cuando se utiliza AP (Figura 3.25) los potenciales en la mayoría de las aleaciones tienden a ser más positivos a medida que se incrementa la concentración de inhibidor excepto, para la aleación de 1,3 %Cr en donde los potenciales disminuyen a medida que se incrementa la concentración de inhibidor. Como se puede observar los potenciales de corrosión son más positivos en presencia de TU que en BT y AP, donde en pocas ocasiones los potenciales tienden a ser más positivos en medio ácido sin inhibidor.-



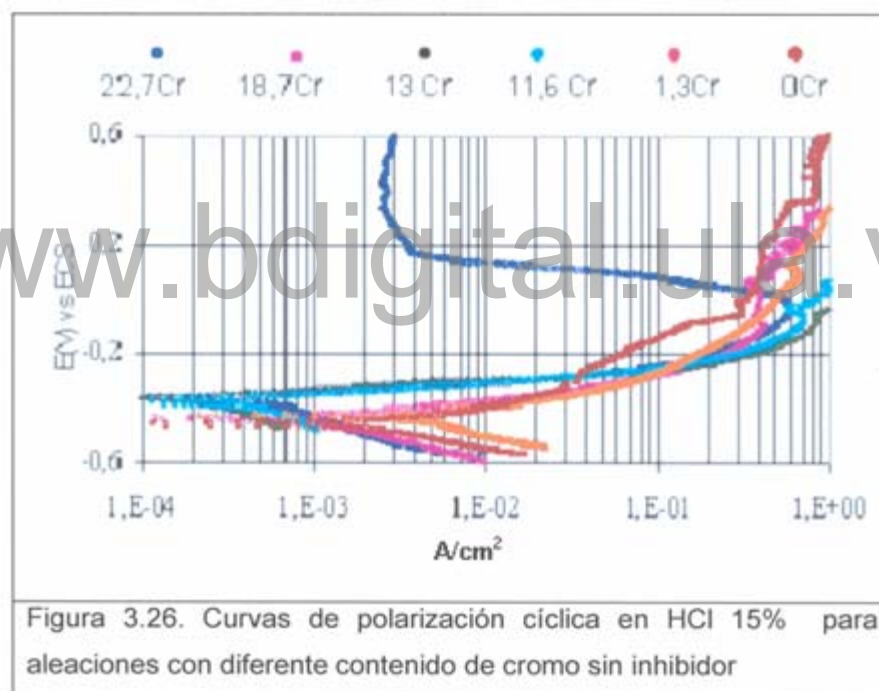
3.1. Resultados de las Pruebas Electroquímicas

Los estudios de corrosión se realizaron mediante:

3.1.1. Ensayos electroquímicos:

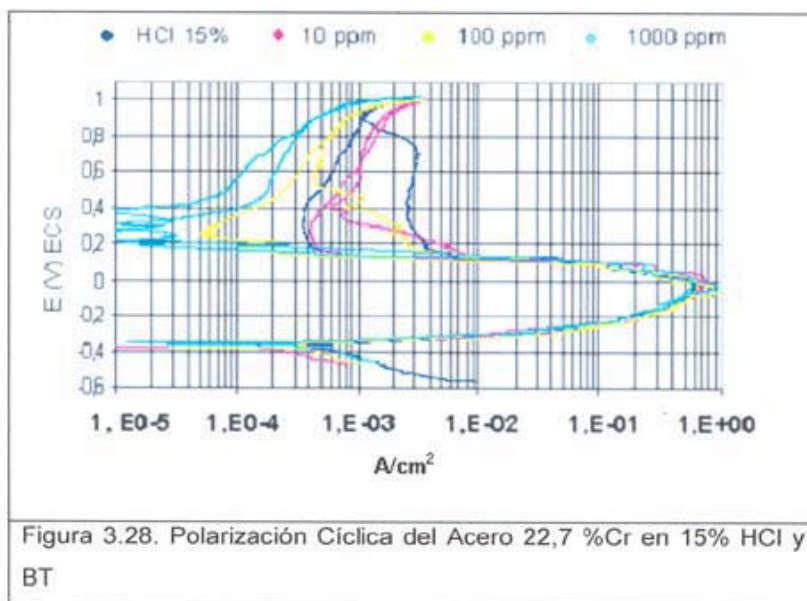
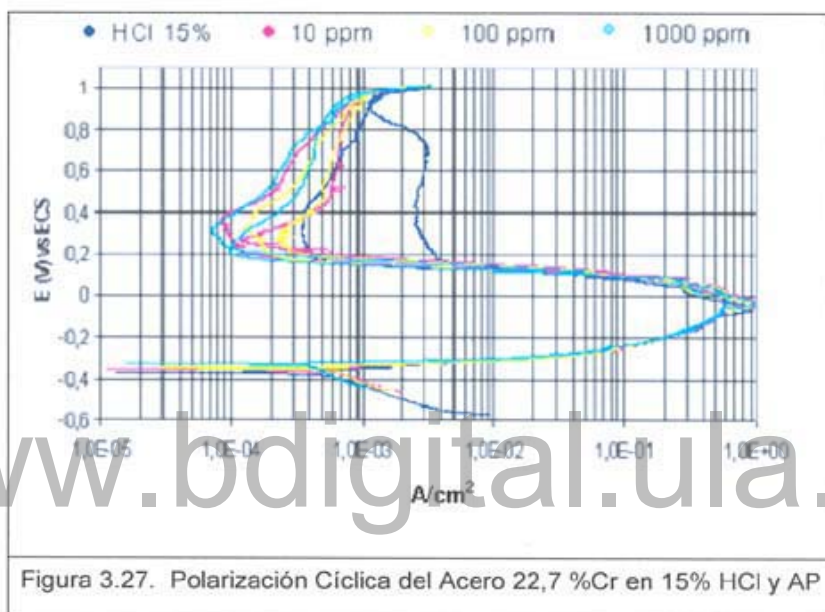
En la Figura 3.26 se presentan las curvas de polarización cíclica correspondiente a las diferentes aleaciones de Cr en medio ácido, sin inhibidor. Solo la aleación que posee el mayor contenido de cromo (22,7 %) presenta un comportamiento activo -

pasivo en este medio, mientras que el resto de las aleaciones exhiben condición activa. Sin embargo, se nota que la densidad de corriente de pasivación es mayor que la densidad de corriente de corrosión, por lo que la película que se forma no ejerce función protectora. Esta actividad de las aleaciones con diferente contenido de cromo comprometen su vida útil, cuando se instalan en pozos que en un momento dado requieran ser estimularlos mediante el agregado de HCl, razón por la cual se debe desarrollar un análisis para justificar su manejo bajo tales condiciones. Una de las alternativas es la aplicación de inhibidores de corrosión a este tipo de aleaciones especiales, sin embargo en el mercado existe limitación de la disponibilidad de estas sustancias.



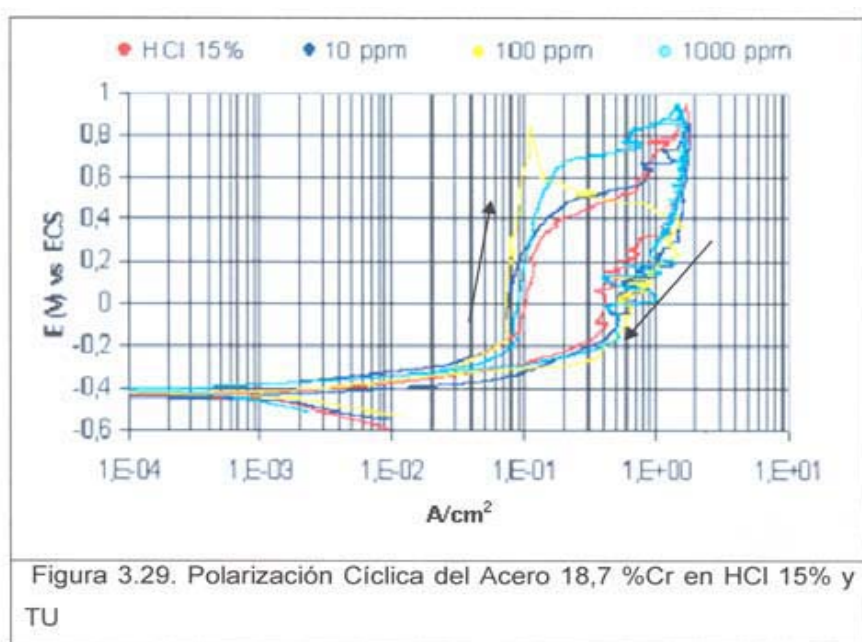
En las Figuras 3.27 - 3.30, se observa el comportamiento de algunas de las aleaciones con diferente contenido de cromo que fueron expuestas a soluciones de HCl 15% con diferente contenido de inhibidor. En la Figura 3.27, que corresponde a acero con 22,7 %Cr, se nota que el inhibidor APG no modifica la densidad de corriente crítica de pasivación, y beneficia en muy poco a la densidad de corriente de pasivación, ya que aún cuando la logra disminuir no lo hace de un

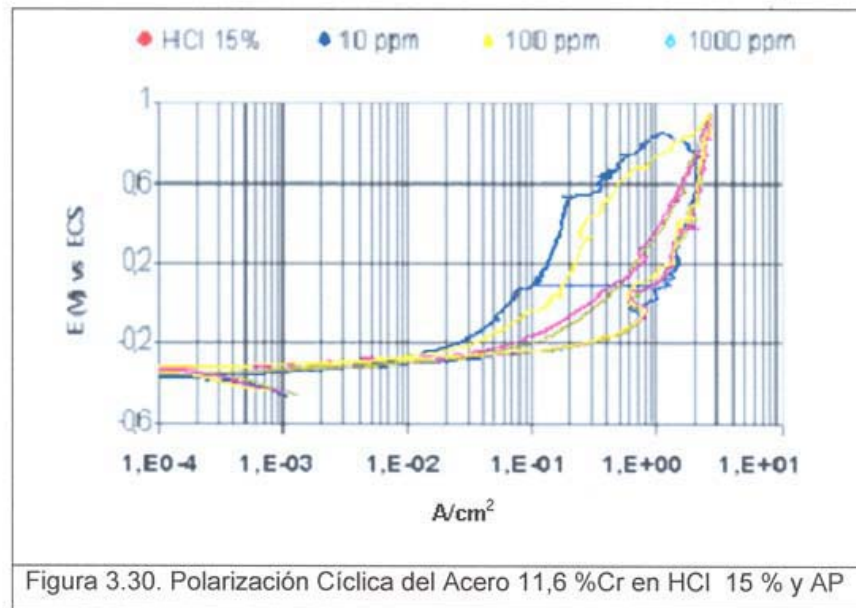
modo constante sino que la densidad de corriente en esta zona aumenta progresivamente con la variación a potenciales más positivos, restringiendo la condición pasiva. En la Figura 3.28 se observa para el inhibidor BT un comportamiento similar al inhibidor AP en cuanto al efecto de la pasividad sobre el acero con 22,7%Cr en HCl 15%.



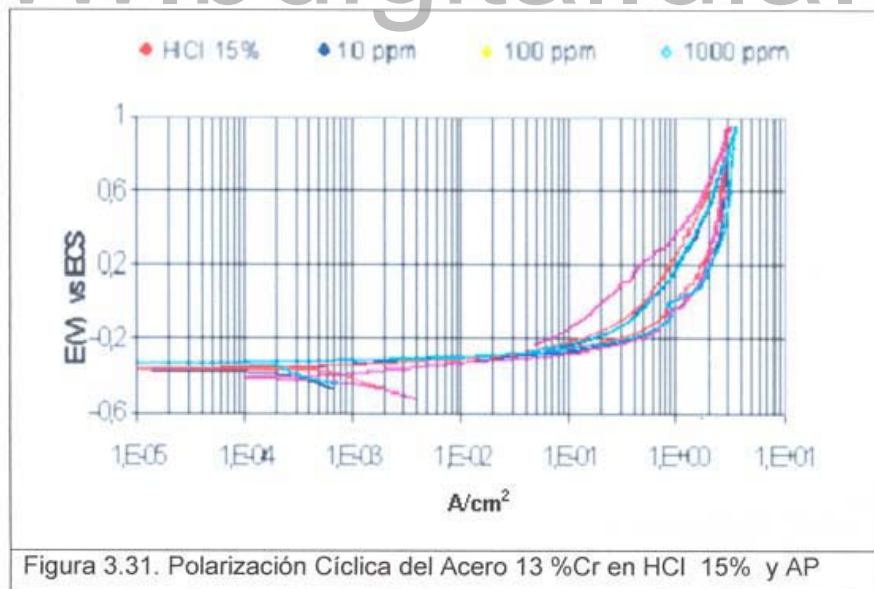
En la Figura 3.29 se observa la curva de polarización cíclica del acero 18,7 % Cr en HCl al 15 % y TU en la cual se nota una ausencia en la inhibición, por el contrario se produce una estimulación de la corrosión del inhibidor sobre la aleación. Esta discrepancia que puede ocurrir al aplicarse alguna sustancia, que se considere inhibidora, es importante realizar un análisis previo antes de usar un producto sobre material metálico y en cualquier medio, de modo que el sistema no sea sometido a una corrosión acelerada, por ausencia de un previo estudio donde se advierta la discrepancia irracional.

La Figura 3.30 corresponde a las curva de polarización de la aleación de acero con 11,6 %Cr y sumergido en AP donde se observa que no se logra condición de pasividad. Aún cuando para alguna concentración del inhibidor AP (1000 ppm) disminuye la densidad de corriente de corrosión, tampoco es menos cierto que para otras concentraciones (10 ppm) aumenta la densidad de corriente de corrosión. Por esta razón es necesario evaluar no solo el inhibidor sino también una diversidad de concentraciones. Las Figuras 3.29 y 3.31 presentan una situación similar a la de la Figura 3.30.



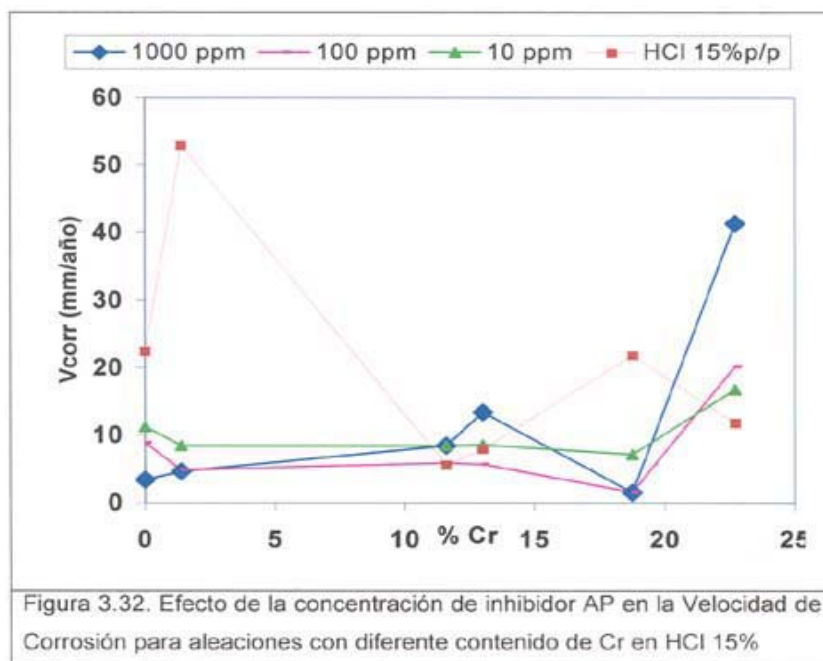


www.bdigital.ula.ve

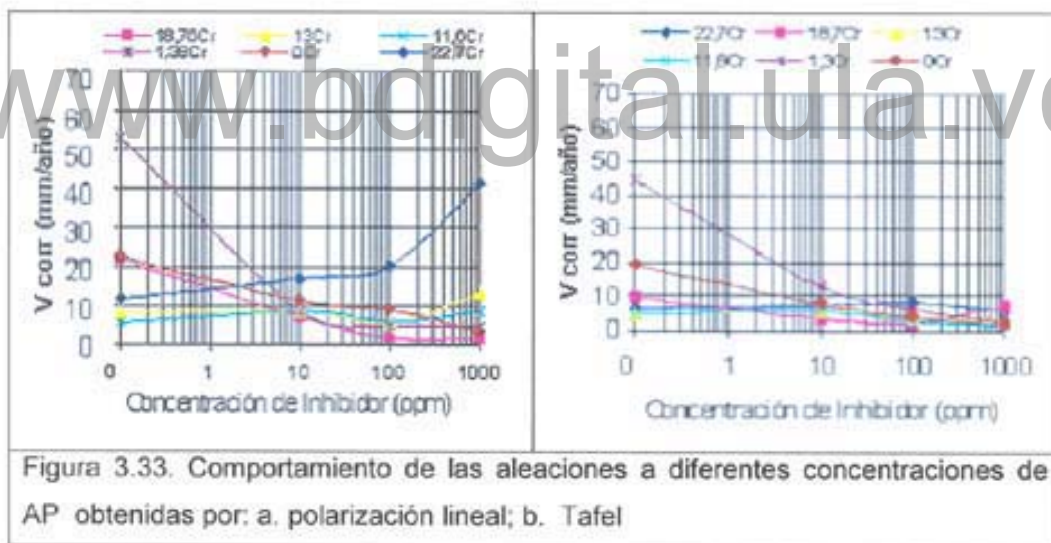


En las Figuras 3.32 - 3.34 se presentan las V_{corr} obtenidas por polarización lineal. Ahí se observa que no existe una relación directa entre el % de cromo y la V_{corr} , debido a que tanto para bajos y altos porcentajes de Cr, la V_{corr} es alta, no existiendo un aceptable contenido óptimo de Cr. Igual comportamiento se presenta con respecto a la concentración de los inhibidores, aunque la eficiencia de éstos depende de varios factores, los cuales se intenta controlar.

Varios autores²² que han trabajado con 22 %Cr y 13 %Cr sugieren que la diferencia de la agresividad del medio sobre 22 %Cr con respecto a 13 %Cr, probablemente se deba a la estructura del acero duplex la cual es ferrítica-austenítica. Estos autores sugieren que la fase ferrítica es preferentemente atacada por soluciones ácidas inhibidas. Este fenómeno no se conoce por completo y porque el ataque tiene lugar sobre la fase ferrítica, especialmente cuando se expone en medios que contienen fluoruro. Probablemente esta circunstancia se deba a que esta fase contiene bajas concentraciones de níquel, lo que origina zonas galvánicas que podrían dar lugar a una corrosión más agresiva.²²



En la Figura 3.32 se observa que en general la V_{corr} obtenida por polarización cíclica, disminuye a medida que se incrementa la concentración del inhibidor AP, relación que se cumple para las aleaciones acero al carbono, 1,38 %Cr y 18,76 %Cr. Para las aleaciones 11%Cr; 13 %Cr; y 22 %Cr esta relación es muy variable. En la aleación de 11%Cr se observa que la V_{corr} aumenta en cada una de las diferentes concentraciones utilizadas y que para la aleación 22%Cr la V_{corr} es directamente proporcional a la concentración de inhibidor. Para el caso 13 %Cr esta relación cambia, debido que para 10 ppm la velocidad de corrosión es muy cercana a al velocidad de corrosión del blanco (HCl 15%) ,100 ppm es efectiva, pero para 1000 ppm aumenta considerablemente la velocidad de corrosión en comparación con las demás concentraciones, pudiese ser que para esta concentración se produzca una desorción de AP, por lo tanto una cantidad insuficiente o elevada de inhibidor en esta aleación incrementan la V_{corr} .



En la Figura 3.33 se observa como a medida que se incrementa la concentración del inhibidor la velocidad de corrosión disminuye y que para algunas aleaciones como 22%Cr, 13%Cr y 11,6%Cr, el AP no es totalmente efectivo debido a que en algunos casos incrementa ligeramente la velocidad de corrosión a medida que se aumenta la concentración de AP. Las diferencias entre las V_{corr} puede deberse a la modificación que sufre la superficie, al reaccionar con el medio agresor y el

inhibidor, dando como resultado formación de sales insolubles y otras ligeramente solubles que se depositan o reaccionan con la superficie del metal activo. Este mecanismo formulado y demostrado por Putilova, Balenzin y Barranik²³ prevalece sobre aquel en el cual se asume una adsorción superficial del inhibidor. Otros de los factores que influyen en la inhibición del AP es la formación de agentes quelantes, que intervienen en la capa pasiva sobre la superficie del metal, en la cual ocurre el reemplazo del grupo hidroxil con un átomo de nitrógeno u otro elemento que disminuya la actividad del AP igualmente con iones de la molécula del alcohol modificada al ponerse en contacto con el ácido, alterando su actividad inhibidora.²⁴ Otros autores,²⁵ han estudiado el incremento de la velocidad de corrosión en aleaciones que contienen cromo, atribuyendo este fenómeno a la presencia de los metales más nobles presentes en la aleación tales como Cu, Ni, y Cr los cuales aceleran la velocidad de corrosión del acero en soluciones ácidas a medida que se incrementa la concentración del inhibidor.

La TU es diferente a los otros inhibidores, ya que pierde su eficiencia progresivamente y eventualmente actúa como promotor de la corrosión,²⁶ atribuyéndose esta pérdida de eficiencia a la reducción de TU a especies que promueven la corrosión. En el acero esta pérdida fue atribuida a la liberación de H₂S de la TU, como resultado de la reducción de la misma a potenciales más negativos que -400 mV vs ECS. El H₂S actúa como un acelerador en la disolución del acero, en donde Singh²⁷ obtuvo un comportamiento ondulatorio al graficar %Inh vs log C mol/L. Este comportamiento concuerda con el obtenido en esta investigación Figura 3.34 para la V_{corr} en (a) y (b).

Otras de las posibles explicaciones confirmada por Mehta²⁸ es que una vez formada la monocapa o la capa protectora sobre la superficie del metal, la TU no adsorbida se descompone estimulando la disolución del metal. Este comportamiento ocurre a altas concentraciones de TU y promueve la formación de HS⁻ y S²⁻ sobre la capa protectora formada, por lo que estas especies interfieren en

la estabilidad de dicha capa, promoviendo la adsorción de hidrógeno sobre el metal y la subsiguiente penetración en la superficie de la aleación. Mehta²⁸ encontró también que la monocapa no crece en las mismas proporciones en HCl que en H₂SO₄ y que probablemente sea por la presencia de iones Cl⁻, impurezas y productos secundarios de las reacciones anódicas.

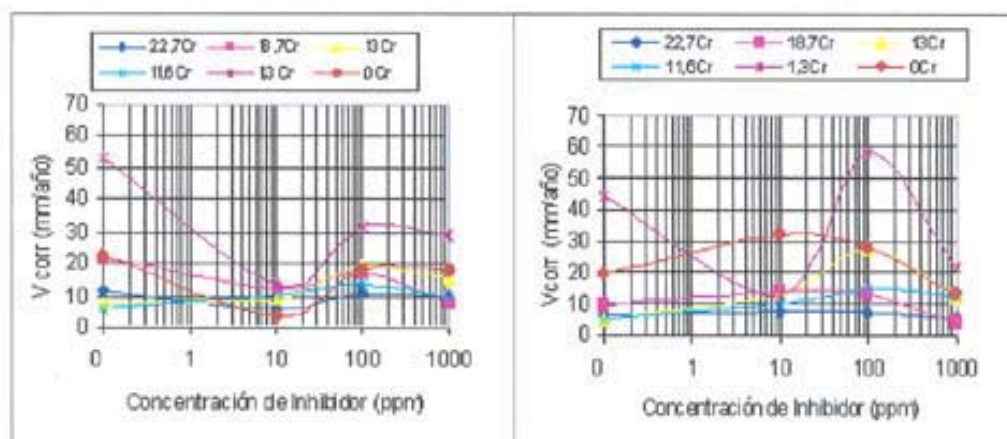
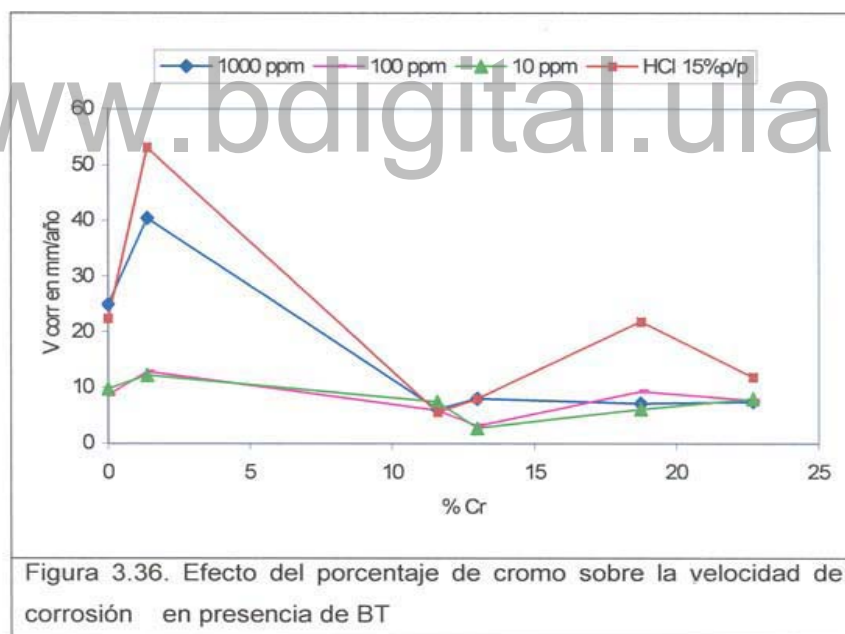
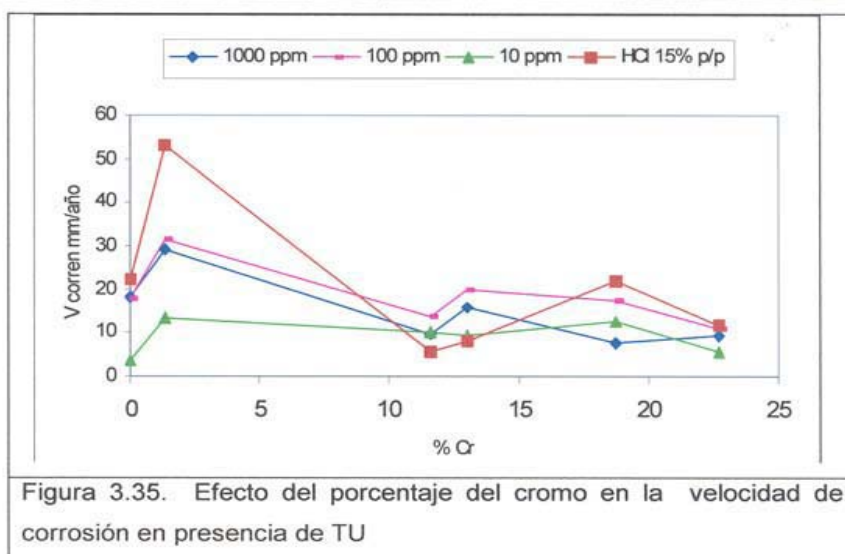


Figura 3.34. Comportamiento de las aleaciones a las diferentes concentraciones de inhibidor (TU). (a) Polarización Lineal; (b) Tafel

En la Figura 3.35 se observa que la TU en ninguna de las concentraciones utilizadas es efectiva para las aleaciones de 11 %Cr y 13 %Cr en las cuales se incremento la V_{corr} con respecto al blanco. La concentración a la cual la eficiencia es más elevada es a 10 ppm y que al ir incrementándose la concentración del mismo, se hace inestable su comportamiento posiblemente por los subproductos de inhibición de la tiourea como se ha explicado anteriormente. Con respecto al AP, la TU actúa más eficientemente como inhibidor que el AP sobre un número mayor de aleaciones con Cr.

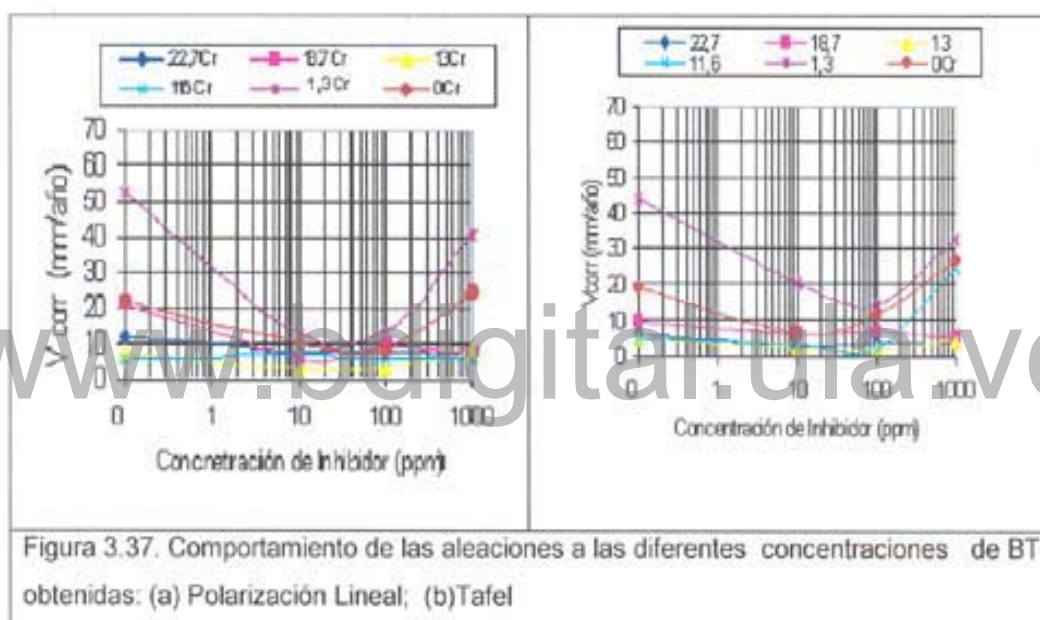
En el caso de BT (Figura 3.36) se observa claramente que este inhibidor presenta uno de los mejores comportamientos frente a la mayoría de las aleaciones, excepto para la aleación de 11 %Cr en donde no se observo variación significativa en la eficiencia en las concentraciones utilizadas. De acuerdo a los resultados obtenidos se tiene que la mejor acción inhibidora sobre las aleaciones con cromo

decrece de la siguiente manera: BT>TU>AP.



El comportamiento de las aleaciones con respecto al BT (Figura 3.37) es similar al del AP, en donde a medida que se aumenta la concentración de inhibidor disminuye la V_{corr} excepto para las aleaciones de 1,3 %Cr y la de acero al carbono, en donde se observa que a 1000 ppm de inhibidor se incrementa la

velocidad de corrosión. Este efecto puede ser explicado similarmente como lo hicieron Hollander y May,²⁹ los cuales estudiaron el comportamiento del BT en agua de enfriamiento con presencia de cloruros y en aleaciones de cobre, demostrando así que este inhibidor forma una capa muy poco resistente a la penetración de agentes externos agresivos; observando que con cloruros por encima de 0,2 mg/L y con un tiempo de exposición de 150 h, fallaba la capa formada por los complejos de BT con el metal, promoviendo así el incremento de la velocidad de corrosión.

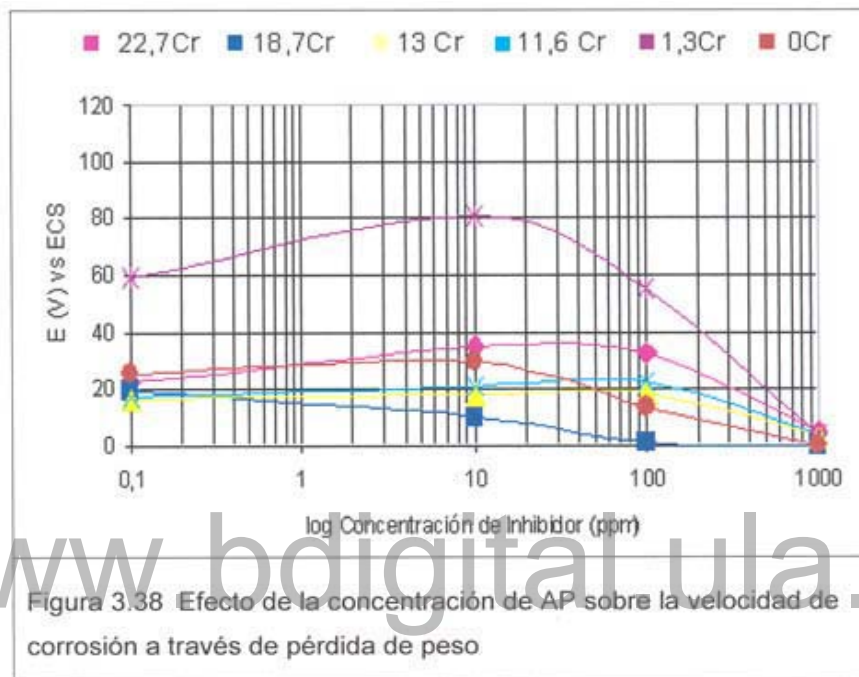


3.1.2. Ensayos por pérdida de peso

En las Figuras 3.38-3.3.40 52-54 se muestran el comportamiento de las diferentes aleaciones en cada uno de los inhibidores utilizados, determinada la V_{corr} mediante pérdida de peso y donde se observa que el comportamiento es similar al obtenido mediante las pruebas electroquímicas.

La Figura 3.38 indica que el comportamiento de las aleaciones a través de la pérdida de peso es similar al obtenido a través de la polarización cíclica. Sin embargo en las aleaciones de 22 %Cr y 1,3 %Cr; se observa que existen ciertas

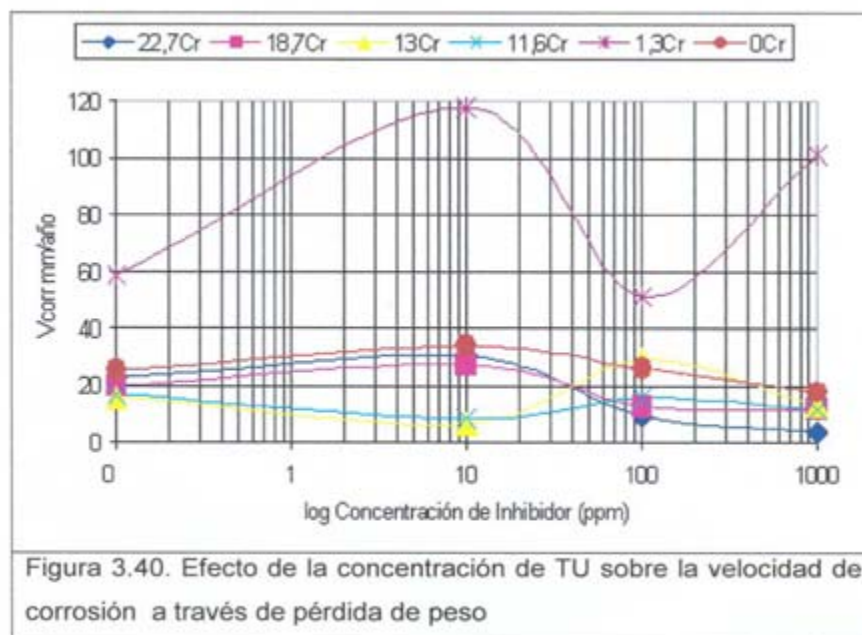
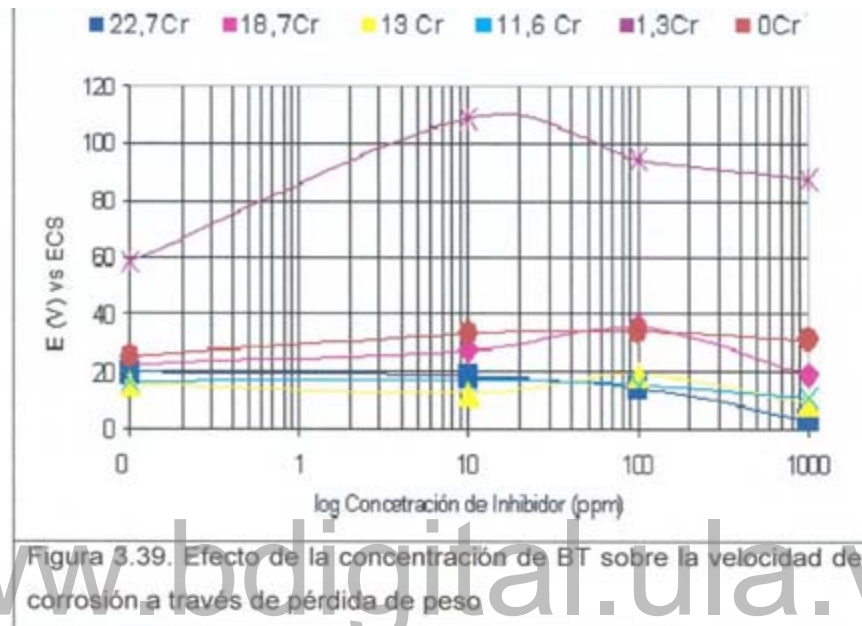
diferencias en el modo como actúan, así se tiene que para 22 %Cr la actuación es inverso con respecto a la de la prueba electroquímica, es decir; por pérdida de peso a medida que se incrementa la concentración de inhibidor disminuye la velocidad de corrosión, igual situación sucede con la aleación de 1,3 %Cr.



En la Figura 3.39, determinada por pérdida de peso utilizando BT, se nota que a medida que se incrementa la concentración del inhibidor, disminuye la velocidad de corrosión, excepto para la aleación de 1,3%Cr donde a ciertas concentraciones se incrementa la velocidad de corrosión. Similar efecto sucede para 18%Cr, la cual a 100 ppm se incrementa la velocidad de corrosión y que a 1000 ppm se mantiene constante.

Durante la realización de las pruebas cuando se utilizó TU, y cuando se retiraban las muestras expuestas en HCl se percibió un fuerte olor a huevo podrido, lo cual se debió posiblemente a la formación de H₂S o productos secundarios producidos en la inhibición de corrosión de las aleaciones.

Como se observó, en la Figura 3.40, la aleación de 1,3 %Cr es algo inestable en cuanto a la forma como fluctúa la velocidad de corrosión. En el caso del acero al carbono se nota un buen comportamiento, en donde a medida que se aumenta la concentración de inhibidor disminuye la velocidad de corrosión.



En la Tabla 3.6. se observan las distintas eficiencias obtenidas para cada uno de los inhibidores utilizados. La aleación de 22,75 %Cr muestra la mayor eficiencia a 10 ppm de TU, seguido de 1000 ppm de BT, mientras que con AP no se logró ninguna efectividad. Para 18,76 %Cr, el AP actúa considerablemente sobre esta aleación, obteniéndose la mayor eficiencia a 1000 ppm de AP seguido de 10 ppm de BT y por último 1000 ppm de TU. Para las aleaciones de 13 y 11,6 %Cr la TU y el AP no son efectivos al igual que el BT para 11,6 %Cr. El BT es el único inhibidor que actúa sobre la aleación de 13 %Cr en las concentraciones de 10 Y 100 ppm.

La aleación 1,38 %Cr logra la máxima inhibición a 1000 ppm de AP, 10 ppm de BT y 10 ppm de TU. Sobre el acero al carbono todos los inhibidores actúan de manera eficiente exceptuando BT a 100 ppm, en donde la eficiencia es negativa.

Tabla 3.6. Eficiencias de los diferentes inhibidores determinadas mediante Polarización Lineal

		Eficiencia del Inhibidor TU					
[] ppm \ % Cr		22,7	18,7	13	11,6	1,3	0 Cr
10		51,15	43,03	-14,34	-81,99	74,92	83,27
100		7,96	20,95	-146,67	-140,3	40,86	20,09
1000		19,87	63,94	-95,92	-73,39	45,2	18,32
		Eficiencia del Inhibidor AP					
[] ppm \ % Cr		22,7	18,7	13	11,6	1,3	0 Cr
10		-41,93	66,99	-7,95	-50,73	84	49,77
100		-70,99	92,52	28,41	-4,5	90,79	60,15
1000		-248,6	92,71	-67,12	-50,41	91,21	84,57
		Eficiencia del Inhibidor BTA					
[] ppm \ % Cr		22,7	18,7	13	11,6	1,3	0 Cr
10		32,11	71,88	65,25	-32,66	76,98	58,1
100		35,41	57,05	59,8	-5,11	75,71	61,29
1000		37,13	67	-0,61	-8,91	23,95	-11,55

3.1.3. Observaciones de las pruebas electroquímicas y de pérdida de peso

En los medios a los cuales fue expuesta la aleación de 22,7 %Cr una vez terminada la prueba electroquímica se observó que fue una de las más resistentes, debido a que no se consumió en las mismas proporciones que el resto

de las aleaciones, al eliminarse los productos resultantes y al pulirse la superficie se observaron picaduras de gran profundidad, en especial cuando se utilizó TU. En cuanto a la prueba de pérdida de peso para ésta aleación la probeta observó ciertas grietas o desgaste a lo largo de la probeta.

Igualmente mediante observación visual se tiene que en el resto de las aleaciones no se observaron picaduras sino una destrucción total de la probeta, en especial las probetas de 0 %Cr y la de 1,3 %Cr tanto en las pruebas electroquímicas como no electroquímicas (pérdida de peso). La probeta más afectada por pérdida de peso fue para la aleación 1,3 %Cr, ya que una vez finalizada la prueba fue insignificante la masa remanente.

4. Evaluación de inhibidores de corrosión utilizados en los sistemas de tope

Con el fin conocer el comportamiento de inhibidores de corrosión que se utilizan más comúnmente en el tope de las columnas de destilación, se evaluaron aspectos fisicoquímicos, como son su relación de distribución (RD) en la fase líquida y gaseosa, su incidencia en el control de la corrosión y la velocidad de corrosión, el comportamiento de cuatro inhibidores comerciales. Los inhibidores fueron denominados A y B, a los que tienen capacidad de formar películas pasivas sobre la superficie metálica; y C y D, los que actúan como responsables de modificar el pH ácido del medio, mediante la neutralización.

4.1. Relación de Distribución

En la Tabla 3.7. se observa que los inhibidores A, C y D presentan una relación de distribución que está en un promedio de 0,40. La solución del inhibidor C presenta una mejor relación de distribución, siendo esta característica deseable, debido a que se encuentra disponible en las dos fases y de este modo estará en todos los sitios accesibles al vapor en el sistema de condensado, garantizando su presencia en el momento que los vapores ácidos condensan en la primera etapa del cambio de fase de vapor a la fase líquida, controlando de esta manera la corrosión

inicial.³⁰

El inhibidor S representa relación de distribución moderadamente alta y variable (>1,6) por lo que fue necesario realizar varias pruebas con el fin de obtener valores representativos. Esta relativa alta relación de distribución le imprime características de un inhibidor muy volátil, lo cual hace que se encuentre disponible en gran cantidad en la fase de vapor, no garantizándose su presencia en las primeras gotas que se condensan. Además se observa en los cuatro inhibidores estudiados que a medida que aumenta su concentración en la solución aumenta la relación de distribución (Tabla 3.7)

En el caso de los inhibidores formadores de película (A y B) la relación de distribución no es tan fundamental, pues su dosificación depende del cubrimiento del área de superficie que va a proteger y a la velocidad a la cual la película necesita ser mantenida.^{30, 31}

Tabla 3.7. Relación de distribución de los inhibidores utilizados en condiciones de equilibrio a presión atmosférica y 100 °C

INHIBIDOR	CONCENTRACIÓN (ppm)	COMPOSICIÓN EN FASE DE VAPOR (eq/l)	COMPOSICIÓN EN FASE LÍQUIDA (eq/l)	RELACIÓN DE DISTRIBUCIÓN (Vapor/Líquido)
A	40	$1,10 \times 10^{-4}$	$3,31 \times 10^{-4}$	0,332
	200	$4,88 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-3}$	0,369
	400	$1,05 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^{-3}$	0,409
B	40	$1,22 \times 10^{-4}$	$7,35 \times 10^{-5}$	1,659
	200	$1,26 \times 10^{-4}$	$6,30 \times 10^{-5}$	2,000
	400	$1,16 \times 10^{-4}$	$3,78 \times 10^{-5}$	3,068
C	40	$7,25 \times 10^{-4}$	$1,87 \times 10^{-3}$	0,387
	200	$3,76 \times 10^{-3}$	$9,26 \times 10^{-3}$	0,406
	400	$8,47 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-2}$	0,423
D	40	$1,64 \times 10^{-3}$	$4,41 \times 10^{-3}$	0,370
	200	$9,74 \times 10^{-3}$	$2,40 \times 10^{-2}$	0,406
	400	$2,13 \times 10^{-2}$	$5,12 \times 10^{-2}$	0,414

Una vez obtenida la relación de distribución de cada inhibidor a las diferentes concentraciones se establece una correlación entre la concentración del inhibidor en la solución original (40, 200 y 400 ppm) y la concentración en la fase líquida, para así poder conocer la concentración del inhibidor cuando se forma la primera gota del condensado. Las nuevas concentraciones se muestran en la Tabla 3.8.

4.2. Curvas de Titulación

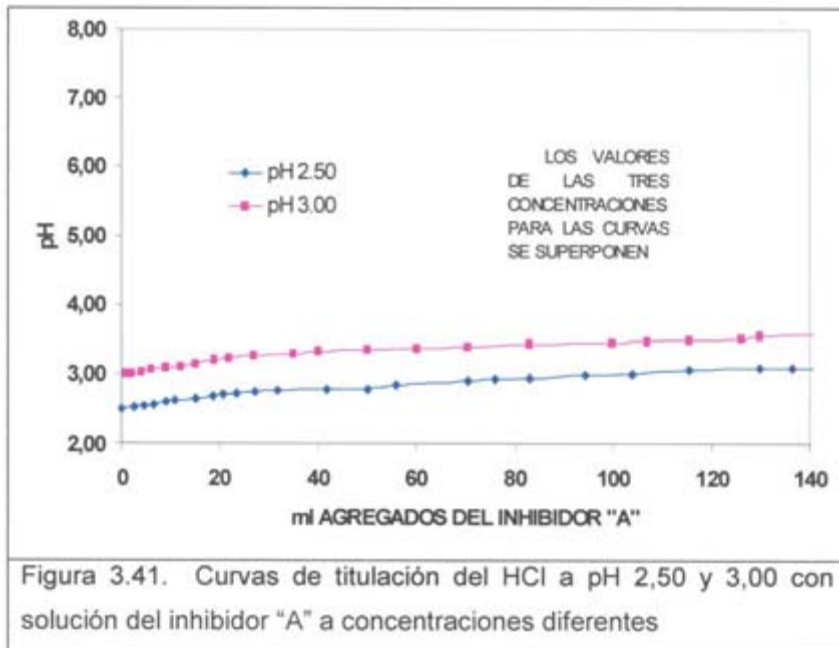
4.2.1. Curvas de titulación del HCl a pH 2,50 y 3,00 con soluciones de inhibidor A y B.

La Figura 3.41 corresponde al inhibidor A en concentraciones de 30,0; 146,1 y 283,9 ppm observándose, que a medida que aumenta la concentración del inhibidor no se aprecia un aumento considerable del pH. El aumento relativo se debe más al aumento de la dilución de la solución resultante, que a la misma neutralización que puede tener lugar entre la solución del inhibidor y la solución del ácido clorhídrico. Este efecto se repite del mismo modo para las tres concentraciones utilizadas, superponiéndose inclusive los valores en las curvas para las tres concentraciones del inhibidor A tanto para pH 2,50 y 3,00. Es importante señalar que la empresa que suministra este inhibidor lo ofrece asignándole cierta característica neutralizante, sin embargo para el rango de pH

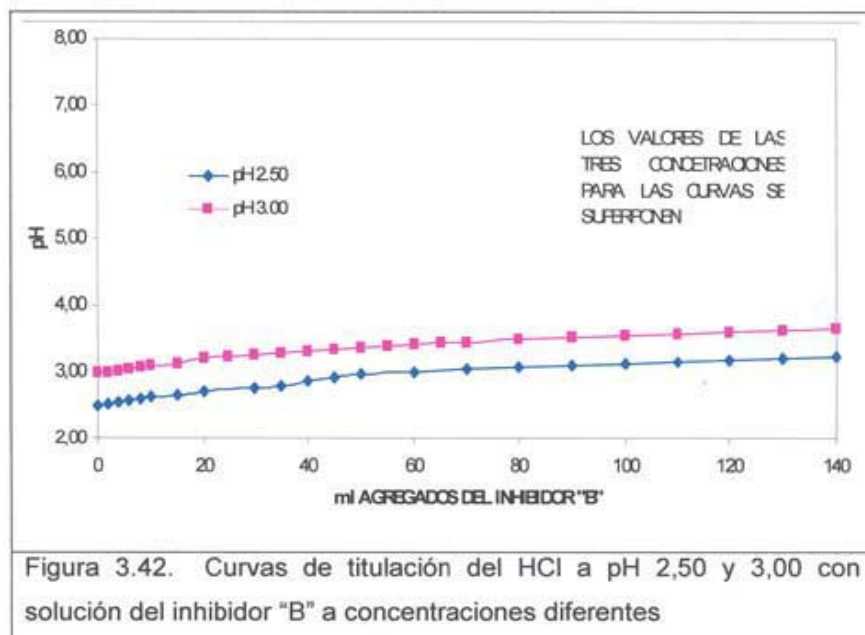
Tabla 3.8. Relación entre la concentración de la solución de inhibidores utilizados en la solución original y la fase líquida

INHIBIDOR	CONCENTRACIÓN (ppm) SOLUCIÓN ORIGINAL	FRACCIÓN EN FASE LÍQUIDA	COMPOSICIÓN (ppm) EN FASE LÍQUIDA
A	40	0,75	30,0
	200	0,73	146,1
	400	0,71	283,9
B	40	0,38	15,0
	200	0,33	66,7
	400	0,25	98,3
C	40	0,72	28,8
	200	0,71	142,3
	400	0,7	281,1
D	40	0,73	29,2
	200	0,71	142,3
	400	0,71	282,9

estudiado (2,50 y 3,00) no exhibió tal característica.

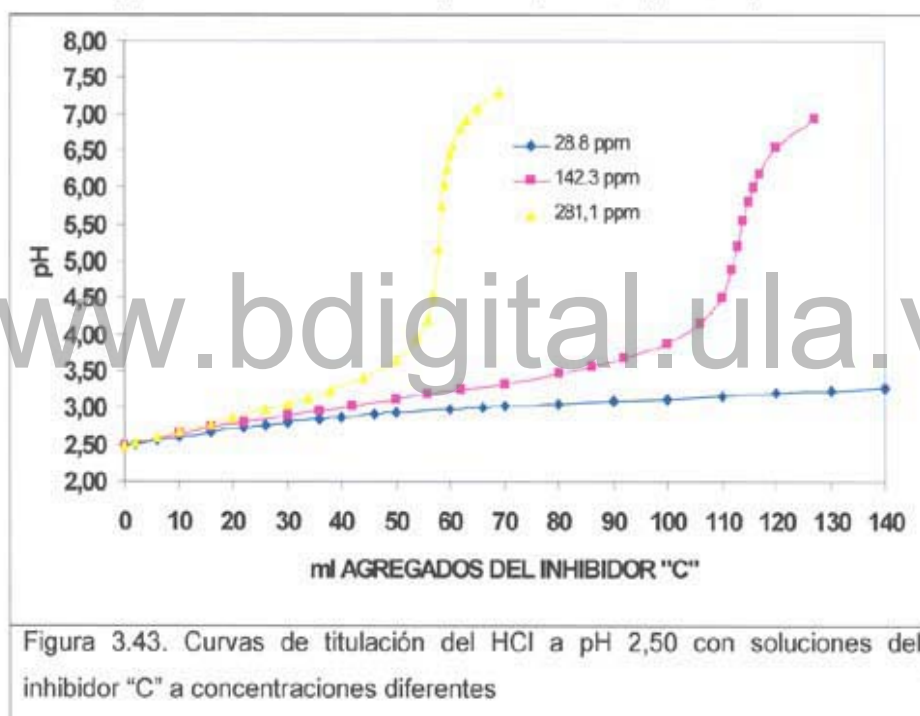


La Figura 3.42 corresponde a una solución del inhibidor 8, a las concentraciones de 15,0 y 66,7 y 98,3 ppm, en la cual se observa un comportamiento similar al del inhibidor A. No obstante, el inhibidor 8 se ofrece comercialmente sólo como formador de película.



4.2.2. Curvas de Titulación del HCl a pH 2,50 y 3,50 con soluciones de inhibidor C y D

La Figura 3.43 corresponde al inhibidor C a las concentraciones de 28,8; 142,3 y 281,1 ppm. Se observa que a medida que aumenta la concentración del inhibidor en la solución la curva se desplaza más hacia la izquierda, lo que indica un cambio brusco del pH cuando aumenta la concentración. Así se tiene que para alcanzar pH entre 5,50-7,00. En el caso de utilizar 142,3 ppm se necesita 113,8 ml para obtener pH 5,50 y 127,5 ml para pH 7,00, mientras que para 281,1 ppm varía desde 58,2 ml (pH 5,50) a 63,8 (pH 7,00).



También se observa que con el aumento de la concentración del inhibidor disminuye el volumen agregado para pasar de pH 5,50 a 7,00

La Figura 3.44 es la del inhibidor C a las concentraciones de 29,2, 142,3 y 282,9 ppm, mostrando este inhibidor un comportamiento similar al inhibidor C. (pH 2,50). Así, a 29,2 ppm se necesita un volumen superior a 200,0 ml para alcanzar los mismos pH. A 142,3 ppm se necesita 72,3 ml para obtener pH 5,50 y 79,8 ml para

pH 7,00, mientras que a 281,1 ppm varía desde 15,5 ml (pH 5,50) a 17,9 ml (pH 7,00). Esta gran diferencia de volumen añadida a las soluciones de pH 2,50 y 3,00 para alcanzar los mismos pH finales se debe a la diferencia de actividades de los iones hidrógenos pues la actividad a pH 2,50 es $3,16 \times 10^{-3}$ M y a pH 3,00 es $1,00 \times 10^{-3}$ M.

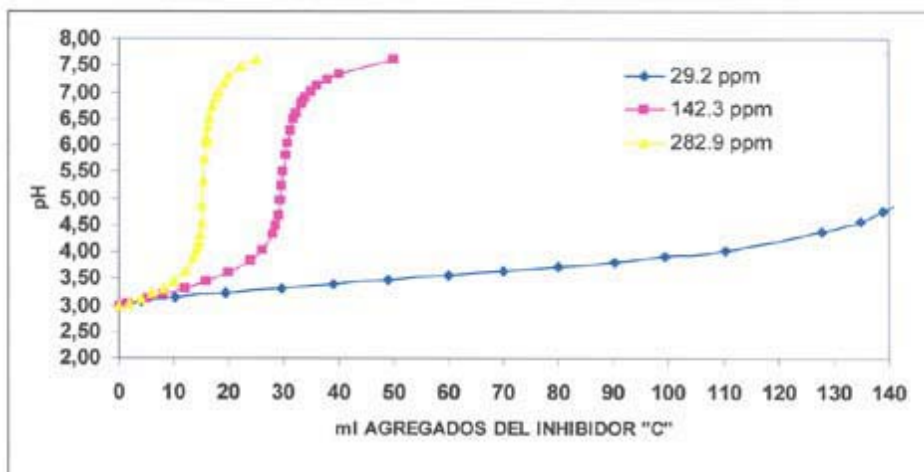


Figura 3.44. Curvas de titulación del HCl a pH 3,00 con solución del inhibidor "C" a concentraciones diferentes

La Figura 3.45. presenta el comportamiento del inhibidor D, el cual es similar al inhibidor C. Se tiene que a 29,2 ppm se necesita 92,8 ml para obtener pH 5,50 y 117,0 ml para pH 7,00. A 282,9 ppm varía desde 9,7 ml (pH 5,50) hasta 11,3 (pH 7,00).

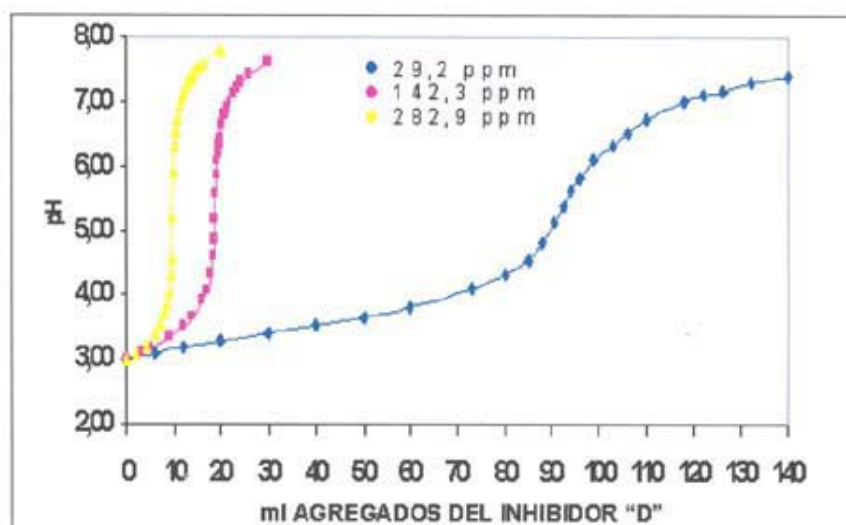


Figura 3.45. Curvas de titulación del HCl a pH 3,00 con solución del inhibidor "D" a concentraciones diferentes

De las curvas de titulación obtenidas se pueden observar algunos aspectos muy importantes que se deben tener en cuenta para el control de corrosión en los sistemas de tope en las unidades de destilación de crudo como:

a. La gran diferencia de volumen agregado de las soluciones de los inhibidores C y D que se necesitan para alcanzar el mismo pH para las soluciones de HCl a pH 2,50 y 3,00, lo que implica la necesidad de conocer el pH del punto de condensación.

b. La concentración de la solución del inhibidor, pues la forma que adquiere la curva está en función de ella, así se tiene que mientras menor sea la concentración utilizada tanto mayor será la zona de amortiguamiento para el pH.

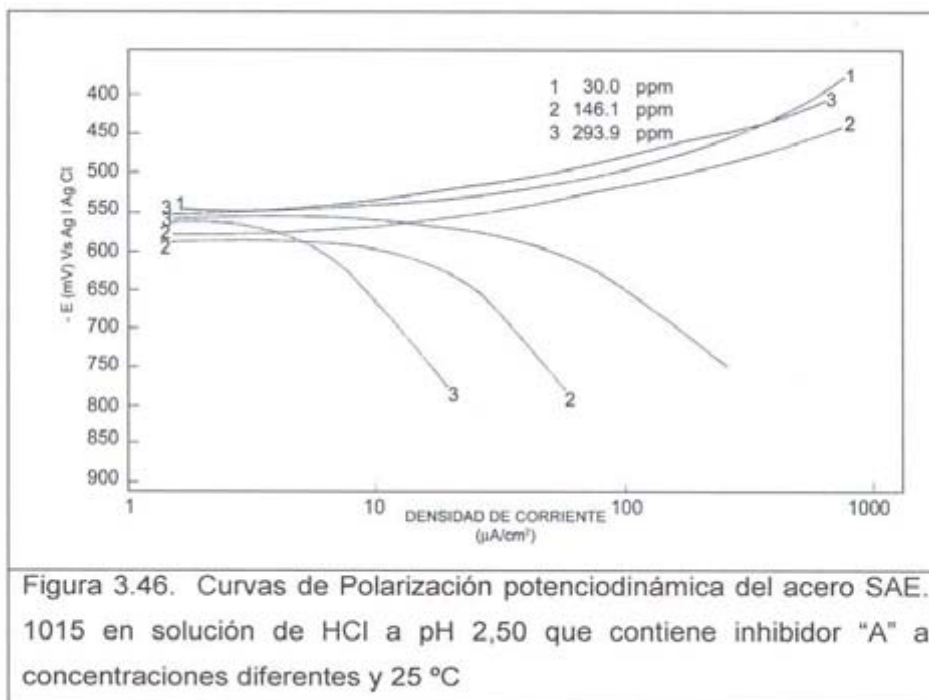
De estos factores se tiene que para un mismo volumen agregado del inhibidor el pH alcanzado puede estar por debajo o por encima del rango de un pH adecuado (6,00 y 6,50), causando de una u otra forma serios daños al sistema.

4.3. Determinación de la Velocidad de Corrosión

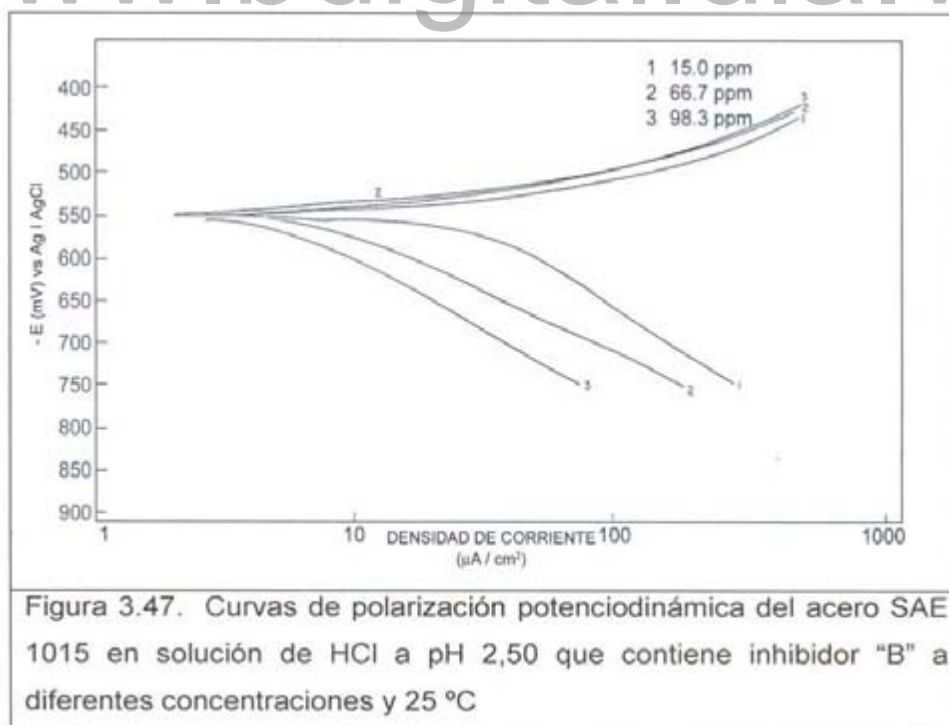
La velocidad de corrosión se obtiene mediante Curvas de Polarización Potenciodinámica en Solución de HCl a la que se le agrega los inhibidores A, B, C y D a tres diferentes concentraciones.

4.3.1. Solución HCl a pH 2,50

La Figura 3.46 muestra la curva de polarización potenciodinámica con el inhibidor A. Se observa que la velocidad de corrosión disminuye a medida que aumenta la concentración del inhibidor. La menor velocidad de corrosión corresponde a 283,9 ppm (6,08 mpy) y la mayor a 30,0 ppm (28,63 mpy).

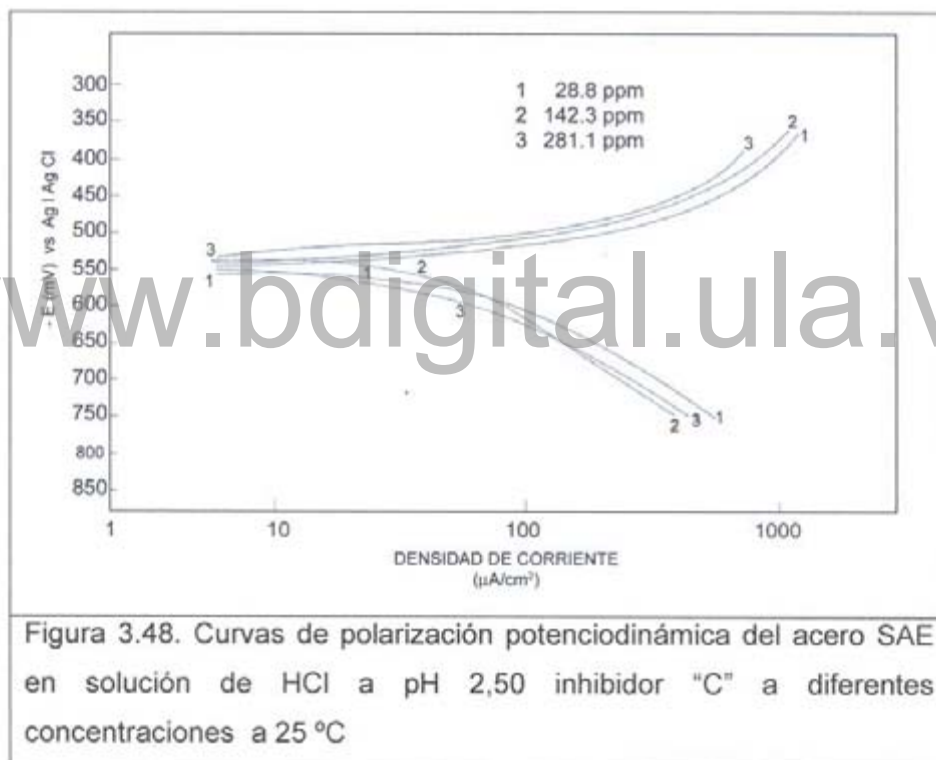


La Figura 3.47 corresponde al inhibidor B, la menor velocidad corresponde a 98,3 ppm (5,34 mpy) y la mayor a 15,0 ppm (21,81 mpy) y la mayor a 15,0 ppm (21,81 mpy).



Se observa un comportamiento similar al inhibidor A, sin embargo, la concentración utilizada es menor (casi dos veces), obteniéndose también menores velocidades de corrosión. Esto se debe a que el inhibidor A está compuesto por una mezcla de neutralizante y formador de película y por el contrario B es exclusivamente formador de película.

La Figura 3.48 corresponde al inhibidor e, la menor velocidad corresponde a 281,1 ppm (34,31 mpy) y la mayor a 28,8 ppm (43,46 mpy).



La Figura 3.49 corresponde al inhibidor D, la menor velocidad corresponde a 282,9 ppm (37,50 mpy) y la mayor a 29,2 ppm (40,94 mpy). Los resultados se presentan en la Tabla 3.9.

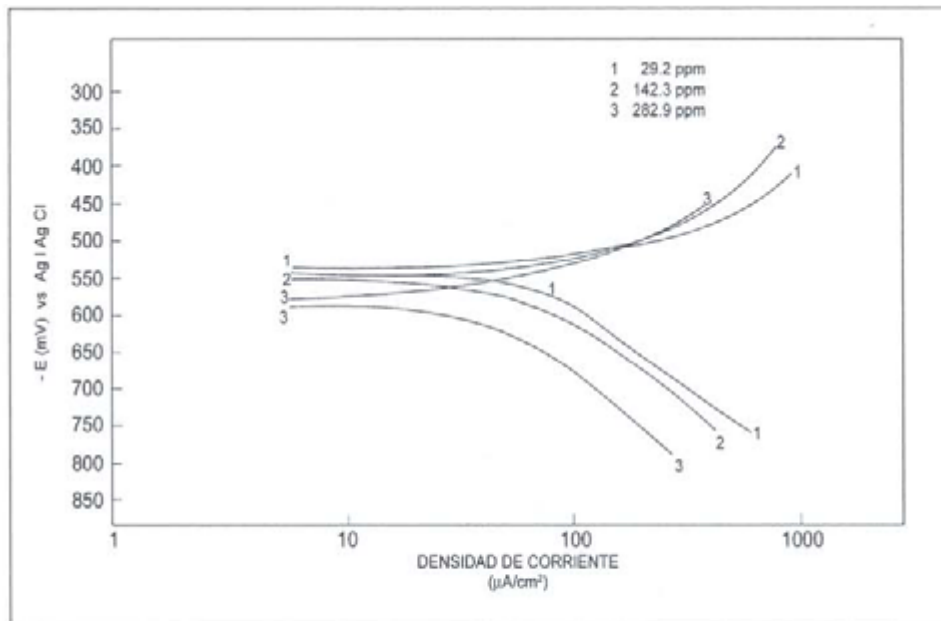


Figura 3.49. Curvas de polarización potenciodinámica del acero SAE 1015 en solución de HCl a pH 2,50 que contiene inhibidor "D" a diferentes concentraciones y 25 °C

Tabla 3.9. Velocidad de corrosión obtenida mediante polarización potenciodinámica utilizando acero SAE 1015 en solución que contiene HCl a pH 2,50 y a diferentes inhibidores estudiados.

Velocidad de barrido: 0, 28 mV/s

Temperatura: 25 °C

INHIBIDOR	CONCENTRACIÓN	- ECORR. Ag/AgCl (mV)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN	
			(μA/cm ²)	(mpy)
A	30,0	553	63,61	28,6
	146,1	580	25,33	11,4
	283,9	560	13,51	6,1
B	15,0	550	48,46	21,8
	66,7	550	16,43	7,4
	98,3	555	11,86	5,3
C	28,8	552	96,57	43,5
	142,3	545	88,39	39,8
	281,1	545	76,25	34,3
D	29,2	540	90,98	40,9
	142,3	545	90,98	40,9
	282,9	585	83,33	37,5
SIN INHIBIDOR		545	117,96	53,08

4.3.2. Solución HCl a pH 3,00

La Figura 3.50 corresponde al inhibidor A, observándose un comportamiento similar a la del mismo pH 2,50, pero lográndose menores velocidades de corrosión pues a 283,9 ppm (2,02 mpy) y a 30,0 ppm (24,04 mpy).

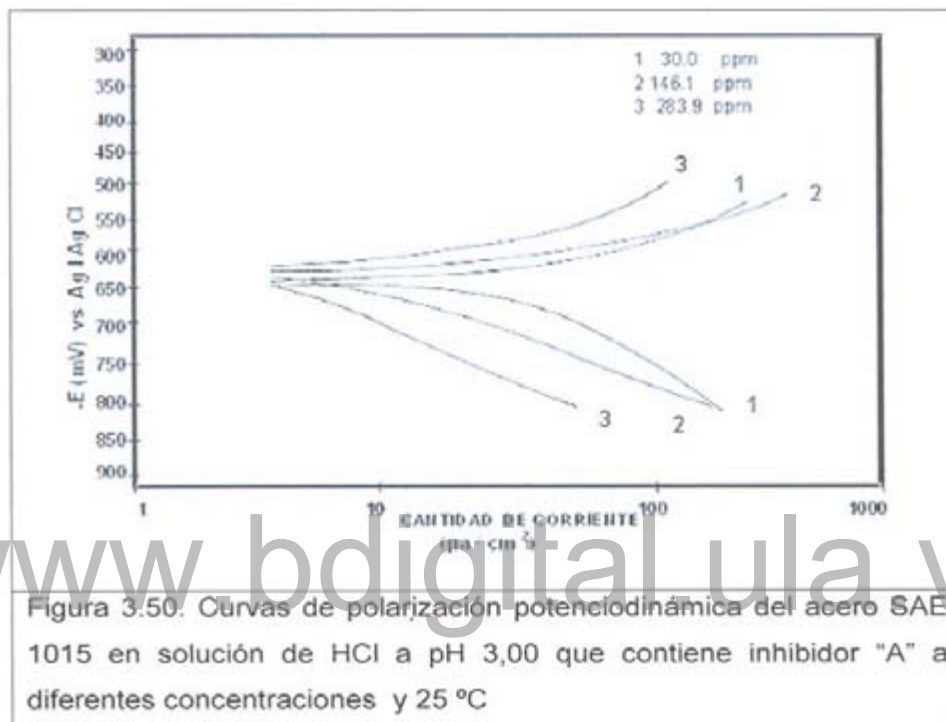


Figura 3.50. Curvas de polarización-potenciodinámica del acero SAE 1015 en solución de HCl a pH 3,00 que contiene inhibidor "A" a diferentes concentraciones y 25 °C

La Figura 3.51 correspondiente al inhibidor B, presenta un comportamiento similar a la de pH 2,20, pero con menores velocidades de corrosión a 98,3 ppm (1,46 mpy) y a 15,0 ppm (7,39 mpy). Esta disminución de las velocidades de corrosión observada a este pH 3,00 se debe a la mejor adsorción de los inhibidores formadores de película a medida que aumenta el pH.

La Figura 3.52 corresponde al inhibidor C, en la cual se observa una gran variación en la velocidad de corrosión. Así se tiene que a 28,8 ppm le corresponde 34,25 mpy mientras que a 281,1 ppm es 3,74 mpy. También se observa que hubo un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más negativos a medida que aumenta la concentración del inhibidor, de este modo a 28,8 ppm

posee un valor de $-567 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ y a $281,1 \text{ ppm}$ $-752 \text{ mV vs Ag/AgCl}$. La razón del desplazamiento del potencial se debe a que cuando aumenta la concentración del inhibidor agregado, aumenta el pH de la solución. De la Tabla 3.10 se tiene que a $28,8 \text{ ppm}$ el pH es $3,07$ mientras que para $281,1 \text{ ppm}$ el valor del pH es $8,00$.

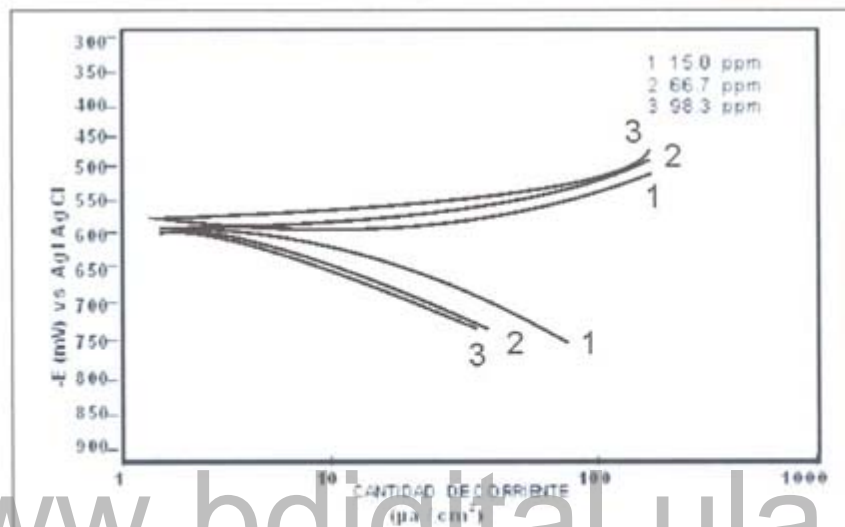


Figura 3.51. Curvas de polarización potenciodinámica del acero S.A.E. 1015 en solución de HCl a pH 3,00 que contiene inhibidor "B" a diferentes concentraciones y $25 \text{ }^\circ\text{C}$

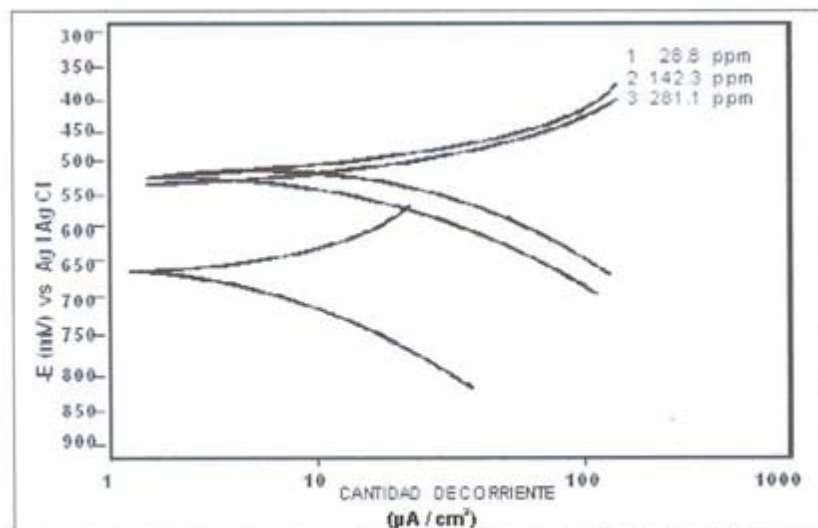


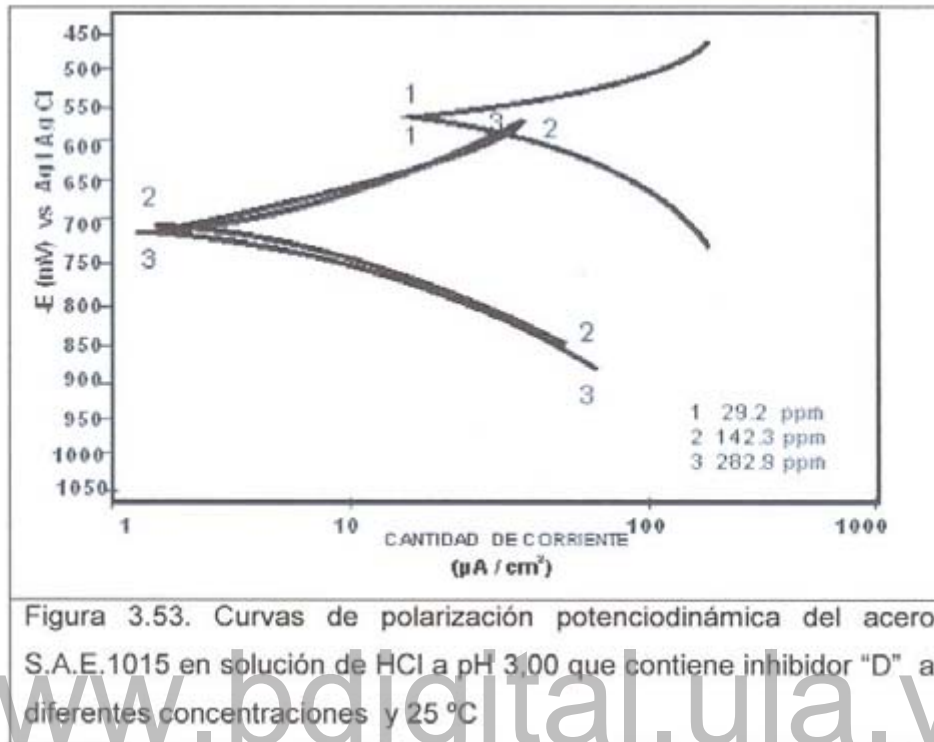
Figura 3.52. Curvas de polarización potenciodinámica del acero S.A.E.1015 en solución de HCl a pH 3,00 que contiene inhibidor "C" a diferentes concentraciones y $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabla 3.10 pH alcanzado por las soluciones de HCl de pH inicial 2,50 y 3,00 cuando se añaden inhibidores de corrosión a diferentes concentraciones

INHIBIDOR	CONCENTRACIÓN SOLUCIÓN DEL INHIBIDOR (ppm)	pH INICIAL	
		2,50	3,00
		pH FINAL	
A	30,0	2,51	3,04
	146,1	2,52	3,06
	283,9	2,52	3,10
B	15,0	2,52	3,03
	88,7	2,52	3,05
	98,3	2,52	3,07
C	28,8	2,53	3,07
	142,3	2,61	3,76
	281,1	2,67	8,00
D	29,2	2,56	3,18
	142,3	2,73	7,78
	282,9	8,15	8,40

El comportamiento presentado por el inhibidor D (Figura 3.53), velocidad y potencial de corrosión experimentan grandes cambios tal como se señala a 29,2 ppm (pH 3,18 fue 36,48 mpy y -570 mV vs Ag/AgCl) y a 282,9 ppm (pH 8,40 fue 3,54 mpy y -752 mV vs Ag/AgCl). Los resultados se tabulan en las Tablas 3.10 y 3.11.

Este aumento de concentración hace que disminuya notablemente la velocidad de corrosión del acero al carbono, sin embargo, si se encuentran presentes aleaciones de cobre puede causar un ataque rápido debido a la formación de complejos cuproamoniacales solubles.³²



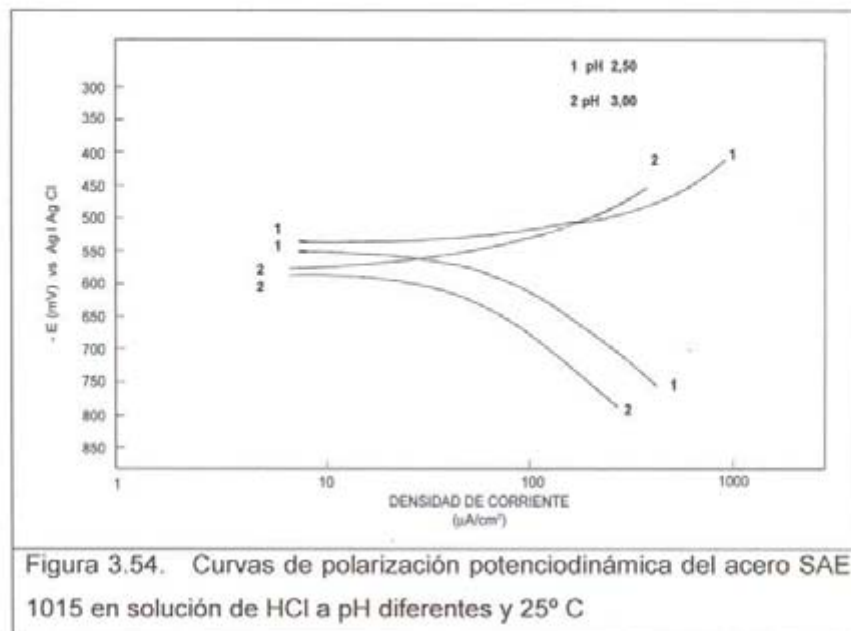
4.4. Curvas de Polarización en Solución de HCl a pH 2,50 y 3,00 (sin inhibidores)

La Figura 3.54 muestra la curva de polarización potenciodinámica para solución de HCl a pH 2,50 y 3,00 a la que no se le agregó inhibidores de corrosión. Se observa a pH una velocidad de corrosión de 53,08 mpy mientras que a pH 3,00 es 37,50 mpy. Esta disminución se debe a la menor concentración de los iones hidrógenos.

Tabla 3.11. Velocidad de corrosión obtenida mediante polarización potenciodinámica utilizando acero SAE 1015 en solución que contiene HCl a pH 3,00 y de los diferentes inhibidores estudiados.

INHIBIDOR	CONCENTRACIÓN (ppm)	$-E_{CORR}$ Ag/AgCl (mV)	I_{CORR} ($\mu A/cm^2$)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)
A	30,0	580	53,49	24,07
	146,1	565	11,88	5,34
	283,9	560	4,50	2,02
B	15,0	565	16,43	7,39
	66,7	540	6,58	2,96
	98,3	543	3,24	1,46
C	28,8	567	76,11	34,25
	142,3	580	53,45	24,05
	281,1	752	8,32	3,74
D	29,2	570	81,07	36,48
	142,3	735	8,57	3,86
	282,9	752	7,86	3,54
SIN INHIBIDOR		581	88,33	37,50

www.bdigital.ula.ve



En la Figura 3.55. se analiza la eficiencia de los inhibidores de corrosión A, B, C y D dependiendo del pH de la solución original. Así se tiene que para pH 2,50 la menor eficiencia corresponde al inhibidor D a la concentración de 29,2 (7,86%) y la mayor eficiencia al inhibidor B a 98,3 ppm (91,81%). En el caso de pH 3,00 se observa un comportamiento semejante al anterior tanto con los mismo inhibidores como a las mismas concentraciones así se tiene D a 29,2 ppm (2,72%) y S a 98,33 ppm (96,09%).

Además, se observa que en caso de utilizar inhibidores neutralizantes, el pH de la solución original puede ser un factor importante para variar la eficiencia, de esta manera el inhibidor D a 142,3 ppm cambia de 7,86% (pH 2,50) a 89,72% (pH 3,00) debido al pH alcanzado cuando se agregó el inhibidor 7,86% (2,73) y 89,72% (7,78). (Figura 3.55).

En el caso de los inhibidores formadores de película no se advierte un cambio súbito en la eficiencia, pues no se observa un aumento inesperado del pH, cuando aumenta la concentración del inhibidor agregado en la solución original. Este comportamiento es propio de los inhibidores clasificados del tipo adsorción, los cuales dentro de estrechos límites de concentraciones se adsorben en forma de capa monomolecular.^{31.33}

De los resultados obtenidos, los inhibidores formadores de película experimentaron mayor eficiencia que los neutralizantes, siendo el más efectivo el inhibidor B para las concentraciones y pH. En el caso de los neutralizantes se obtuvo mejor protección a pH 2,50 con el inhibidor C mientras que a pH 3,00 resultó D con excepción a 29,2 ppm. (Figura 3.55).

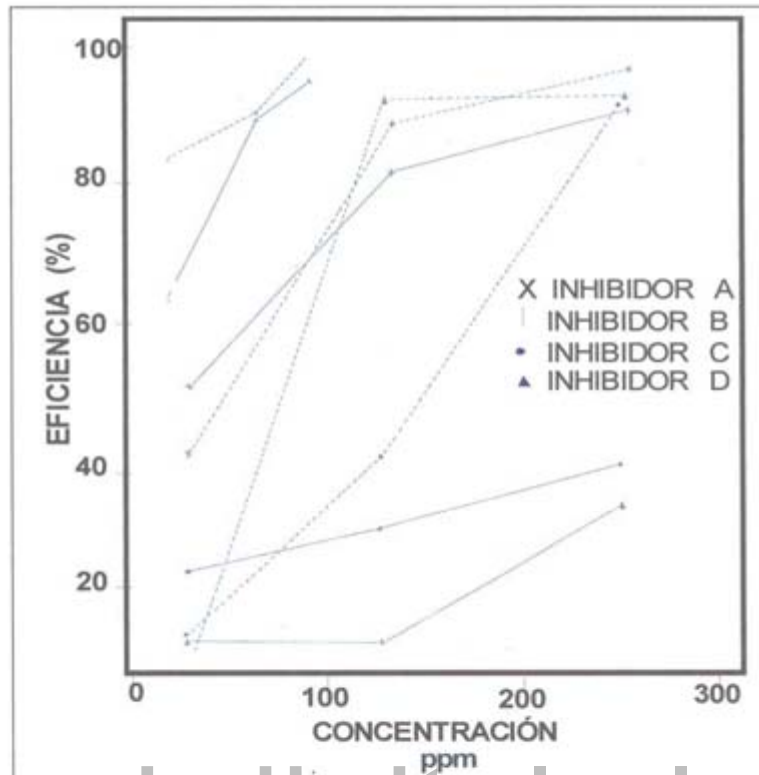


Figura 3.55. Efecto de la concentración de los inhibidores A, B, C y D en la solución de HCl sobre la eficiencia de la velocidad de corrosión para el acero SAE 1015 a 25° C y a la velocidad de polarización potenciodinámica 0,28 mV/seg.

Es importante señalar que las técnicas potenciodinámicas adolecen de serias limitaciones para la obtención de las velocidades de corrosión, algunas veces porque el sistema de corrosión se aleja considerablemente de las condiciones reales de operación a la cual funciona.

Otro aspecto interesante es que las curvas dependen de la velocidad de barrido del potencial y del tiempo de respuesta del equipo. Además, el sistema en el que se trabaja presenta factores de difícil control como son: el tipo capilar de Luggin, de su distancia a la superficie metálica, pues se pueden dar grandes variaciones de potencial, naturaleza y preparación del electrodo; flujo y pureza del N₂ utilizado, etc.

5. Diseño de Planta Piloto

Con la finalidad de simular las condiciones de un sistema de flujo de gas en el interior de las tuberías en cuanto a los problemas asociados a corrosión se construyó una planta piloto, a la cual se le instaló una serie de sensores, incluyendo una celda electroquímica para determinar la velocidad de corrosión. La evaluación de la planta piloto se realizó:

5.1. Sin acoplamiento de la celda electroquímica

En la Tabla 3.12 se muestran las condiciones de evaluación de las diferentes pruebas realizadas con y sin presencia de inhibidores de corrosión. Los resultados obtenidos en la determinación de la velocidad de corrosión por pérdida de peso se presentan en la Tabla 3.13. En el caso sin inhibidor, se aprecia que la velocidad de corrosión es proporcional al aumento de la velocidad del fluido, esto se debe a que la capa de carbonato de hierro (FeCO_3) que se forma sobre el acero no posee buena adherencia ^{17,34} a la temperatura de 60°C ; lo cual combinado con la turbulencia causada por la velocidad del fluido y la presencia de partículas suspendidas de FeCO_3 , chocan contra la superficie del acero, eliminando la capa de producto de corrosión formado, permitiendo así el ataque directo de H^+ , proveniente de la disociación del H_2CO_3 sobre la superficie desnuda del material.

También en la Tabla 3.13, se puede apreciar que la velocidad del fluido debido a que la estabilización de la película del inhibidor A, depende de que la velocidad del fluido le permita llegar eficientemente hasta la superficie del metal para efectuar el control de la corrosión.

Por otra parte con respecto al inhibidor B, se puede observar que el control de la corrosión, para el caso del inhibidor neutralizante, depende principalmente de la concentración de inhibidor filmico A y el neutralizante C, se puede apreciar el efecto individual de cada uno de los inhibidores evaluados, siendo el filmico A el más efectivo, ya que basa su acción en la formación de una película mientras que

el neutralizante B, actúa a través de la concentración agregada al medio, cambiando así el pH para controlar la acción corrosiva del sistema. Sin embargo estos valores de pH todavía producen corrosión, tal como se puede observar en la Tabla 3.14, donde se presenta el análisis físico químico del fluido de prueba, que circula por la planta piloto. En la Tabla 3.15 se presentan los resultados de velocidad de corrosión obtenidos por la técnica de polarización lineal, para las pruebas sin inhibidor. En ellos se puede observar el aumento gradual y dependiente de la velocidad del fluido, de la velocidad de corrosión hasta un valor de 37 mpy, alcanzando al final de cada una de las pruebas. Con respecto a los resultados registrados con la presencia de inhibidores Tabla 3.16, se puede apreciar que los valores reportados por la determinación de la velocidad de corrosión promedio no están en el mismo orden de magnitud de los resultados aportados por la técnica de pérdida de peso. Sin embargo esta discrepancia se explica de forma satisfactoria teniendo en cuenta que ambos parámetros corresponde a una variación integral con respecto al tiempo.

Tabla 3.12. Identificación de las pruebas en la evaluación de inhibidores de corrosión

Prueba	Inhibidor	Concentración ppm	Velocidad °C m/s
1	0	0	1
2	0	0	2
3	0	0	3
4	A	10	1
5	A	20	2
5	A	30	3
6	A	30	3
7	A	30	3
8	A	10	3
9	B	10	3
10	B	20	3
11	B	30	3

CO₂ : 21 ppm Temp 60 °C Pres. 103,42 Kpa.

Tabla 3.13. Velocidad reportada por la técnica de pérdida de peso efectuadas con y sin inhibidor

Prueba Número	Variación de peso (g)	Velocidad de Corrosión (mpy)
1	0,59	11,74
2	0,87	17,36
3	1,17	23,46
4	0,69	13,86
5	0,73	14,52
6	0,35	6,96
7	0,08	1,6
8	0,56	11,14
9	1,13	22,53
10	0,93	18,53
11	0,73	14,53

www.bdigital.ula.ve

Tabla 3.14. Análisis físico-químico del fluido de prueba que circula por la planta piloto para evaluación de inhibidores de corrosión

Prueba Número	Inicial	pH	Final	(Fe ⁺⁺) ppm	(Cr ⁺⁺⁺) ppm
1,00	4,50		6,00	3,94	0,00
2,00	4,50		6,30	2,88	0,00
3,00	4,60		6,40	12,52	0,00
4,00	5,10		6,40	0,92	0,00
5,00	5,00		6,33	17,33	0,00
6,00	5,34		6,50	4,64	
7,00	5,00		6,17	2,96	0,00
8,00	4,83		6,31	26,52	0,00
9,00	5,00		6,10	16,50	0,00
10,00	5,10		5,97	14,20	0,00
11,00	5,30		6,00	33,40	0,00

Tabla 3.15. Velocidad de corrosión reportada por la técnica de polarización lineal en las pruebas efectuadas sin inhibidor

Tiempo (n)	Velocidad de corrosión (mpy)		
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
0	3	2	2
12	14,00	10,00	12,00
24	22,00	24,00	22,00
36	30,00	36,00	27,00
48	32,00	37,00	28,00
60	36,00	37,00	28,00
72	37,00	37,00	37,00
V.P.C.	26,79	27,00	25,63

Velocidad Promedio Corrosión V.P.C.

Tabla 3.16. Velocidad de corrosión reportada por la técnica de polarización lineal en La evaluación de inhibidor A y neutralizante B

TIEMPO (h)	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)							
	Prueba 4	Prueba 5	Prueba 6	Prueba 7	Prueba 8	Prueba 9	Prueba 10	Prueba 11
0	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
12	10,00	4,00	6,00	4,00	6,00	2,00	10,00	6,00
24	20,00	10,00	8,00	4,00	12,00	8,00	21,00	6,00
36	30,00	16,00	15,00	2,00	17,00	14,00	22,00	12,00
48	34,00	18,00	16,00	2,00	24,00	20,00	28,00	18,00
60	37,00	18,00	22,00	2,00	25,00	28,00	30,00	22,00
72		18,00	24,00	2,00	30,00	32,00	30,00	22,00
V.P.C.	20,37	13,52	14,99	2,79	15,70	21,71	21,00	13,50

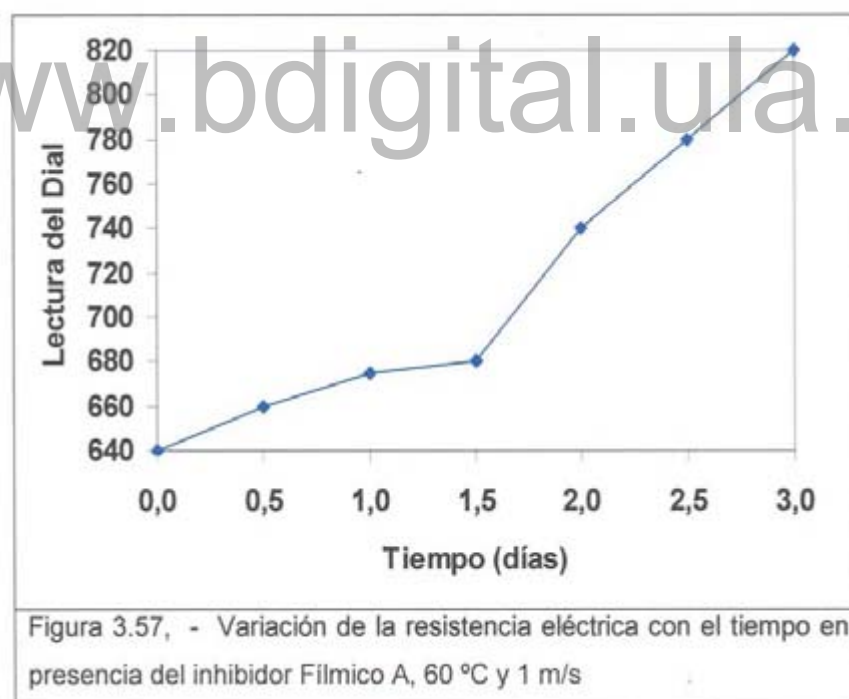
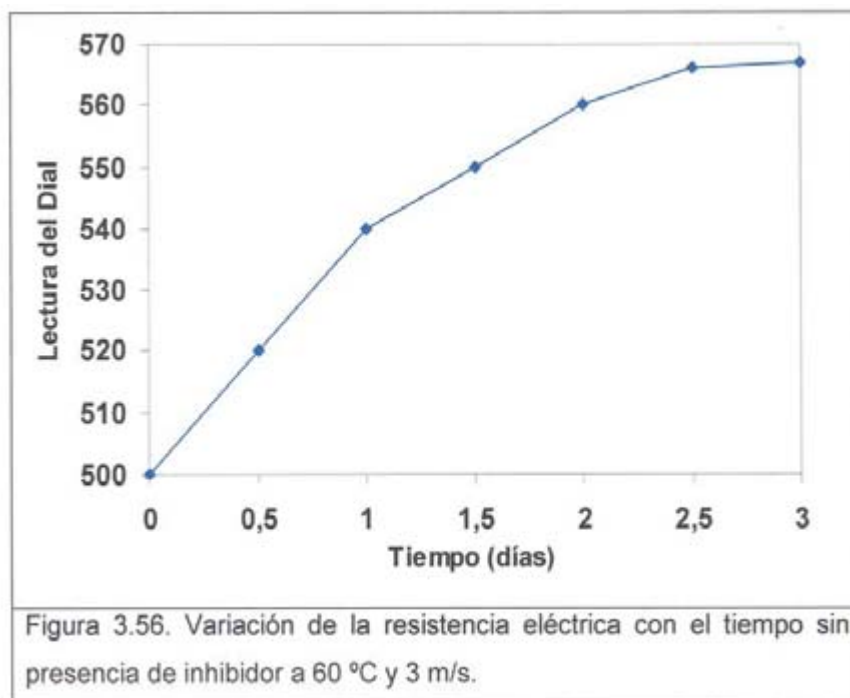
V.P.C. Velocidad Promedio de Corrosión

En cuanto a la velocidad de corrosión determinada por la técnica de variación de resistencia eléctrica (Tabla 3.17), se puede apreciar en las dos primeras pruebas, un aumento de velocidad de corrosión proporcional al incremento de la velocidad del fluido. La prueba 3, presenta una velocidad de corrosión inferior a las registradas en las pruebas anteriores, esto es producto de la pasivación provocada por la formación de una capa de carbonato de hierro sobre la parte activada de la probeta. Esta pasivación se puede apreciar por el cambio de pendiente registrado en la (Figura 3.56), a 1,5 h de iniciada la prueba. A partir de

este instante se registró otro valor que corresponde a la velocidad de corrosión de la superficie pasiva de la parte activa de la probeta del primer valor de velocidad de corrosión de la prueba 3. Con respecto a los resultados presentados con la presencia de inhibidores, se puede decir que todos los valores exceptuando los registrados para las pruebas 4, 6, y 8, representan el grado de corrosión general existente en el sistema evaluado. Los valores registrados para las pruebas 4, 6 y 8, expresan la velocidad de corrosión del sistema antes de que se forme la picadura, esto puede apreciarse en la Figura 3.57, a través de cambio de pendiente registrado en la gráfica. Los valores correspondientes a la velocidad de corrosión después de que se formó la picadura no se reportan en este trabajo, debido a que su valor representa una velocidad de corrosión, muy superior al de la corrosión general del sistema evaluado.

Tabla 3.17. Velocidad de corrosión reportada por la técnica de variación de resistencia eléctrica efectuadas con y sin inhibidor

Prueba Número	Tiempo (días)	Vel. de Corrosión (mpy)
1	3,0	462,33
2	3,0	693,50
3	1,5	121,67
3	3,0	109,50
4	1,5	85,17
5	3,0	192,23
6	0,5	8,52
7	3,0	115,58
8	0,5	4,87



En los valores de la velocidad de corrosión determinados por absorción atómica (Tabla 3.18), se puede observar que la velocidad de corrosión también dependen de la velocidad del fluido, puesto que para altas velocidades de fluido y bajas

concentraciones de inhibidor se obtienen valores relativamente altos de velocidad de corrosión.

Tabla 3.18. Velocidad de corrosión reportada a partir de los resultados obtenidos por absorción atómica, con y sin inhibidor

Prueba Número	Fe ⁺⁺ (mg)	Velocidad de Corrosión (mpy)
1	3,44	0,47
2	2,88	0,39
3	12,52	1,7
4	0,92	0,13
5	17,33	2,36
6	4,64	0,63
7	2,96	0,4
8	26,52	3,61
9	16,50	1,98
10	14,20	1,71
11	33,40	4,01

En la Tabla 3.19 se puede apreciar que la eficiencia del inhibidor A en la prueba 4 es negativa (-18%), esto se debe a que en la última fase de la prueba 4, el controlador de temperatura sufrió un desperfecto que produjo un aumento de 35°C en la temperatura del fluido de prueba.

Tabla 3.19. % Eficiencia de los inhibidores de corrosión

Prueba	Inhibidor	Concentración ppm	Velocidad m/s	Met 1	Met 2	Met 3	Met 4
4	A	10	1	-18,00	23,96	31,58	72,34
5	A	20	2	16,35	49,93	72,28	-505,13
6	A	30	1	40,65	44,05	55,26	-34,04
7	A	30	1	93,17	89,11	52,50	76,47
8	A	10	3	52,50	38,74	5,00	-112,35
9	B	10	3	3,96	15,29		-16,47
10	B	20	3	21,01	18,06		-58,48
11	B	30	3	38,06	3874		-135,88

Met 1: Velocidad de corrosión determinada por pérdida de peso
 Met 2: Velocidad de corrosión determinada por polarización lineal
 Met 3: Velocidad de corrosión determinada por variación de la resistencia eléctrica
 Met 4: Velocidad de corrosión determinada por contenido de Fe y Cr
 Presión: 103,42 Kpa
 Temperatura: 60 °C

Esto ocasionó a su vez un cambio en el patrón de flujo del sistema y por lo tanto un aumento en la velocidad del fluido, que se tradujo en el registro de una velocidad de corrosión (13,86 mpy) superior al máximo esperado (11,86 mpy). En cuanto a los inhibidores evaluados, se puede observar, que el inhibidor A demostró poseer una buena eficiencia ($E > 70\%$) contra la corrosión dulce a las condiciones de evaluación definidas para la prueba 7. Sin embargo al examinar la eficiencia reportada por la técnica de variación de resistencia eléctrica el inhibidor A (52,50%), a través de la prueba 7, a una velocidad de 3 mls y con una dosificación de 30 ppm de inhibidor, es mucho menor que la eficiencia calculada para la prueba 6 (98,16%), en la cual se emplea una dosificación de inhibidor igual a la utilizada en la prueba 7, pero con una velocidad de fluido más baja (1mls). Pero esto no contradice el análisis efectuado en torno a la relación existente entre la velocidad de corrosión, la concentración de inhibidor y la velocidad del fluido a través de los resultados anteriores, ya que estos valores, son producto del registro de datos en pruebas de resistencia eléctrica, por lo que representan un grado de corrosión que corresponde a un tiempo de evaluación, inferior al tiempo estipulado para la realización de una de cada una de las pruebas (3 días). En cuanto a los resultados reportados por la determinación de Fe^{++} , disuelto en el fluido, estos expresan a simple vista que el contenido del mismo en el sistema fue mayor cuando se empleó al inhibidor A, que cuando hicieron pruebas sin inhibidor pero en realidad son valores que se obtuvieron como consecuencia del desprendimiento de la capa de carbonato de hierro que estaba adherida a las paredes de la tubería, por efecto de la velocidad del fluido. Esta capa es consecuencia de productos acumulados en todas las pruebas realizadas, por esta razón no es recomendable emplear estos valores para predecir el comportamiento de un inhibidor, a menos que después de cada evaluación, se realice una fuerte limpieza en las tuberías de la planta piloto. Por lo tanto, estas prueba no es significativa en al evaluación del sistema.

6. Celda Electroquímica

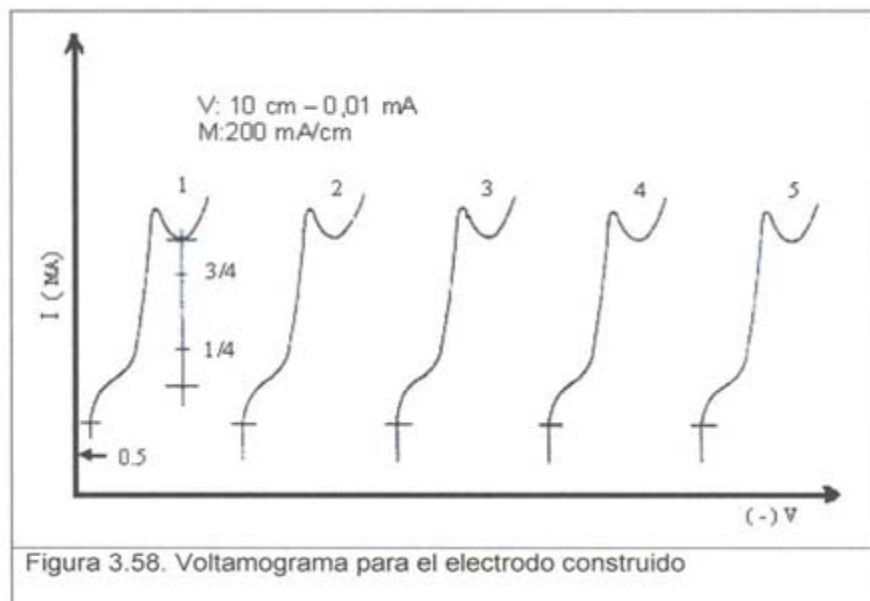
Uno de los componentes más importantes en la celda electroquímica fue la construcción del electrodo de referencia, ya que el mismo se encuentra incorporado en la misma celda.

6.1. Electrodo de Referencia

Una vez que el electrodo de referencia Ag/AgCl fue construido se sometió a una prueba de Voltametría Catódica Lineal, para evaluar el funcionamiento del mismo. La reversibilidad del electrodo construido se comprobó analizando las curvas de reducción obtenidas a través de la prueba de voltametría. Estas curvas deben cumplir con la ecuación de Nernst.³⁵ Para ello se calcularon los valores de $E_{1/4}$ y $E_{3/4}$ y se determinó la diferencia entre ellos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.20. Al comparar estos resultados ($60/n$ mV), pendiente calculada y $n=1$ para cada curva con el valor teórico ($56/n$ mV), pendiente teórica y donde $n=1$ para el tramo entre $E_{1/4}$ y $E_{3/4}$ de una curva de reducción, estos valores son muy cercanos, lo que indica que el electrodo está en condiciones de reversibilidad tal como se señala en el voltamograma de la Figura 3.58, muy similar al voltamograma obtenido con respecto al electrodo de Ag/AgCl comercial (Figura 3.59). Puede observarse que el valor del potencial de media onda es similar en ambos casos, lo que demuestra que la resistencia del electrodo de referencia construido en el laboratorio es aceptada.

Tabla 3.20. Valores de $E_{1/4}$ y $E_{3/4}$

CURVAS	$E_{1/4}$ (V)	$E_{3/4}$ (V)	$(E_{1/4} - E_{3/4})$ V
1	0,32	0,28	0,04
2	0,32	0,26	0,06
3	0,32	0,26	0,06
4	0,32	0,26	0,06
5	0,32	0,26	0,06
6	0,32	0,26	0,06



6.2. Comparación con otros Electrodo Comerciales

Al comparar al electrodo de Ag/AgCl construido en el laboratorio, con un electrodo comercial de Calomel antes y después de obtener una serie de voltamogramas en solución de $K_3Fe(CN)_6$, se encontró que la diferencia de potencial (multímetro Keithley) fue igual a 0,040 V a 25°C, valor muy similar al reportado por la literatura.³⁶ De estos resultados se puede deducir que el potencial del electrodo de Ag/AgCl construido en este trabajo mantiene su potencial constante, cumpliendo

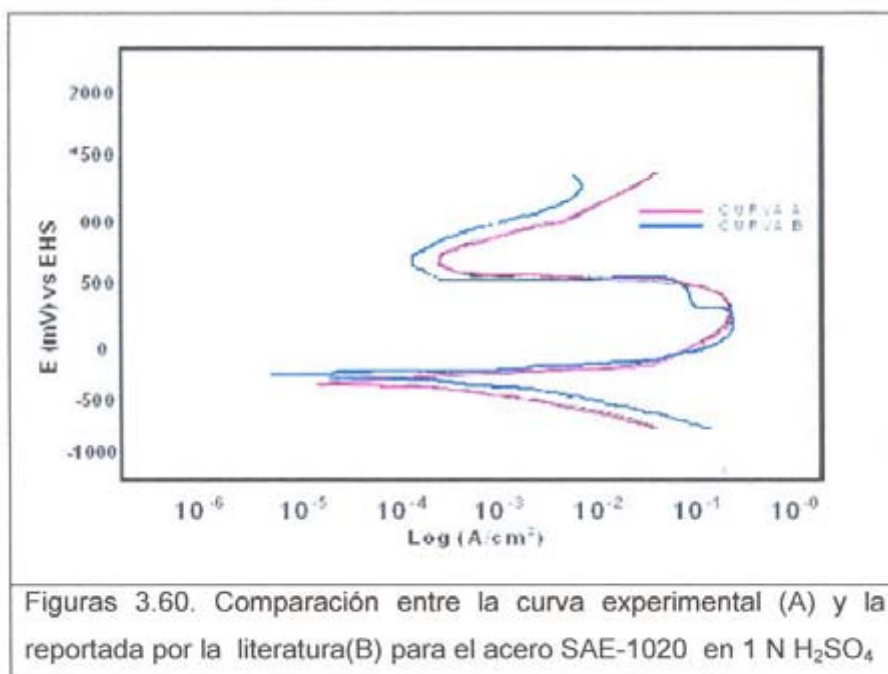
así con una de las propiedades que poseer un buen electrodo de referencia, como son reversibilidad, reproducibilidad y estabilidad. Estas características le permiten una larga vida al electrodo de Ag/AgCl construido en el laboratorio.

6.3. Ensayos electroquímicos

Para verificar el funcionamiento de la celda se realizaron varias pruebas electroquímicas para sistemas que ya se han estudiado ³⁶⁻⁴⁰ bajo condiciones similares de sustrato, concentración y temperatura, como es el caso del acero al carbono SAE 1020 en H₂SO₄ 1 N en ausencia y presencia de los inhibidores alcohol, propargílico, benzotriazol y 2-mercaptobenzotiazol.

6.3.1. Ensayo sin inhibidor

La curva potenciodinámica obtenida con esta celda para el acero al carbono SAE 1020 en H₂SO₄ 1 N, tiene el mismo comportamiento y la misma velocidad de corrosión reportado por González,³⁸ tal como se muestra en la Figura 3.60.



6.3.2. Ensayo con inhibidores

En la Tabla 3.21 se presentan los valores electrocinéticos correspondientes a las curvas potenciodinámicas para acero al carbono SAE 1020 en solución de H₂SO₄ 1N en presencia de alcohol propargílico. Analizando los valores de velocidad de corrosión obtenidos a través de polarización lineal y polarización potenciodinámica, se observa para ambos métodos que la velocidad de corrosión disminuye a medida que la concentración del alcohol propargílico va aumentando, manteniéndose una buena correspondencia con los reportados por la literatura.³⁹

Tabla 3.21. Parámetros electroquímicos del acero SAE 1020 en H₂SO₄ y alcohol propargílico a diferentes concentraciones

Polarización Lineal					Polarización Potenciodinámica					
Inh. ppm	E _{cor} mV	R _p KΩcm ²	i _{corr} μA/cm ²	Vel. Cor μm/año	E _{cor} mV	β _c mV/dec	β _a mV/dec	β mV/dec	i _{corr} μA/cm ²	Vel. Cor μm/año
0,00	-514	0,0195	1330,60	15651,48	-505	93,10	58,62	15,64	800,40	9414,8
11,2	-502	0,0233	1115,87	14268,70	-501	100,0	62,07	16,65	714,65	8406,1
28,0	-495	0,0268	970,149	11411,71	-471	103,44	51,72	14,99	559,32	6579,1
280,0	-463	0,1983	131,114	1542,03	-451	103,44	73,41	18,52	93,39	1098,3
1120,0	-443	0,3241	80,2221	939,80	-433	141,37	65,51	19,46	60,04	693,4

En la Tabla 3.22 se presentan los resultados de potenciales de corrosión y los parámetros electrocinéticos, necesarios para determinar la velocidad de corrosión para el acero al carbono SAE 1020 en solución de H₂SO₄, en presencia del benzotriazol.

Tabla 3.22: Parámetros electroquímicos del acero SAE 1020 en H₂SO₄ y benzotriazol a diferentes concentraciones

Polarización Lineal					Polarización Potenciodinámica					
Inh. (ppm)	E _{corr} mV	R _p KΩcm ²	i _{corr} μA/cm ²	Vel. Corr μm/año	E _{cor} mV	β _c mV/dec	β _a mV/dec	β mV/dec	i _{corr} μA/cm ²	Vel. Cor μm/año.
0,0	-514	0,0195	1330,60	15651,48	-505	93,10	58,62	15,64	800,40	9412,22
11,9	-495	0,0120	2166,66	25485,85	-484	110,34	41,37	13,08	1090,00	12821,41
29,9	-499	0,0275	945,45	11121,14	-485	131,03	48,27	15,34	557,81	6561,33
74,4	-475	0,0482	539,42	6345,17	-485	117,24	31,03	10,66	221,16	2601,47
297,4	-488	0,07172	362,52	4264,15	-487	120,69	51,72	15,74	219,48	2705,86
357,4	-463	0,05172	502,41	5909,56	-458	110,34	36,20	11,85	229,11	2705,86

Al comparar estos resultados de velocidad de corrosión con los registrados,⁴⁰ para los dos métodos electroquímicos aplicados y un tiempo de dos horas (Tabla 3.22) se observa bajas velocidades de corrosión, sin embargo los valores reportados en la Literatura⁴⁰ son menores que las obtenidas en este trabajo. Esta diferencia se debe que aquellas fueron realizadas desareando la solución con N₂. Este bajo valor que se presenta en los resultados es debido a que el mecanismo de inhibición del benzotriazol en H₂SO₄ es por adsorción. De manera que a bajas concentraciones, el inhibidor afecta el mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno, disminuyendo su velocidad. Mientras que para altas concentraciones (alrededor de 297,4 ppm), el inhibidor no afecta el mecanismo de reacción de evolución de hidrógeno, y por tanto la velocidad de corrosión del hierro dependerá de la velocidad con que se produzca la reacción catódica.

Comparando estos resultados, con los obtenidos para la prueba sin inhibidor se observa que los valores de la velocidad de corrosión del acero SAE 1020 son menores usando benzotriazol a partir de la 22,9 ppm.

En la Tabla 3.23 muestran los resultados obtenidos para el acero al carbono SAE

1020 en solución de H₂SO₄ 1N en presencia de 2 Mercapto-benzotiazol (2-MBT). El análisis de los resultados indica que para el 2-MBT a concentraciones bajas (2,5 a 20,9 ppm) presenta valores de velocidad de corrosión altas comparadas con los valores de la velocidad de corrosión para el blanco, observándose una disminución de la velocidad de corrosión para las concentraciones restantes.

Tabla 3.23 Parámetros electroquímicos del acero SAE 1020 en H₂SO₄ y 2- Mercaptobenzotiazol a diferentes concentraciones

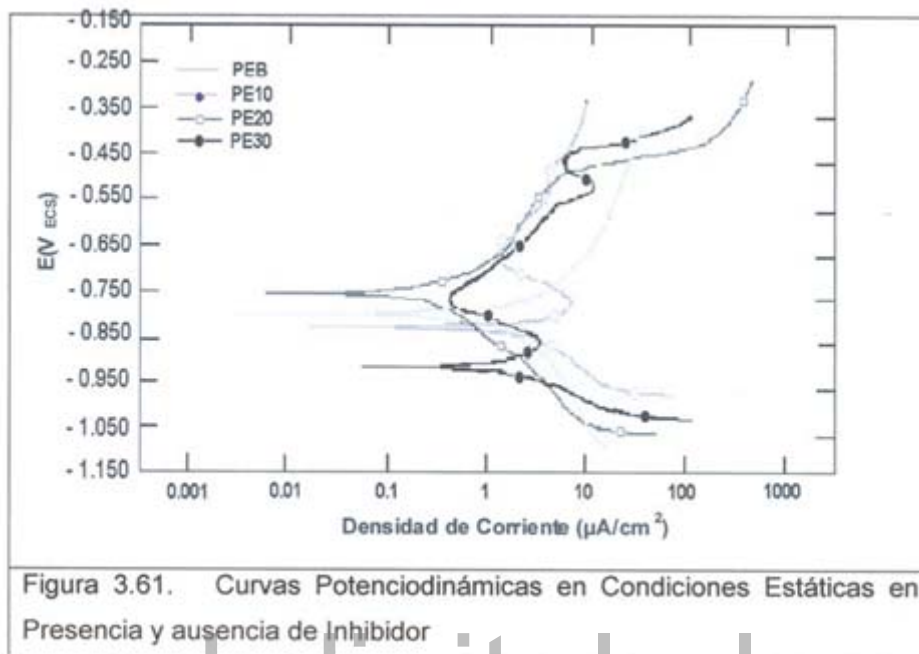
Polarización Lineal					Polarización Potenciodinámica					
Inh ppm	E _{cor} mV	R _p KΩcm ²	i _{corr} μA/cm ²	Vel. Corr μm/año	E _{cor} mV	β _c mV/dec	β _a mV/dec	β mV/dec	i _{corr} μA/cm ²	VelCor μm/año
0,0	-514	0,0195	1330,60	15651,48	-505	93,10	58,62	15,64	800,40	9414,76
2,5	-515	0,0079	3291,13	38713,16	-509	113,79	86,21	21,32	2698,73	31744,67
10,9	-499	0,0077	3132,65	36848,53	-497	117,24	44,82	14,10	1831,16	21539,45
20,9	-501	0,0083	3132,53	36847,27	-501	89,65	44,82	12,99	1565,06	18409,41
41,8	-492	0,03448	754,06	8869,68	-485	96,55	48,28	13,99	405,82	4773,68

7. Planta Piloto con la Celda Electroquímica acoplada

7.1. Condiciones estáticas

La Figura 3.61 muestra las curvas de polarización potenciodinámica para las pruebas realizadas a diferentes concentraciones del inhibidor. En ella se observa que a medida que aumenta la concentración del inhibidor existe una disminución en la pendiente catódica, lo que indica que se está modificando el mecanismo de la cinética de la reacción del desprendimiento de hidrógeno, probablemente por una modificación de la superficie metálica con la adsorción del inhibidor.⁴¹ Las formas de las curvas cambian con la concentración del HCO₃⁻ en la solución. A altas concentraciones del inhibidor (30 ppm), se nota la existencia de un pico anódico, seguido por un amplio régimen pasivo. La diferencia de las formas de las curvas es atribuida principalmente a la diferencia de la estabilidad de las películas

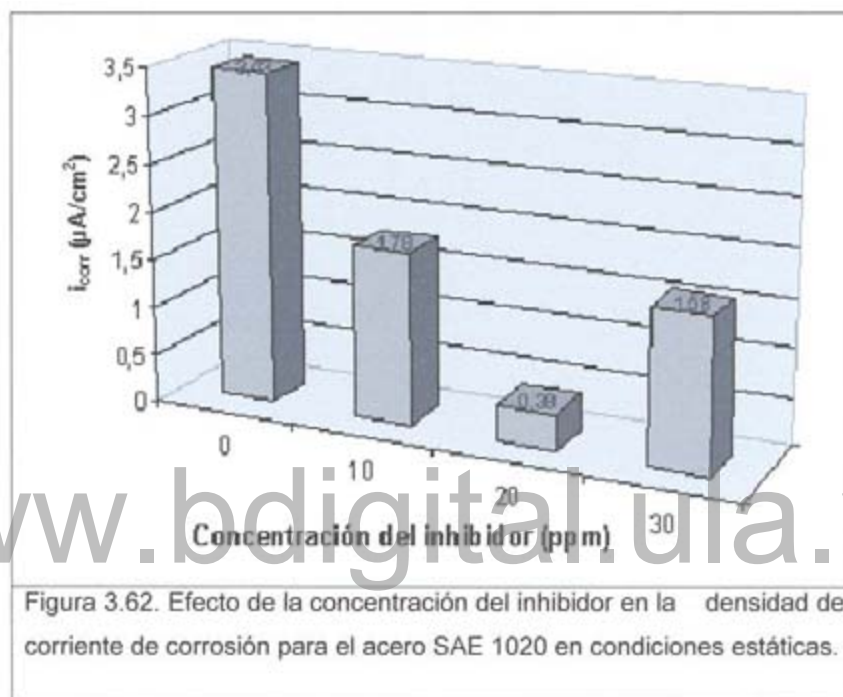
de FeCO_3 en las diferentes soluciones.⁴¹



Las constantes de Tafel de las reacciones catódicas disminuyen con el aumento del pH y generalmente descienden en el rango de 120mV a 170 mV/decada. La variación en la forma de la zona de la curva catódica en las curvas de polarización por el cambio de pH se debe a las modificaciones de las especies que se mantienen en equilibrio con el CO_2 . Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Gray et al⁴² bajo similares condiciones.

El inhibidor a 20 ppm (PE20), actuó con mayor eficacia, dando una densidad de corriente de corrosión de $0,38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que la prueba en blanco (PEB) reportó una densidad de corriente de $3,43 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicando que con el uso del inhibidor se logra aproximadamente una disminución de una década en la i_{corr} . El comportamiento del inhibidor a 20 ppm es completamente diferente a las otras concentraciones, así se tiene que se obtiene un potencial de corrosión 50 mV más positivo con respecto a la solución sin inhibidor, con una zona de pasivación entre

-650 mV y -450 mV. Mientras que a 10 ppm y 30 ppm se logran desplazamientos de potenciales más negativos, sin exhibir zona definida de pasivación. Así se tiene que para 10 ppm y 30 ppm se nota una tendencia pasiva entre -450 y -650 mV, y -750mV y -500 mV respectivamente. Bajo esas circunstancias el orden de la efectividad es: IC20>IC30>IC10>ICB (Figura 3.62).



Los resultados de polarización lineal fueron comparados con los obtenidos por la extrapolación de la pendiente catódica de Tafel al potencial de corrosión (Tabla 3.24). Estos valores fueron muy similares, lo que indica que la polarización probablemente no afecta la naturaleza del inhibidor y su propiedad inhibitoria.

Tabla 3.24. Comparación de diferentes Densidades de Corriente de Corrosión en Condiciones Estáticas.

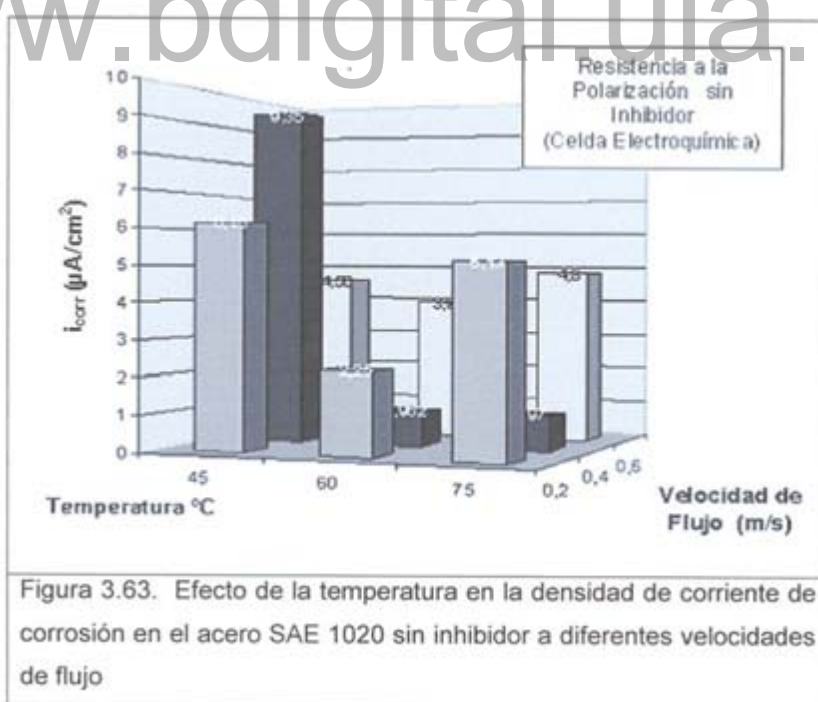
Prueba	Concentración Inhibidor (ppm)	Rp ($\Omega \cdot cm^2$)	i_{corrL} ($\mu A/cm^2$)	i_{corrP} ($\mu A/cm^2$)
PEB	0	7500	3,47	3,43
PE10	10	20000	1,30	1,78
PE20	20	45614	0,57	0,38
PE30	30	20312	1,28	1,58

i_{corrL} : Densidad de Corrosión obtenida por Resistencia a la Polarización
 i_{corrP} : Densidad de Corrosión obtenida por Polarización potenciodinámica

7.2. Condiciones dinámicas

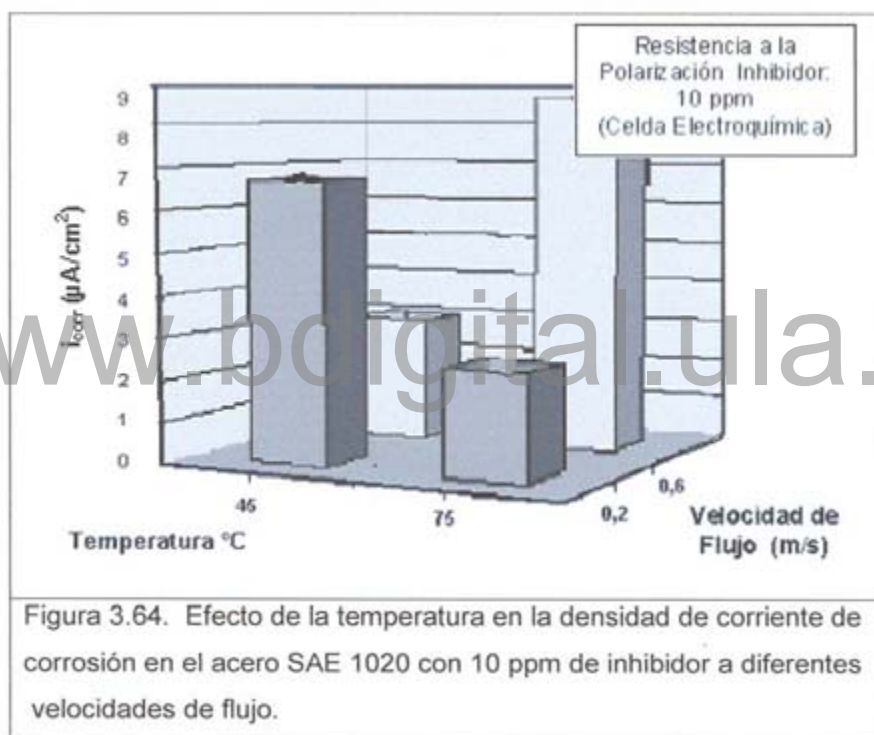
Estas pruebas fueron realizadas con el fin de determinar el efecto que tiene la temperatura, las condiciones de flujo y la acción del inhibidor sobre el acero (celda electroquímica, sensor comercial y cupón) en la planta piloto.

En la Figura 3.63 se presenta el efecto de la temperatura en la densidad de corriente de corrosión, obtenida mediante la Resistencia a la Polarización, en el acero SAE 1020 sin inhibidor a diferentes velocidades de flujo. En la misma se observa que la ausencia del inhibidor proporciona el mayor ataque corrosivo a 45°C y 0,40 m/s ($9,35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Esta velocidad de corrosión es mayor que la obtenida ($4,80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) a condiciones que pudiesen ser más favorables y agresivas para obtener un mayor ataque corrosivo, como son a 75°C y 0,60 m/s Sin embargo a esta temperatura se promueve la formación de productos de corrosión que le aportan una mayor estabilidad al acero frente a la agresividad del fluido.^{43,44}



El comportamiento ante la corrosión que exhibió el acero en presencia del

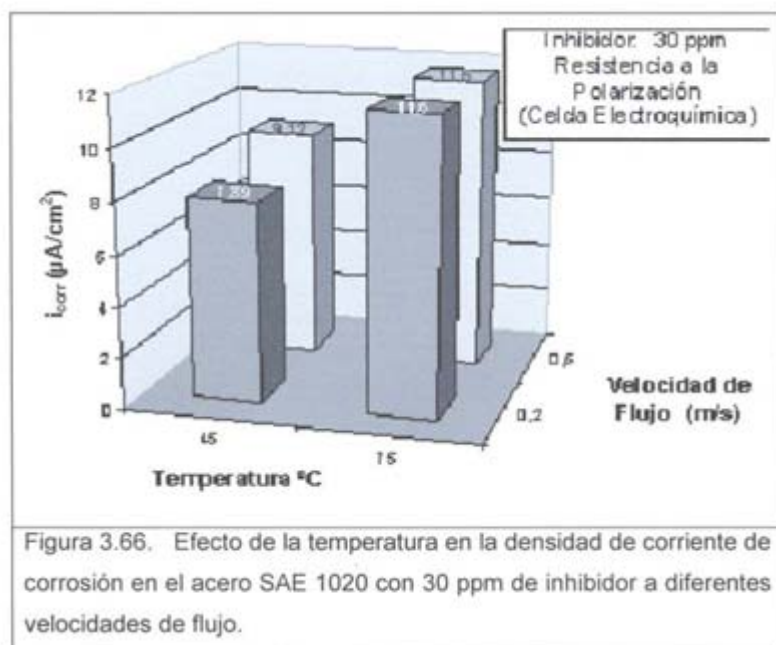
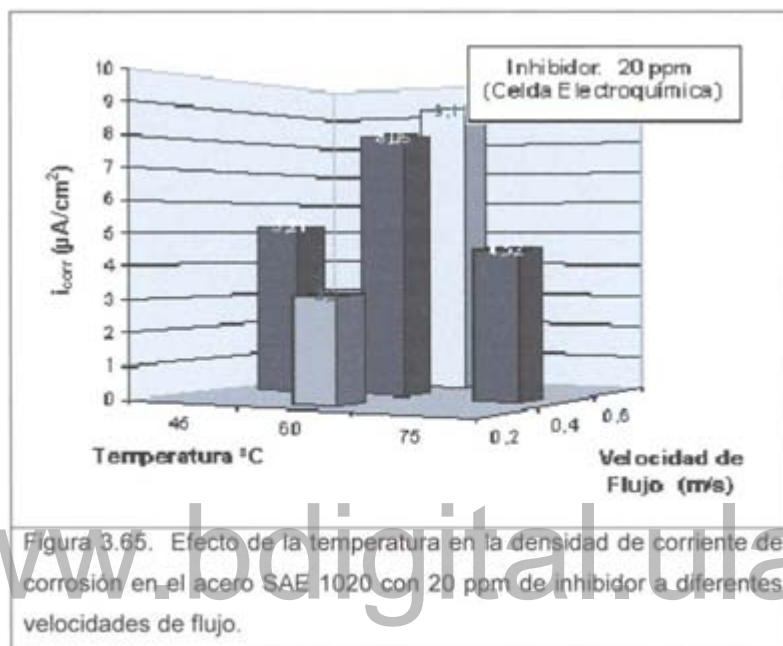
inhibidor depende de la interacción con los otros parámetros. Así se tiene que a 10 ppm de inhibidor, 45 °C y 0,20 m/s (Figura 3.64) se obtiene una velocidad de corrosión de 6,70 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, muy similar al obtenido con el blanco (Figura 3.63) observándose una leve disminución de la velocidad de corrosión a 0,60 m/s (2,65 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) con respecto al blanco (3,91 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). A 75 °C y 0,20 m/s (1,78 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) hay un leve descenso de la densidad de corriente de corrosión con respecto al blanco (3,23 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), mientras que a 0,60 m/s la densidad de corriente de corrosión es mayor que la del blanco.



A 20 ppm de inhibidor Figura 3.65 se puede notar que a 60 °C, a medida que aumenta la velocidad de flujo, aumenta la densidad de corriente de corrosión. La velocidad de corrosión (0,97 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) a 60 °C y 0,40 m/s presentó un aumento considerable de la densidad de corriente de corrosión (8,75 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en presencia del inhibidor.

Mientras que a 30 ppm de inhibidor Figura 3.66 se puede notar que a 45 °C, es

que a medida que aumenta la velocidad de flujo, aumenta la densidad de corriente de corrosión. Mientras tanto, la velocidad de corrosión sin inhibidor ($4,80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) a 75°C y $0,60 \text{ m/s}$ muestra un aumento considerable de la densidad de corriente de corrosión ($11,60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) en presencia del inhibidor.



Los resultados obtenidos por resistencia a la polarización, se determinaron usando una constante de Stern-Geary de 26 mV, para el cálculo de la velocidad de corrosión y se presentan en la Tabla 3.25. Aquí se puede notar, que existe muy poca diferencia, entre los valores obtenidos de la velocidad de corrosión tanto con la celda electroquímica como la del sensor comercial.

Tabla 3.25. Comparación de las diferentes densidades de corrosión obtenidas por Resistencia a la Polarización

Prueba	Temperatura (°C)	Velocidad de Flujo (m/s)	Concentración Inhibidor (ppm)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	
				C.E.*	Sensor
1	45	0,20	0	6,62	5,30
2	75	0,20	0	4,47	5,54
3	45	0,20	10	7,09	6,45
4	75	0,20	10	2,85	1,93

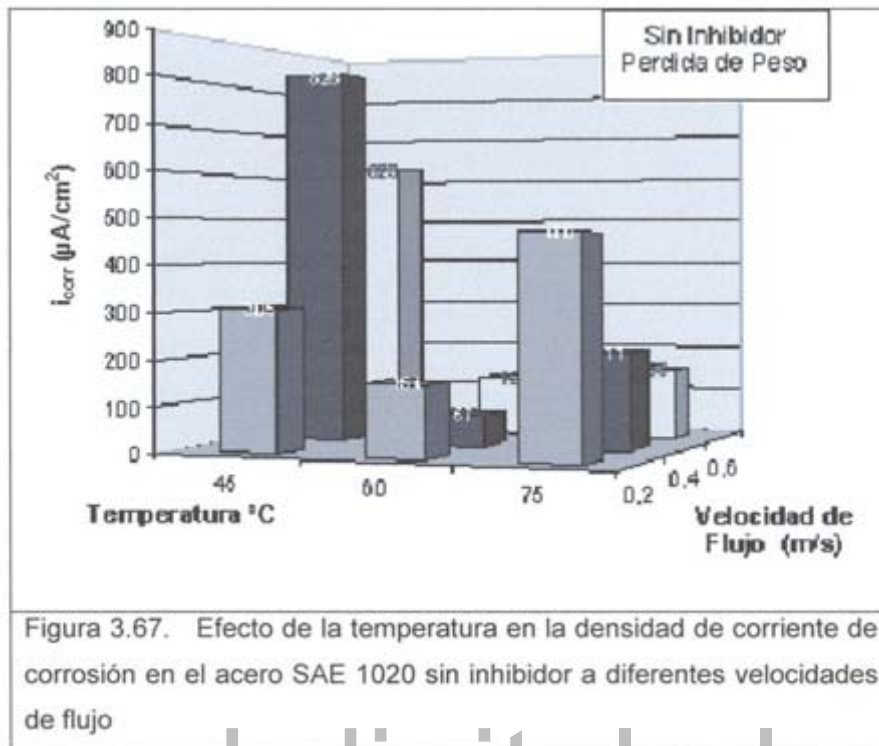
* C.E. Celda Electroquímica

7.3. Pérdida de Peso

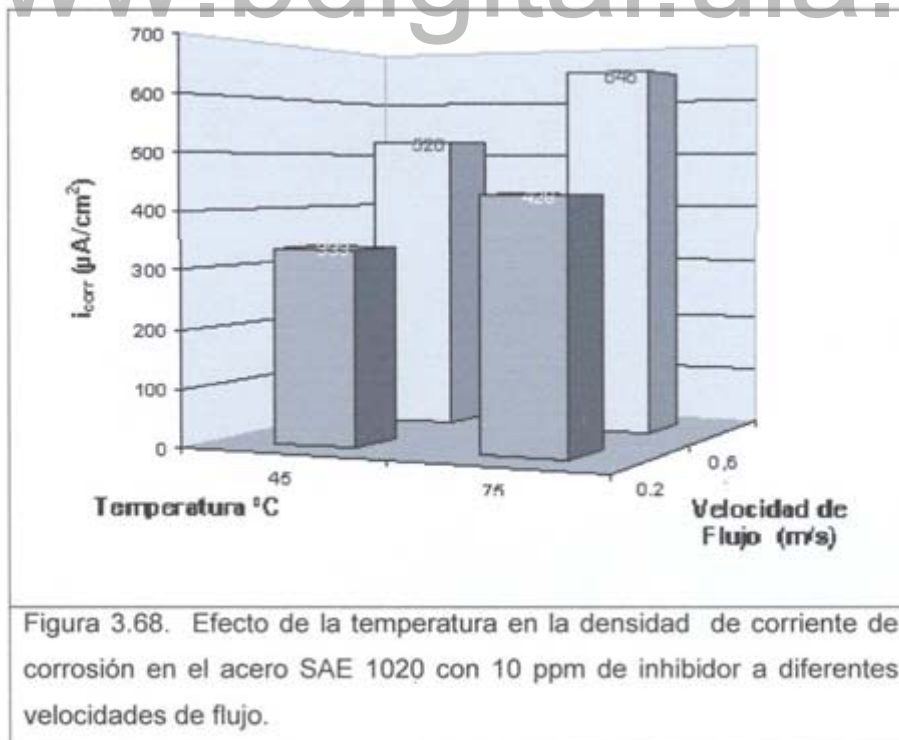
Con respecto a las velocidades de corrosión determinadas mediante la técnica de pérdida de peso, se tiene que para las pruebas realizadas sin inhibidor la más agresiva fue la realizada a 45°C y 0,40 m/s ($82,78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), mientras que la 60 °C De y 0,40 m/s resultó ser la que presentó la menor densidad de corrosión ($6,66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) Figura 3.67.

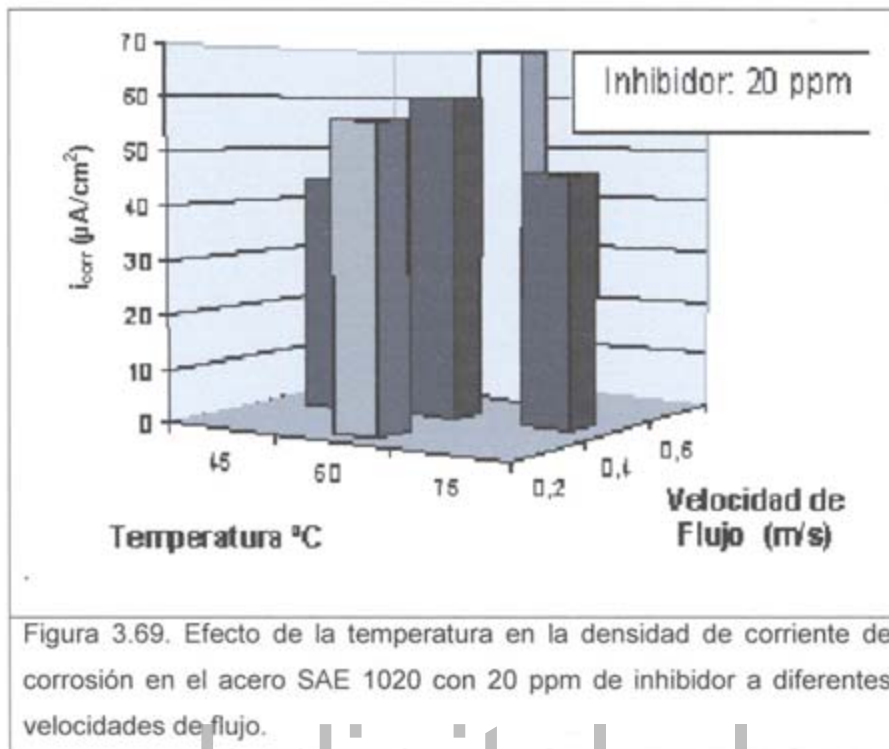
A 10 ppm de inhibidor Figura 3.68 se observa que la menor velocidad de corrosión ($33,31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) corresponde a 45 De y 0,20 m/s, mientras que a 75 De y 0,60 m/s se presentó la mayor velocidad de corrosión ($64,53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). A esta concentración (10 ppm) se puede observar también que las mayores velocidades de corrosión se presentaron a mayores velocidades de flujo.

A 20 ppm de inhibidor y 60°C De (Figura 3.69) se observa una moderada actividad de la corrosión cuando aumenta la velocidad de flujo. Estos valores fueron más altos que para 10 ppm de inhibidor.



www.bdigital.ula.ve





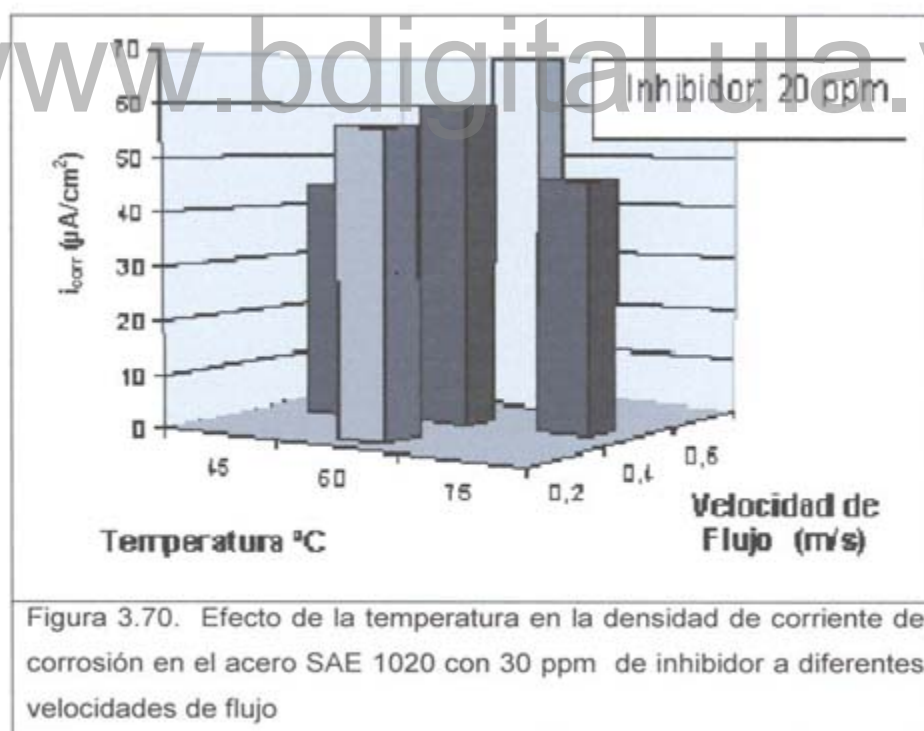
www.bdigital.ula.ve

Comparando los resultados sin inhibidor (Figura 3.67) y a 30 ppm de inhibidor (Figura 3.70), no existe una gran variación en los resultados, excepto la prueba a 30 ppm, 75°C y 0,60 m/s (90,08 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), la cual es muy alta si se compara con la realizada a 0 ppm, 75°C y 0,60 m/s (15,80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Siendo la temperatura y la velocidad de flujo, los factores determinantes en el aumento de la velocidad de corrosión.^{41, 45,46}

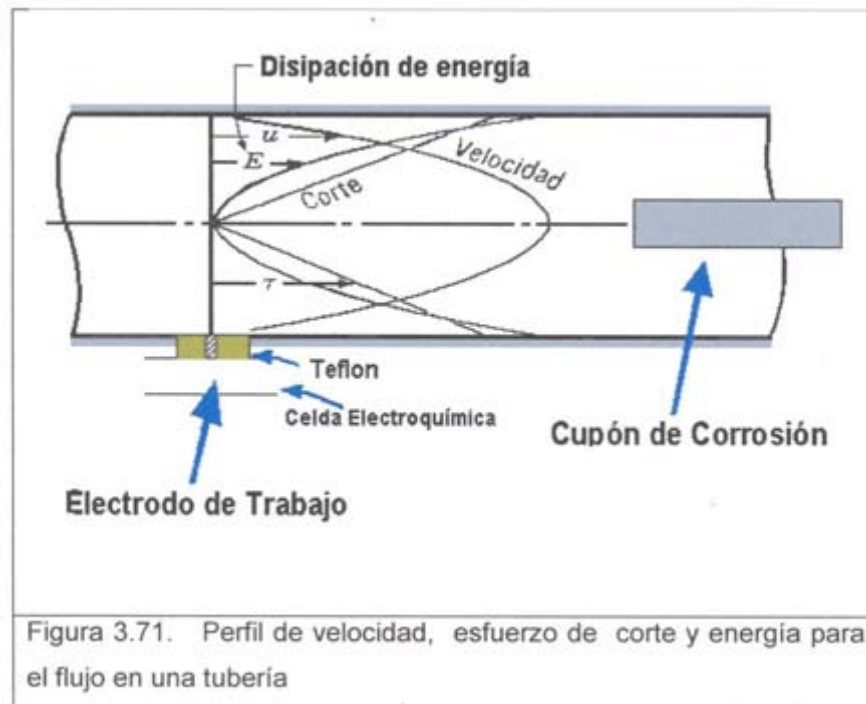
Las condiciones de flujo también tienen un efecto sobre la formación de películas y de las condiciones de la superficie. Esas condiciones difieren en el seno de la solución y las de la superficie.

Un aspecto importante que resalta esta evaluación es la geometría y ubicación de los electrodos de trabajo. Tal es el caso, si se compara la técnica de resistencia a la polarización (celda electroquímica) y la de pérdida de peso. La velocidad de

corrosión medida por pérdida de peso resultó aproximadamente un orden de magnitud mayor que la obtenida por resistencia a la polarización. Este comportamiento primordialmente se debe a la configuración geométrica de los electrodos, y en especial al electrodo de trabajo de la celda electroquímica, que están ubicados en forma tal que el flujo es tangencial a la superficie de ellos, donde la disipación de energía es pequeña (Figura 3.71.); por lo tanto la velocidad de flujo es casi cero en la superficie de la tubería y como consecuencia el fenómeno electroquímico de la corrosión es baja. Mientras que los cupones utilizados en la técnica de pérdida de peso, se encuentran ubicados en una de las esquinas de la planta piloto, de tal forma que el flujo choca frontalmente con estos (Figura 85), presentándose una mayor disipación de energía al cambiar el régimen del fluido (mayor turbulencia), provocando de este modo un mayor ataque corrosivo y un desgaste en la superficie del cupón.^{44, 47-49}



La combinación de temperatura, presión y velocidad de flujo ejercieron una gran influencia en el comportamiento del 2-aminoetanol como inhibidor frente a la corrosión, de tal manera que a las concentraciones de 20 y 30 ppm no hubo una disminución de la velocidad de corrosión, sino por el contrario ésta aumento. Así se tiene que en condiciones estáticas se alcanzó una eficiencia de 88,9 % a 20 ppm, demostrando que el inhibidor resultó ser un buen mitigador de la corrosión; mientras que en condiciones dinámicas el inhibidor sólo manifestó la mayor actividad a 10 ppm, cuando se evaluó por la técnica de resistencia a la polarización, en la cual apenas se logró una máxima eficiencia de 52,8 %, bajo valor para ser utilizado como inhibidor de corrosión. Probablemente, la divergencia en el comportamiento que presentaron estas pruebas es consecuencia de los diferentes regímenes que adopta el flujo debido a la variación de la velocidad, así como parte del gas (CO_2) que no se disuelve completamente, lo cual podría asemejarse a los modelos de los patrones de flujo en régimen turbulento.^{43,44} Además, se presume que para una velocidad de 0,20 m/s hay un patrón de flujo tipo burbuja, que se caracteriza por la uniformidad entre las burbujas en la fase gaseosa y en la fase líquida, mientras que a velocidades de 0,40, y 0,60 m/s hay un cambio para un patrón de flujo tipo tapón, donde las burbujas en forma de bala poseen un diámetro y una longitud aproximadamente igual al diámetro y al doble de la tubería, lo que hace que la fase gaseosa este más cercana a la superficie interna de la tubería, ocasionando mayor ataque corrosivo.^{44,46,53}



8. Uso de la optimización de Diseños Experimentales en la determinación de la velocidad de corrosión

8.1. Velocidad de corrosión obtenida mediante técnicas electroquímicas

Primeramente se determinó el número de experimentos con base al diseño experimental rotatable para determinar la velocidad de corrosión.

Los resultados obtenidos, con los fines comparativos, sin inhibidor se muestran en la Tabla 3.26 y con inhibidor en la Tabla 3.27, a las respectivas concentraciones de ácido, inhibidor y temperatura de acuerdo al diseño experimental. Observándose una alta velocidad de corrosión cuando se utiliza alta temperatura en la solución de HCl aun con inhibidor, lo que demuestra su poca capacidad inhibitiva, y desventaja de su uso en estas condiciones. En las mismas tablas se observa que cuando la temperatura es baja (16,36 °C), hay una marcada disminución de la velocidad de corrosión en la solución inhibida con respecto a la

no inhibida. Mientras que a 83,64 °C los valores (con y sin inhibidor) son similares, lo que demuestra una vez más la baja efectividad del inhibidor. Es conveniente destacar que los valores axiales de temperatura calculados (16,36 °C y 83,64 °C) no son temperaturas reales de operación al realizar una limpieza química.

Tabla 3.26. Velocidad de Corrosión en Acero al Carbono SAE 1020 en soluciones de HCl sin Inhibidor

Blanco	Temp. (°C)	% p/p HCl	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(mm/año)
1	30,0	5,0	5875,0	68,15
2	30,0	10,0	17.692,3	205,25
3	70,0	5,0	55.555,5	644,44
4	70,0	10,0	117.647,0	1.364,70
5	16,36	7,5	70.000,0	81,20
6	50,0	7,5	50.000,0	580,00
7	50,0	3,3	19.615,3	227,53
8	50,0	11,7	54.444,4	631,55
9	83,64	7,5	93.333,3	1.082,66

La eficiencia de un inhibidor (η) permite establecer la capacidad de mitigar la velocidad de corrosión de una sustancia al agregarse en un medio, y se cacla de acuerdo a la ecuación.³⁸

$$\eta = (i_{\text{corro}} - i_{\text{corri}}) / i_{\text{corro}} \quad (3.3)$$

donde i_{corri} : velocidad de corrosión con inhibidor;

i_{corro} : velocidad de corrosión sin inhibidor.

Tabla 3.27. Velocidad de corrosión en acero al carbono SAE 1020 en soluciones de HCl con inhibidor

Prueba	Temp. (°C)	% p/p HCl	% p/p INH.	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(mm/año)
1	50,0	3,3	3,000	8000,0	92,80
2	16,36	7,5	3,000	1307,6	15,16
3	50,0	7,5	3,000	9000,0	104,40
4	50,0	7,5	3,000	8250,0	85,70
5	70,0	10,0	2,000	90000,0	1044,00
6	70,0	5,0	4,000	39000,0	452,40
7	30,0	10,0	2,000	1730,7	20,07
8	50,0	7,5	3,000	7000,0	81,20
9	83,64	7,5	3,000	80000,0	928,00
10	30,0	5,0	4,000	1800,0	20,88
11	70,0	10,0	4,000	60000,0	696,00
12	50,0	11,7	3,000	13076,9	151,69
13	30,0	10,0	4,000	900,0	10,44
14	50,0	7,5	4,682	6166,6	71,53
15	50,0	7,5	3,000	7250,0	84,10
16	70,0	5,0	2,000	40000,0	464,00
17	30,0	5,0	2,000	2230,7	25,87
18	50,0	7,5	1,318	22500,0	261,00
19	50,0	7,5	3,000	8600,0	99,76
20	50,0	7,5	3,000	6833,3	79,26

La eficiencia promedio del inhibidor a 30,0 y 50,0 °C permanece alrededor de de 85% aproximadamente. Sin embargo cuando la temperatura es igual o mayor a 70,0°C la eficiencia disminuye a valores muy bajos (14%), lo cual indica que se disminuye la capacidad inhibidora al incrementar la temperatura por encima de 50,0°C.

8.2. Análisis estadístico

Los valores de velocidad de corrosión (y_i), se sometieron a un análisis de regresión múltiple, utilizando para ello un modelo lineal, los cálculos desarrollados de regresión múltiple y análisis de varianza,^{54,55} fueron ejecutados utilizando el paquete estadístico statgraphics, versión 7,10:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \epsilon_i \quad i=1,2,3 \quad (3.4.)$$

El coeficiente de determinación (R^2) calculado, se consideró bajo ($0,64 < 1$). Por lo tanto se decidió desarrollar un modelo que incluyera los efectos cuadráticos y las interacciones:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \epsilon_i$$

$$i=1,2,3 \quad j= 1,2,3 \quad i \neq j \quad (3.5.)$$

donde: y_i : variable de respuesta (velocidad de corrosión); i : coeficientes o parámetros, X_i : factores en estudio (Concentraciones HCl, Inhibidor (%), Temperatura); y ϵ_i : error experimental.

En estas condiciones se obtuvo un valor significativo para el coeficiente de determinación ($R^2 = 0,94$). Luego, se realizó la prueba de bondad del modelo, es decir, se determinó si el modelo seleccionado ajustaba adecuadamente los datos experimentales. Para tal fin, se utilizó el análisis de varianza. El valor del estadístico calculado (F^*) resultó ser 91,0; el valor del estadístico tabulado (f) es 5,05 y como $F^* > f$, demuestra lo apropiado del modelo para lo sucedido en la

velocidad de corrosión.⁵⁶

Probada la bondad del modelo se procedió a la determinación de la condición óptima de operación. Los valores experimentales bajo esta condición de la temperatura (48,56°C) y concentración de HCl (5,84%) están ubicados dentro de la región experimental seleccionada, no así para la concentración de inhibidor (9,450% p/p). En este punto de condiciones experimentales, la velocidad de corrosión fue demasiado grande (320,58 mm/año).

A fin de determinar la naturaleza de este punto estacionario se procedió a efectuar un análisis canónico, mediante el cual se define la dirección y magnitud de los cambios en los niveles de los factores y por lo tanto, caracterizar si el referido punto corresponde a una situación de respuesta máxima, mínima o de inflexión. Después de efectuar los cálculos necesarios se concluye que el punto estacionario es un punto de inflexión⁵⁵. Esto implica que el desplazamiento en un eje de corrosión y el movimiento en otro eje conducen a un incremento de la respuesta. Con las raíces características se calculó una nueva región experimental de forma analítica.⁵⁷ Sin embargo reencontró que dentro de estos valores de los factores, la temperatura no representa un valor físico que pudiera utilizarse en la práctica.⁵⁵

Analizando los resultados obtenidos, se detectó en la nueva región que el modelo cuadrático para estos datos no era apropiado. Sin embargo, se notó que en todos ellos el factor más significativo era la temperatura. Por lo antes expuesto, se decidió desarrollar un ajuste polinómico de tercer grado con temperatura como única variable independiente, y con ello poder precisar una región experimental alterna en la que se pudiera apreciar el efecto no sólo de temperatura si no también de concentración de HCl y concentración de inhibidor.

8.3. Modelo de tercer orden

$$y = -6,542306 \times 10^5 + 44426,30 \times T - 941,38 \times T^2 + 6,2905 \times T^3 \quad (3.6.)$$

Utilizando un modelo de tercer orden:

Los valores de temperatura fueron: primera raíz (29-31) °C, segunda raíz entre (69-71) °C y tercera raíz entre (47-50) °C.

La temperatura cercana a 70,0 °C, no se consideró como temperatura óptima, ya que en las anteriores pruebas se determinó que a esa temperatura el inhibidor pierde su efectividad, y por tanto hay un alto grado de corrosión, independiente de la concentración de HCl e inhibidor. La temperatura cercana a 30,0°C tampoco se consideró, ya que por experiencia se conoce que la limpieza química es más eficiente al aumentar la temperatura de la solución ácida. Por lo tanto, se recomendó utilizar 45,0°C como nivel mínimo y 55,0 °C como nivel máximo. Los niveles de las concentraciones de HCl e inhibidor fueron seleccionados de acuerdo a los resultados obtenidos en la primera fase experimental (HCl 5,84% e inhibidor 9,45 % p/p).

Utilizado los nuevos valores de temperatura, determinados con el modelo de tercer orden, se calculó nuevamente la velocidad de corrosión. En la Tabla 3.28 se observa el aumento moderado de la velocidad de corrosión con el incremento de la concentración de ácido clorhídrico. Mientras que en la Tabla 3.29 los valores obtenidos verifican la acción efectiva del inhibidor en cuanto a la velocidad de corrosión, los cuales disminuyen casi un orden de magnitud y son mucho más aceptables que los presentados en la Tabla 3.27. La eficiencia del inhibidor aumentó en esta nueva región experimental, manteniéndose por encima del 80%, excepto cuando se utilizó alta temperatura (>55,0°C) y alta concentración de HCl (10,0 %p/p), percibiéndose de este modo que la temperatura es uno de los factores más críticos en el incremento de la velocidad de corrosión.

Tabla 3.28. Valores de velocidad de corrosión en soluciones sin inhibidor de acero al carbono SAE 1020

Blanco	Temp. (°C)	% p/p HCl	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	(mm/año)
1	55,0	10,0	67.777,7	786,22
2	55,0	5,0	43.333,3	502,66
3	45,0	10,0	39.090,9	453,45
4	45,0	5,0	21.875,0	253,75

Tabla 3.29. Velocidad de corrosión y eficiencia para el acero al carbono SAE 1020

Prueba	Temp. (°C)	% p/p HCl	% p/p INH.	$i_{\text{corr}}(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	(mm/año)	η (%)
1	45,0	10,0	4,000	4.285,7	49,71	89,03
2	45,0	5,0	4,000	3.000,0	34,80	86,28
3	45,0	10,0	2,000	5.428,5	62,97	86,11
4	45,0	5,0	2,000	4.333,3	50,26	80,19
5	55,0	10,0	4,000	14.615,3	169,53	78,44
6	55,0	5,0	4,000	5.000,0	58,00	88,46
7	55,0	10,0	2,000	16.538,4	191,84	75,59
8	55,0	5,0	2,000	8.500,0	98,60	80,38

De acuerdo al análisis estadístico desarrollado se determinó que las condiciones que logran minimizar la variable de respuesta (velocidad de corrosión) son: temperatura 45,0 °C, HCl 5,0% e inhibidor 4,000 %p/p.

9. Uso de la Voltametría Cíclica en la Evaluación de inhibidores

Se empleó voltametría cíclica con la finalidad de evaluar en los inhibidores de corrosión (AB y CD) de uso más común en el control de la corrosión ácida de la industria petrolera nacional, la acción de sus principales componentes activos, en particular el efecto de la adsorción en el medio estudiado y así establecer algunas

de sus características más resaltantes, que permitan luego maximizar su rendimiento.

Primeramente se determinó que la condición más definida en cuanto a la respuesta de los voltamogramas cíclicos sobre el electrodo de platino en solución H_2SO_4 1,0 M está fuertemente asociada con el número de ciclos que se ejecutan.

⁵⁸ Este comportamiento se muestra en las Figuras 3.72 -3.74 sin inhibidor y las Figuras 3.75 y 3.76 en presencia de inhibidor.

9.1. Voltamogramas cíclicos sobre el platino en solución H_2SO_4 1,0 M

De los voltamogramas cíclicos se observa, que en los correspondientes al blanco (sin inhibidor) que se muestran en las Figuras 3.72 - 3.74, solo son necesarios 20 ciclos (cada medio ciclo es un barrido de potencial desde -0,20 V hasta 1,2 V) para alcanzar una respuesta definida; mientras que los voltamogramas cíclicos con inhibidor o componentes activos (Figuras 3.75.3.82) se requieren un mayor número de ciclos. Se puede considerar como ejemplo representativo las respuestas voltamétricas del Inhibidor CD (Figura 3.75) a diferentes concentraciones, en este caso se necesitaron 50 ciclos para alcanzar una respuesta definida. En ellas se observan, justo antes de la adsorción/desorción de hidrógeno (la cual comienza en -0,2 V vs ECS), dos picos catódicos bien definidos en la zona comprendida entre -0,20 V y -0,05 V vs ECS, estos representan los procesos de adsorción y desorción del hidrógeno y cuya naturaleza reversible no se hace tan evidente con la presencia de los picos anódicos en el barrido inverso. En el potencial de 0,53 V vs ECS se advierte un pico de corriente catódico, el cual corresponde a la reducción superficial del óxido de platino.

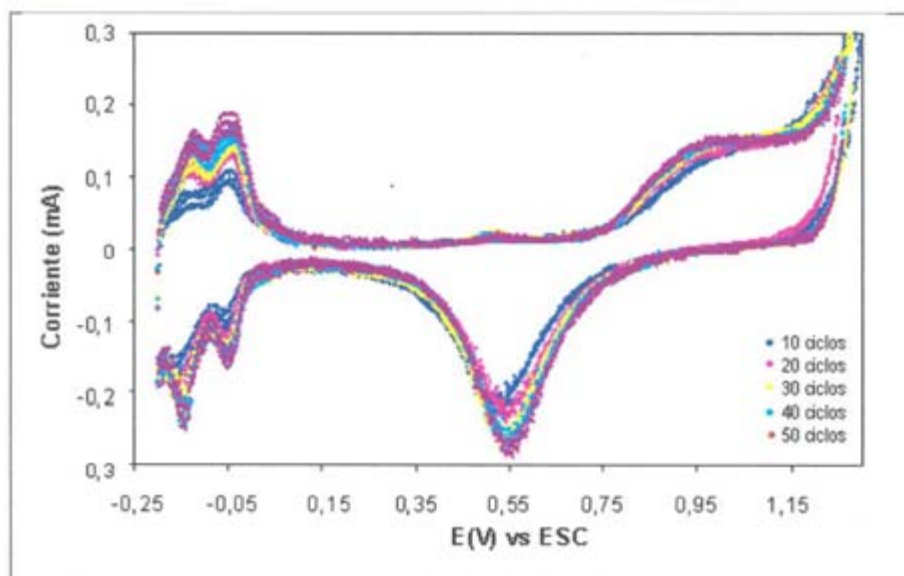
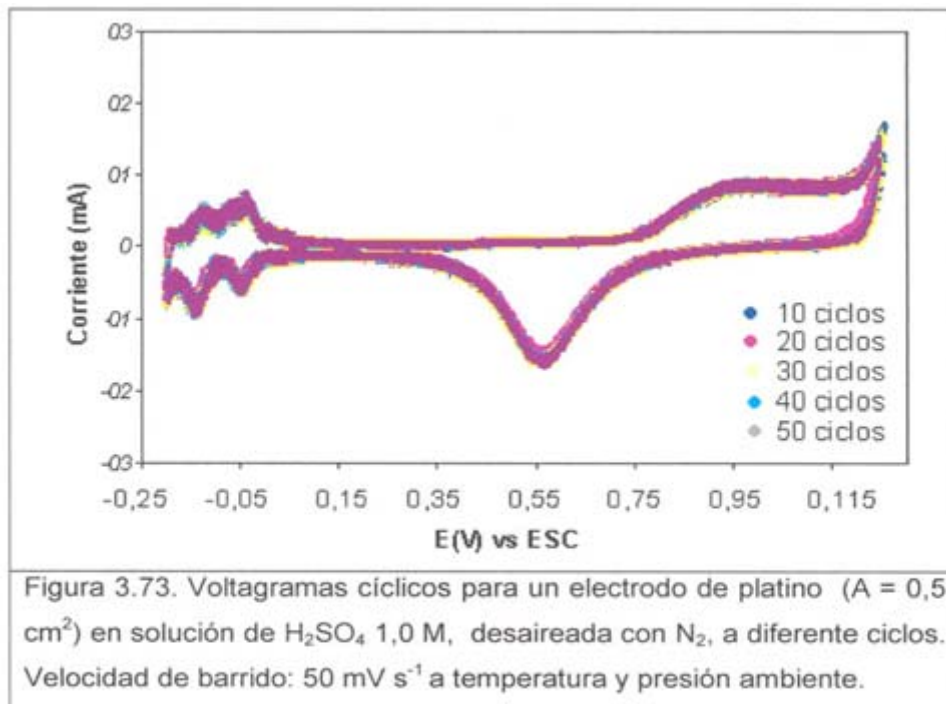


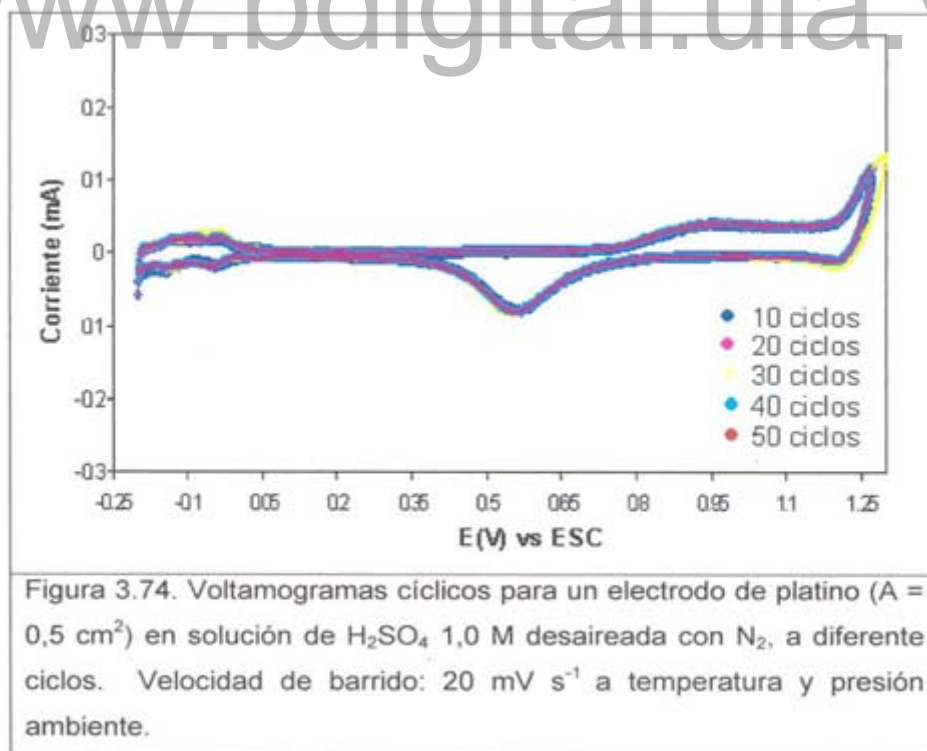
Figura 3.72. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M, desaireadas con N_2 , a diferentes ciclos. Velocidad de barrido: 100 mV s^{-1} a temperatura y presión ambiente.

www.bdigital.ula.ve

La formación de una película de óxido superficial esta representada por la presencia de un pico muy ancho de corriente, desde 0,7 V hasta 1,1 V vs ECS, justo antes de la zona de adsorción/desorción de oxígeno, la cual comienza a partir de 1,2 V vs ECS.



www.bdigital.ula.ve



En la Figura 3.75 se muestran los voltamogramas cíclicos para el electrodo de platino en una solución de H_2SO_4 1,0 M con diferente concentración del inhibidor CD (5, 10, 20 y 50 ppm), desaireada con N_2 . En esta figura se puede observa la disminución de los picos de corriente, y el desplazamiento a potenciales más negativos con respecto a los del ensayo en blanco (sin inhibidor), a medida que aumenta la concentración del inhibidor.⁵⁸ Este comportamiento sugiere la adsorción del ingrediente activo, presente en el inhibidor, inclusive a bajas concentraciones. Se nota que al aumentar la concentración del inhibidor, la reducción de los picos de corriente se hace mayor, esto corresponde con una mayor cantidad del ingrediente activo presente en la solución, con lo que la adsorción del mismo aumenta. Para el otro inhibidor estudiado, AB, se observó una disminución de los picos de corriente, y desplazamiento a potenciales más positivos con respecto a los del ensayo en blanco (sin inhibidor), a medida que aumenta la concentración del inhibidor.⁵⁸ tal como se muestra en la Figura 3.76.

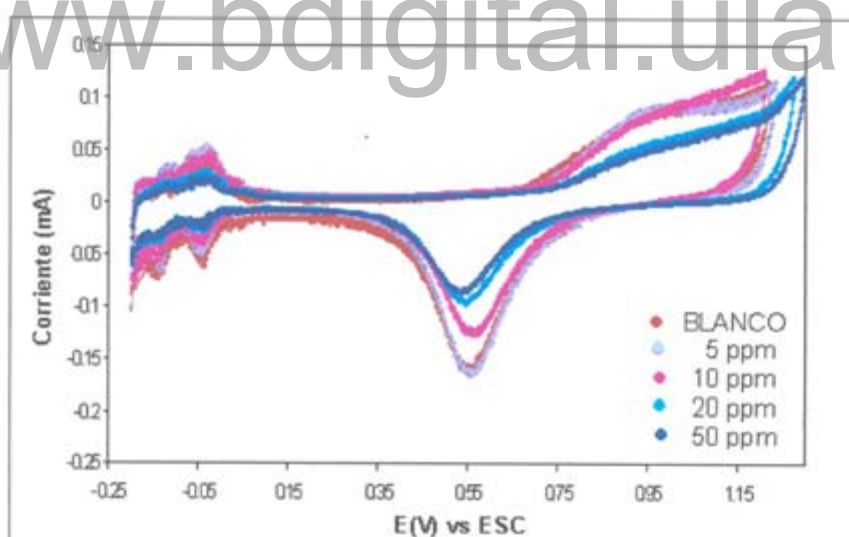
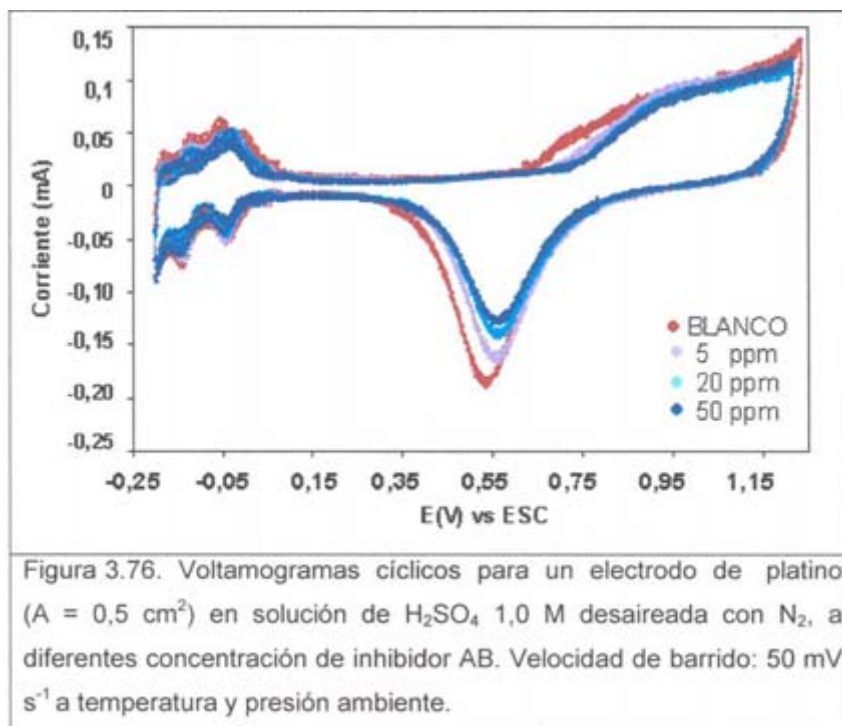


Figura 3.75. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferente concentración de inhibidor CD. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1} a temperatura y presión ambiente.



En las Figuras 3.77 y 3.78 se observan los voltamogramas cíclicos para el electrodo de platino en una solución de H_2SO_4 1,0 M con diferentes concentraciones de especies activas, correspondientes a la formulación de los inhibidores. Estas especies activas afectan el comportamiento del voltamograma cíclico, al producir una reducción de los picos de corriente característicos, lo que indica un grado de adsorción sobre la superficie del platino. En la Figura 3.77 es notoria la diferencia en los picos a diferentes concentraciones de la especie activa, hidroxil etil oleic imidazolina (HEOI), mientras que en la Figura 3.78 también se observa una estabilidad de los picos a diferentes concentraciones de la especie activa, hidroxil etil coco imidazolina (HECI), lo que indica que la adsorción es notable. En las Figuras 3.79 - 3.82 se representan los resultados obtenidos cuando se adiciona especies activas a 20 ppm de cada uno de los inhibidores (AS y CD) por separado. ⁵⁸

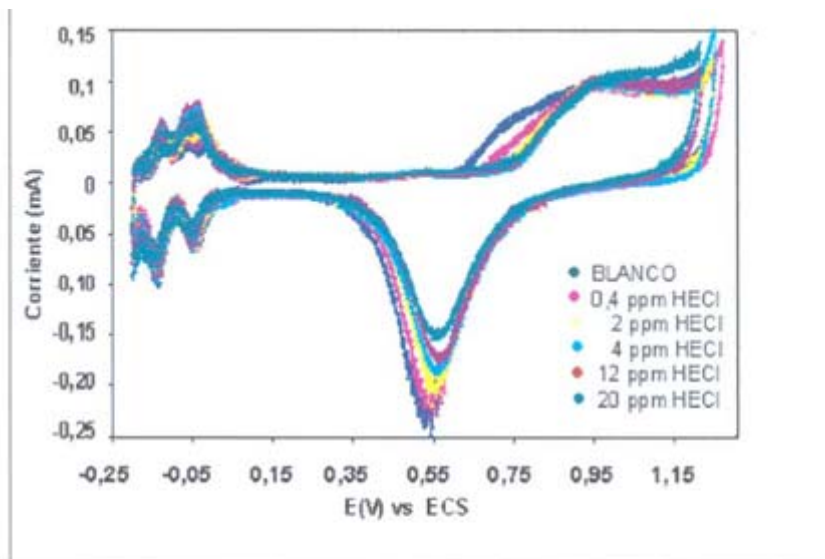


Figura 3.77. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferentes concentraciones de la especie activa hidroxietil oleic imidazolina (HEOI). Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1} a temperatura y presión ambiente.

www.bdigital.ula.ve

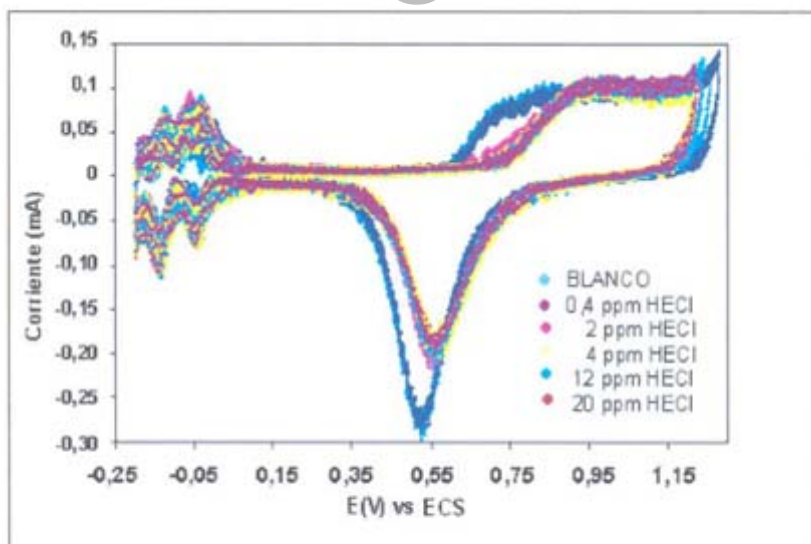
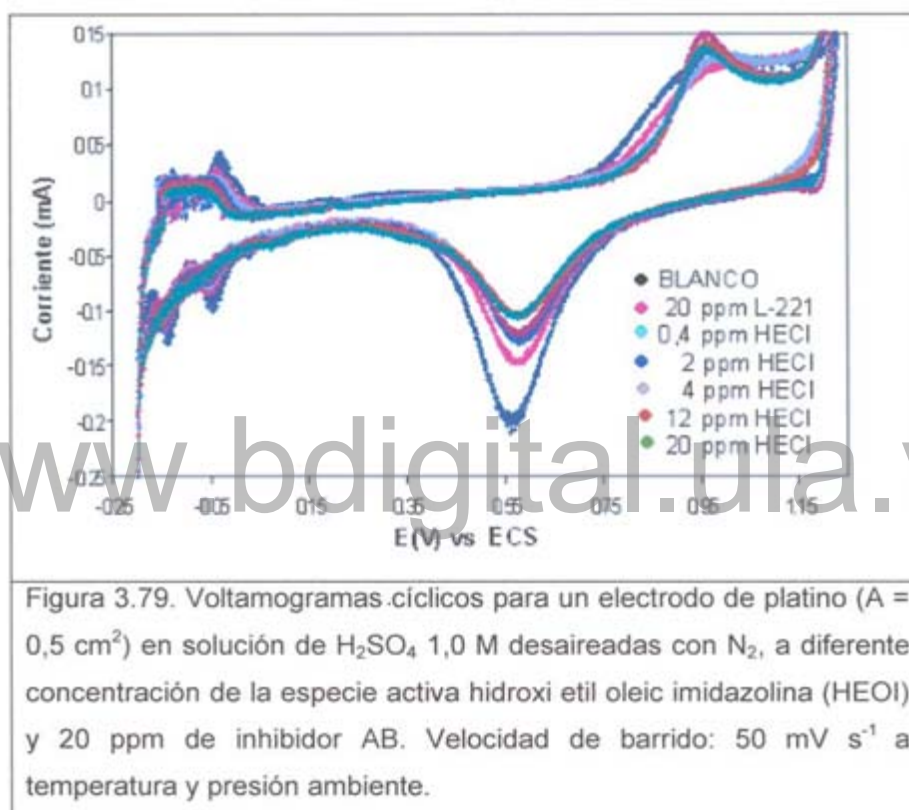


Figura 3.78. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferente concentración de la especie activa hidroxietil coco imidazolina (HECI). Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1} a temperatura y presión ambiente.

En las Figuras 3.79 y 3.80 se muestran los voltamogramas cíclicos para el electrodo de platino en una solución de H_2SO_4 1,0 M con 20 ppm de inhibidor AB a diferentes concentraciones de la especie activa HEOI e HECI mostrando una reducción de los picos de corriente característicos, que indican un grado de adsorción sobre la superficie del platino.



En las Figuras 3.81 y 3.82 se muestran los voltamogramas cíclicos para el electrodo de platino en solución de H_2SO_4 1,0 M con 20 ppm de inhibidor CD a diferentes concentraciones de las especies activas donde se observa el mismo comportamiento correspondiente a las Figuras 3.79 y 3.80.

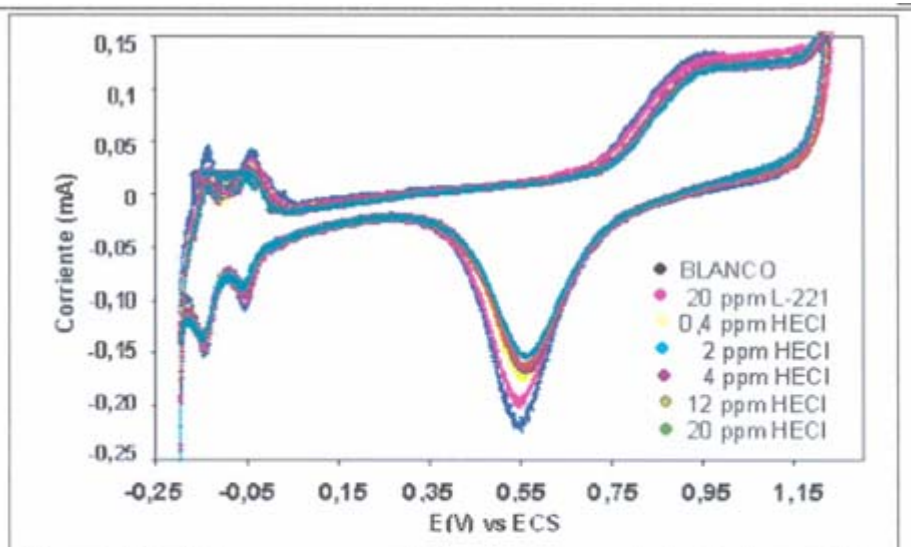


Figura 3.80. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireadas con N_2 , a diferente concentración de la especie activa hidroxietil coco imidazolina (HECI) y 20 ppm de inhibidor AB. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1} a temperatura y presión ambiente.

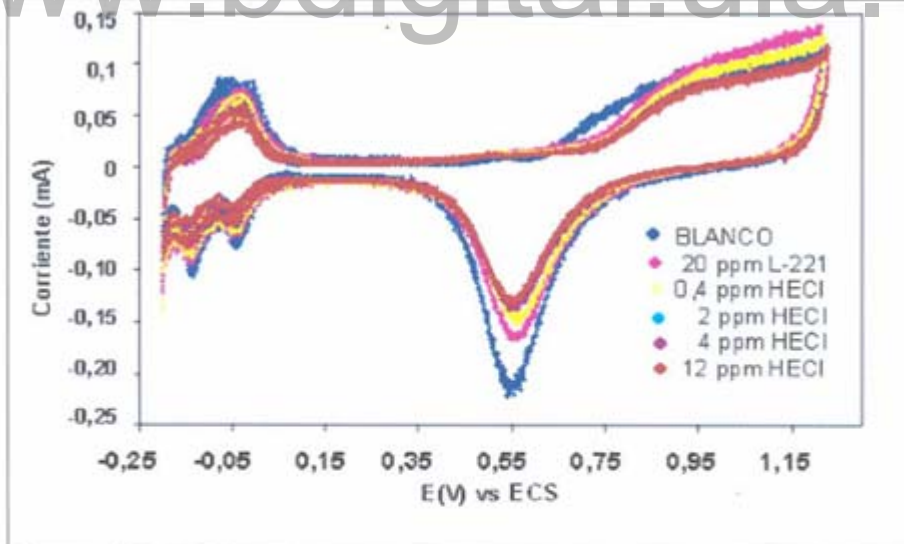
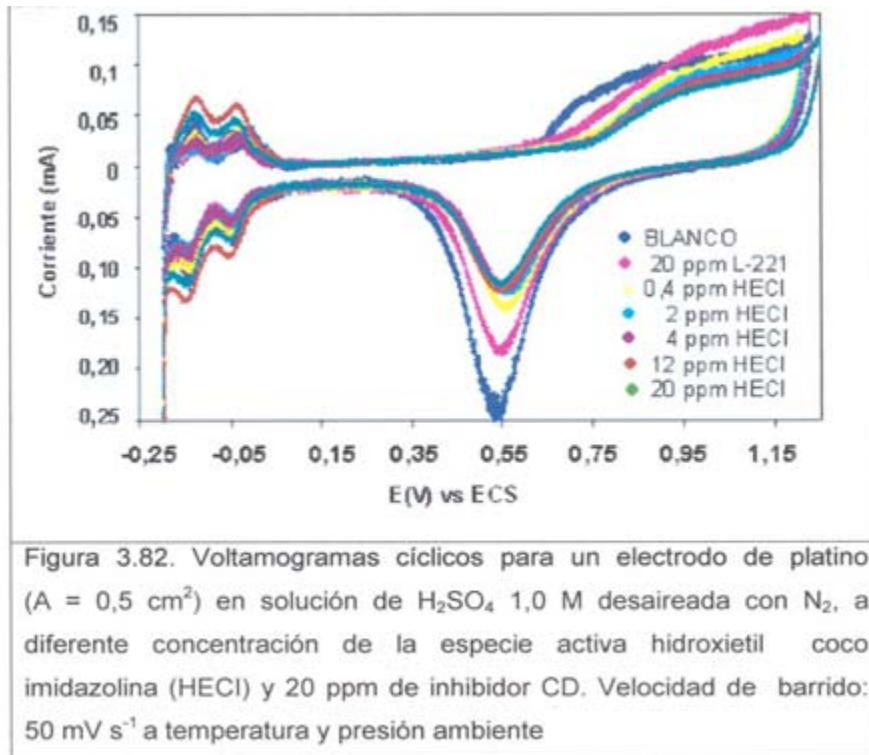


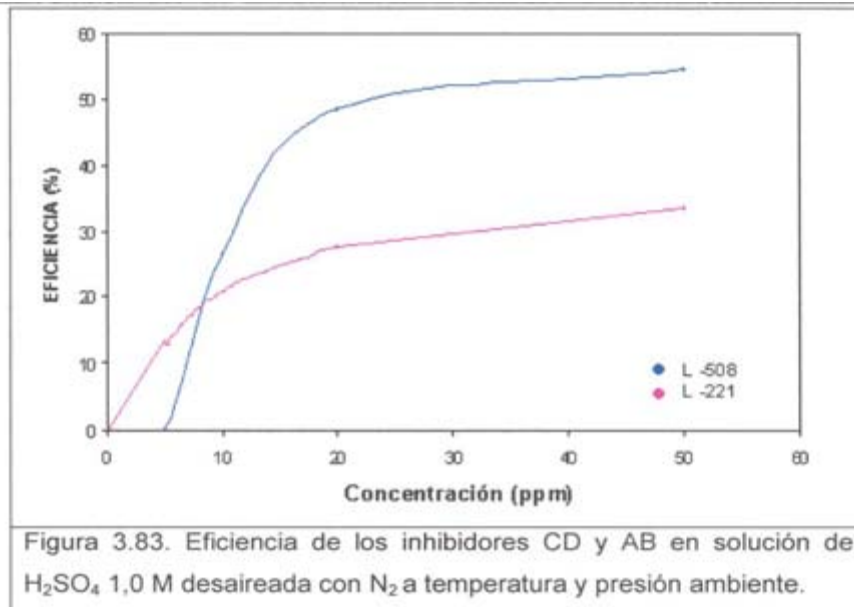
Figura 3.81. Voltamogramas cíclicos para un electrodo de platino ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) en solución de H_2SO_4 1,0 M desaireada con N_2 , a diferente concentración de la especie activa hidroxietil oleic imidazolina (HEOI) y 20 ppm de inhibidor CD. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1} a temperatura y presión ambiente



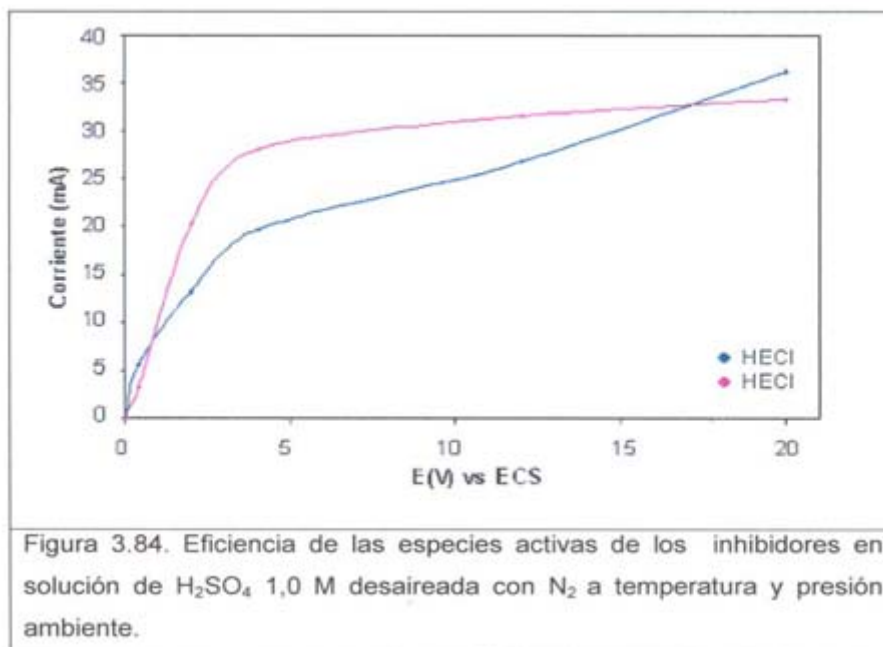
www.bdigital.ula.ve

En la Figura 3.83 se muestra la eficiencia en función de la concentración de los inhibidores. Al principio la eficiencia crece rápidamente con el aumento de la concentración pero la misma se hace prácticamente constante a partir de 20 ppm. El inhibidor CD presenta una mayor eficiencia de adsorción que el AB, sin embargo esta eficiencia es insuficiente para ser utilizada en un proceso industrial.³⁸

En la Figura 3.84 se presenta el aumento de la eficiencia de adsorción de las especies HECI y HEOI en la superficie del platino, a medida que se adiciona las especies activas a la solución. La grafica muestra una mayor adsorción para la especie HECI comparada con la obtenida HEOI, las curvas se cruzan aproximadamente a valores de 30 % de eficiencia de adsorción. Al igual que para los inhibidores CD y AS la eficiencia resultante de estas especies activas es baja.^{38,58}

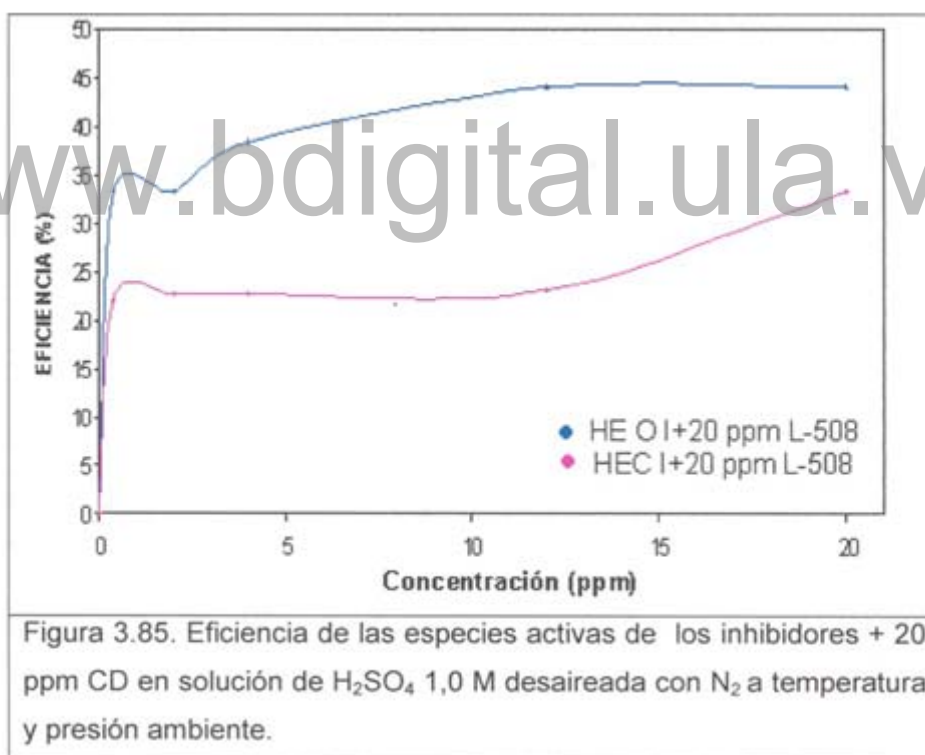


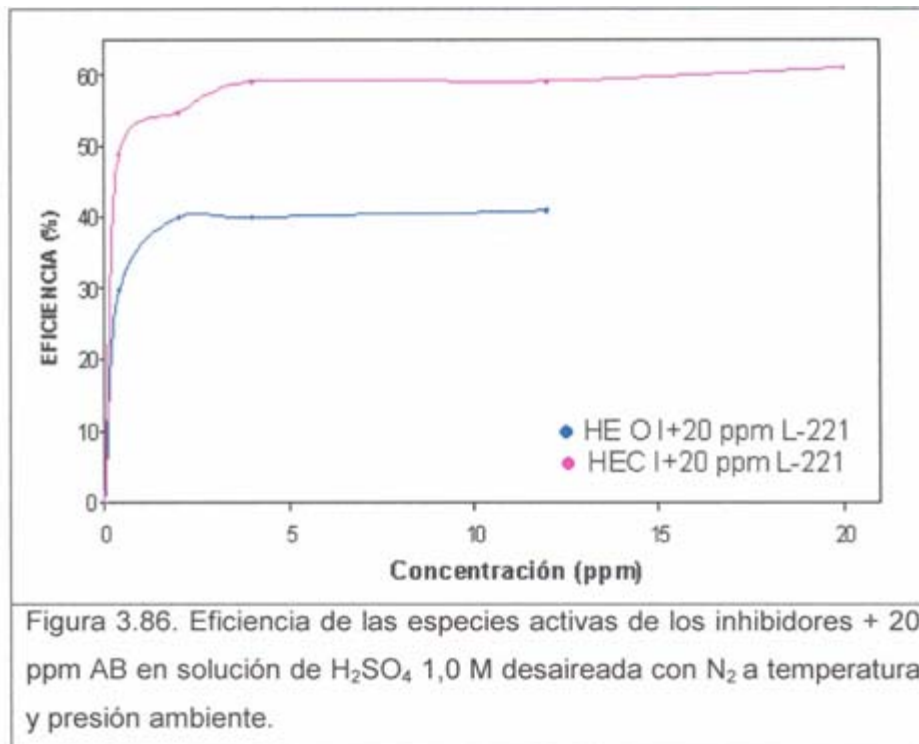
Se debe destacar que el comportamiento de los inhibidores y las especies activas sobre el platino no significa que sea similar en otros sustratos, como es el caso del acero.



En la Figura 3.85 se muestra una eficiencia de inhibición menor que la obtenida con el inhibidor AB. Sin embargo la eficiencia obtenida con la especie activa es inversa a la observada en la Figura 3.86. Este comportamiento puede deberse a que HEOI forma parte de la composición del inhibidor CD y HECI del inhibidor AB. En cada existe una concentración de especie activa que proporciona el inhibidor y por lo tanto la eficiencia es favorecida.

En la Figura 3.86 se puede notar que la especie que muestra que la mayor eficiencia corresponde a la especie HECI en presencia de inhibidor, y que a medida que aumenta su concentración en solución aumenta la eficiencia de adsorción.⁵⁸





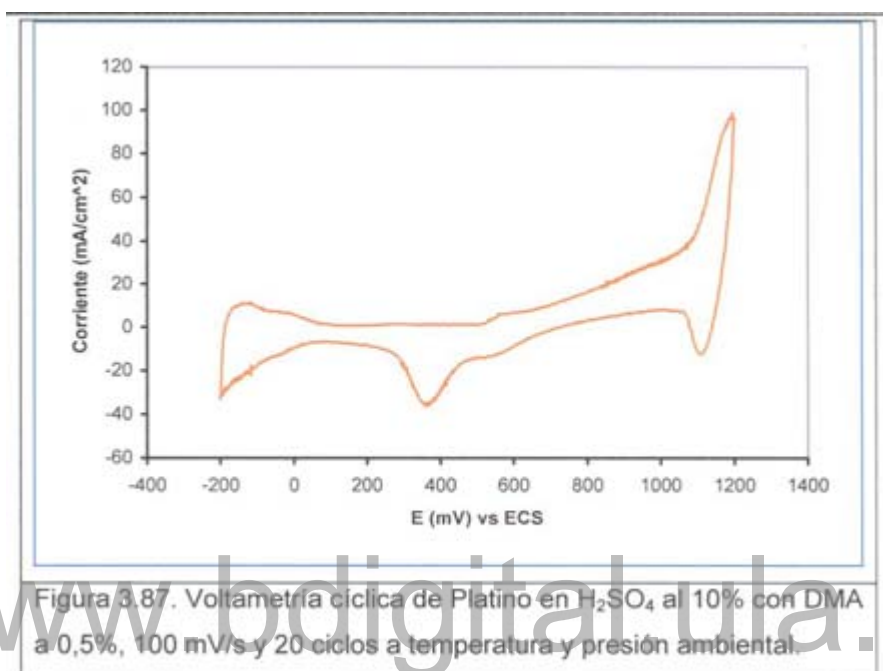
www.bdigital.ula.ve

9.2. Voltamogramas cíclicos sobre el platino, acero al carbono y acero inoxidable en solución H₂SO₄

Se realizaron ensayos de voltametría cíclica con un compuesto orgánico con diferentes sustratos metálicos, con la finalidad de conocer su interacción y así analizar su posible uso como inhibidor de corrosión.⁵⁹ Para ello se realizaron curvas de voltametría cíclica del platino con dimetilamida (OMA), la respuesta más estable se obtuvo a una velocidad de 100 mV/s y con un número de ciclos de 20. En la Figura 3.87 se observa la curva de voltametría cíclica del platino en H₂SO₄ y OMA a 0,5%.

En este caso se observa una disminución en el pico de evolución de oxígeno a 1200 mV. Sin embargo, no hubo disminución en los picos catódicos, sino que dichos valores fueron más negativos, es decir, mayores en magnitud. En este caso

el proceso muestra ser reversible al observarse un pico anódico a 400 mV y su correspondiente pico catódico en el barrido inverso (formación y redisolución de óxido de platino).



En la Figura 3.88 se muestra la voltametría cíclica del acero al carbono en H₂SO₄ al 10% sin DMA y en la Figura 3.89 se muestran los resultados empleando diferentes concentraciones de DMA. En dicha Figura, se observa una disminución de los picos de corriente (curva), la cual fue de 24% en los casos donde añadió 0,375 y 0,5% de DMA y, de 33% a 1 % de DMA. Sin embargo, cuando se añadió 0,25% se obtuvo una mayor disminución. Esta situación es probable a que la adsorción de la DMA a esa concentración no es suficiente, para interaccionar completamente con toda la superficie, que pudiese facilitar dejar algunas áreas anódicas sin cubrir, que se manifiesta en un aumento del pico anódico. La baja eficiencia del DMA en disminución de la velocidad de corrosión, la inhabilita como inhibidor de corrosión.³⁸

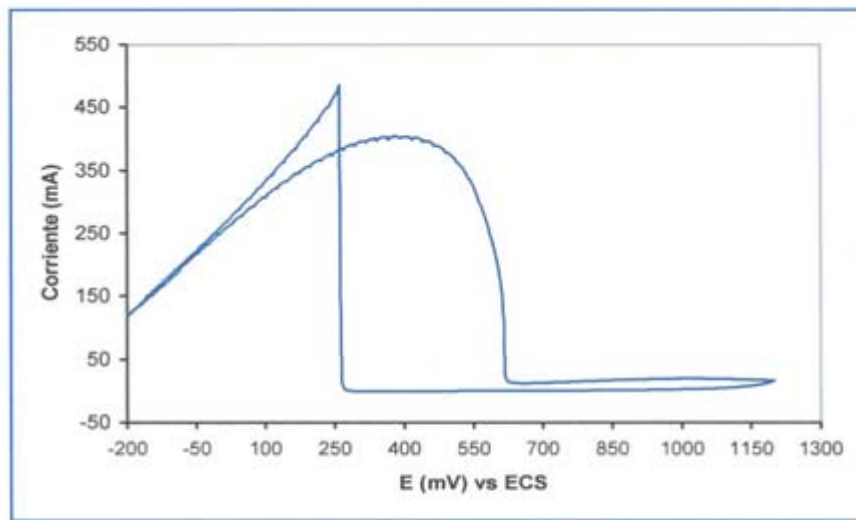


Figura 3.88. Voltametría cíclica de acero al carbono en H_2SO_4 al 10% sin DMA a 100 mV/s y 20 ciclos a temperatura y presión ambiental.

En la Figura 3.89 se muestra los voltamogramas cíclicos obtenidos con diferentes concentraciones de DMA.

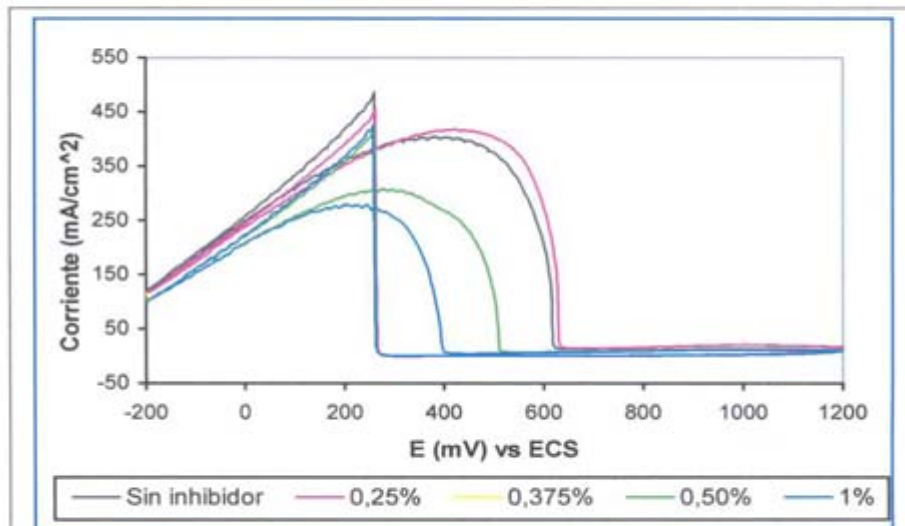


Figura 3.89. Voltametría cíclica de acero al carbono en H_2SO_4 al 10% con DMA, 100 mV/s y 40 ciclos a temperatura y presión ambiental.

Por otro lado, durante la realización de los ensayos, y a diferencia del electrodo de platino, se observó la aparición de una película grisácea sobre la superficie del electrodo y su subsiguiente desprendimiento cuando se realizaban los ciclos de trabajo. Por lo que al final de dichos ensayos se evidenció que el electrodo fue severamente atacado por H_2SO_4 (Figura 3.90).

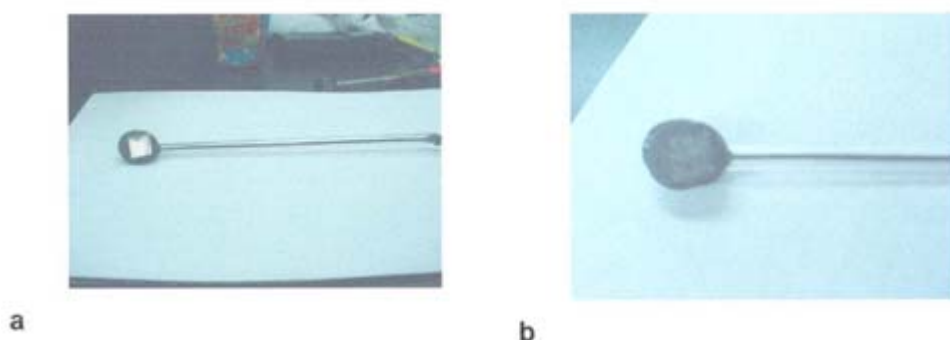


Figura 3.90. Comparación de la superficie del electrodo de acero (a) antes; (b) después de la realización de los ensayos sin inhibidor.

Esto indica que la formación de especies sobre el electrodo de acero al carbono y su "desorción" no son reversibles. Las reacciones que tienen lugar son:



El pico anódico prolongado (curva) formada a partir de -200 mV, indica la generación de un tipo de óxido sobre el electrodo hasta un punto donde éste se convierte en una barrera muy gruesa que genera una resistencia al paso de corriente, por lo que ésta disminuye bruscamente.

En el barrido inverso (desde 1200 a -200 mV) la corriente se mantiene prácticamente invariable hasta un pico de corriente anódico observado a 250 mV,

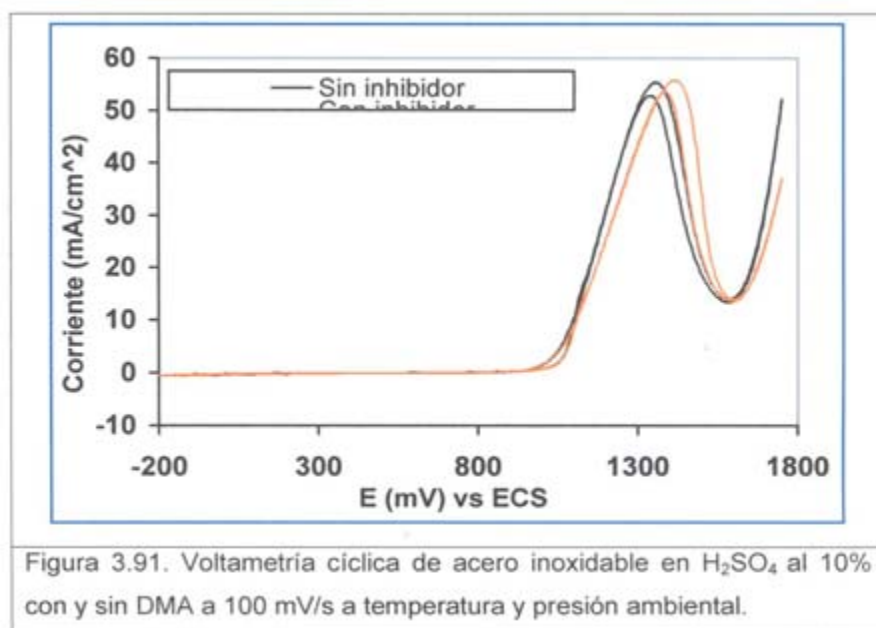
lo cual indica el rompimiento de la película anteriormente formada.

Realmente no existe una adsorción/desorción de especies en el acero al carbono sino la formación una película de algún óxido que según las condiciones dadas en el sistema llega a comportarse como una "barrera protectora" la cual posteriormente se desprende dejando como evidencia física el desgaste en la superficie anteriormente descrito.

9.3. Voltametría Cíclica para el acero inoxidable

Se realizó voltametrías cíclicas comenzando con una velocidad de 50, 100 y 200 mV/s, obteniéndose una respuesta definida a una velocidad de 100 mV/s y un número de ciclos de 20 para el blanco y de 40 ciclos para la curva con inhibidor. En la Figura 3.91 se muestra los voltamogramas del acero inoxidable en H_2SO_4 al 10% con y sin DMA.

Puede observarse que las curvas de acero inoxidable con y sin inhibidor presentan aproximadamente los mismos valores. Además, en comparación con el acero al carbono, las corrientes obtenidas con acero inoxidable fueron muchísimo menores. Lo cual es objeto de ser cuidadosamente estudiado ya que el acero inoxidable es susceptible a la corrosión de ácidos desaireados, debido a que no se forma la película pasiva esencial para la protección de dichos materiales.



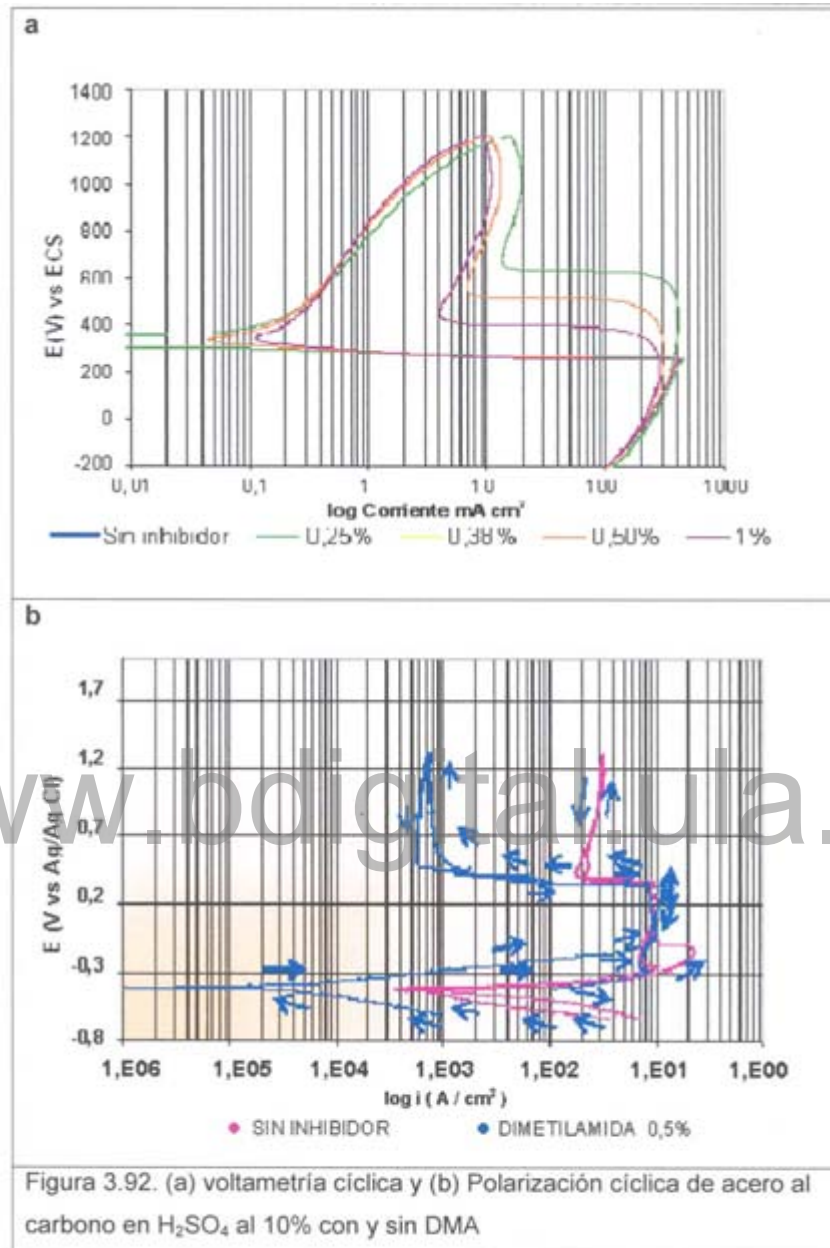
Adicionalmente, los resultados reflejan que el acero inoxidable no requiere el uso de un inhibidor filmico, tal como la DMA, ya que no logra disminuir su velocidad de corrosión en ese medio.³⁸

Al comparar los resultados con los obtenidos por Salas et al,⁶⁰ quien obtuvo una eficiencia del 97% al usar DMA al 0,5% en acero al carbono en H₂SO₄ al 10%, mediante Polarización cíclica (PC). La diferencia se debe a que no se desaireaba la solución empleada por Salas et al.⁶⁰ En la Figura 3.92 al representar los datos de voltametría cíclica en escala logarítmica, y compararla con polarización cíclica se nota una importante diferencia en la corriente crítica tal como se muestra en la Tabla 3.30 y la Figura 3.92.

	Corriente (mA/cm ²)		% Diferencia
	Voltametría cíclica	Polarización cíclica	
Sin inhibidor	404	104	74%
DMA 0,5%	306	100	67%

En los valores de corriente pasiva (*i_p*) hubo muy poca diferencia en ausencia de DMA, mientras que con la presencia de DMA fue muy pronunciada Tabla 3.31.

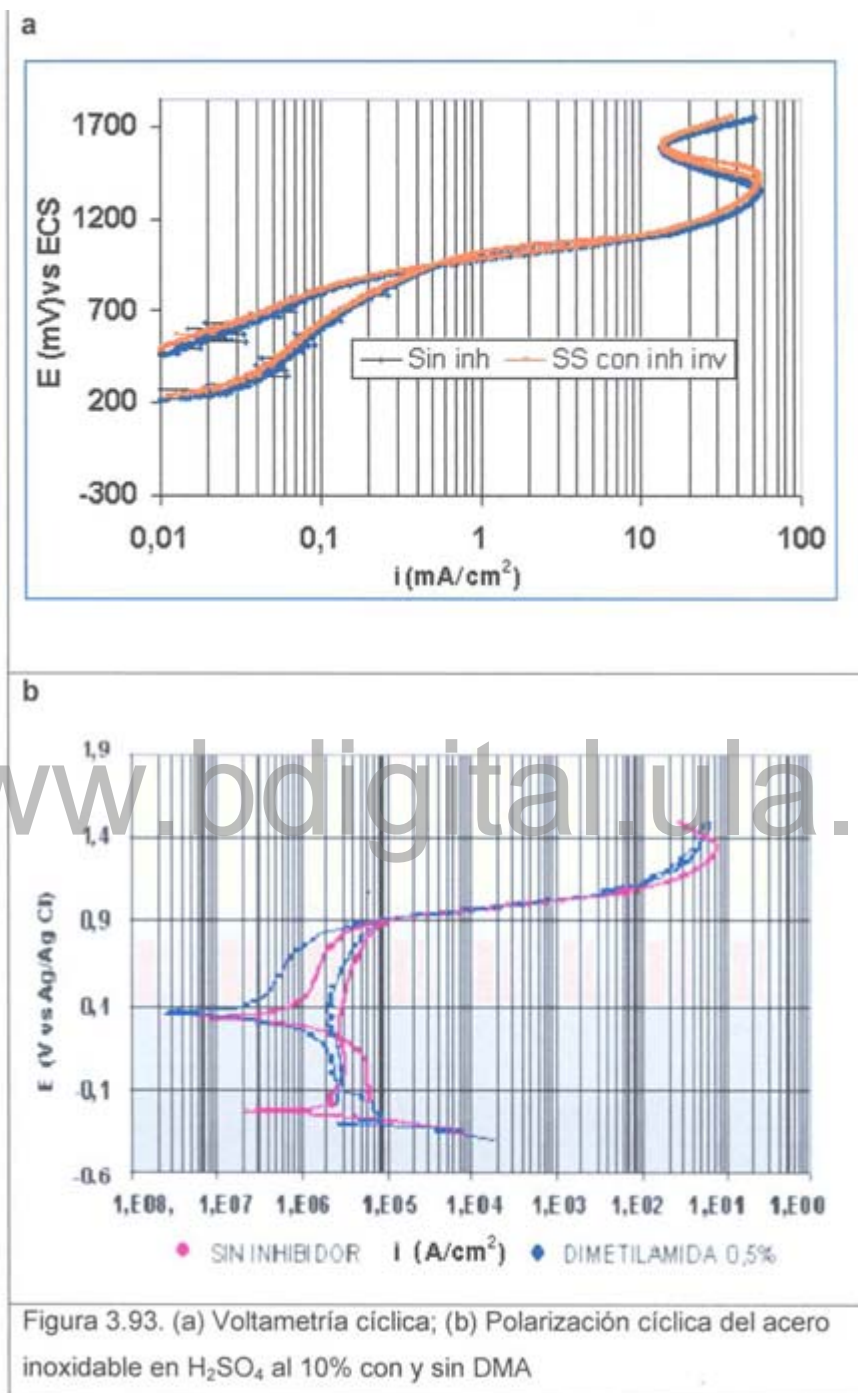
	Corriente (mA/cm ²)		% Diferencia
	Voltametría cíclica	Polarización cíclica	
Sin DMA	19,4	20,0	< 1%
DMA 0,5%	12,3	0,6	95%



Otro efecto a considerar son las velocidades de barrido. La polarización cíclica se realiza a 0,28 mV/s, mientras que en voltametría cíclica se emplean altas velocidades de barrido (100 mV/s). Por lo que el tiempo de exposición del material en cada ciclo es mucho menor.^{59, 60} Es importante señalar que dependiendo de las velocidades de las reacciones que se den sobre la superficie del metal (k) y de la

velocidad de barrido empleada (v) habrá un efecto sobre las respuestas de las reacciones que se producen. Así, si la relación k/v es grande, entonces es probable que exista mayor irreversibilidad en los proceso, por lo que un aumento en v podría ayudar en aumentar la reversibilidad.

Los voltamogramas observados en el acero inoxidable, muestran aproximadamente los mismos valores de corriente, con y sin inhibidor (Figura 3.93). En ellos se observa que el acero inoxidable exhibió un comportamiento activo (con y sin inhibidor) entre los rangos de -200 a 1300 mV, luego disminuyó la cantidad de corriente entre 1300 a 1600 mV para luego activarse nuevamente, lo cual indica la formación de una barrera, que por resistencia disminuye el paso de corriente y su posterior ruptura. Si se compara con polarización cíclica, el acero inoxidable sin inhibidor se mantuvo activo en un rango entre -200 a 1300 mV (al igual que en voltametría cíclica)⁵⁹ y luego disminuyeron un poco los valores de corriente por encima es éste valor, sólo que en polarización cíclica⁶⁰ el rango de voltaje máximo fue de 1600 mV; mientras que con DMA, el material se mantuvo activo en todo el rango (-200 a 1600 mV).



Referencias Bibliográficas

1. Sánchez M.A, Paús G.F. y Podestá J.J., "Estudio Comparativo de los Métodos de Pulso Galvanostático e Impulso Coulostático en la determinación de 105 parámetros del Circuito Equivalente de Grahame. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, 10, 1 (1987).
2. Sánchez M.A, Podestá J.J. y Arvia A.J., "Empleo de la técnica coulóstática para el estudio de la corrosión e inhibición de acero en H_2SO_4 0.5 M. en presencia de alcohol propargílico y de 2-mercaptobenzotiazol". Anales de Química de la Sociedad Real Española de Química, 85,8 (1989).
3. Delahay P., "Coulostatic Method for Kinetic Study of Fast Electrode Processes I. Theory". J. Phys. Chem., 66, 2204 (1962).
4. Epelboin I., Keddam M. and Takenouti. H., "Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion". J. Appl. Electrochem., 2, 71 (1972).
5. Aksút, A.A, Lorenz W.J. and Mansfeld F., "The determination of corrosion rates by electrochemical D.C. and A.C. methods II. Systems with discontinuous steady state polarization behavior". Corros. Sci., 22, 611 (1982).
6. Chin R. J. and Nobe K., "Electrochemical characteristics of iron in H_2SO_4 containing benzotriazole", J. Electrochem, Soc., 118,545 (1971).
7. Eldakar N. and Nobe K., "Effect of tolytriazole on iron corrosion and hydrogen evolution in H_2SO_4 ". Corrosion, 32,238 (1976).
8. Singh I. and Banerjee, T., "Effect of 2-mercaptobenzothiazole on acid dissolution and hydrogen absorption on steel". Corros. Sci., 12, 503 (1972).
9. Hoar T.P. and Holliday R.D., "The inhibition by quinoline and thiourea of the acid dissolution of mild steel". J. Appl. Chem., 3, 502 (1953).
10. González J.A, Molina A, Escudero M.I. and Andrade C., "Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates II". Corros. Sci., 25, 7 (1985).

11. Bard A. and Faulkner L., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Ed. John Wiley, New York (1980).
12. Lorenz W.J. and Mansfeld F.: "Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods". *Corros. Sci.*, 21, 647 (1981).
13. Aksút A.A, "The corrosion of iron in propargylic alcohol and sulphuric acid and reduction mechanism of propargylic alcohol". *Electrochim. Acta*, 28, 1177 (1983).
14. Mansfeld F., "Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and Tafel slopes from polarization resistance measurements". *J. Electrochem. Soc.*, 120,515 (1973).
15. Rozenfeld I., "Corrosion Inhibitor". Part 2, pago 194, Mc. Graw-Hill Inc. (1981)
16. NACE. *Corrosion Petroleum Production*, PPC. Publications N° 5,1979.
17. Reyes Y., Sánchez M. y Vilorio A, Estabilidad Térmica de un inhibidor Comercial Empleado en Ambientes con Alto Contenido de CO₂ a Condiciones de Pozo. *Rev. Técn. Fac. Ing. - LUZ*, 10, 2, (1991), 121-126.
18. De Waard C. and Millians D. E., Prediction of Carbonic Acid Corrosion in Natural Gas Pipe Unes. First International Conference on the Internal and External Protection of Pipes. University of Duilian, England, September (1975), 9-11.
19. Ikeda A, Mukai S. and Ueda M., Prevention of CO₂ Corrosion of Une Pipe and Oil countay Tubular Tools. Corrosion Research Symposium. New Orleans, Louisiana USA, April 2-6, 1984.
20. Ikeda A., Mukai D. and Ueda M., CO₂ Corrosion behavior and Mechanism of Carbon Steel and Alloy Steel. Corrosion Research Symposium. Anaheim, California, USA, April 2-6, 1984
21. Bradburn J. B., Todd R. B. and Port J., Continuous Injection Method Controls Oownhole Corrosion, Petroleum Engineers International, July-August 1981.
22. Walker M. and McCoy L. "Effect and Inhibition of Stimulation Acids on

- Corrosion Resistant Alloys" Corrosion 86 paper number 154, Houston, Texas, 154/4, March 17-21,1986,
23. Putilova J.N., Balenzin S.A. and Barrannik V.P. "Metallic Corrosion Inhibitors" Pergamon, Press, London. Mem. Corrosion 81 paper 252. (1960)55
 24. Podobaev N. I. Voskesenskii A. G. and Semikolenov G. F. "Protection of Metals. Mem Corrosion 81 paper 252. " 3 (1) 88 (1976) 88
 25. Singh D. D. and Dey A. K. "Synergistic Effect of Inorganic and Organic Cations on inhibitive Performance of Propargyl Alcohol on Steel Dissolution in Boiling Hydrochloric Acid Solution" Corrosion Engineering. July NACE International. N° 35 (1993) 596.
 26. Ateya B.G., El-Anadouli B.E. and El-Nizamy T-M., Corros. Sci. 24,6. (1984) 497-509.
 27. Singh, D., "Inhibition of Steel Corrosion by Thiourea Derivatives" Corrosion, 49, 6 (1993) 447.
 28. Mehta G.N., Tsuru T. and Haruyana S.: "Impedance Study of Acid Corrosion of Iron and Steel Effect of Thiourea". International Conference on Corrosion Inhibition Preprint N° 27,1991.
 29. Hollander, O. and May, R.C. "The Chemistry of Azole Copper Corrosion Inhibitors in Cooling Water". Corrosion 41, 1, (1985).
 30. Trace, W.L. Condensate Corrosion Inhibition- A novel approach. Materials Performance, 20, 5 (1981)46-49
 31. Nathan C.C. Corrosion Inhibitors, NACE (1973)15-20
 32. Nathan, C.C., Perugimi. J.J.: Prevention of Corrosion in Refinery Overhead Streams by Use of Neutralizing and Film- forming Inhibitors. Material Performance, 13,9 (1974) 29-33
 33. Sheldon W. Dean, Jr., Richard Derby and Glenn T. Van Dem Bussche, Materials Performance, December, (1981) 47
 34. Ueda M. and Takabe H.: "Effect of environmental factors and microstructure on morphology of corrosion products in CO₂ environments".

- Corrosion/ 99, Paper No 13, NACE International, Houston Texas, 1999
35. Gileadi E., Kirowa-Eisner E. and Penciner J., *Interfacial Electrochemistry, An Experimental Approach*, (Reading, PA: Addison-Wesley, 1975).
 36. Chaker V., Funahashi M., and Swiat W., "The Use of Linear Polarization to Evaluate the Effectiveness of Membranes "CORROSION/91, paper No 123, (Houston, TX: NACE International, 1991).
 37. Sawyer D., and Roberts J., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, (New York,: A Wiley-Interscience Publication) 1972.
 38. González J., "Control de la Corrosión. Estudio y Medidas por Técnicas Electroquímicas", Madrid, España, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, (1989).
 39. Sánchez M., Uso de la Técnica Coulostática en la Evaluación de Inhibidores de Corrosión, *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería LUZ*. 15, 1(1992),11-21
 40. Eldakar N. and Nobe K., *Corrosion* 36, 5(1981).
 41. Mao X., Liu X., *Review Corrosion* 50,9(1994) 651
 42. Gray L., Anderson B.G., Danysh M.J. and Tremoine P.R, "Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide", *CORROSION* 190, paper No. 40, (Las Vegas, NV: NACE International, (1990).
 43. Sánchez M., Reyes Y., Vilorio A, *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería-LUZ* 16, 3 (1993), 233.
 44. Palacios C. and Shadley J.R, *Corrosion* 49, 8 (1993), 686.
 45. Simon-Thomas and Loyless J.C., "CO₂ Corrosion in Gas Lifted Oil Production Correlation of Prediction and Field Experience", *CORROSION/93*, paper No. 79, New Orleans, LA: NACE International, (1993).
 46. Sánchez M., Arocha P., de Rincón O, *Corrosion Review* 12, 3-4(1994), 341.
 47. Videm K. and Dugstad A, "Effect of Flow Rate, pH, Fe⁺⁺ Concentration,

- and Steel Quality on the CO₂: Corrosion of Carbon Steels", Corrosion/87, paper No 42, Houston, TX: NACE, (1987)
48. Srinivasan S. and Kane RD., "Experimental Simulation of Multiphase CO₂/H₂S Systems", CORROSION/99, paper No. 14, (San Antonio, TX: NACE International, (1999).
49. Abayarathana D., Naraghi A, Grahmann N. and Blumer D., "Inhibitor Evaluations and Correlations of Laboratory and Field Data in CO₂ Environments", CORROSION/99, paper No. 33, San Antonio, TX: NACE International, (1999).
50. de Waard C., Lotz U. and Dugstad D.A, "Influence of Liquid Flow Velocity on CO₂ Corrosion: A Semi-Empirical Model", CORROSION/95, paper No. 128, Orlando, FL: NACE International, (1995).
51. Hernández S. and Vera J.R, "Statistical Approach Studying CO₂ Corrosion Inhibition of Carbon Steel Using Electrochemical Impedance Spectroscopy", CORROSION/98, paper No. 23, San Diego, CA: NACE International, (1998).
52. Chesnut G., Choi H.J., "Laboratory Testing and Selection of Corrosion Inhibitor for Continuous Application in Multiphase Pipelines", CORROSION/94, paper No. 35, Houston, TX: NACE International, (1994).
53. Chen T.Y., Moccari A.A. and Macdonald D.D., Corrosion 48, 3 (1992), 239.
54. Taguchi G. System of Experimental Design, Kraus International Publications, White Plains, New York, 1987.
55. Montgomery D., Diseño y Análisis de Experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica. México. 1.991.
56. Hernández Y.E., Optimización de factores que inciden en la eficiencia de inhibidores de corrosión utilizados en limpieza química (Tesis de Grado). Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. Julio 1994.
57. Myers R.H., Response Surface Methodology. Allyn and Bacon'Inc. Boston.1971.

58. Aponte J. y Sánchez M., Efecto de la adición de especies activas del inhibidor en medios donde se previene la corrosión mediante inhibidores de corrosión. En publicación.
59. Vargas A. y Sánchez M. Estudio de la eficiencia del inhibidor dimetilamida sobre acero al carbono y acero inoxidable mediante voltametría cíclica. En publicación.
60. Salas O. y Sánchez M. Estudio del comportamiento electroquímico del acero al carbono, acero inoxidable, aluminio y cobre en presencia de dimetilamida en ácido sulfúrico al 10 %. En publicación.

www.bdigital.ula.ve

CONCLUSIONES

1. En acero al carbono la efectividad del alcohol propargílico oligomero (APO) es aproximadamente el doble con respecto a la del alcohol propargílico envasado en origen (APE).
2. La interacción inhibidor-metal para el 2 mercaptobenzotiazol (2-MBT) es mucho mayor que las de APE y APO.
3. En la evaluación de inhibidores para aleaciones con diferente contenido de Cr, no se puede señalar cual fue el mejor inhibidor, sino que algunas aleaciones y de acuerdo al tipo y concentración del inhibidor alcanzaron eficiencias por encima del 70 %. El orden de las eficiencias de la acción de los inhibidores mediante pruebas electroquímicas fue alcohol propargílico (AP) > benzotriazol (BTA) > tiourea (TU).
5. El inhibidor comercial utilizado para pozos de producción se descompone a temperaturas mayores a 150°C, formando productos de degradación térmica sobre la superficie del acero, que favorecen la disminución de su efectividad en el control de corrosión por CO₂.
6. En la evaluación de los inhibidores comerciales utilizados en los sistemas de tope se encontró una relación de distribución de los inhibidores A, C y D cercana a 0,40 y B mayor que 2,00. El orden de efectividad fue B>A>C>D, excepto para pH 3,00, 200 y 400 ppm cuyo orden fue B>A>D>C.
7. El inhibidor comercial evaluado en condiciones estáticas en la celda electroquímica alcanzó una eficiencia de 88,9% a 20 ppm, pero bajo condiciones dinámicas en la planta piloto su eficiencia fluctuó enormemente, logrando mediante resistencia a la polarización una máxima eficiencia de 52,8% a 10 ppm, que imposibilita su uso bajo condiciones dinámicas, ya que su eficiencia resultó inferior a 75%.
8. La técnica coulométrica es útil para la determinación de la velocidad de corrosión en presencia y ausencia del inhibidor.
9. La técnica coulométrica permite determinar el valor de C_d y R_p en condiciones de

mínima perturbación del sistema

10. El electrodo de Ag/AgCl construido, para ser utilizado como electrodo de referencia en la celda electrolítica, cumple con los requisitos exigidos.

11. La celda electroquímica diseñada y construida con tres electrodos, e instalada en la planta piloto, mantiene una disposición geométrica que no afecta significativamente el patrón de flujo y por ende la velocidad de corrosión

12. La celda electroquímica, instalada en la planta piloto, es un importante dispositivo para obtener información adicional y complementaria en el comportamiento y la evaluación de inhibidores de corrosión bajo condiciones dinámicas.

13. La planta piloto diseñada y construida para evaluar inhibidores de corrosión, es un equipo versátil que permite el estudio del comportamiento y de la eficiencia de los inhibidores empleados en corrientes de gas natural, permitiendo la posibilidad de variar y controlar todos los parámetros que intervienen en los procesos donde operan los inhibidores utilizados en las líneas de transporte de gas.

14. Las técnicas de variación de resistencia eléctrica y determinación de hierro disuelto reportan valores que fueron afectados por interferencias provocadas por el mismo sistema.

15. El desarrollo de diseños de experimentación permitió disminuir el número de pruebas, para establecer las condiciones en que se logra una mínima velocidad de corrosión.

16. En las aleaciones ferrosas con diferente contenido de Cr no existe una relación directa entre %Cr y su velocidad de corrosión, sino que para algunos casos el alto % de cromo no justifica su uso. El orden de las velocidades de corrosión en pruebas electroquímicas fueron $1,3\% \text{Cr} > 22\% \text{Cr} > 13\% \text{Cr} > 11\% \text{Cr}$. Se obtuvo un comportamiento similar en las pruebas de pérdida de peso

17. El efecto de la presión parcial de CO_2 está influenciada por la temperatura. A temperatura menor de 125°C se promovió un aumento de la velocidad de corrosión; mientras que para temperaturas entre 125°C y 175°C la velocidad de corrosión disminuyó con una mayor P_{pCO_2}

18. Mediante voltametría cíclica se logro obtener resultados estables en los blancos a 50 mV/s (platino) y 100mV/s (acero al carbono y acero inoxidable) a 20 ciclos, sin embargo al agregarle sustancias inhibidoras a la solución se requieren 50 ciclos (platino) y 40 ciclos (acero al carbono y acero inoxidable) para lograr las condiciones estables.

19. Los voltamogramas presentaron una disminución en los picos de corriente al adicionar inhibidores y sustancias activas.

20. En los ensayos efectuados no existe una correlación entre las técnicas electroquímicas y no electroquímicas, debido a que las primeras se efectuaron en condiciones dinámicas y las segundas en condiciones estáticas

www.bdigital.ula.ve

ANEXOS
www.bdigital.ula.ve

MCP

August 2003
www.nace.org

CORROSION PREVENTION AND CONTROL WORLDWIDE

FOCUS ON

CORROSION IN THE OIL & GAS INDUSTRY

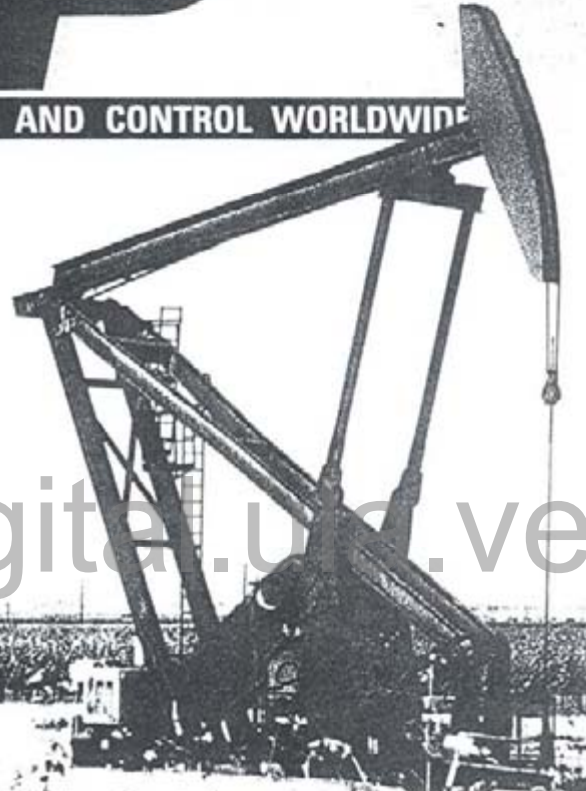
**Corrosion Product Analysis
in Oil and Gas Pipelines**

**Wireless Monitoring of
Oil and Gas Corrosion
Protection Assets**

**Failure Analysis of
Heat Exchanger Piping**

Special Feature:

**Russia's Oil & Gas Infrastructure:
Yesterday, Today and Tomorrow**



NACE
THE CORROSION SOCIETY

MIP MATERIALS PERFORMANCE

August 2003
Vol. 42 No. 8

CORROSION PREVENTION AND CONTROL WORLDWIDE

FEATURE

- 18 *Russia's Oil & Gas Infrastructure: Yesterday, Today, and Tomorrow*
MATTHEW V. YEAZLEY

CATHODIC & ANODIC PROTECTION

- 26 *Wireless Remote Monitoring for Oil and Gas Corrosion Protection Assets*
LEE BLANKENSTEIN

- 30 CP News

30 Caribbean aquarium features CP exhibit

COATINGS & LININGS

- 34 *Coating Instrument Series: Measuring Surface Profile Depth*
W.D. CORRETT

- 40 C&L News

40 Researchers study new class of coatings for naval vessels

CHEMICAL TREATMENT

- 44 *Corrosion Product Analysis in Oil and Gas Pipelines*
STEPHEN N. SMITH

- 48 CT News

48 Company establishes H₂S-focused lab

MATERIALS SELECTION & DESIGN

- 52 *Failure Analysis of Ni 200 Heat Exchanger Piping in a Chlorine and Alkali Factory*
J.C. LI, M. ZHANG, AND Q. JIANG

- 56 *Corrosion Effects on Historic Structures*

MIGUEL A. SANCHEZ-GOMEZ AND MIGUEL A. ESTEAD

- 62 *Phorgotten Phenomena: Corrosion of Handrails*

JORAM DEHTENSTEIN

- 64 MSD News

64 New material said to offer the benefits of PVC, without the chlorine



A wireless remote monitoring device was installed at a refinery site for field equipment monitoring and data transmission. An article beginning on p. 26 describes the technology.

A mortar lion located at the end of a concrete bridge suffered severe damage from carbonation. See p. 56 for an article that discusses corrosion and carbonation effects on historic structures and suggests guidelines for structural refurbishment.



Continued on page 23

August 2003 MATERIALS PERFORMANCE 1

Corrosion Effects on Historic Structures

MIGUEL A. SÁNCHEZ-GÓMEZ, *Laboratorio de Electroquímica Universidad de Los Andes*
MIGUEL A. ESTEZO, *Departamento de Química Física, Universidad de La Laguna*

In recent years, there has been increased interest in preserving historic structures. If corrosion problems are not considered during renovation, deterioration may continue. This article describes corrosion detected in two historic structures, the investigation establishing the origin of the damages, and suggested guidelines for structural refurbishment.

When analyzing corrosion phenomena, corrosion literature tends to cover only those aspects relating to economics, natural resource preservation, contamination, and security. Although some authors do mention the social aspects,¹ they often omit references to the conservation of the historical heritage. In a few cases, however, the action of rainfall on the degradation of the materials is mentioned.²

In recent years, the public has increasingly recognized the need to preserve its cultural heritage and to protect historical monuments as well as modern artistic works. In many cases, however, the appropriate social behavior toward such preservation is lacking; this threatens the survival of the heritage. Many structures that have existed for centuries now are at risk of suffering severe degradation, primarily as a result of changes in the environment that are caused by industrial development.

When approaching conservation and restoration, it is essential to remain mindful of corrosion control and prevention. Not doing so may jeopardize

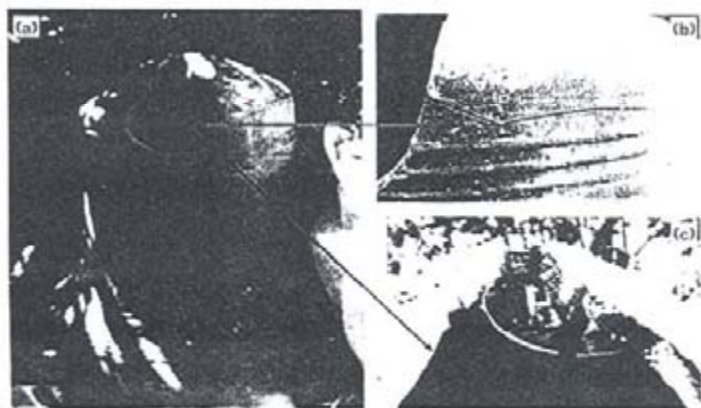
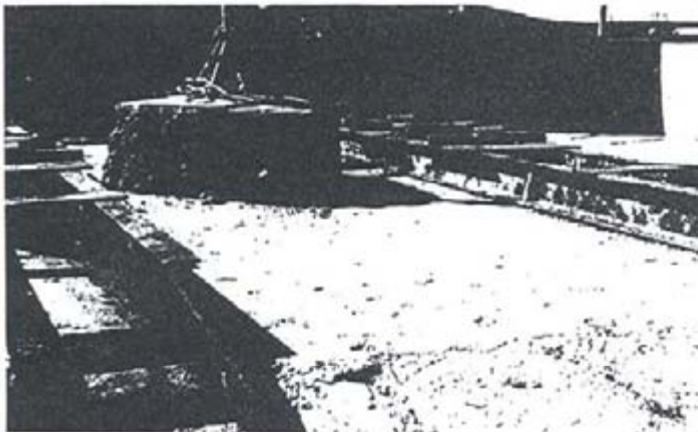


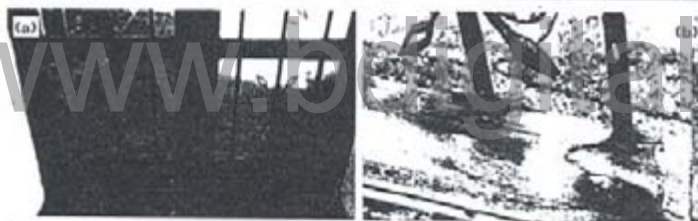
FIGURE 1
Brass bell: (a) soft iron support pin corroded, (b) expansive corrosion products produced cracking, then (c) detachment of a portion of the brass occurred.

FIGURE 2



Iron beam on the belfry tower roof; overview and thickness of the added concrete and some detail of the resultant corrosion.

FIGURE 3



Access door to the tower: (a) overview; (b) some detail of the deterioration by corrosion.

the durability of these structures. It is necessary to study the interaction between materials and the environmental factors that promote or facilitate degradation.⁴ Of particular interest is the average rainfall of the region in which the structure is located.

Historic structures typically contain the following materials: reinforced concrete, stone, bricks, concrete, mortar, lime, plaster, and wood. Reinforced concrete is particularly subject to degradation because it takes in and reacts to corrosives from the atmosphere. Penetration of atmospheric carbon dioxide (CO_2) causes carbonation of concrete. The depth of carbon-

ation is a function of many variables—especially concrete permeability. Consequently, dense, well-compacted concrete is seldom carbonated.⁵ When aggressive agents (chlorides, CO_2 , oxygen, and humidity) cause corrosion of the embedded steel, the volume of the resulting oxides is six times larger than the metal. The expansive forces that develop can exceed the tensile strength of concrete, causing fractures, cracks, and, finally, delamination of concrete. When protecting a historic structure, recognize that the people who built it—and often the people who are trying to restore it—likely lack knowledge of corrosion effects.

This article has a dual purpose. First, it introduces some identified problems on the structures and points out the possible origin of the observed damages. Second, it discusses the procedures followed in restoring the structures and suggests some performance rules. The authors hope that restoration specialists will abandon rigid and unfounded restoration patterns, which stem from both a dearth of knowledge about the mechanisms that influence the deterioration and a lack of appropriate technical advice from those who understand applicable corrosion principles.

Two Cases of Corrosion Detected in Cultural Heritage Structures

Two examples follow of historical structures that suffered some type of deterioration by corrosion and later were restored. In the second case, the repairs were incorrectly carried out and the problems increased.

BELFRY TOWER

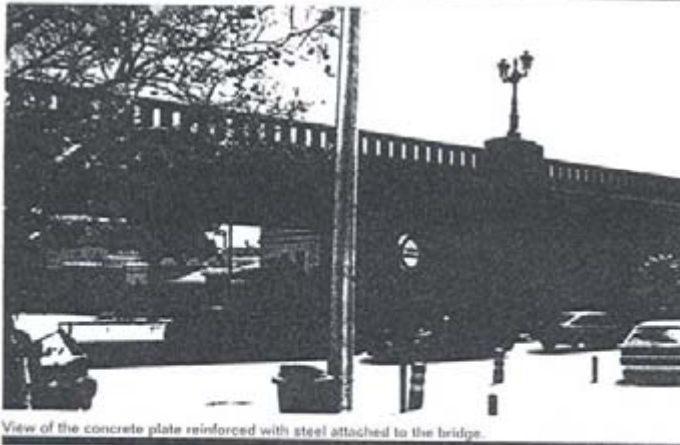
In 1982, plans were made to rehabilitate a stone tower built in 1724 that houses a 2,000-kg brass bell at the top. Figures 1 through 5 show the results of that work.

The brass bell failed because corrosion products generated in the soft iron support pin (Figure 1[a]) caused fractures to form. The corrosion products of the soft iron initially caused a fissure in the crown of the bell, followed by cracking (Figure 1[b]) and, finally, the detachment of part of the brass (Figure 1[c]). The rehabilitation of the bell required proper corrosion control.

Some iron beams located on the tower roof, from which the bell hung, were covered with concrete and found to be corroded (Figure 2). One possible cause was inadequate preparation of the concrete mixture (high disintegration and porosity $>10\%$) because the concrete was almost completely carbonated.⁶ Another possibility was im-

Materials Selection & Design

FIGURE 4



View of the concrete plate reinforced with steel attached to the bridge.

FIGURE 5



(a) Low view of the support area of the reinforced concrete plate; (b) and (c) partial aspects of the damages that took place in the steel bars of the armor.

proper design of the roof slope, which caused rainwater to accumulate in a manner that facilitated concrete carbonation.

The concrete on the cover was 35 cm high, 15 cm of which lined the external surface of the iron beams. The concrete volume meant that the tower had to support a dead load of ~10,000 kg. In all probability, the load caused a fracture in the capital of one of the

stone columns that supported one of the steep arches. Had the iron beams been coated rather than covered with concrete, the load on the tower would have been <10 kg.

A poor construction practice was also detected in one of the tower access doors, which were built of wood embedded with steel trim. When steel bars are embedded in wood, corrosion can occur. Figure 5 illustrates how the

embedded steel bars corroded. If no precautions had been taken, simply penetrating the wood as steel corroded. The corrosion product expanded, cracking the wood and facilitating the entrance and accumulation of water and the ingress of an aggressive to the steel. Such damage to steel and wood appears with increasing frequency in rehabilitation projects. There seems to be no understanding of the graveness of the action. The serious damage that rots the metal and ruins the wood limit the extent to which a structure can be rehabilitated. In fact, in many occasions, it necessitates complete replacement.

BRIDGE BUILT ON STONE SUPPORTS

An arched bridge originally built on stone supports without using any steel. Later, the necessity of adapting it to the demands of city traffic led to various efforts to strengthen the structure.

One project entailed the construction of an attachment consisting of concrete plate reinforced with steel (Figure 4). Figure 5 shows the corrosion of the reinforcing steel bars. The corrosion was located in the support area of the attached concrete plate. The authors suspect that the small thickness of the concrete cover, perhaps, coupled with the low-quality concrete mixture and constant humidity, were the main causes of the corrosion of the reinforcing bars (Figure 5). This type of corrosion endangers the durability of the reinforcements as well as the future behavior of this attachment of the bridge with respect to its structural strength.

The balustrade, made of reinforced concrete, extends along the top of the bridge (Figure 4) and the stairways that provide access to it. It recently needed repairs because widespread corrosion of the steel reinforcement caused it to crack. The repair consisted of placing facing over the front part of the balustrade.

trade (Figure 6[a]). No such work was done on the rear part (Figure 6[b]), perhaps because the rehabilitation of that less-visible part was considered unnecessary.

Carbonation-induced damage to the mortar lion figures that flank the ends of the bridge, though relatively unimportant for the bridge's integrity, certainly were no less significant for the purposes of this study (Figure 7). One can appreciate that, at the time of their construction, the carbonation problem was not a high priority.²¹

Discussion

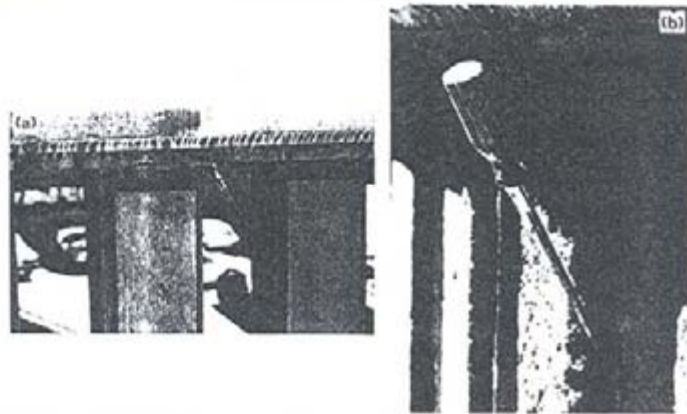
In the preceding cases, damages either from corrosion or attempts to control it can endanger people's lives. Thus, it is necessary to undertake corrective works and take the appropriate safety steps to minimize personal risks.

When beginning any rehabilitation project, be aware of the improbability of having available reliable data about the original project, its construction, and the repairs that have been done throughout its existence. Moreover, most of the basic materials in an aged structure often are totally deteriorated. Nevertheless, this should not lead to inappropriate action, in the name of finding simple solutions—such as indiscriminately reinforcing the structure or demolishing it without a true technical reason. Demolishing a historic structure could have high social cost. The correct and more reasonable approach is to diagnose each particular case, evaluate the damages and the likelihood of a successful restoration, and then adopt the appropriate actions.²² It is important to organize interdisciplinary groups of specialists who will analyze the problem from their different backgrounds and propose the pertinent technical solutions.

Conclusions

- In general, the corrosion products of iron are so voluminous that they

FIGURE 6



Balustrade of the bridge: (a) front view of the repair; (b) rear view of the balustrade and remaining cracks.

FIGURE 7



Mortar lion figure, showing carbonation problem, located at one of the bridge ends.

induce fissures, cracking, and detachments in the materials within which the iron is embedded.

- Before beginning any restoration, determine the condition of the structure, evaluate the damages and consider the prospect of carrying out a successful restoration. Only

then is it possible to adopt the pertinent actions.

- It is imperative to consult specialists who can analyze the damages to a structure from their different points of view and propose the pertinent technical solutions.

**WITHOUT
YOUR SUPPORT,
THIS STORY
MIGHT HAVE HAD
A VERY DIFFERENT
ENDING.**



Floods, Hurricanes, Tornadoes, Rescues at sea, International peacekeeping operations. Whenever there is need, the Federal Civil and Disaster Response, not only offers the operational support of thousands of rescuers but also

THANKS FOR MAKING US YOUR BUSINESS

Ad

EGR

Wiley InterScience

Acknowledgment

The authors wish to thank Montserrat Hernandez-Barrera for her assessment in the final revision of the linguistic aspects of the English text.

References

1. K. Trethewey, J. Chamberlain, *Corrosion for Science and Engineering* (England: Longman Scientific & Technical, 1995).
2. J.A. Gonzalez, *Teoría y Práctica de la Lucha Contra la Corrosión* (Madrid, Spain: CMC, 1984).
3. O. Troncoso de Rincon, et al., *Manual for Inspecting, Evaluating and Diagnosing Corrosion in Reinforced Concrete Structures* (Maracaibo, Venezuela: DURAR Thematic network XV-B, CYTED, Subprogram XV, Corrosion/Environmental Impact on Materials, 2000).
4. R. Bellmunt & Paricio, N. Martinez, *Requisito Insituto, Diagnóstico e Intervención en Pavimentos* (Barcelona, Spain: IIC, Editorial Gómez, 2000).

This article is based on CORRINEN/2002 (paper no. 219), presented in Deures, Colorado.

MIGUEL A. SANCHEZ-CÓMEZ is a Professor at the Centro de Estudios de Corrosión—Universidad de Zulia/Laboratorio de Electroquímica—Universidad de los Andes, Avenida Goajira, Maracaibo, Zulia, 4002A, Venezuela. He works in the areas of chemistry, materials science, and corrosion engineering. His research interests are inhibitor corrosion and reinforced concrete. He has designed some pilot plants for the laboratory. He has a B.S. in chemical engineering and an M.S. in gas engineering (corrosion) from La Universidad de Zulia. A NACE member since 1980, he served as President of the NACE Venezuela Section from 1992 to 1994.

MIGUEL A. ESTESO is a Professor in physical chemistry at the University of La Laguna, Physical Chemistry Department, La Laguna, Tenerife, 38204, Spain. His research interests include corrosion studies in reinforced concrete and microbiologically influenced corrosion of metals and alloys. He has B.S. and Ph.D. degrees in chemistry from the University of La Laguna. He has been a Professor since 1984 and has been a NACE member since 1990. *AP*

ACM Instruments

Field Machine

A Field Machine brings the precision and power of a laboratory instrument out to the field: oil rigs, pipelines, concrete walls and just about anything that needs corrosion monitoring in-situ.

No compromises are placed on test type that can be performed, a full range of AC and DC tests, such as:

EIS, Cyclic Voltammetry, LPR, C&V Noise and IR Compensation.



- Windows ME, NT, 2000 and XP software,
- Tough, water resistant IP68 design,
- Accurate 21 bit measurement,
- One to twelve channel option,
- Long 12 hour battery life,
- Powerful 500 mA output,
- Brief case sized.

Tel: +44 (0)15395 59185
Fax: +44 (0)15395 58562
Email: sales@potentiostat.com

ISSN 0254-0770

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



www.digital.ula.ve

Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- Engineering Information Inc.
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Zentralblatt Für Mathematik
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Reveneyt
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

VOL. 26

ABRIL 2003

No. 1



Indice

Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia
Vol. 26, No. 1, Abril 2003

1 Editorial

3 Urbach's tail in indirect band-gap semiconductors

Estudio de la cola de Urbach en semiconductores cristalinos de brecha indirecta
L. DURÁN-FLORES y G. FONTHAL

10 Designing a radio-interferometric array of Yagi-Uda antennas with spectral window centre at 400 MHz

Diseño de un arreglo radiointerferométrico de antenas Yagi-Uda con centro de ventana espectral en 400 MHz
Á.G. MUÑOZ S. y L. HERNÁNDEZ V.

20 Evaluation of biocides used for control of SRB presents in a Oilfield Water Plant

Evaluación de biocidas usados para control de BSR presentes en plantas de tratamiento de aguas de deshidratación del petróleo

O.R. LEÓN, C. CARDENAS, I. ARAUJO y J. CARRUYO

27 Performance of *Cactus lefaria* to use like coagulating in the water clarification

Eficiencia del *Cactus lefaria* para su uso como coagulante en la clarificación de aguas
D. MARTÍNEZ, M. CHÁVEZ, A. DÍAZ, E. CHACÍN y N. FERNÁNDEZ

34 Construction, operation and performance of a chamber for tests of accelerated carbonation

Construcción, operación y puesta en funcionamiento de una cámara para carbonatación acelerada
D. LINARES y M. SÁNCHEZ

45 The influence of the physical properties of aggregates on the ultrasound pulse technique in predicting the compressive strength of concrete

Influencia de las propiedades físicas de los agregados en la técnica de pulso ultrasónico para predecir la resistencia a la compresión del concreto
R. SOLÍS CARCAÑO y J. BAEZA PEREYRA

56 Structural evaluating of pier 24 of Maracaibo bridge subject to ship collision

Análisis estructural de la pila 24 del puente Rafael Urdaneta bajo el efecto de choque de un carguero
A. SARCOS PORTILLO e H. GARCÍA LEGL

63 Publicaciones Recibidas

www.bodigital.ula.ve

Construction, operation and performance of a chamber for tests of accelerated carbonation

Douglas Linares y Miguel Sánchez*

Centro de Estudios de Corrosión, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela. *Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. E-mail: misanche@luz.ve

Abstract

Carbonation phenomenon produces first neutralization of the cement paste and later reinforcement corrosion in concrete structures. Its reaction mechanism is controlled by diffusional steps, which yield a rate which requires several years to obtain an important extension of the neutralization reaction. The present work describes the construction, operation setting and performance of an equipment that accelerates this reaction rate artificially by mean of increasing the carbon dioxide concentration into a controlled atmosphere. This is the first time that such equipment to control humidity and carbon dioxide concentration (main variables that affect the carbonation phenomena) is fabricated and used in Venezuela.

Key words: Design, construction, diffusional, carbonation, concrete.

Construcción, operación y puesta en funcionamiento de una cámara para carbonatación acelerada

Resumen

La carbonatación es un fenómeno que produce primero la neutralización de la pasta de cemento y posteriormente la corrosión del refuerzo, en estructuras de concreto armado. Su mecanismo de reacción está controlado por un paso difusional, a una velocidad tal que se requieren años para obtener una importante extensión de las reacciones de neutralización en su estado natural. El presente trabajo describe la construcción, puesta en funcionamiento y operación de un equipo que acelera artificialmente esta velocidad de reacción por medio del aumento de la concentración de dióxido de carbono en una atmósfera controlada. En Venezuela es la primera vez que se acomete la construcción de un sistema que permita controlar las variables operacionales que afectan el fenómeno de la carbonatación como son la humedad y porcentaje de dióxido de carbono.

Palabras clave: Diseño, construcción, difusional, carbonatación, concreto.

Introducción

Los procesos de corrosión son aquellos en los que se presenta una oxidación destructiva de metales. Visualmente se puede notar que existe corrosión por el aspecto oxidado que presenta los elementos metálicos, lo que generalmente está asociado con las pérdidas de sus propiedades mecánicas. Sin embargo, existe también un tipo de corrosión que cuando se inicia no puede verse a simple vista, como es el caso de la corrosión del

acero en el concreto reforzado. Durante la iniciación de la corrosión en este tipo de estructuras, los daños no pueden evaluarse por simple inspección visual, y en consecuencia hay que utilizar para esto otros tipos de ensayos, preferiblemente no destructivos, como por ejemplo las técnicas electroquímicas [1].

Las causas de estos daños son principalmente dos fenómenos naturales: Primeramente la presencia de cloruros en el concreto (que pue-

den haber estado presentes desde la fabricación del concreto, o haberse difundido desde el exterior), los cuales al llegar a las armaduras de acero las despasivan localmente, restándole efectividad a la defensa natural contra la corrosión que le confiere el concreto. En segundo lugar la carbonatación, que es un fenómeno en el cual el CO_2 de la atmósfera reacciona con los componentes alcalinos de la fase acuosa del cemento hidratado y da lugar a una pérdida de la alcalinidad del concreto: esto produce una disminución abrupta de pH que da lugar a la aparición de una región neutralizada, llamada frente carbonatado, que al llegar a la armadura, la despasiva en forma generalizada [2].

Estos dos fenómenos han sido exhaustivamente estudiados durante años, pero como ambos son procesos controlados por difusión, su estudio requiere de la inversión de mucho tiempo y esfuerzo para la obtención de resultados. Por esto, desde hace algunos años se han hecho muchas investigaciones en equipos para pruebas artificialmente aceleradas de corrosión, con el objeto de obtener información rápida y segura de estos dos fenómenos, pero la mayor parte del esfuerzo se concentra en el estudio del ataque por cloruros restándole importancia al fenómeno de carbonatación [2]. El relativo éxito alcanzado por tales pruebas aceleradas ha motivado a los investigadores a seguir en la búsqueda de nuevos procesos o procedimientos que permitan alcanzar un máximo grado de correlación entre las experiencias realizadas en condiciones controladas en el laboratorio y aquellas llevadas a cabo en ambientes naturales.

El objetivo de este trabajo es proporcionar las bases para el diseño de un sistema artificial controlado que permita en corto tiempo estudiar el fenómeno de carbonatación acelerada y su influencia sobre la corrosión de las armaduras en estructuras de concreto.

Consideraciones Generales

Como ya se mencionó anteriormente, el proceso de carbonatación comienza cuando el CO_2 gaseoso de la atmósfera penetra en el concreto, a través de su red de poros, se disuelve en la solución alcalina que llena estos poros y reacciona con los iones calcio (Ca^{++}) presentes en la

misma, formando carbonato de calcio (CaCO_3) (compuesto muy insoluble). El mecanismo de reacción propuesto es [3]:



Así de las ecuaciones (1-4):



Esta reacción remueve los iones calcio (Ca^{++}) de la solución de poro, y el valor del pH disminuye de cerca de 12,5 hasta aproximadamente 8,0. Por esto, la carbonatación también es llamada neutralización [2].

La velocidad de carbonatación es el cambio con el tiempo de la profundidad del frente carbonatado dentro del concreto. La carbonatación bajo condiciones atmosféricas normales está principalmente afectada por el contenido de cemento en la mezcla de concreto, por la porosidad del concreto y por el grado de saturación de agua dentro de los poros del mismo [2, 4].

Como el producto de reacción de la carbonatación es CaCO_3 , cualquier cambio en la concentración de calcio en el cemento afectará la cantidad de carbonato de calcio que se puede formar por unidad de volumen de concreto, la cual está definida como capacidad enlazante. Esta capacidad enlazante es proporcional al contenido de CaO en el cemento [2, 5] y por consiguiente proporcional al contenido de cemento. Así, las estructuras con baja cantidad de cemento por unidad de volumen pueden carbonatarse más rápido que las estructuras con una mayor cantidad [2].

La porosidad del concreto se debe a la cantidad de espacios vacíos por unidad de volumen de concreto, que se forma después que se ha evaporado todo el exceso de agua agregado, o a consecuencia de aire atrapado durante el vaciado. De modo que no es sorprendente que mientras mayor es la relación de agua a cemento (a/c) en la

mezcla de concreto, mayor será la porosidad resultante del mismo, y mayor también el camino libre para la difusión del CO_2 al interior de la masa del concreto, resultando en un incremento de la velocidad de penetración del frente de carbonatación [6].

La humedad o saturación de agua juega un papel opuesto en la carbonatación del concreto. Una abundancia de agua puede inhibir el proceso de carbonatación por la disminución del coeficiente de difusión efectiva de gases en el concreto [2, 7]. Mientras que muy poca agua puede prevenir el proceso de carbonatación debido a la falta de medio acuoso para la reacción. Algunos investigadores han determinado un rango entre 50% a 70% de humedad relativa como el más propicio para la rápida carbonatación [5].

Modelo matemático del proceso de carbonatación

La mayoría de las ecuaciones que describen el progreso de la carbonatación del concreto como función del tiempo, están basadas en la primera ley de Fick [7, 8], la cual puede ser usada para describir cualquier proceso de naturaleza difusional:

$$x_c = k \cdot t^{1/2} \quad (6)$$

Donde x_c es profundidad de carbonatación, t es el tiempo y k , está definido como el coeficiente de carbonatación [2]:

$$k = \left[\frac{2 \cdot D \cdot C_s}{M} \right]^{1/2} \quad (7)$$

donde D es el coeficiente de difusión efectiva del CO_2 , C_s es la concentración de CO_2 sobre la superficie externa del concreto (en moles por unidad de volumen de aire), y M es el número de moles de CO_2 necesarios para carbonatar un volumen unitario de concreto.

Este resultado indica (bajo las suposiciones realizadas anteriormente), que la distancia del frente carbonatado x_c es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Mediciones experimentales de muchos autores [7, 9] han demostrado la validez del modelo propuesto, aun a altas concentraciones de CO_2 [2].

Cambios en la concentración de dióxido de carbono [2]

Cuando un elemento es sometido primero a un ambiente de una concentración C_{s1} , y luego esta concentración cambia a C_{s2} , la ecuación (6) predice:

$$(x_{c2}^2 - x_{c1}^2) = k^2(t_2 - t_1) \quad (8)$$

Esta ecuación puede utilizarse como primera aproximación para estimar el nuevo coeficiente de carbonatación de datos experimentales [7], simplemente como la relación de diferencias de profundidad a tiempo:

$$k = \frac{(x_{c2}^2 - x_{c1}^2)^{1/2}}{T_c^{1/2}} \quad (9)$$

donde:

$(x_{c2}^2 - x_{c1}^2)$: es la distancia alcanzada por el frente carbonatado entre t_1 y t_2 .

$T_c = (t_2 - t_1)$: es la duración del periodo de estabilización.

Con este valor inicial de k , se utiliza la ecuación (6) para estimar el tiempo necesario (t_1) para que el frente carbonatado alcance la posición de la barra dentro del concreto (x_c), resultando:

$$t_1 = \frac{x_c^2}{k^2} \quad (10)$$

Este tiempo de exposición, puede ser correlacionado con el cambio en la concentración de CO_2 en el medio, aplicando las ecuaciones (7) y (9) como sigue:

Para una concentración inicial C_{s1} :

$$T_1 = k_1(x_c^2 - x_0^2) \quad (11)$$

donde $k_1 = 1/k^2$, y para la concentración C_{s2} :

$$T_2 = k_2(x_c^2 - x_0^2) \quad (12)$$

donde $k_2 = 1/k^2$. Resolviendo para la misma profundidad ($x_c^2 - x_0^2$):

$$(x_c^2 - x_0^2) = \frac{T_1}{k_1} = \frac{T_2}{k_2} \quad (13)$$

Sustituyendo k por la ecuación (7) y simplificando:

$$T_1 = T_2 \frac{C_{s2}}{C_{s1}} \quad (14)$$

lo cual quiere decir, que el tiempo de exposición es inversamente proporcional a la relación de concentración de CO_2 en ambos ambientes [10].

Efectos de corrosión sobre los refuerzos en concreto carbonatado

La carbonatación del concreto no puede por sí sola promover la corrosión apreciable de los refuerzos de acero [11]. Las velocidades de corrosión del acero en concreto carbonatado sin la presencia de otros contaminantes son pequeñas, en el orden de $0,02 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ siempre y cuando la humedad relativa externa sea baja ($\leq 50\%$) [11]. Para que se produzcan altas velocidades de corrosión en concreto carbonatado (por ejemplo $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), es necesario una humedad relativa por encima de 50% [12]. Otras investigaciones [13] llegaron a la conclusión que un factor controlante de la velocidad de corrosión bajo carbonatación del concreto es la resistividad óhmica del mismo (la cual es muy sensible a la humedad relativa), mientras que es independiente del tipo de mortero y del contenido de aditivos minerales. En otra investigación sobre concreto carbonatado [14], se encontró una velocidad de corrosión baja ($i_{\text{corr}} = 0,03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) en elementos almacenados a 55% de HR, corrosión severa ($i_{\text{corr}} = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) a 75% HR y un poco mayor a 95% ($i_{\text{corr}} \approx 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Los ensayos de carbonatación acelerados se basan en la aplicación de la ecuación (6), que relaciona la profundidad de penetración de la carbonatación (x_c) con el tiempo (t). Si se expone un determinado espécimen de concreto a la atmósfera natural, donde la concentración de CO_2 en promedio es $0,035\%$ molar [2], se obtendrá un tiempo $t_{x(0,035\%)}$ necesario para alcanzar la penetración a una profundidad x , si el mismo espécimen se expone a una concentración exterior de CO_2 mucho mayor (por ejemplo 4% molar), el tiempo necesario para alcanzar esta misma profundidad de carbonatación será 100 veces menor que el anterior ($t_{x(4\%)} = 100 \cdot t_{x(0,035\%)}$), tal como lo predice la ecuación (14) [2]. Investigaciones realizadas usando un ambiente a 4% [6] y 7% de CO_2

[9], concluyeron que aun a estas altas concentraciones la profundidad de carbonatación mantiene su relación proporcional con la raíz cuadrada del tiempo. Sin embargo, otras investigaciones realizadas con altas concentraciones de CO_2 [15], advierten que se deben tomar precauciones cuando se extrapolen los resultados de pruebas aceleradas a ambientes atmosféricos normales.

Diseño de la Cámara de Carbonatación

Las pruebas de carbonatación acelerada requieren un sistema capaz de simular y mantener condiciones estables y constantes en el tiempo de temperatura, humedad relativa y concentración de dióxido de carbono que reaccione con el concreto, de manera que se puede estudiar el efecto sobre la armadura a dichas condiciones. Además debe disponer de una fuente de aire comprimido, una torre de humidificación, un soporte para los especímenes, así como sistemas de control de flujo y presión, etc.

Requerimientos generales

El diseño (incluyendo el tamaño) y la construcción detallada del aparato son únicos y dependen de los requerimientos en cada caso. Dado el desconocimiento de información en cuanto a este sistema de carbonatación, se tomó como referencia la norma ASTM B117, que se aplica a cámaras de niebla salina. Del mismo modo el material de construcción seleccionado debe ser resistente al medio corrosivo, y el tamaño de la cámara se establece en función del número y tamaño de los especímenes a ser probados.

La cámara de carbonatación permite evaluar diferentes factores inherentes al diseño de la mezcla del concreto, como son: la relaciones de agua/cemento (a/c), tipos de agregado tanto fino como grueso (ajustados a las normas COVENIN 0263-78, COVENIN 0268-78, AASHTO T85, ASTM C29-91, ASTM C127-88(93), ASTM C128-93), cambios en el tipo de material cementante utilizado (ASTM C-150), así como también, la adición de aditivos químicos a la mezcla (ASTM C 618-98, ASTM C 1240-98). También se puede evaluar en esta cámara la efectividad de cualquier nuevo material o procedimiento que ofrezca protección adicional contra la corrosión por car-

bonatación del concreto, entre los cuales se puede mencionar el reemplazo de acero de refuerzo por materiales más resistentes a la corrosión, aplicación de recubrimientos a la barra, y/o concreto, inhibidores de corrosión, etc.

Si no está especificado de otra forma, los especímenes deberán estar apoyados y orientados en una dirección tal que no haya obstáculos que impidan el libre flujo de la masa gaseosa dentro de la cámara, garantizando la uniformidad de la concentración de CO_2 en cualquier punto de la superficie exterior de estos especímenes. Se evitará el contacto de un espécimen con otro y con cualquier otro material que pueda alterar la condición anteriormente descrita. Los soportes sobre los que van colocados los especímenes serán contruados de cualquier material inerte al medio corrosivo, siempre y cuando se tome en cuenta las sollicitaciones mecánicas a las cuales será sometido y el libre movimiento del flujo (sin direcciones preferenciales).

Abastecimiento de aire

El abastecimiento de aire comprimido para todo el sistema tiene que estar libre de aceites y otras impurezas, y mantenidos a una presión de operación que garantice el máximo tiempo de residencia posible de la masa de gas dentro de la cámara, y que supere la caída de presión del gas en el sistema de humidificación. Las pruebas experimentales indican que el rango de valores de 103,3-110,3 KPa (15-16 psia) cumplía los requerimientos antes mencionados.

Condiciones internas

La concentración deseada de CO_2 dentro de la cámara se obtiene mediante la mezcla de dióxido

de carbono (comercialmente puro) y aire, proveniente de la torre humidificadora. Se utilizan dos medidores de flujo para controlar el volumen de cada gas que pasa al interior de la cámara. A partir del compresor, se pasa aire seco (normalmente a 33% HR) a través de ésta, la cual se diseñó por separado. Correlaciones para el diámetro y la altura de la misma se encuentran en la literatura [16] como una función del flujo de aire y tiempo de residencia, sin embargo se puede proceder en forma empírica fijando el flujo de aire seco, y variando la altura del líquido en la columna hasta que la humedad del gas de salida alcance el valor deseado (70%HR, $Y = 0,0182 \text{ KgH}_2\text{O/Kg gas seco}$, $y = 0,0283 \text{ molH}_2\text{O/mol Aire húmedo}$). Un balance de masa por componentes, tal como aparece esquematizado en la Figura 1, permite conocer exactamente el flujo molar de cada una de las especies químicas gaseosas:

En la Tabla 1 se resumen los valores de flujo de cada componente a la entrada y a la salida de la cámara. Suponiendo condiciones de estado estacionario (el concreto no absorbe agua porque está en equilibrio con la masa gaseosa interna, y la velocidad de reacción de la carbonatación es tan lenta que se puede suponer constante la concentración de CO_2). Resolviendo para CO_2 , resulta: $x = 4,167$ moles.

Esta clase de control indirecto de composición a través del flujo es eficiente, pero no es suficiente para asegurar el funcionamiento de la cámara. De esta manera es necesario un monitoreo de la composición de los gases de salida.

El volumen total de la cámara también es una variable fundamental para establecer condiciones de operación. Se diseñará la cámara de carbonatación para acomodar 48 especímenes de concreto que ocupan un volumen aproximado

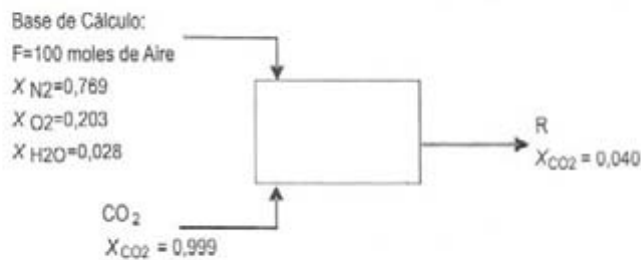


Figura 1. Esquema de los componentes en la cámara de carbonatación.

de 200.000cm³, el criterio de dimensionamiento varía mucho para esta clase de equipos [16], pero en promedio, se establece que el volumen ocupado por el gas no debe ser menor de 2,5 veces el volumen del sólido, es decir, la cámara no deberá tener un volumen total inferior a 700.000cm³.

Para calcular el valor de las corrientes de flujo de gases, es necesario tomar en cuenta el tiempo de residencia del aire tanto dentro de la cámara misma, como dentro de la torre de humidificación, pues a un flujo muy alto de aire no hay tiempo suficiente de contacto aire/agua para que el primero salga a la humedad deseada. Se estimó experimentalmente, que un valor aceptable de flujo a las condiciones de presión establecidas anteriormente estaría ubicado entre 1100-1300 mL/min.

De la Tabla 2 se puede observar que dependiendo del tiempo de residencia seleccionado se puede obtener una gran cantidad de condiciones de flujo equivalentes.

La velocidad de flujo de los medidores de Aire y CO₂ se obtienen del balance de masa (Tabla 1), utilizando correlaciones generalizadas para gases a bajas presiones [16], estos flujos deben ser ajustados periódicamente para obtener

un 65% ± 5% de humedad relativa y un 4% ± 0,5% de CO₂ dentro de la cámara. La humedad relativa y la temperatura se miden dentro de la cámara utilizando un higrómetro digital. Adicionalmente se coloca en el exterior un equipo similar, con el objeto de determinar si los cambios de temperatura y/o humedad en el ambiente pueden afectar las condiciones dentro de la cámara. La concentración del CO₂ se comprueba por muestreo del gas de salida, utilizando una variante del método de Pettenkoffer [2] para análisis de CO₂ a altas concentraciones.

Periodos de prueba

Cada probeta elaborada para ensayos de carbonatación debe pasar por tres periodos específicos de exposición, que dependerán de los materiales utilizados en su elaboración, o en función a los objetivos de la investigación:

- Proceso de Curado: En este proceso se pierde agua tanto por las reacciones de hidratación en la pasta del cemento como por evaporación, esta agua debe ser reemplazada inmediatamente mediante un rocío continuo. La extensión de este periodo varía dependiendo del objetivo para el cual se elabora

Tabla 1
Balance de moles para el proceso de carbonatación

	Entrada	Salida	Fracción molar a la salida
Nitrógeno	76,9	76,9	76,9/(100+x)
Oxígeno	20,3	20,3	20,3/(100+x)
Agua	2,80	2,80	2,8/(100+x)
CO ₂	x	x	x/(100+x)=0,040
Moles totales	100+x	100+x	

Tabla 2
Valores de las corrientes de flujo operacional para la cámara de carbonatación

	Aire	CO ₂	Aire	CO ₂	Aire	CO ₂
Tiempo de Residencia (min)	1500	1500	2000	2000	2500	2500
Flujo molar (mol/min)	0,0667	0,00278	0,05	0,00208	0,04	0,00167
Flujo Volumétrico (mL/min) (30°C y 1 Atm)	1665,23	69,06	1248,93	51,80	999,14	41,44

ró la probeta, pero se recomienda sin embargo para estudios de carbonatación [17] un periodo de curado de 3 a 7 días.

Aclimatación: Luego del curado es necesario aclimatar las probetas a las condiciones de exposición dentro del laboratorio (65% HR, 27°C), este proceso tiene como propósito obtener un concreto más maduro (con un mayor grado de hidratación) que aquellos expuestos a atmósferas normales, se logra con esto un equilibrio estable de las condiciones de humedad relativa y temperatura entre el exterior y el interior de los poros de concreto. Algunos autores recomiendan [2], que este periodo sea por lo menos de 100 días antes de la exposición a altas concentraciones de CO_2 . Al final del mismo se procede a la evaluación de la profundidad de carbonatación inicial.

Exposición en Cámara: El periodo de exposición, es tiempo necesario (T) para que el frente de carbonatación alcance una profundidad lineal (x_c), a una mayor concentración de CO_2 en el medio ($C_s = 4\%$ molar en este caso). Este periodo es variable para cada mezcla de concreto y dependerá de la constante de carbonatación k , según la ecuación (9) y de los parámetros medidos del periodo anterior, ecuación (14).

Al finalizar el periodo de exposición acelerada, se cierra la alimentación de CO_2 permitiendo a la cámara alcanzar condiciones

normales de concentración. La profundidad del frente de carbonatación en el concreto ha alcanzado la superficie de la barra. Sin embargo a la humedad relativa utilizada para acelerar el proceso de carbonatación (65%), no hay suficiente agua dentro del concreto para desarrollar una velocidad de corrosión significativa [7, 18]. Se prolonga entonces la exposición, a 90% de HR permitiendo así que suficiente electrolito esté presente dentro de la red de poros del concreto para que ocurra esta corrosión.

Construcción de la Cámara de Carbonatación

Construcción del gabinete

Para la construcción de la cámara de carbonatación se empleó como base de refuerzo, un armazón de acero inoxidable 304 (ancho 150 cm, alto 70 cm y profundidad 70 cm). Las caras fueron hechas con las láminas de plexiglás (lucite) espesor 0,63 cm. Los rectángulos principales son de 150x70 cm, mientras que para las cubiertas laterales fueron de 70x70 cm. Las láminas de plexiglás se encuentran unidas con un pegamento en base acrílico (metil-metacrilato), ajustadas mediante tornillos a la armazón de acero inoxidable. La parte frontal cuenta con dos puertas herméticas en plexiglás reforzadas con acero inoxidable (Figura 2a).

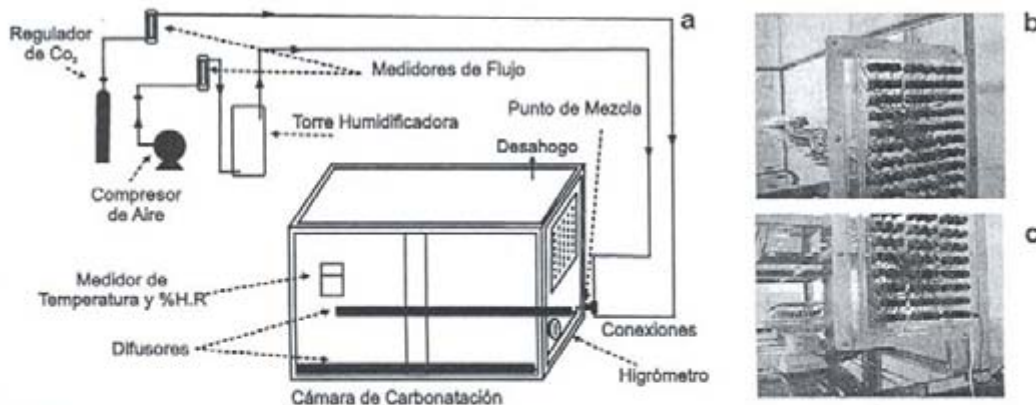


Figura 2. a) Ensamblaje de la Cámara de Carbonatación. b) Conexiones exteriores para medidas de potencial. c) Dispositivo de ventilación.

Dispositivos de distribución de gas de entrada y salida

El flujo de aire se controla mediante un sistema de triple válvula a la salida del compresor, una válvula primaria check de seguridad para presiones dentro del equipo, otra de compuerta, de 1,27cm justo después de la válvula check, y una tercera de aguja, con reducción de 1,27cm a 0,64cm, para el control de flujo volumétrico que sale del compresor. El caudal de flujo se mide a través de un rotámetro calibrado para un flujo de aire de 1250 mL/min (27°C y 1 Atm), y este flujo pasa luego a la torre de humidificación, donde se expande y se enriquece hasta la humedad especificada. El aire húmedo pasa luego directamente de la salida de la torre, a la entrada de gases, ubicada detrás de la cámara de carbonatación. En la parte posterior de la cámara se colocó un dispositivo de expansión en forma de T de acero inoxidable, con conexiones para manguera de 0,64cm la cual sirve de mezclador de las corrientes de entrada de CO₂ y aire húmedo. En la parte superior se instaló una válvula de bola de acero inoxidable con conexiones de 0,64cm de diámetro, la cual sirve como desahogo y toma de muestra de la mezcla de salida para la medición del contenido de CO₂. La distribución de la mezcla a través del recipiente se realiza a través de unos difusores colocados a lo largo del interior de la cámara; los difusores consisten en cuatro tubos de acero inoxidable de 0,64cm de diámetro, los cuales fueron agujereados en toda su extensión para lograr la distribución homogénea del gas, igualmente en el interior de la cámara se colocó un dispositivo de ventilación, que ayuda a mantener las condiciones homogéneas de composición y humedad en todo el volumen del recipiente (Figura 2c).

Construcción de la torre de humidificación

La torre de humidificación consiste solamente en un recipiente en el cual se hace burbujear aire a través de un lecho de empaques que está completamente cubierto por agua. Puede ser de la forma y dimensiones que se desee, y comercialmente en el mercado existen varios modelos disponibles. Para el caso de la cámara de carbonatación se escogió fabricar dicha torre, utilizando materiales transparentes, para tener un control visual exterior del nivel de líquido dentro de

la misma. El recipiente se construyó de plexiglás de base cuadrada 18x18cm, con una altura máxima de columna de agua de 60 cm. Aunque para propósitos prácticos de mantener una humedad relativa de 65% ± 5% a un caudal de flujo establecido según balance de masa de 1250 mL/min, fue suficiente con mantener una altura efectiva constante de 7,8cm de agua. El aire seco entra por el fondo de la torre a una presión suficiente para vencer la caída de presión de la columna de líquido, burbujea a través de unos difusores, y sale por el tope de la misma a la humedad requerida.

Otros elementos

La cámara posee en su interior una serie de conexiones eléctricas que permiten la realización de pruebas electroquímicas sobre cualquiera de los 48 especímenes de concreto que fuera diseñado para este propósito, sin necesidad de abrir el equipo, de modo que las condiciones internas no varíen. En la cara lateral derecha de la cámara está instalado un panel con terminales eléctricos tipo banana estándar, identificados para cada electrodo bajo estudio (Figura 2b), al cual llegan las respectivas conexiones del interior, para lo que se utiliza conductor de cobre 18 AWG.

Preparación de los especímenes para su evaluación

Para las medidas de profundidad de carbonatación se prepararon probetas cilíndricas de 7,6cm de diámetro por 20,3cm de altura. Las probetas se construyeron con una mezcla base pobre en cemento (Pórtland Tipo I) de aproximadamente 225 Kg/m³, a diferentes relaciones agua/cemento (0,5 y 0,65), para estudiar el efecto de la alta porosidad en el concreto (4 de cada mezcla). Se seleccionó para el proceso de curado un corto período de tiempo (7 días) para desfavorecer la ocurrencia de reacciones de hidratación [2, 17]. Adicionalmente (para estudios electroquímicos), se prepararon con las mismas mezclas, especímenes rectangulares de concreto de 5,1x10,2x20,3 cm.

Resultados

Respuesta funcional

En la Tabla 3, se muestran algunos valores del estado estacionario de la cámara de carbona-

Tabla 3
Resultados de Estado Estacionario para una Prueba simulada del Periodo de Exposición

Variable	Valor
Capacidad de la Cámara V (m ³)	0,735
Temperatura Interior promedio (°C)	27 (Ambiente)
Presión de Salida del Compresor (KPa)	≈ 105 ± 1%
Presión de Salida de CO ₂ (KPa)	≈ 103 ± 1%
Presión de salida de la torre (KPa)	≈ 103 ± 1%
Presión de Salida de la Cámara (KPa)	≈ 101 ± 1%
Flujo promedio de entrada de Aire (mL./min)	1228,9 ± 4%
Flujo promedio de entrada de CO ₂ (mL./min)	51,79 ± 4%
Porcentaje de CO ₂ prom. medido en la cámara (m ³ CO ₂ /m ³ gas)×100	4,32 ^(*)
Porcentaje de saturación prom. de aire a dentro de la cámara (% HR)	67,3 ± 5%
Capacidad de la torre (m ³)	0,01944
Altura del nivel efectivo del agua en la torre de humidif (m)	0.078 ± 10%

(*) Equivalente a 4,11% molar.

tación durante una corrida corta de simulación del periodo de exposición acelerado (1 semana).

Tomando en cuenta los parámetros de la Tabla 3, es posible hacer modificaciones en el diseño de uno o más componentes de la cámara, para optimizar el rendimiento global.

Velocidad de carbonatación

El proceso de aclimatación se seleccionó de 200 días. Las primeras medidas de la profundidad de carbonatación se realizan sobre las probetas cilíndricas expuestas al aire del laboratorio el día 100, tomando como resultado el promedio de por lo menos diez mediciones en diferentes posiciones angulares, sucesivas mediciones se realizan hasta alcanzar los 200 días de edad, tal como se muestra en la Figura 3. Medidas representativas de estos resultado se reportan en la Tabla 4.

La carbonatación natural encontrada en los especímenes de concreto sobrepasa las expectativas para estos tipos de mezcla. Los ensayos de resistencia a la compresión revelaron un concreto de baja calidad (15 MPa) en ambos casos. Pruebas adicionales ratifican este hecho al encontrarse valores de porosidad mayores de 26%. Criterios de evaluación [8] clasifican de inadecuados esta clase de mezclas, razón por la cual

Tabla 4
Profundidad de carbonatación promedio (cm) para las mezclas bajo estudio

Edad (días)	A/c = 0,65	A/c = 0,5
100	2,11	1,04
200	2,95	1,49

se carbonatan fácilmente estos concretos, en particular para los primeros 100 días.

En la Tabla 5, se reportan los valores de coeficiente de carbonatación encontrados de los datos experimentales a partir de la ecuación (9).

Estos coeficientes son indicativos de la porosidad de las mezclas de concreto utilizadas, ya que son fácilmente carbonatables. La red CYTED, establece un rango permitido de coeficientes de carbonatación, hasta de 6 mm/año^{1/2}, valor que es ampliamente sobrepasado por ambas mezclas, lo que resalta la susceptibilidad a la carbonatación de las mismas.

Tomando en cuenta que las barras para las probetas de ensayos electroquímicos están ubicadas a una profundidad promedio 25,4 mm, y utilizando la ecuación (10), se calcula el tiempo para que la carbonatación llegue a esa profundidad, como se puede observar en la Tabla 6.

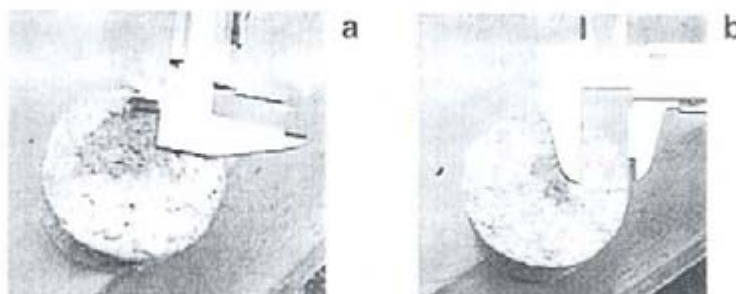


Figura 3. Medidas de profundidad de carbonatación para probetas de 200 días de edad (a) a/c=0.5, (b) a/c=0.65.

Tabla 5
Coeficientes de carbonatación calculado k (mm/año^{1/2})

Edad (días)	$\Lambda/c = 0,65$	$\Lambda/c = 0,5$
100	40.31	19.87
200	41.66	21.91
Promedio	40.99	20.89

Tabla 6
Tiempo estimado (días) para que la carbonatación alcance una profundidad de x_c 25.4 mm a una concentración de 0.04% molar CO₂

	$\Lambda/c = 0,65$	$\Lambda/c = 0,5$
t_c (días)	146	581

Tabla 7
Tiempo estimado (días) para que la carbonatación alcance una profundidad de x_c 25.4 mm a una concentración de 4% molar en CO₂

	$\Lambda/c = 0,65$	$\Lambda/c = 0,5$
t_c (días)	1.46	5.81

De esta tabla, se obtienen valores de T_1 que corresponden a una concentración normal de Dióxido de Carbono en la atmósfera (0.04% Molar). Tomando estos valores, por medio de la ecuación (14), se puede hacer una estimación de la duración del periodo de exposición en cámara, donde la concentración de CO₂ es aproximada-

mente 100 veces mayor, según se muestra en la Tabla 7.

Se observa un tiempo de exposición acelerada 100 veces menor comparado con el tiempo normal de carbonatación. Estos resultados son, lógicamente los esperados en teoría

Se escoge sin embargo un periodo de exposición de una semana, para garantizar que la carbonatación ha ocurrido en forma suficientemente extensa. Y al final de este periodo se hace una nueva medición de profundidad de carbonatación, resultando en una carbonatación completa del espécimen hasta 30 mm (máxima profundidad medible con las probetas cilíndricas).

Conclusiones

1. Aunque no existen especificaciones técnicas de diseño para esta clase de equipo, la cámara de carbonatación construida ofrece un adecuado funcionamiento, con materiales económicos y fácil operación.
2. El equipo permite un aumento de la velocidad de carbonatación a través del control de dos de sus variables críticas, como lo son: la concentración de dióxido de carbono, y la humedad relativa.
3. Se demostró la efectividad del sistema de carbonatación acelerada sobre probetas de concreto de alta porosidad, ya que la profundidad de penetración del frente carbonatado fue mucho mayor luego de un corto periodo de exposición a altas concentraciones de CO₂, que las observadas sobre las mismas probetas en condiciones controladas normales.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) por el financiamiento del Proyecto N° 02861-97, base fundamental para la elaboración de este trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. Millard, S.G., Gowers K.R., and Bungey, J.H. "Rapid Method of Assessing Corrosion Rates of Steel in Concrete Structures", Corrosion 95, Paper 525, 1995.
2. Moreno, E.I. "Carbonation of Blended Cement Concretes", PhD Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, University of South Florida, Tampa, (1999).
3. Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N.. "A Reaction Engineering Approach to the Problem of Concrete Carbonation." AIChE Journal, Vol. 35, No. 10 (1989), 1639-1650
4. Bakker, R. F. M.. "Initiation Period of Corrosion Steel in Concrete", RILEM Report 60-CSC, P. Schiessl ed., London, (1988), 22-55.
5. Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N.. "Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation." ACI Mats. J., Vol. 88 No. 4, (1991) 363-373.
6. Ho, D. W. S., and Lewis, R. K.. "Carbonation of Concrete and its Prediction." Cement and Concrete Research, Vol. 17 No. 3, (1987) 489-504.
7. Tuutti, K.. "Corrosion of Steel in Concrete", Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, (1982).
8. CYTED - DURAR "Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado". Reporte Final, Red Durar, CYTED, Maracaibo, (1997).
9. Ohga, H., and Nagataki, S. (1989). "Prediction of Carbonation Depth of Concrete with Fly Ash". Fly Ash, Sílica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, ACI SP-114, American Concrete Institute, Vol. 1., Detroit, 275-294.
10. Moreno, E. I. "Accelerated Carbonation-Induced Corrosion of Reinforcing Steel Bars in Blended-Cement Concrete". M.S. Thesis, University of South Florida, Tampa, (1996).
11. González, J. A., and Andrade, C. "Relaciones Cuantitativas entre la Carbonatación del Hormigón y la Corrosión de las Armaduras." Corrosion Protection, Vol 11, (1980), 15-24.
12. Alonso, C., and Andrade, C.. "Corrosion Behavior of Steel During Accelerated Carbonation of Solutions which Simulate the Pore Concrete Solution." Mat. Constr., Vol. 37, No. 206, Madrid, (1987), 5-16.
13. Alonso, C., and Andrade, C. "Life Time of Rebars in Carbonated Concrete." 10th European Corrosion Congress, Barcelona, No. 165, (1993).
14. Dhir, R. K., Jones, M. R., and McCarthy, M. J.. "Pulverized-Fuel Ash Concrete: Carbonation-Induced Reinforcement Corrosion Rates." Proc. Instr. Civ. Engrs Structs & Bldgs, No. 94, (1992), 335-342.
15. De Ceukelaire, L., and Van Nieuwenburg, D.. "Accelerated Carbonation of a Blast-Furnace Cement Concrete." Cem. Concur. Res., Vol. 23 No. 2, (1993), 442-452
16. Treybal, R.. "Operaciones de Transferencia de Masa", McGraw-Hill ed., 2da Edición, México D.F., (2000).
17. FDOT "Section 400-Concrete Structures". Florida Department of Transportation Standard Specifications for Road and Bridge Construction, Tallahassee, (1996), 302-333.
18. González, J. A., Andrade, C. and Escudero, M. L. "Corrosión en Hormigón: Corrosión de las Armaduras por Carbonatación del Hormigón". Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección, Vol. 15 No. 4, (1984) 11-19.

Recibido el 25 de Febrero de 2002

En forma revisada el 13 de Febrero de 2003