



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

---

División de Ciencias Básicas

**ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE  
CORROSIÓN E INCRUSTACIÓN DEL  
ACERO AL CARBONO, EN AGUA DE  
SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO**

Tesis que para obtener el grado de Doctor  
en Ciencias (Química) presenta:

**Jesús Marín Cruz**

**Asesor: Dr. Ignacio González Martínez.**

Diciembre de 2004

**ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE  
CORROSIÓN E INCRUSTACIÓN DEL  
ACERO AL CARBONO, EN AGUA DE  
SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO**

Tesis que para obtener el grado de Doctor  
en Ciencias (Química) presenta:

**Jesús Marín Cruz**

**Asesor: Dr. Ignacio González Martínez.**

Diciembre de 2004

Agradecimientos:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, **CONACYT**, por la beca para estudios de doctorado.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, **IMP**, Programa de Ingeniería Molecular, Competencia de Química Aplicada; y de manera particular al **Dr. Marcelo Lozada y Cassou** y al **Ing. Arquímedes Estrada Martínez**.

A todos mis profesores, compañeros y amigos del laboratorio Electroquímica de la **UAM-I**; y a mis amigos y compañeros del equipo de trabajo del **IMP**.

Un agradecimiento muy especial al **Dr. Ignacio González Martínez** y al **M. en C. Román Cabrera Sierra**, por sus enseñanzas, paciencia y comprensión.

Dedico este trabajo:

a: **Lalo, Lulis, Eder y Luis**, mis hijos.

a: **Oliva**, mi compañera de siempre.

a: Mi Madre, **Martha Elba**.

a: **One, José, Carlos, Ricardo, Martina, Ilma, José Ángel, Martha Elba y Victor Hugo**, mis hermanos.

a: Román, Rosa, Quej; y todos mis compañeros y amigos de la UAM-I.

a: Ade, Verónica, Silvia, Vicente, Arquímedes, Quej, Aristeo; y a todos mis compañeros y amigos del IMP; y de manera muy especial a la memoria de Jenobevea.

Al niño que corre; y vive; y piensa... en el cerro del Chimalhuache; al niño que aprendió a ser hombre, humano y todo... en el cerro del Chimalhuache; al que algún día sé, he de encontrar; con amor, con miedo, en la unidad de todas las cosas...

**José Marín López-Jesús Marín Cruz-Jesús Marín Campuzano.**

## ÍNDICE

<b>Resumen</b>	vi
<b>Abstract</b>	
<b>Lista de figuras y tablas</b>	x
<b>Nomenclatura</b>	xvi
<b>Capítulo I. Introducción</b>	1
<b>Capítulo II. Antecedente</b>	6
<b>II.1</b> Generalidades.	6
<b>II.2</b> Estudios previos de los procesos de corrosión e incrustación en medios de aguas de enfriamiento	8
<b>Capítulo III. Objetivos y estrategias de la investigación</b>	14
<b>III.1</b> Objetivo General	14
<b>III.2</b> Planteamiento de hipótesis	14
<b>III.3</b> Objetivos y Estrategias particulares	15
<b>III.3.1</b> Caracterización electroquímica de la interfase acero/ agua de enfriamiento utilizando voltamperometría cíclica con superficies limpias en agua sintética	15

<b>III.3.2</b> Inducción de daños a la superficie de acero al carbono por incrustación de carbonato de calcio y por productos de corrosión	16
<b>III.3.3</b> Caracterización de la morfología de los productos incrustación y/o corrosión formados durante la inducción de daños	16
<b>III.3.4.</b> Estudio electroquímico de la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento en superficies libres de productos de incrustación y/o corrosión, en ausencia y en presencia de inhibidores, empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	16
<b>III.3.5.</b> Estudio de caracterización por microscopia electrónica de barrido SEM	17
<b>Capítulo IV.</b> Desarrollo experimental	18
<b>IV.1</b> Preparación de soluciones	18
<b>IV.2</b> Preparación de los electrodos de prueba	20
<b>IV.3</b> Descripción experimental de cada sección de estudio	21
<b>IV.3.1</b> Caracterización electroquímica de la interfase acero/agua de enfriamiento utilizando voltamperometría cíclica con superficies recién pulidas.	21
<b>IV.3.2</b> Inducción de Incrustaciones en ausencia y en presencia de inhibidores	21

<b>IV.3.3</b> Inducción de daños por Corrosión	22
<b>IV.3.4</b> Caracterización de superficies recién pulidas y dañadas en ausencia y en presencia de inhibidores	22
<b>IV.3.5</b> Caracterización de la morfológica de las superficies modificadas por los diferentes tratamientos	23
<b>Capítulo V.</b> Inducción y Caracterización de incrustaciones	24
<b>V.1</b> Inducción de Incrustaciones	25
<b>V.1.1</b> Inducción de la incrustación por voltamperometría cíclica	27
<b>V.1.2</b> Inducción de incrustaciones por pulsos directos de potencial	29
<b>Capítulo VI.</b> Caracterización por impedancia electroquímica de las diferentes formas alotrópicas de la incrustación de carbonato de calcio	36
<b>VI.1</b> Caracterización de la morfología de la incrustación.	36
<b>VI.1.1</b> Superficies previamente incrustadas con Aragonita.	36
<b>VI.1.2</b> Superficies previamente incrustadas con calcita.	41
<b>VI.1.3</b> Superficies previamente incrustadas con la mezcla: Calcita / Aragonita	47
<b>VI.2</b> Comparación de los espectros de impedancia obtenidos con diferentes tipos de incrustación	52
<b>VI.3</b> Análisis cuantitativo	55
<b>Capítulo VII.</b> Caracterización por EIS de la evolución de superficies incrustadas por carbonato de calcio en sistemas de enfriamiento en presencia de inhibidores	57

<b>VII.1</b> Inducción de incrustaciones	58
<b>VII.2</b> Evaluación de la evolución de las superficies incrustadas en función del tiempo	59
<b>VII.2.1 Caso I:</b> Evolución con el tiempo de inmersión de la superficie incrustada con carbonato de calcio	61
<b>VII. 2.2</b> Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia	63
<b>VII.2.3</b> Monitoreo de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión sobre superficies previamente incrustadas	65
<b>VII.2.4</b> Caracterización por microscopia electrónica de barrido, SEM, de las superficies incrustadas	68
<b>VII.3 Caso II.</b> Efecto de los inhibidores en la remoción de incrustaciones de carbonato de calcio	70
<b>VII.3.1</b> Análisis cuantitativo del efecto de los inhibidores en la remoción de la incrustación	73
<b>VII.4 Caso III.</b> Efecto de los inhibidores en la formación de incrustaciones de carbonato de calcio	79
<b>VII.4.1</b> Análisis cuantitativo del efecto de los inhibidores en la remoción de la incrustación.	84

<b>Capítulo VIII. Estudio por EIS de los procesos de corrosión e incrustación en medios de sistemas de enfriamiento</b>	91
<b>VIII.1 Caracterización por impedancia electroquímica de los procesos de corrosión e incrustación en ausencia de inhibidores</b>	91
<b>VIII.2 Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia en ausencia de inhibidores</b>	96
<b>VIII.3 Caracterización por impedancia electroquímica de los procesos de corrosión e incrustación en presencia de inhibidores</b>	100
<b>VIII.4 Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia en presencia de inhibidores</b>	103
<b>Conclusiones.</b>	110
<b>Perspectivas del trabajo.</b>	113
<b>Bibliografía.</b>	114
<b>Anexo A</b>	a
<b>Anexo B</b>	g
<b>Anexo C</b>	l

## RESUMEN

En el presente trabajo, se estudiaron electroquímicamente, el proceso de corrosión del acero al carbono; y el proceso de incrustación por carbonato de calcio, en aguas de sistemas de enfriamiento. Para tal propósito, se utilizaron soluciones que representan un promedio de la concentración de sales de los sistemas industriales del sistema nacional de refinerías (SNR), así como una concentración incrementada a tres ciclos de concentración base calcio.

Debido a la complejidad que supone el estudio de este tipo de sistemas, el problema se abordó primeramente, con el estudio del proceso de incrustación. De esta manera, se desarrollaron metodologías electroquímicas para inducir daños por incrustación de carbonato de calcio, de una manera reproducible y controlada. El establecimiento de estas metodologías, permite contar con superficies de acero al carbono modificadas por incrustaciones, las que reproducen el estado real de las superficies industriales; y son utilizadas como superficies patrón en el desarrollo de esta investigación. Así mismo, fue posible caracterizar las diferentes formas alotrópicas de carbonato de calcio, presentes sobre las superficies incrustadas, utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica y la microscopia electrónica de barrido, estableciéndose además una metodología para evaluar el grado de recubrimiento por incrustaciones de las superficies metálicas.

Por otro lado, la espectroscopia de impedancia electroquímica, y principalmente los diagramas de Bode de ángulo de fase, mostraron que las superficies incrustadas evolucionan con el tiempo de inmersión, llegando a formar capas sobre la superficie de acero al carbono, compuestas por productos de incrustación y corrosión; fue posible además, identificar y seguir las modificaciones que estas superficies experimentan en su naturaleza, como función del tiempo que permanecen sumergidas en un medio de enfriamiento. La posibilidad de observar estas modificaciones, permitió estudiar el efecto que tienen en la etapa de formación; y en la remoción de incrustaciones de carbonato de calcio, dos inhibidores comúnmente utilizados en estos sistemas: un inhibidor de incrustación conocido como ácido 1-hidroxi-etilidien-1,1-difosfónico, HEDP; y un inhibidor de corrosión conocido como ácido hidroxifosfónico acético, HPA, cuando son

dosificados a las concentraciones típicas utilizadas industrialmente. De esta manera, se constató tanto la capacidad del HEDP para inhibir la formación de la incrustación, como su efecto en la remoción de la misma; en lo referente al HPA, fue posible corroborar que este inhibidor se compleja con el ión calcio presente en el sistema, provocando un depósito sobre la superficie metálica que la protege contra la corrosión.

Adicionalmente, se estudiaron de manera simultánea, los procesos de corrosión e incrustación en aguas de enfriamiento, encontrándose que ambos procesos ocurren de manera simultánea, en diferentes zonas de la misma superficie. Nuevamente, la EIS permitió identificar las modificaciones que ocurren en la superficie a través del tiempo, así como el efecto que tienen sobre la inhibición de éstos procesos, las dosificaciones típicas de los inhibidores en estudio. Además, fue posible identificar un efecto sinérgico entre ambos inhibidores, el cual le confiere a la superficie de acero al carbono, una buena protección contra la corrosión e incrustación.

Por último, las observaciones efectuadas con la espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS, se constataron utilizando la microscopia electrónica de barrido, SEM; de esta manera, fue posible obtener información relevante, tanto de los procesos de corrosión e incrustación en sistemas de enfriamiento, como de su inhibición.

La información generada en el desarrollo de este trabajo, se considera de gran utilidad en el ámbito industrial ya que permite el desarrollo de nuevos inhibidores para sistemas de enfriamiento; la selección de tratamientos adecuados; y el establecimiento de dosificaciones óptimas de tratamientos químicos de este tipo. Además, en lo referente a investigación básica, esta información puede ser utilizada para el estudio de mecanismos de acción de nuevos inhibidores; así como en el desarrollo de modelos, que contribuyan a un mejor entendimiento de los procesos de corrosión en acero al carbono, e incrustación por carbonato de calcio.

## ABSTRACT

In this work, both carbon steel corrosion and the calcium carbonate scaling processes were electrochemically studied in cooling systems media. Solutions mimicking a salt concentration average of industrial systems in Mexican oil refinery system (SNR) and a solution similar to that obtained after three concentration cycles (based on calcium) were used.

Due the complexity associated to this kind of systems, firstly it was studied the calcium carbonate scaling process. In this way, electrochemical methodologies to induce damages by scale, in a reproducible and controlled form, were developed. These methodologies allow obtaining carbon steel surfaces modified by scales that mimic the actual stage of industrial surfaces and were used as standard surfaces in this research. In the same way, it was possible the characterization of different allotropic forms of calcium carbonate on scaled surfaces using both: electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscopy. Furthermore a methodology to evaluate the extent of coverage of carbon steel by calcium carbonate scale was established.

In the other hand, the electrochemical impedance spectroscopy and the Bode phase-angle diagrams mainly shown that the scaled surfaces evolve with the immersion time, to form layers on carbon steel surfaces composed by corrosion and scale products; moreover, it was possible to identified modifications in the natural structure of these surfaces as function of immersion time in a cooling medium. In this way, it was possible to study the effect of two inhibitors commonly used in this kind of systems (a scale inhibitor: 1-hydroxi-etilidien-1,1-diphosphonic acid, HEDP; and a corrosion inhibitor: hydroxiphosphonic acetic acid, HPA) on the formation stage; and in the calcium carbonate scale removal, when they are added in a typical concentrations used in the industrial applications. In this way, it was corroborate the HEDP capability to inhibit the scale formation and their properties to remove the formed scales; with respect to corrosion inhibitor, HPA, it was possible to corroborate that this inhibitor forms a complex together with calcium ions present in the system, that deposits on the metallic surface and have excellent corrosion protection properties.

Additionally, the corrosion and scale processes in cooling waters were simultaneously studied and it was found that both occurs at same time but in different zones of the same metallic surface. Again, the EIS technique allows identifying different modifications occurring with the time and the effect of the studied inhibitors at typical dosages on these processes. Furthermore, it was possible to identify a synergistic effect between both inhibitors which gives an excellent protection against to carbon steel corrosion and calcium carbonate scaling processes.

Finally thy results obtained by electrochemical impedance spectroscopy, EIS, were corroborate using the scanning electron microscopy, SEM; and it was possible to obtain relevant information on corrosion and scale processes and their inhibition in cooling systems.

The different results obtained in this work represents a great utility for industrial applications, since allows the further development of new corrosion and scale inhibitors for cooling systems; the evaluation and selection of appropriate treatments; and the establishment of optimum dosages of this kind of treatments. Furthermore this information can be using in basic research to study the action mechanism of new inhibitors; as well as for develop of models that increases the understanding of carbon steel corrosion and calcium carbonate scale processes, by cooling waters.

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Proceso de corrosión del acero en medio acuoso 6
- Figura 2.** Esquema de celda de concentración. 7
- Figura 3.** Voltamperometría cíclica típica obtenida sobre un electrodo de acero al carbono 1018 en el sistema de 360 ppm de Ca(II), AS3C a pH 7.8 y 40°C,  $\nu = 5$  mV/s. El barrido de potencial inicia en dirección negativa. Las diferentes zonas de reducción están indicadas en la figura. Se presenta un recuadro para observar el proceso de reducción I. 25
- Figura 4.** Imágenes de SEM obtenidas sobre superficie de acero al carbono tratadas electroquímicamente: A) sin tratamiento electroquímico a un aumento de 100X; (B-C): Incrustación obtenida con el sistema AS3C con 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de  $-1.0$  a  $-1.8$  V vs SCE ( $\nu = 5$  mV/s), los aumentos de las imágenes son (B): 1000X; (C): 3000 X. 27
- Figura 5.** Espectro de DRX obtenido sobre una superficie de acero al carbono, tratada previamente con 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de  $-1.0$  a  $-1.8$  V vs SCE ( $\nu = 5$  mV/s) en la solución de 360 ppm de Ca(II), AS3C; pH 7.8 y 40 ° C. 29
- Fig. 6.** Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulsos directos de potencial, en el sistema de 360 ppm de Ca(II), AS3C, por 300 s y 2000 rpm, pH 7.8 y 40°C: A)  $-1.1$  V vs SCE; aumentos de la imagen: 6000X; B)  $-1.3$  V vs SCE; se indican las diferentes formas alotrópicas de la incrustación: i) calcita; ii) aragonita; aumentos de la imagen: 3000 X; y C) Espectro de XRD para la superficie correspondiente a la figura 6A. 31
- Figura 7.** Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulsos directos de potencial, en el sistema de 360 ppm de Ca(II), AS3C, por 300 s y 2000 rpm, pH 7.8 y 40°C: A)  $-1.6$  V vs SCE; B)  $-1.8$  V vs SCE. Aumentos de A y B: 3000 X; y C) Espectro de XRD para la superficie correspondiente a la figura 7A. 32
- Figura 8.** Micrografía de SEM correspondiente a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.8$  V vs SCE, por 300 s a 2000 rpm, por 300 s, en el sistema de 120 ppm de Ca(II), AS, pH 7.8 y 40°C; aumento de la imagen : 1000 X. 33
- Figura 9.** Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con aragonita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie limpia; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los datos ajustados. 37

**Figura 10.** Circuito equivalente para tres constantes de tiempo:  $R_s$ ) Resistencia de la solución;  $R_f$ ) Resistencia de la película formada por productos de corrosión y/o incrustación;  $C_f$ ) Capacitancia de la película formada por productos de corrosión y/o incrustación;  $R_t$ ) Resistencia la transferencia de carga de la reducción de oxígeno sobre la superficie limpia;  $C_d$ ) Capacitancia asociada a la carga de la doble capa sobre la superficie limpia;  $R_{dif}$  y  $C_{dif}$ ) Arreglo resistencia capacitor asociado al proceso difusivo del oxígeno a través de los poros de la película formada sobre la superficie. **39**

**Figura 11.** Superficie de acero al carbono previamente incrustada con calcita. **41**

**Figura 12.** Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con calcita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie limpia; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los datos ajustados. **43**

**Figura 13.** Respuesta voltamperométrica de superficies previamente incrustadas con calcita a un tiempo de incrustación de 15 minutos. Medio oxidante: solución acuosa de ferricianuro de potasio  $10^{-2}$  M / nitrato de sodio 1.0 M con burbujeo de nitrógeno. El barrido de potencial se inicia en la dirección positiva ( $v = 50$  mV/s): a) antes de la EIS y b) después de EIS. **45**

**Figura 14.** Superficie de acero al carbón previamente incrustada con la mezcla: aragonita/calcita. **47**

**Figura 15.** Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con la mezcla calcita/aragonita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie limpia; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. **49**

**Figura 16.** Diagramas de Bode, de modulo, obtenidos en superficies previamente incrustadas con la mezcla calcita/aragonita, los tiempos de inducción de la incrustación son: b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. **50**

**Figura 17.** Comparación de los espectros de impedancia de superficies incrustadas con diferentes tipos de daño por un tiempo de 10 minutos: a) Aragonita; b) Calcita y c) Mezcla de calcita / aragonita. **54**

**Figura 18.** Variación con el tiempo de incrustación (grado de incrustación) de la resistencia (A) y la capacitancia (B), de las capas de incrustación de aragonita y la mezcla aragonita-calcita. **56**

**Figura 19.** Estructura de inhibidores típicamente utilizados en aguas de sistemas de enfriamiento industriales: inhibidor de corrosión, HPA; inhibidor de incrustación, HEDP. **58**

**Figura 20.** Imágenes de SEM obtenidas sobre superficies previamente incrustadas con aragonita a partir de la solución de 360 ppm de Ca(II), AS3C: A) Inmediatamente después de generar la incrustación; B) después de permanecer sumergida por 10 minutos en la solución de caracterización AS; y C) después de un tiempo de inmersión de 5 horas en la solución de caracterización AS. Aumentos 3000X. **59**

**Figura 21.** Espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono previamente incrustada con aragonita, a partir de la solución AS3C. Los espectros se obtuvieron después de diferentes tiempos de inmersión en la solución de caracterización AS; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. Los tiempos de inmersión se muestran en los diagramas: A) Nyquist, B) Bode, ángulo de fase. **62**

**Figura 22.** Circuito equivalente propuesto para el ajuste de los espectros de impedancia obtenidos sobre superficies de acero al carbono previamente incrustadas en la solución de mayor concentración de calcio, AS3C (360 ppm), y caracterizados posteriormente en la solución de menor concentración de calcio, AS (120 ppm), en ausencia y en presencia de inhibidores. **64**

**Figura 23.** Comportamiento de los valores obtenidos por el ajuste de datos experimentales en superficies de acero al carbono previamente incrustadas por aragonita en la solución AS3C. Los valores de los elementos de circuito corresponden a los espectros obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en la solución AS. **67**

**Figura 24.** Efecto del tiempo de inmersión sobre la constante de tiempo  $\tau$ , asociada a los procesos difusionales que se presentan a baja frecuencia en los espectros de impedancia obtenidos en superficies de acero al carbono previamente incrustadas por aragonita en la solución AS3C. Los valores de los elementos de circuito corresponden a los espectros obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en la solución AS. **68**

**Figura 25.** Espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono previamente incrustada con aragonita, a partir de la solución AS3C en ausencia de inhibidores. Los espectros se obtuvieron después un tiempo de inmersión de 5 horas, en la solución de caracterización AS en presencia de 3 ppm de los inhibidores por separado, así como una mezcla compuesta por 3 ppm de cada uno de ellos; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. **72**

**Figura 26.** Efecto de una dosificación típica de inhibidores en la remoción de las incrustaciones de carbonato de calcio. Los espectros de impedancia se obtuvieron en la solución de caracterización AS en presencia de inhibidores. **74**

**Figura 27.** Efecto de una dosificación típica de inhibidores en la remoción de incrustaciones sobre la constante de tiempo  $\tau$ , asociada a los procesos difusionales que se presentan a baja frecuencia en los espectros de impedancia obtenidos en la solución AS en presencia de inhibidores. **76**

**Figura 28.** Imágenes de SEM obtenidas sobre superficies previamente incrustadas con aragonita a partir de la solución con 360 ppm de Ca(II), AS3C; después de un tiempo de inmersión de 5 horas en la solución de caracterización AS, en ausencia y en presencia de inhibidores: A) Ausencia de inhibidores; B) 3 ppm de HEDP; C) 3 ppm de HPA; y D) 3 ppm de cada uno de ellos. Aumento: 3000X. **77**

**Figura 29.** Análisis elemental de las superficies previamente incrustadas con aragonita a partir de la solución AS3C, después de un tiempo de inmersión de 5 horas, en la solución de caracterización AS: A) En ausencia de inhibidores; B) Con 3 ppm del inhibidor de incrustación, HEDP; C) Con 3 ppm del inhibidor de corrosión, HPA; D) Con 3 ppm de cada uno de los inhibidores. **79**

**Figura 30.** Espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono previamente incrustada con aragonita, a partir de la solución AS3C en presencia de 3 ppm de inhibidor y una mezcla compuesta por 3 ppm de cada uno de ellos. Los espectros se obtuvieron después un tiempo de inmersión de 5 horas, en la solución de caracterización AS en ausencia de inhibidores; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. **81**

**Figura 31.** Efecto de una dosificación típica de inhibidores en la formación de las incrustaciones de carbonato de calcio: 3 ppm de HEDP; 3 ppm de HPA y 6 ppm de una mezcla compuesta por 3 ppm de cada uno de los inhibidores anteriores. Los espectros de impedancia se obtuvieron en la solución de caracterización AS en ausencia de inhibidores. **85**

**Figura 32.** Efecto de una dosificación típica de inhibidores en la formación de incrustaciones sobre la constante de tiempo  $\tau$ , asociada a los procesos difusionales que se presentan a baja frecuencia en los espectros de impedancia obtenidos en la solución AS en ausencia de inhibidores. **87**

**Figura 33.** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), de las superficies de acero al carbono previamente incrustadas por carbonato de calcio a partir de la solución AS3C, en ausencia y en presencia de inhibidores. **89**

**Figura 34.** Espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono, después de diferentes tiempos de inmersión en la solución AS; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. Los tiempos de inmersión se muestran en los diagramas: A) Nyquist, B) Bode, ángulo de fase. **93**

**Figura 35.** Circuito equivalente propuesto para el ajuste de los espectros de impedancia obtenidos sobre superficies de acero al carbono en la solución AS en ausencia de inhibidores. **96**

**Figura 36.** Comportamiento de los valores obtenidos por el ajuste de datos experimentales en superficies de acero al carbón a diferentes tiempos de inmersión en la solución AS en ausencia de inhibidores. **97**

**Figura 37.** Efecto del tiempo de inmersión sobre la constante de tiempo  $\tau$ , asociada a los procesos difusionales que se presentan a baja frecuencia en los espectros de impedancia. **99**

**Figura 38.** Espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono en la solución AS con y sin inhibidores; 40° C, pH 7.8 y 200 rpm y 5 horas de inmersión. Los inhibidores utilizados se muestran en los diagramas: A) Nyquist, B) Bode, ángulo de fase. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste. **101**

**Figura 39.** Efecto de una dosificación típica de inhibidores: 3 ppm de HEDP; 3 ppm de HPA y 6 ppm de una mezcla compuesta por 3 ppm de cada uno de los inhibidores anteriores. **104**

**Figura 40.** Efecto de una dosificación típica de inhibidores: 3 ppm de HEDP; 3 ppm de HPA y 6 ppm de una mezcla compuesta por 3 ppm de cada uno de los inhibidores anteriores sobre la constante de tiempo  $\tau$ , asociada a los procesos difusionales que se presentan a baja frecuencia en los espectros de impedancia. **106**

**Figura 41.** Micrografías de SEM obtenidas sobre una superficie de acero al carbono después de un tiempo de inmersión de 5 horas en la solución AS, pH=7.8, 40°C y 2000 rpm: A) en ausencia de inhibidores; B) con 3 ppm de HEDP; C) con 3 ppm de HPA y D) con una mezcla compuesta de 3 ppm de cada uno de los inhibidores anteriores. El aumento de todas las imágenes es: 3000X. **108**

## Lista de Tablas

- Tabla 1.** Diferentes calidades y fuentes de suministro de agua de enfriamiento en México. **19**
- Tabla 2.** Composición química del acero al carbono 1018 **20**
- Tabla 3.** Formas alotrópicas de carbonato de calcio, obtenidas con diferentes tratamientos electroquímicos sobre superficies de acero al carbono a partir de las soluciones AS y AS3C, a 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. **34**
- Tabla 4.** Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies previamente incrustadas con aragonita a diferentes tiempos de daño. **40**
- Tabla 5.** Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies previamente incrustadas con calcita a un tiempo de daño de 10 minutos. **46**
- Tabla 6.** Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies previamente incrustadas con la mezcla calcita/aragonita a diferentes tiempos de daño de 10 minutos. **51**

## Nomenclatura

Símbolo	Descripción	Unidades
AC	Acero al carbón	
AS	Agua sintética	
AS3C	Agua sintética con 3 ciclos de concentración en función del calcio con respecto a AS	
$C_d$	Capacitancia asociada a la carga de la doble capa sobre la superficie limpia	$\mu\text{F}$
$C_f$	Capacitancia de la película formada por productos de corrosión y/o incrustación	$\mu\text{F}$
cm	centímetros	cm
CPE	Elemento de fase constante	
DRX	Difracción de rayos X	
E	Potencial	V; mV
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosión	V; mV
$E_{i=0}$	Potencial de corriente nula	V; mV
$E_{\text{imp}}$	Potencial impuesto	V; mV
$E_\lambda$	Potencial de inversión	V; mV
EDAX	Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X	
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	
ESEM	Espectroscopia Electrónica de Barrido Ambiental	
ESCA	Espectroscopia Electrónica por el Análisis Químico	
F	Constante de Faraday (96,500 C)	
f	Frecuencia	Hz

HEDP	Acido 1-1-hydroxi-etilidien-1,1-difosfónico	
HPA	Acido hidroxifosfona acético	
I, i	Corriente	A; mA
M	Concentración Molar	moles/litro
n	Número de electrones que se transfieren	
n <sub>d</sub>	Parámetro n asociado a la doble capa	
n <sub>f</sub>	Parámetro n asociado a la rugosidad de la película sobre el electrodo	
n <sub>3</sub>	Parámetro n asociado al proceso de difusión	
ppm	partes por millón	mg/l
Q	Carga	mC; C
R	Resistencia	Ω
R <sub>dif</sub> y C <sub>dif</sub>	Arreglo resistencia capacitor asociado al proceso difusivo del oxígeno a través de los poros de la película formada sobre la superficie del electrodo.	
R <sub>f</sub>	Resistencia de la película formada por productos de corrosión y/o incrustación	Ω
R <sub>s</sub>	Resistencia de la solución	Ω
R <sub>p</sub>	Resistencia a la polarización	Ω
rpm	revoluciones por minuto	
R <sub>t</sub>	Resistencia la transferencia de carga de la reducción de oxígeno sobre la superficie limpia	Ω
SCE	Electrodo Saturado de Calomel	
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido	
SNR	Sistema Nacional de Refinerías	

SS	Sólidos suspendidos	ppm
STD	Sólidos Totales Disueltos	ppm
T	Temperatura	°C
t	Tiempo	seg; min; h
$\tau$	Constante de tiempo de relajación	s
V	Volts	
$v$	Velocidad de barrido de potencial	mV/s
$\omega''_m$	Frecuencia característica de la impedancia imaginaria	
XRD	Difracción de Rayos X	
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X	
$Y_o$	Admitancia capacitiva	mohs $\text{cm}^2$
Z	Impedancia	$\Omega \text{ cm}^2$
$Z'$	Impedancia real	$\Omega \text{ cm}^2$
$Z''$	Impedancia imaginaria	$\Omega \text{ cm}^2$
$Z_{\text{dif}}$	Impedancia de difusión	$\Omega \text{ cm}^2$

**Capítulo I**  
**INTRODUCCIÓN**

## Capítulo I

### INTRODUCCIÓN

En los procesos industriales, incluida la refinación del petróleo, la remoción de calor reviste una gran importancia en el acondicionamiento de corrientes de proceso, cuando es necesario disminuir la temperatura de una corriente cuyo contenido de calor ya no es aprovechable. Esta remoción se lleva a cabo generalmente por medio del agua de un sistema de enfriamiento.

En las refinerías de México, los sistemas abiertos de recirculación de agua son los más comúnmente utilizados; tales sistemas pierden agua por evaporación en las torres de enfriamiento, incrementando la concentración de sales. El incremento de la concentración de sales; y las regulaciones, tanto ambientales, como para el consumo de agua, provocan que estos sistemas operen en condiciones cada vez más favorables para la corrosión, así como para la formación de incrustaciones. Por lo tanto, estos problemas incrementan los costos de operación y mantenimiento, además de que afectan negativamente la eficiencia de los procesos.

La presencia de diversas sales que pueden incrustarse; el desarrollo de la población bacteriológica, que se ve favorecido por las condiciones de operación, así como la existencia de material orgánico e inorgánico en las aguas de enfriamiento, son las causas principales de los problemas de incrustación, corrosión y ensuciamiento, propiciando que la operación y el control de los mismos sean muy complicados.

El control de esta problemática a nivel industrial, se lleva a cabo utilizando inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustación, antiensuciantes y biocidas [1,2]. Sin embargo, las diferencias que existen en la calidad del agua de enfriamiento, entre un centro de trabajo y otro, provocan que los tratamientos desarrollados para un sistema en particular; muestren un pobre desempeño para resolver la problemática existente en otro.

Debido a su complejidad, el estudio de los sistemas de enfriamiento abarca una gran variedad de posibilidades; por lo que el desarrollo del mismo, requiere de una metodología sistemática, encaminada a su comprensión, con el propósito de contribuir a la disminución de los problemas técnicos y económicos que se presentan a nivel industrial.

Tomando en cuenta que las incrustaciones son un proceso muy importante, que ocurre de manera simultánea a la corrosión, en el presente trabajo se aborda de manera particular, el caso de las incrustaciones de carbonato de calcio, ya que éstas se presentan de manera general en estos sistemas [3,4,5]. Otro tipo de incrustaciones, como las provocadas por sílice o fosfatos, se consideran casos específicos, tal es el caso de las aguas utilizadas en las refinerías de Cadereyta, Nuevo León, donde además de la alta concentración de calcio, se tiene un alto contenido de fosfatos; y la refinería de Salamanca, Guanajuato, donde el principal problema de incrustación, se debe a la alta concentración de sílice [6,7].

De esta manera, el objetivo del presente trabajo de investigación, es establecer metodologías electroquímicas que permitan caracterizar interfases acero al carbono-agua de enfriamiento, observando el comportamiento de los procesos de incrustación y corrosión, sobre superficies metálicas recién pulidas; y en presencia de incrustaciones de carbonato de calcio. Este estudio se lleva a cabo a partir de las aguas de enfriamiento y en condiciones experimentales que reproducen las utilizadas industrialmente en el país. Esta investigación tiene como finalidad, proponer metodologías sistemáticas que permitan, el establecimiento de criterios de selección de inhibidores de incrustación y corrosión, para necesidades específicas, así como para el desarrollo de nuevos productos de este tipo. Para tal propósito, se utilizaron diferentes técnicas electroquímicas, en conjunto con la microscopia electrónica de barrido (SEM), la difracción de rayos X (XRD) y el análisis elemental realizado por EDAX. De esta forma, fue posible caracterizar los procesos de corrosión e incrustación que ocurren simultáneamente, de manera natural, sobre superficies de acero al carbono, en ausencia y en presencia de incrustaciones de carbonato de calcio inducidas electroquímicamente. Además, fue posible establecer el comportamiento de dos inhibidores típicamente utilizados en estos sistemas: un inhibidor de corrosión y un inhibidor de incrustación, tanto en el desarrollo natural de estos procesos, como en la etapa de formación y remoción de incrustaciones de carbonato de calcio.

El trabajo consta de 7 capítulos adicionales a éste, estructurados de la manera siguiente:

**Capítulo II. Antecedentes.-** En este capítulo se presenta una revisión de los trabajos desarrollados en el ámbito electroquímico e industrial, enfocados al control de los procesos de corrosión e incrustación en sistemas de enfriamiento, los que sirven de base para el planteamiento de hipótesis, objetivos y aportaciones del presente trabajo.

**Capítulo III. Objetivos y Estrategias de la Investigación.-** Se presenta el objetivo general; se plantean las hipótesis que se tomaron en cuenta en el estudio de los procesos de corrosión e incrustación en sistemas de enfriamiento; y se detallan las estrategias utilizadas, en el presente trabajo, para estudiar de manera sistemática, los procesos de corrosión del acero al carbono, e incrustación por carbonato de calcio, en sistemas de enfriamiento.

**Capítulo IV. Desarrollo Experimental.-** Se muestra la metodología electroquímica y de caracterización superficial que se utilizó en el desarrollo de este trabajo. Se justifica la selección de una solución promedio para el estudio del proceso de corrosión (AS); así como la solución utilizada para obtener superficies incrustadas por carbonato de calcio (AS3C), Se describen, las condiciones de experimentación y se mencionan las técnicas de caracterización superficial, que se emplearon para superficies recién pulidas, incrustadas; y en las que se encuentran presentes, tanto productos de corrosión, como de incrustación.

**Capítulo V. Inducción y Caracterización de Incrustaciones.-** En este capítulo se presenta una metodología electroquímica, para inducir de manera sistemática y controlada, incrustaciones de carbonato de calcio sobre acero al carbono, a partir de aguas de enfriamiento. Las superficies incrustadas son caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por difracción de rayos X (XDR), lográndose identificar dos formas alotrópicas de carbonato de calcio: calcita y aragonita. Se muestra además que es posible favorecer alguna de estas formas alotrópicas dependiendo del tratamiento electroquímico empleado para su inducción.

**Capítulo VI. Caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de las diferentes formas alotrópicas de la incrustación de carbonato de calcio.-** En este capítulo se presenta una caracterización por impedancia electroquímica, de la interfase metal solución, con la que es posible identificar la forma alotrópica de la incrustación (calcita, aragonita o un mezcla de ambas) que se encuentra presente sobre la superficie de acero al carbono; se realiza un análisis semi-cuantitativo, utilizando el ajuste con circuitos equivalentes, que permite asociar la respuesta de impedancia a altas frecuencias, con las propiedades eléctricas de la capa de incrustación; la de frecuencias intermedias, con los procesos de transferencia de carga y cargado de la doble capa; mientras que a bajas frecuencias, se identifican procesos difusivos.

**Capítulo VII. Caracterización por EIS de la evolución de superficies incrustadas por carbonato de calcio en sistemas de enfriamiento en presencia de inhibidores.-** En este capítulo se muestra un estudio cualitativo y cuantitativo utilizando EIS, de la evolución natural de la interfase superficie incrustada con aragonita/agua de enfriamiento, en ausencia y en presencia de dos inhibidores, típicamente utilizados en la industria para el control de la corrosión e incrustación, en sistemas de enfriamiento: un inhibidor de corrosión (HPA); y un inhibidor de incrustación (HEDP). De esta manera, se analiza el efecto que tiene cada uno de los inhibidores por separado y conjuntamente, sobre la formación y remoción de incrustaciones de carbonato de calcio en la forma alotrópica de aragonita. Este capítulo se complementa con un estudio de caracterización superficial, utilizando las técnicas de SEM y EDAX.

**Capítulo VIII. Estudio por EIS de los procesos de corrosión e incrustación en medios de sistemas de enfriamiento.-** Se muestran los resultados obtenidos del análisis cualitativo y cuantitativo, utilizando EIS, de la evolución natural de los procesos de corrosión e incrustación; lográndose identificar las modificaciones, en la naturaleza de los productos de corrosión-incrustación, que ocurren en función del tiempo, en ausencia y presencia de los inhibidores de corrosión (HPA) e incrustación (HEDP). Las observaciones realizadas con EIS, nuevamente son corroboradas por SEM y EDAX.

**Conclusiones.-** Se informan las conclusiones obtenidas en la totalidad del trabajo y se presentan las perspectivas sobre este tema de estudio.

**Capítulo II**  
**ANTECEDENTES**

## Capítulo II

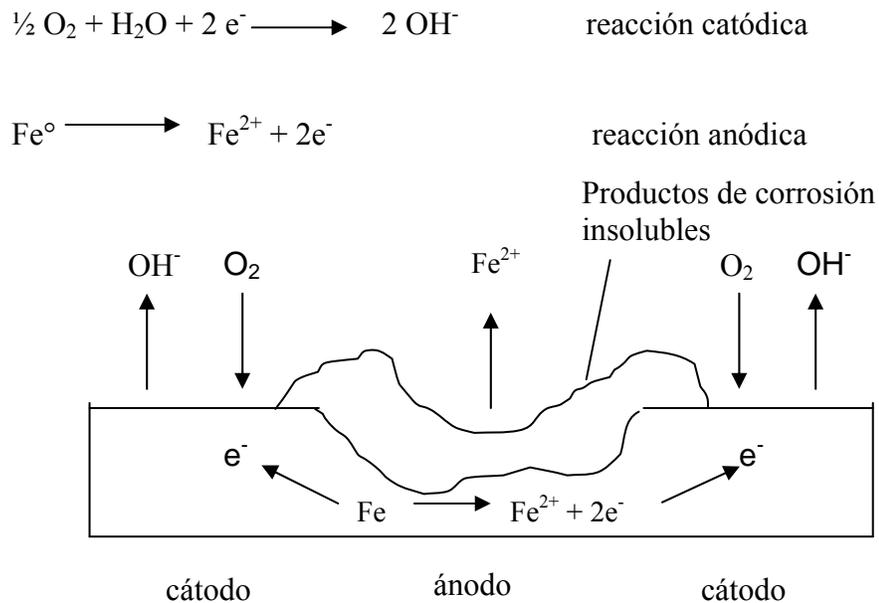
### ANTECEDENTES

#### II.1 Generalidades.

El proceso de deterioro que se presenta de manera espontánea en los sistemas de enfriamiento, es el proceso de corrosión. El mecanismo de corrosión generalmente aceptado para superficies metálicas en medios de sistemas de enfriamiento, considera a la reacción de reducción del oxígeno a iones hidróxido, como la reacción de media celda catódica del proceso de corrosión; esta reacción es balanceada por la reacción anódica, que consiste principalmente en la disolución del hierro del acero, en soluciones acuosas [8].

Para el caso del acero, el fenómeno de corrosión visto de una manera simplificada se muestra en la figura 1.

Reacciones fundamentales de corrosión:



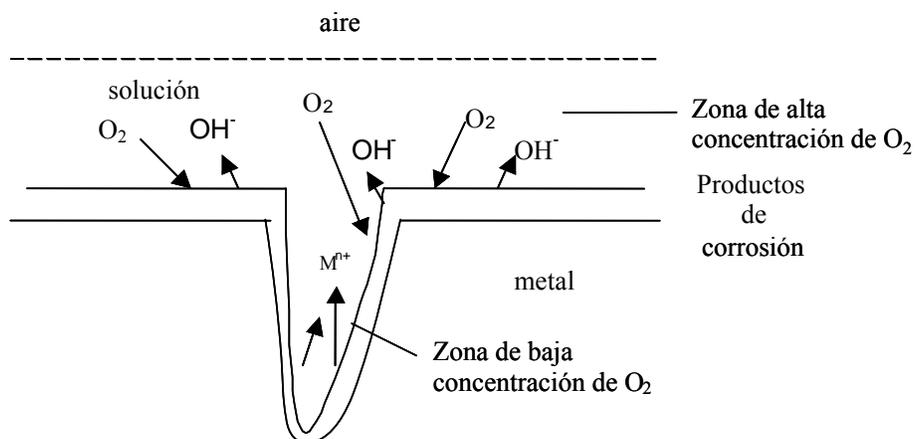
**Figura 1. Proceso de corrosión del acero en medio acuoso.**

Debido a que los sistemas de enfriamiento son multicomponentes, es decir que se encuentran presentes una gran variedad de iones, son posibles muchas reacciones, incrementando la complejidad del proceso de corrosión.

La reducción del oxígeno provoca una modificación del pH en la interfase metal/agua de enfriamiento. Por otra parte, la disolución anódica del acero produce el ion  $Fe^{2+}$ , el cual al interactuar con los iones presentes en el agua, tales como hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfatos, podría precipitar formando una variedad de productos de corrosión y/o incrustación. Adicionalmente, el pH en la superficie, también es importante para esta precipitación, así como para la formación de incrustaciones de carbonato de calcio, principalmente [9, 10, 11].

Dependiendo además del tipo de compuestos y de las diferentes estructuras que forman la capa de productos de corrosión y/o incrustaciones, se puede favorecer la formación de celdas de concentración, figura 2, provocando tuberculaciones y corrosión bajo depósitos.

**Figura 2. Esquema de celda de concentración.**



En las celdas de concentración, el ataque está asociado con la diferencia de concentración de las especies electroactivas sobre la superficie metálica; las zonas con alta concentración poseen un mayor potencial electroquímico, en relación a las zonas donde la concentración, y por tanto el potencial, es menor. Esta diferencia entre las zonas de alto potencial, que

funcionan como cátodos, y las de bajo potencial como ánodos, es la responsable de que el proceso de corrosión se presente en grietas, tuberculaciones y bajo depósitos.

## **II.2 Estudios previos de los procesos de corrosión e incrustación en medios de aguas de enfriamiento.**

Los estudios del proceso de corrosión en sistemas de enfriamiento, donde se utilizan técnicas electroquímicas, se enfocan principalmente a la evaluación de inhibidores de corrosión con calidades de agua muy distintas a las nacionales. En estos trabajos se utiliza, principalmente la voltamperometría, para estudiar los efectos de inhibición a la corrosión, de diferentes compuestos como molibdato, toliltriazol y combinaciones de ellos, en agua destilada y sobre superficies de acero al carbono y aleaciones de cobre, comunes en los componentes de los sistemas de agua de enfriamiento [12]. Bohnsack, Lee y Buss [13], proponen el uso de inhibidores de incrustación base fosfonato, como inhibidores de corrosión, presentando un estudio del perfil de concentración a profundidad por la técnica ESCA, como evidencia de la incorporación del inhibidor a la capa de productos que se forma sobre la superficie metálica; además, se presenta la cronoamperometría catódica sobre una superficie de acero sumergida en un agua sintética con 300 ppm de  $\text{NaHCO}_3$  a pH 8.5, 120°F (49° C) y un potencial de  $-0.93 \text{ V vs SCE}$ . Con este experimento, se pretende mostrar que la presencia de 200 ppm de una formulación del tipo “todo orgánico”, inhibe el proceso catódico, acoplado con la disolución del acero, lo que se asocia con el hecho de que la presencia de la formulación, no modifica de manera significativa la respuesta en corriente, hasta después de un periodo de 10 minutos, momento en el que se agrega al sistema una cantidad adicional de 200 ppm de Ca (II) como cloruro de calcio. De esta manera, la disminución en los valores de corriente, a partir de la adición del ion calcio, se atribuye a las propiedades de la formulación para inhibir la reacción catódica acoplada al proceso de corrosión. Sin embargo, este comportamiento puede deberse a la ocurrencia de un proceso de incrustación, debido a que la cantidad adicional de calcio agregada al sistema rebasa la capacidad de la formulación, para inhibir este proceso, provocando que la superficie del electrodo se cubra paulatinamente con carbonato de calcio, resultando en la disminución de la corriente que se observa en este experimento (ver capítulo V). Sullivan y

Hepburn [14], comparan el comportamiento Tafel de una agua sintética con 150 ppm de Ca (como  $\text{CaCO}_3$ ), en ausencia y en presencia de 20 ppm de activo, de un inhibidor comercial (HPA) y a diferentes tiempos de inmersión, utilizando un electrodo rotatorio; en este caso, tanto la disminución de la corriente asociada al barrido de potencial, como el desplazamiento en el potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ , se utilizan para describir el modo de acción del inhibidor de corrosión; desafortunadamente, la única comparación que se presenta para mostrar el efecto del inhibidor, corresponde a un tiempo de inmersión de 1 hora, y en realidad, las modificaciones observadas son relativamente pequeñas. Además, tomando en cuenta el tipo y la magnitud de la perturbación, la superficie sufrirá modificaciones importantes de acuerdo con el sentido negativo o positivo de la misma (ver capítulos V a VIII), pudiéndose incrementar este efecto por factores relacionados con la manipulación del experimento (v. g. el acabado de la superficie, establecimiento del estado pseudo estacionario).

Adicionalmente, existen trabajos en los que se ha utilizado la espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS, para el estudio del proceso de corrosión del acero al carbono en medios neutros. De esta manera, Bousselmi et al. [15] caracterizan una capa de productos de corrosión que se forma sobre acero al carbono, en diferentes soluciones salinas naturales; y justifican el uso de muestras sintéticas para estudiar el proceso de corrosión. Para todos los experimentos mostrados en ese trabajo, el bucle inductivo de altas frecuencias, HF, se asocia con las propiedades eléctricas de una capa porosa formada durante el tiempo de inmersión; además, el bucle de frecuencias bajas, LF, se asocia con los procesos difusivos en el electrolito y a través de la capa porosa; en lo referente a la transferencia de carga y a la carga de la doble capa, los autores consideran que el bucle correspondiente no se aprecia directamente en los diagramas de Nyquist, ya que posiblemente se encuentren acoplados al bucle de alta frecuencia, HF, o al bucle de bajas frecuencias, LF. En esta forma, los datos experimentales se ajustan con la ecuación propuesta por Deslouis et al. [16] y por medio de un circuito equivalente, llegando a la conclusión de que el acero al carbono sumergido en aguas naturales, con alta salinidad, llega a ser cubierto por una capa de productos de corrosión, cuya porosidad es “casi” independiente de su espesor y de la composición del agua; además después de un tiempo de

inmersión largo (14 h), el espesor de esta capa y su resistencia, dependen “más o menos”, de las sales sólidas residuales de cada agua. Estas conclusiones permiten suponer la correlación existente entre el proceso de corrosión e incrustación, a pesar de que no es considerada en el artículo.

En otros trabajos, la EIS ha sido considerada como una técnica de gran importancia para estudiar *in situ* las propiedades eléctricas de películas pasivas, formadas anódicamente sobre superficies de diferentes metales [17-25]; sin embargo, más de un circuito equivalente puede ajustar los datos experimentales, por lo que se debe tener especial cuidado cuando se use un circuito equivalente para explicar los fenómenos que ocurren en la interfase. Debido a que las superficies metálicas usualmente presentan heterogeneidades, causadas por factores como la rugosidad o fenómenos interfaciales, y que ocasionan dispersiones de frecuencia anómalas, se ha propuesto el uso de un elemento de fase constante (CPE), para el ajuste de los datos experimentales [26-31]. De esta manera, se ha establecido que cuando se utiliza un CPE, en lugar de la capacitancia de la doble capa,  $Z_{CPE}$  causa una rotación del centro del semicírculo capacitivo hacia abajo del eje real. Esta rotación depende del parámetro  $\alpha$ , el cual está asociado al ángulo de fase por la ecuación  $\phi = (1-\alpha)\pi/2$ . De esta forma, el valor del ángulo de fase puede variar entre  $0^\circ$ , para un resistor perfecto ( $\alpha=1$ ) y  $90^\circ$  para un capacitor perfecto ( $\alpha=0$ ). Un valor de  $\phi$  entre  $10^\circ$  y  $20^\circ$  podría representar a un capacitor, y los valores pequeños en este ángulo, se atribuyen a la presencia de heterogeneidades en ambos sentidos: lateral y en profundidad (rugosidad) [26-31]. Entre otros, estos trabajos han motivado que se utilice la EIS para estudiar el desempeño de diversos inhibidores de corrosión para acero al carbono, en diferentes aplicaciones industriales donde se usan medios acuosos [32-34]; sin embargo, son pocos los estudios enfocados al proceso de corrosión en aguas de sistemas de enfriamiento [35-36], donde se aborde de manera sistemática el fenómeno de corrosión y su inhibición, en condiciones similares a las de los sistemas industriales.

Por otro lado, dada la importancia que tiene la formación de incrustaciones de carbonato de calcio en estos sistemas [1, 37-39], se han llevado a cabo intentos para comprender y

controlar la formación de estas incrustaciones. De esta manera, la evaluación de la incrustación se efectúa actualmente mediante diversos índices de incrustación (Langelier, Riznar y Davis -Oddo). Estos índices son obtenidos empíricamente, a partir de una experimentación exhaustiva de las condiciones incrustantes del sistema, requiriéndose de numerosas correcciones por temperatura, presión, pH y concentración iónica. Sin embargo, a menudo existen discrepancias entre la incrustación real, y las velocidades estimadas por los modelos basados en este tipo de índices [13,40 y 41].

Así mismo, existen estudios fundamentales reportados en la literatura, donde se induce la incrustación de carbonato de calcio sobre superficies metálicas, de diferentes maneras: por inmersión en soluciones supersaturadas de carbonato de calcio; y por efecto del incremento en la temperatura, en soluciones de carbonato y bicarbonato de calcio [42-45]. De esta manera, Neville et al [42], inducen la incrustación de carbonato de calcio, sumergiendo una superficie de acero inoxidable en una solución supersaturada, por un tiempo comprendido entre 5 minutos y 3 horas, a una temperatura constante de 25° C y un pH de 10.0; para posteriormente analizar sobre la superficie previamente incrustada, el comportamiento electroquímico en una solución saturada, con la que se pretende que la incrustación no continúe evolucionando; el análisis se lleva a cabo potencioestáticamente con un pulso de potencial de -1.0 V vs SCE, graficando la corriente límite obtenida en función de la velocidad de rotación del electrodo. En esta forma, se evalúa el coeficiente de difusión del oxígeno utilizando la ecuación de Levich y se evalúa el grado de recubrimiento utilizando la comparación entre las pendientes obtenidas en las gráficas  $i_L$  vs  $\omega^{1/2}$ , de superficies libres de incrustación y previamente incrustadas.

Adicionalmente, se ha propuesto el empleo de las técnicas electroquímicas de cronoamperometría y cronoelectrogravimetría para inducir la incrustación por carbonato de calcio [43-45]. En estos trabajos, la incrustación es generada sobre una superficie de hierro, calentada localmente por una micro resistencia hasta alcanzar 60° C, la superficie de hierro se encuentra dentro de una solución que se mantiene a 25° C, y que contiene únicamente iones calcio y carbonato, mientras que se polariza el electrodo para mantener una corriente cero; de esta manera, la incrustación se logra en función del tiempo de exposición [43]. Las

superficies incrustadas se caracterizan por espectroscopia de impedancia electroquímica, considerándose que la reacción de transferencia de carga, puede estar relacionada con la difusión del oxígeno a través del medio poroso formado; finalmente, el cambio en la resistencia de alta frecuencia ( $R_{HF}$ ), se utiliza para evaluar el efecto de la concentración de calcio en la formación de la incrustación, así como para evaluar el efecto de un inhibidor de incrustación.

Por otro lado, se propone el uso de la cronoamperometría para inducir electroquímicamente la incrustación por carbonato de calcio [44-45], aprovechando la modificación de pH en la interfase electrodo-solución, al polarizar negativamente la superficie metálica (ver capítulo V); nuevamente la solución contiene solamente iones carbonato y calcio, mientras que la incrustación se lleva a cabo sobre un electrodo de oro, siendo monitoreada con el uso de una microbalanza de cuarzo [44]; o se estudia la incrustación sobre platino [45].

De manera general, la metodología descrita en estos trabajos, es representativa de los estudios reportados en la literatura, enfocados a comprender, tanto la cinética de la nucleación y crecimiento de las incrustaciones de carbonato de calcio, como para la evaluación de diferentes inhibidores de incrustación [43-49].

Sin embargo, la mayoría de estos estudios se llevan a cabo en condiciones muy alejadas de las existentes en los sistemas de enfriamiento reales, ya que se utilizan electrodos de metales que normalmente no se encuentran en las plantas industriales (oro, platino y hierro); las incrustaciones se inducen a partir de medios saturados que contienen únicamente carbonatos y bicarbonatos; o bien, la temperatura de experimentación es más alta o más baja que la temperatura de operación real.

Nuevamente, el uso de la EIS en muchos de estos trabajos [43-47,51], ha permitido caracterizar las superficies previamente incrustadas por carbonato de calcio, lográndose asociar de manera general, el bucle de altas frecuencias con las propiedades eléctricas de la capa de incrustación; el bucle de frecuencias intermedias con los procesos faradáicos; y el comportamiento de bajas frecuencias con procesos difusivos.

Dentro de estos estudios, existen particularmente algunos que abordan de manera simultánea, la problemática de la corrosión e incrustación, ya sea en aguas naturales, o en muestras sintéticas que simulan éstas de una manera más aproximada [49-53]. Sin embargo, en estos trabajos no se indica de manera explícita el efecto de la formación de incrustaciones en el proceso de corrosión de los sistemas estudiados.

Tomando en cuenta que las superficies metálicas de los sistemas industriales, en realidad se encuentran dañadas por productos de corrosión e incrustación; existe la necesidad de estudiar de manera sistemática, los diferentes procesos que ocurren en medios de sistemas de enfriamiento, en condiciones que reproduzcan, lo más posible, a las encontradas en los sistemas industriales. Este hecho permitirá comprender, de mejor manera su mecanismo, contribuyendo al establecimiento de mejores criterios de control; y de metodologías apropiadas para el diseño y evaluación de tratamientos químicos, así como al establecimiento de condiciones óptimas de operación.

## **Capítulo III**

# **OBJETIVOS Y ESTRATEGIAS DE LA INVESTIGACIÓN**

## **Capítulo III**

### **OBJETIVOS Y ESTRATEGIAS DE LA INVESTIGACIÓN.**

La manera tradicional de desarrollar tratamientos químicos, para el control de la corrosión y la incrustación, en sistemas de aguas de enfriamiento, involucra la utilización de metodologías que consumen demasiado tiempo (15 – 90 días) y por lo mismo son costosas [54-56]; en este sentido, debido a su versatilidad para estudiar los procesos de oxidación y reducción, en este trabajo se consideró que el uso de las técnicas electroquímicas es de gran utilidad, ya que permiten realizar estudios sistemáticos en estos medios, con diferentes perturbaciones y para diferentes condiciones de experimentación, utilizando tiempos relativamente cortos y a bajo costo; además de permitir el estudio de los fenómenos interfaciales, con perturbaciones que no modifican significativamente el desarrollo natural de los mismos.

#### **III.1 Objetivo General.**

El objetivo del presente trabajo es establecer metodologías electroquímicas que permitan el estudio de los procesos de corrosión e incrustación del acero al carbono, en aguas de sistemas de enfriamiento, en condiciones experimentales que reproduzcan las encontradas a nivel industrial, en las plantas de procesamiento del petróleo del país. El propósito de este estudio, es utilizar el conocimiento generado para la evaluación, selección y el desarrollo de inhibidores de corrosión e incrustación, apropiados para este tipo de sistemas. Para tal efecto, se propuso la siguiente estrategia experimental.

#### **III.2 Planteamiento de hipótesis.**

Las hipótesis planteadas para el desarrollo de este trabajo se mencionan a continuación:

1. El proceso natural de disolución del acero en aguas de enfriamiento, genera modificaciones importantes de pH en la interfase metal / agua de enfriamiento,

provocando incrustaciones de carbonato de calcio. De esta manera, **los procesos de corrosión del acero al carbono e incrustación por carbonato de calcio, se desarrollan de manera simultánea sobre la superficie metálica y están íntimamente relacionados.**

2. **La modificación del pH en la interfase metal / agua de enfriamiento, puede ser provocada por medios electroquímicos; por lo tanto, es posible inducir electroquímicamente incrustaciones de carbonato de calcio, de manera reproducible y controlada.**
3. **La espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS, es una técnica que permite obtener información acerca de las modificaciones que ocurren en la superficie del metal, por efecto de los procesos de incrustación y/o corrosión, cuando se desarrollan de manera natural o se inducen electroquímicamente.**
4. **La información contenida en los espectros de EIS, puede ser utilizada en el estudio del efecto de inhibidores de corrosión e incrustación para aguas de sistemas de enfriamiento.**

### **III.3 Objetivos y Estrategias particulares.**

#### **III.3.1 Caracterización electroquímica de la interfase acero/ agua de enfriamiento utilizando voltamperometría cíclica con superficies limpias en agua sintética.**

En esta parte del trabajo, se utilizó la voltamperometría cíclica para caracterizar el comportamiento electroquímico de la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento. Para tal efecto, se utilizaron: una muestra de agua de un sistema de enfriamiento del sistema nacional de refinерías (SNR), así como una muestra sintética, la cual reproduce un promedio en composición de las diferentes aguas utilizadas en las refinерías del país. Adicionalmente, se evaluó el efecto de la temperatura, el pH y la concentración de iones, en el comportamiento electroquímico del sistema. Estas variables se estudiaron en intervalos que comprenden las condiciones de operación que existen en los sistemas del SNR.

### **III.3.2 Inducción de daños a la superficie de acero al carbono por incrustación de carbonato de calcio y por productos de corrosión.**

Debido a las condiciones de daño que en la realidad guardan las superficies de acero al carbono en los sistemas industriales, se propone el desarrollo de metodologías experimentales que permiten reproducir, caracterizar y estudiar, estas condiciones de daño de la superficie de acero al carbono, tanto por incrustaciones de carbonato de calcio, como por productos de corrosión.

### **III.3.3 Caracterización de la morfología de los productos incrustación y/o corrosión formados durante la inducción de daños.**

Considerando que ambos procesos; de corrosión e incrustación de carbonato de calcio, se desarrollan en este tipo de sistemas, se propone el establecimiento de metodologías que utilizan técnicas electroquímicas, que permitan la caracterización de la morfología de los productos generados sobre la superficie metálica, lo anterior es con el propósito de estudiar las modificaciones que ocurren sobre estos productos, en función del tiempo de inmersión en ausencia y en presencia de inhibidores.

### **III.3.4. Estudio electroquímico de la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento en superficies libres de productos de incrustación y/o corrosión, en ausencia y en presencia de inhibidores, empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.**

Se realiza un estudio sistemático de la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, en superficies recién pulidas (ver más abajo) y en superficies dañadas por incrustación y por productos de corrosión, con el propósito de evaluar la evolución de esta interfase en función del tiempo de inmersión; y el efecto que tienen los inhibidores, en el control de los procesos de corrosión e incrustación, así como el modo de acción de los mismos.

### **III.3.5. Estudio de caracterización por microscopía electrónica de barrido SEM.**

Por último, los estudios electroquímicos, se complementan con las siguientes técnicas de caracterización superficial: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM); Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM); Difracción de Rayos X (DRX); y análisis elemental por EDAX; consideradas como auxiliares en el desarrollo de este trabajo.

**Capítulo IV**  
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## Capítulo IV

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

El estudio se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos. El electrodo de referencia fue de calomel saturado (SCE), el contra electrodo fue una barra de grafito, ambos dispuestos dentro de un compartimento separado; utilizando como electrodo de trabajo un disco de acero al carbón 1018 (AC) con un área superficial de 0.5 cm<sup>2</sup>. La superficie de acero se preparó por medio de un pulido mecánico con lija de carburo de silicio No. 600, limpiándose posteriormente en un baño de ultrasonido por 5 minutos en acetona.

Con el propósito de realizar los estudios en condiciones similares a las encontradas en los sistemas de enfriamiento industriales, la celda electroquímica se adaptó con una chaqueta de calentamiento, a fin de lograr el control de temperatura por medio de un flujo de agua proveniente de un baño de recirculación.

Todas las evaluaciones se realizaron a un pH de 7.8 y 40°C, condiciones de operación características de estos sistemas; y rotando el electrodo de trabajo a 2000 rpm.

Todos los potenciales son reportados con respecto al SCE, el cual se encuentra a la misma temperatura de 40° C en todos los experimentos. Una descripción más detallada de la selección de las condiciones de trabajo, asociadas a los sistemas de enfriamiento, se presenta en un trabajo previo [59].

#### IV.1 Preparación de soluciones.

Considerando las diferentes calidades, así como las distintas fuentes de agua que existen en México (tabla 1), se propuso la preparación de una muestra sintética que reprodujera un promedio en composición de las diferentes aguas utilizadas para enfriamiento en la industria petrolera de México. De esta manera, se prepararon dos muestras, AS y AS3C, por disolución de sales en agua desionizada. La composición de la solución AS, representa

un promedio de la concentración de sales presentes en las aguas utilizadas en torres de enfriamiento del SNR (Tabla 1). Esta solución se utilizó para efectos de caracterización por EIS. Para obtener las superficies incrustadas se utilizó una solución identificada como AS3C, cuya composición se incrementó a  $9.0 \times 10^{-3}$  M de  $\text{CaCO}_3$  [360 ppm Ca (II)], manteniendo todos los demás componentes sin variación. Esta última solución, representa 3 ciclos de concentración base calcio, esto es, un incremento en 3 veces la concentración de calcio con respecto a la solución AS.

**Tabla 1. Diferentes calidades y fuentes de suministro de agua de enfriamiento en México (Reportes de pruebas industriales de tratamientos químicos IMP 1995-2004).**

Análisis	Salamanca	Salamanca	Cadereyta	Cangrejera	Agua sintética	
	Residual	Pozo	Río	Río	AS	AS3C
Dureza total, ppm como $\text{CaCO}_3$	140	84	894	66	470	1210
Dureza de Ca, ppm	72	44	700	44	300	900
$\text{SiO}_2$ , ppm	89.6	66.5	43.1	19.1	50	50
$\text{PO}_4$ , ppm	12.5	0.56	46.6	0.03	10	10
Fe, ppm	0.18	0.02	0.25	0.11	0.1	0.1
Cu, ppm	0.0	0.0	0.06	0.03	0.0	0.0
STD, ppm	1140	344	1917	85	1679	2279
SS, ppm	14	0.0	8.3	9	0.0	0.0
Turbidez, NTU	22	0.0	13	3	0.0	0.0
Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$	2280	688	3697	170	3358	4558
pH	7.21	7.62	6.7	6.3	7.8	7.8
Cloro residual, ppm	0.5	---	0.4	---	---	---
Sulfuros, ppm	8	---	---	---	---	---
N amoniacal, ppm	25	---	---	---	---	---
Cloruros, ppm	---	---	248	---	---	---

## IV.2 Preparación de los electrodos de prueba.

Con el propósito de contar con superficies metálicas similares a las encontradas en campo, los electrodos de prueba se construyeron en una sola pieza, a partir de una barra de acero al carbono 1018 de 0.8 cm de diámetro, la composición típica de este acero se muestra en la tabla 2. El maquinado de los electrodos se realizó en forma de dos cilindros concéntricos, de tal forma que el área expuesta al electrolito después de la fabricación fue de 0.50 cm<sup>2</sup>. Los especímenes de prueba se montaron dentro de una base de teflón, posteriormente se aplicó una mezcla de poliéster con estireno, de tal forma que el contacto con el electrolito se llevara a cabo sólo en el área de sección transversal del electrodo. De esta manera, el radio del electrodo de prueba es de 0.4 cm; mientras que el radio externo del arreglo, considerando el recubrimiento de teflón es de 0.5 cm. Antes de cada experimento, la superficie de acero al carbono se preparó por medio de un desbaste mecánico con lija de carburo de silicio No. 600, limpiándose posteriormente en un baño de ultrasonido por 5 minutos en acetona. Con el propósito de agilizar la lectura de este texto, a las superficies preparadas de esta manera, se les denominará superficies recién pulidas.

**Tabla 2. Composición química del acero al carbono 1018 [D American Iron and Steel Institute, Washington; SAE Standard J403g Metal Progress, June 1977]**

<i>Designación</i> <i>1018</i>	%
Carbono	0.14 - 0.20
Manganeso	0.60 – 0.90
Fósforo max.	0.030
Azufre max.	0.035
Hierro	99.2-98.8

### **IV.3 Descripción experimental de cada sección de estudio.**

#### **IV.3.1 Caracterización electroquímica de la interfase acero/agua de enfriamiento utilizando voltamperometría cíclica con superficies recién pulidas.**

Los experimentos voltamperométricos fueron realizados sin rotar y rotando el electrodo, iniciando el barrido de potencial desde el potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ , tanto en dirección positiva, como en dirección negativa, a una velocidad de barrido de 5 mV/s de 0.5 a  $-1.775$  V vs SCE, y en los casos en que se consideró conveniente, el barrido anódico se llevó hasta potenciales de 1.0 y 1.5 V. Esta caracterización se llevó a cabo en ambos sistemas: el de baja concentración de calcio, AS; y el de alta concentración de calcio AS3C.

Los experimentos se realizaron a valores de pH de 7.3, 7.8 y 8.3 y a tres diferentes temperaturas, ambiente, 30 y 40 grados centígrados.

Con el propósito de observar el efecto del incremento de la concentración en el comportamiento voltamperométrico de estos sistemas, se efectuaron experimentos con el agua sintética, AS, incrementando en tres veces el contenido de los iones que generalmente se controlan en este tipo de sistemas, Ca (II),  $\text{PO}_4$  (-III) y sílice. La simulación del incremento general de concentración, que experimenta un sistema de enfriamiento, se llevó a cabo de dos maneras diferentes: la primera, triplicando la concentración de cada uno de los iones por la adición de sales a la solución AS; y la segunda, evaporando la solución AS, a 60°C y manteniendo el pH constante, hasta alcanzar un volumen en el que, teóricamente, la concentración total de los iones se ha incrementado 3 veces.

#### **IV.3.2 Inducción de Incrustaciones en ausencia y en presencia de inhibidores.**

Las superficies dañadas por incrustación se obtuvieron utilizando la aplicación de pulsos directos de potencial, de acuerdo con una metodología descrita previamente [57], en la que se mostró que favoreciendo la reacción de reducción del oxígeno disuelto, y aún la reacción de reducción del agua, aplicando pulsos directos a diferentes potenciales, es posible obtener de manera reproducible, incrustaciones de carbonato de calcio, controlando tanto su

morfología, como el grado de recubrimiento, de la superficie metálica por la incrustación. Utilizando esta metodología, las superficies de acero al carbono fueron incrustadas por carbonato de calcio, con la forma alotrópica de aragonita, aplicando pulsos directos de potencial a -1.1 V vs SCE por un tiempo de pulso de 10 minutos en la solución con mayor concentración de calcio (AS3C). Los experimentos se realizaron en ausencia de inhibidores, así como con una dosificación típica de un inhibidor de corrosión, HPA; un inhibidor de incrustación, HEDP; y una mezcla de ambos.

### **IV.3.3 Inducción de daños por Corrosión**

El estudio se llevó a cabo por el trazado de espectros de impedancia electroquímica, EIS, en la solución de más baja concentración de calcio, AS, cada 2 horas hasta completar un total de 24 horas, sin remover el electrodo de trabajo para la obtención de cada espectro. Con el propósito de observar la evolución de los fenómenos que ocurren en la interfase en tiempos de inmersión cortos, se trazaron espectros de impedancia a 10, 30 y 60 minutos.

### **IV.3.4 Caracterización de superficies recién pulidas y dañadas en ausencia y en presencia de inhibidores.**

Para efectos de caracterización, se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica en un intervalo de frecuencias comprendido entre 50 KHz y 10 mHz. Se utilizó un equipo potencióstato/galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT30. Los experimentos se realizaron en ausencia de inhibidores, así como con una dosificación típica de un inhibidor de corrosión, un inhibidor de incrustación y una mezcla de ambos.

Con el propósito de obtener los parámetros de los diagramas de impedancia, el análisis de los datos experimentales se realizó por medio de circuitos equivalentes y un algoritmo de regresión no lineal utilizado en el programa de ajuste Boukamp [58].

#### **IV.3.5 Caracterización de la morfológica de las superficies modificadas por los diferentes tratamientos.**

Las superficies de acero al carbono sometidas a tratamiento electroquímico, se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo marca Jeol modelo JSM-35CF y por difracción de rayos X en un difractómetro de polvos marca Siemens modelo Daco MP.

Por simplicidad, se incluye una descripción más detallada en cada capítulo de este trabajo.

## **Capítulo V**

# **Inducción y Caracterización de incrustaciones**

## Capítulo V

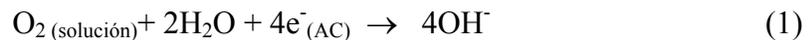
### Inducción y Caracterización de incrustaciones

Como se ha mencionado anteriormente, en este trabajo se plantea la hipótesis de la ocurrencia simultánea de los procesos de corrosión e incrustación, en las superficies metálicas de los sistemas de enfriamiento; esta situación provoca una elevada complejidad en el estudio de estos sistemas. Debido a que el proceso de corrosión del acero al carbono, ocurre de manera natural prácticamente en cualquier medio, se consideró la conveniencia de estudiar en una primera instancia el proceso de incrustación por carbonato de calcio, independientemente del proceso de corrosión en la medida de lo posible. Lo anterior se llevó a cabo, con el propósito de estudiar, posteriormente la ocurrencia simultánea de ambos procesos, así como la correlación que existe entre ellos. De esta forma, se realizó un estudio enfocado a la formación y caracterización de incrustaciones a partir de aguas de enfriamiento. En el trabajo, presentado como tesis de maestría [59], se realizó una caracterización de los procesos que ocurren en los sistemas de enfriamiento, considerando los tres factores que afectan principalmente a estos procesos en los sistemas industriales: temperatura de operación; pH de operación; y concentración iónica de especies incrustantes (Ca (II);  $\text{PO}_4^{3-}$  y Sílice). Además, se identificaron las soluciones que permiten estudiar de manera apropiada los procesos de corrosión e incrustación (AS y AS3C), lográndose desarrollar dos metodologías electroquímicas: una que permite inducir, de manera reproducible y controlada, incrustaciones de carbonato de calcio con diferentes formas alotrópicas: calcita, aragonita y una mezcla calcita-aragonita [57]; y otra, para evaluar el grado de recubrimiento por incrustaciones, en una superficie de acero al carbono [60]. Por último, se mostró que la espectroscopia de impedancia electroquímica, permite la caracterización cualitativa de la morfología de la incrustación, principalmente en el caso de la aragonita y de la mezcla calcita-aragonita, resultados que fueron corroborados por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y por difracción de Rayos X (XRD) [61]. A continuación se presentan sólo los resultados más relevantes del trabajo mencionado; y que permiten establecer, las condiciones de experimentación, del trabajo de investigación que aquí se describe.

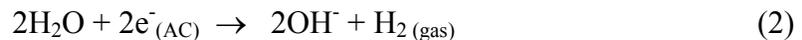
## V.1 Inducción de Incrustaciones

Con la finalidad de observar los diferentes procesos que ocurren en los sistemas de enfriamiento, se realizó una caracterización preliminar por voltamperometría cíclica. En la figura 3, se muestra un voltamperograma cíclico típico correspondiente al sistema con más alta concentración de calcio (AS3C), para un electrodo de acero al carbono 1018 (AC), iniciando el barrido de potencial en dirección negativa. Se observa que existen dos procesos de reducción: el proceso I que se encuentra entre el potencial de corriente nula  $E_{i=0} = -0.59$  y  $-1.1$  V vs SCE (ver recuadro) y el proceso II situado a potenciales más negativos. Mientras que en la zona anódica, sólo se aprecia el proceso de disolución del acero (no mostrado en la figura). De acuerdo a lo reportado en la literatura [60] y al estudio previo de caracterización de estos sistemas [59], el proceso I corresponde a la reacción de reducción del oxígeno disuelto (ver reacción 1) y el proceso II se asocia a la reducción del agua (reacción 2). Respuestas similares se obtuvieron para el sistema de menor concentración de calcio (AS).

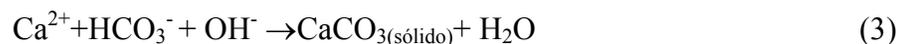
Reacción de reducción del oxígeno:

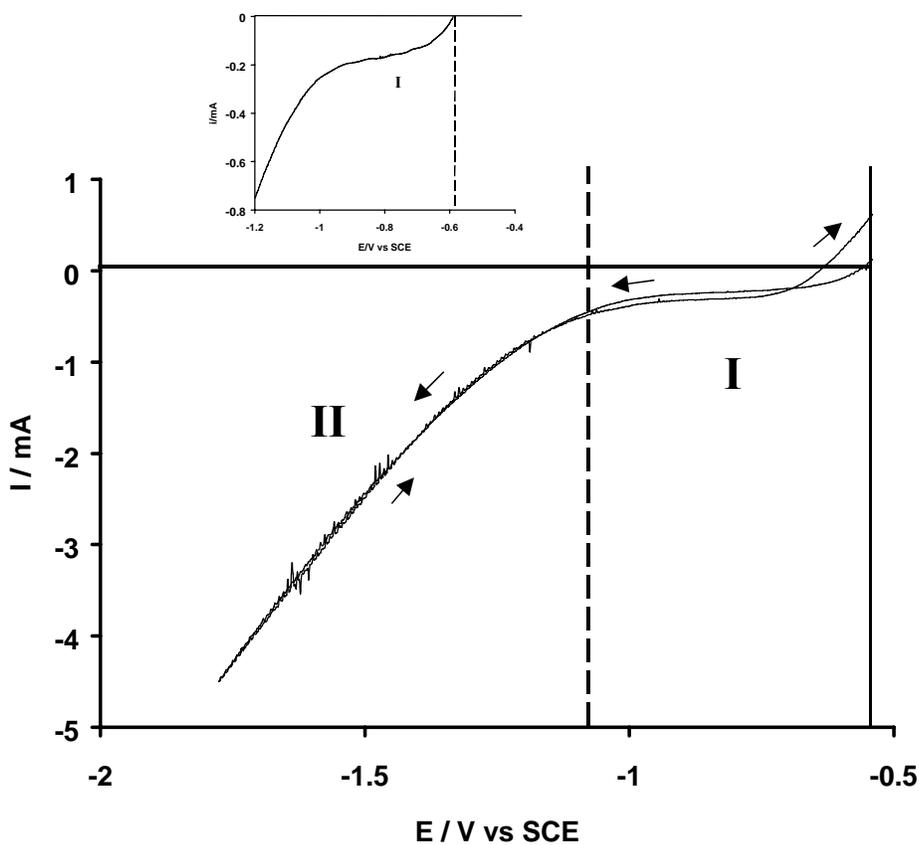


Reacción de reducción del agua:



Considerando los procesos catódicos descritos en la figura 3, para esta parte del trabajo se utilizó la siguiente hipótesis: dado que la reacción de reducción del oxígeno disuelto (1) y la reacción de reducción del agua (2), producen iones  $\text{OH}^-$  en la interfase metal/electrolito, entonces se considera que al llevarse a cabo estas reacciones, se incrementa el pH local, provocando la precipitación del carbonato de calcio (inducción de la incrustación) de acuerdo con la reacción química (3):





**Figura 3.** Voltamperometría cíclica típica obtenida sobre un electrodo de acero al carbono 1018 en el sistema de 360 ppm de Ca(II), AS3C a pH 7.8 y 40°C,  $\nu = 5$  mV/s. El barrido de potencial inicia en dirección negativa. Las diferentes zonas de reducción están indicadas en la figura. Se presenta un recuadro para observar el proceso de reducción I.

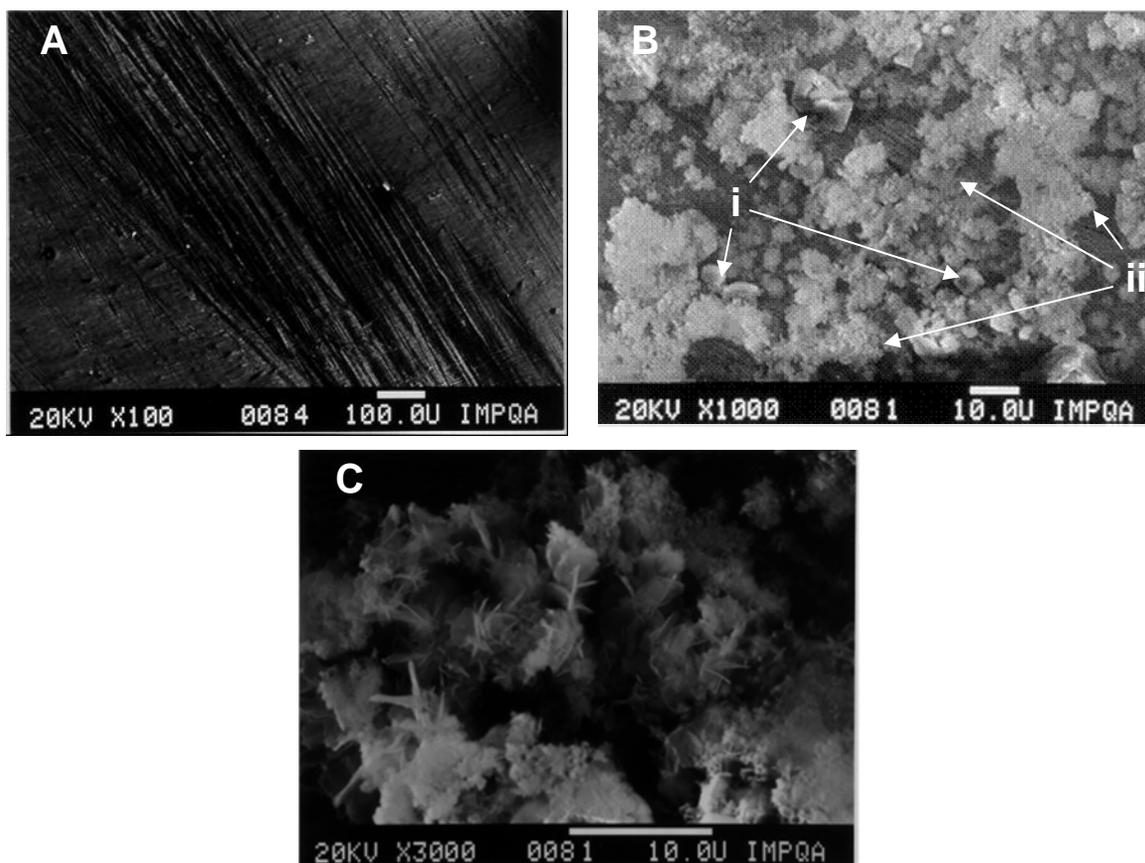
Es importante mencionar que en las condiciones de trabajo (pH=7.8), el ion carbonato se encuentra presente en una fracción mayoritaria como  $\text{HCO}_3^-$ .

Tomando en cuenta las reacciones 1-3 y el análisis de la figura 3, es posible observar, que la inducción de incrustaciones puede llevarse a cabo, tanto por un barrido de potencial, como por la aplicación de pulsos directos de potencial. A continuación se presenta los

resultados obtenidos al inducir las incrustaciones de carbonato de calcio empleando ambas metodologías

### V.1.1 Inducción de la incrustación por voltamperometría cíclica.

El electrodo de acero al carbono fue sometido a 5 ciclos de voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 5 mV/s en un intervalo de potencial de -1.1 a -1.8 V vs SCE en el sistema AS3C a un pH de 7.8 y 40° C. El análisis por microscopía electrónica de barrido, SEM; y la difracción de rayos X, DRX, de las superficies de acero al carbono sometidas al tratamiento electroquímico se muestran en seguida.



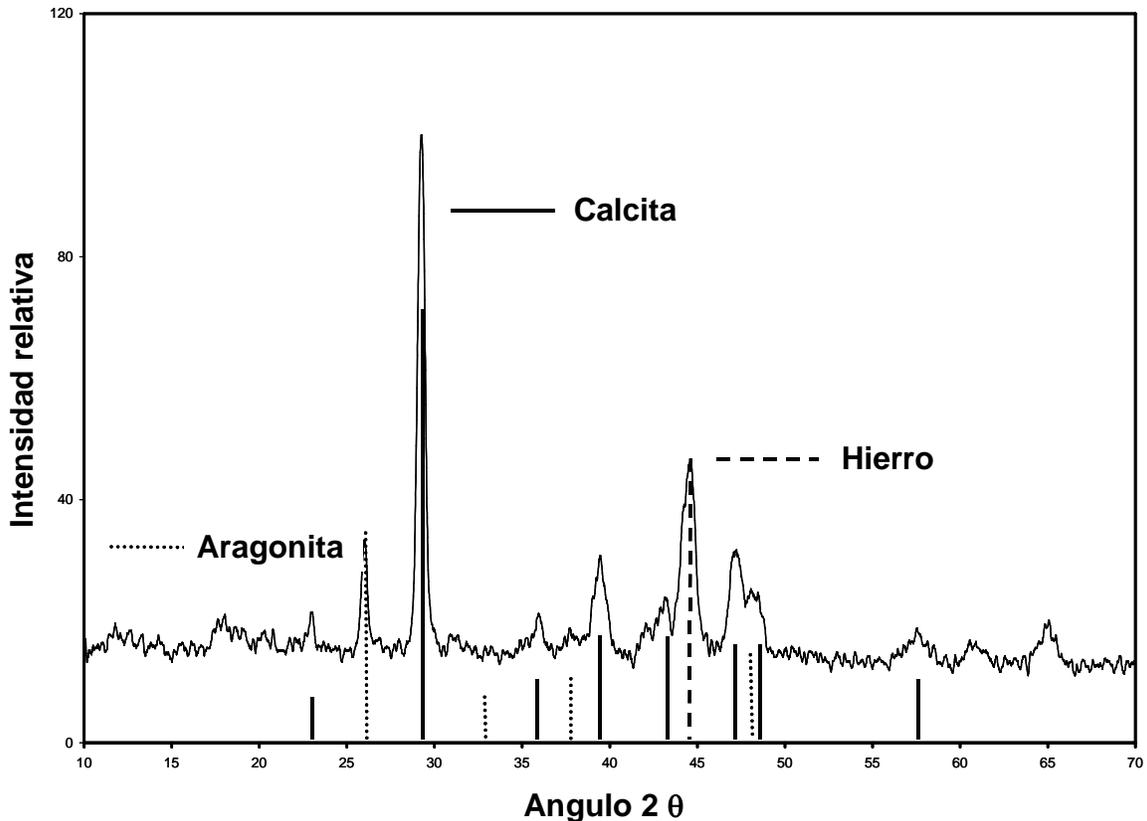
**Figura 4.** Imágenes de SEM obtenidas sobre superficie de acero al carbono tratadas electroquímicamente: A) sin tratamiento electroquímico a un aumento de 100X; (B-C): Incrustación obtenida con el sistema AS3C con 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de -1.0 a -1.8 V vs SCE ( $v = 5$  mV/s), los aumentos de las imágenes son (B): 1000X; (C): 3000 X.

En la figura 4A se muestra la superficie de acero al carbono sin tratamiento electroquímico. Las figuras 4B-C muestran las imágenes correspondientes a un electrodo de acero al carbono sometido a 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de  $-1.0$  a  $-1.8$  V vs SCE a una velocidad de barrido de  $5$  mV/s en el sistema AS3C. En la figura 4A obtenida a un aumento de  $100X$ , se pueden apreciar las líneas del pulido del electrodo y la ausencia de incrustación. Por otra parte en las figuras 4B-C, se observa la presencia de cristales en la superficie de acero al carbono.

Así mismo, los diferentes aumentos de las figuras 4B-C, muestran que los cristales formados sobre acero al carbono, presentan dos formas alotrópicas. De acuerdo con la literatura [46,62], se pueden identificar como calcita, cuya estructura es regular con características cristalinas definidas en forma cúbica (4Bi); y aragonita con estructura irregular en forma dendrítica (4Bii y 4C).

Con la finalidad de mostrar que los cristales observados corresponden a  $\text{CaCO}_3$ , se realizó un análisis por difracción de rayos X. De esta manera, en la figura 5 se presenta el espectro de XRD, de una superficie de referencia de acero al carbono tratada previamente con 5 ciclos de voltamperometría cíclica. El espectro muestra el patrón de la calcita en líneas continuas; además, es posible identificar varios picos, en líneas punteadas; que corresponden a la forma alotrópica de la aragonita [62]; mientras que las líneas discontinuas representan el patrón del hierro. Este espectro demuestra que en la incrustación formada sobre la superficie del electrodo, se encuentran presentes dos formas alotrópicas de carbonato de calcio.

Un análisis elemental cualitativo y semi-cuantitativo de la superficie, obtenido a partir de SEM a  $100X$  tomando como referencia el Fe del acero, revela la presencia de calcio en las incrustaciones inducidas en un  $12\%$  en peso.



**Figura 5. Espectro de DRX obtenido sobre una superficie de acero al carbono, tratada previamente con 5 ciclos de voltamperometría en el intervalo de -1.0 a -1.8 V vs SCE ( $v = 5 \text{ mV/s}$ ) en la solución de 360 ppm de  $\text{Ca(II)}$ , AS3C; pH 7.8 y  $40^\circ \text{C}$ .**

### **V.1.2 Inducción de incrustaciones por pulsos directos de potencial.**

En la figura 3, se puede observar que tanto la reacción de reducción del oxígeno, como la descomposición del agua, ocurren en el intervalo de potencial en el que se genera la incrustación. Con el propósito de identificar el efecto de la reacción de reducción en la formación de las incrustaciones, se aplicaron pulsos de potencial, sobre superficies recién pulidas, cerca del potencial donde cada una de las reacciones de reducción es favorecida, de manera independiente.

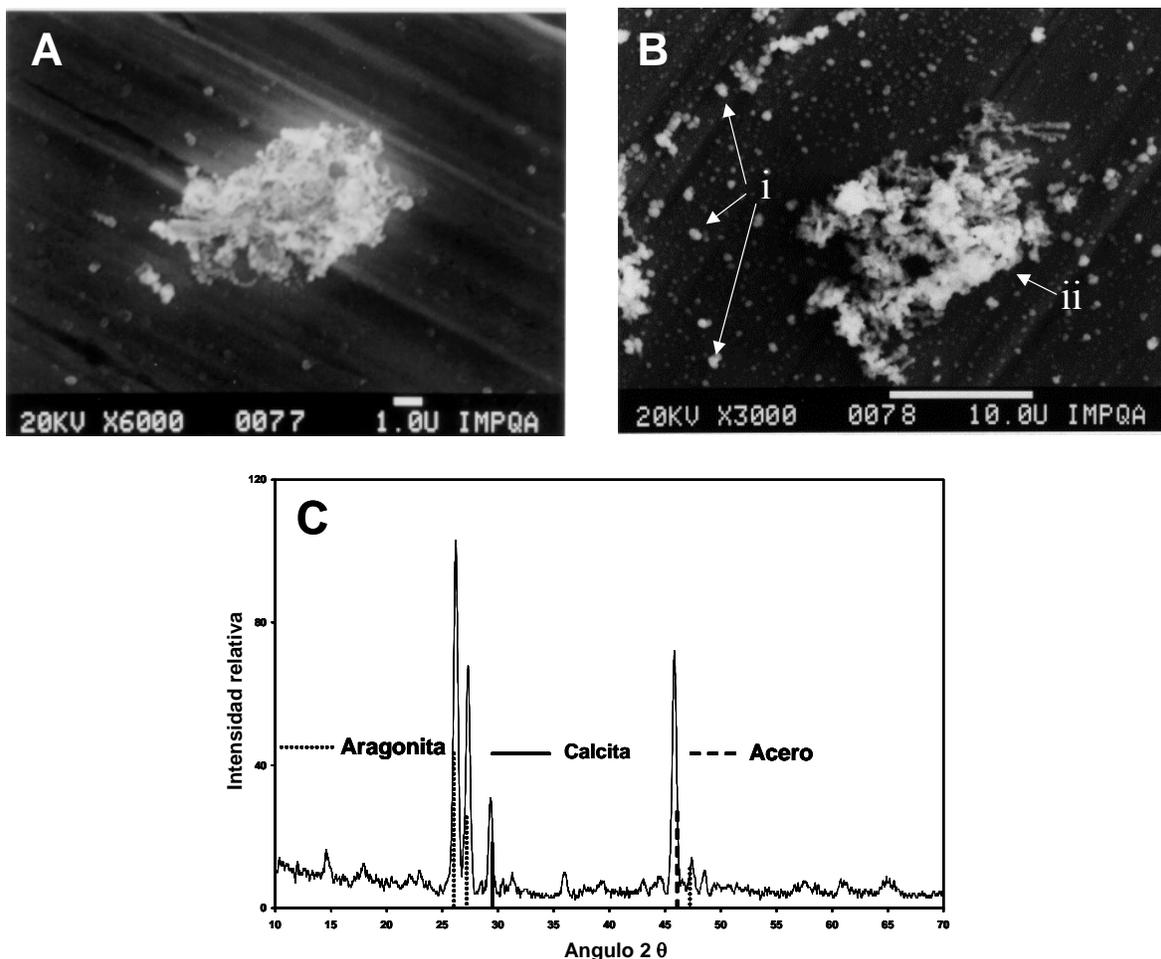
El electrodo de acero al carbono fue sometido a pulsos directos de potencial por 300 s a 2000 rpm, en los dos sistemas de diferente composición AS y AS3C a un pH de 7.8 y 40°C. Los pulsos directos de potencial impuestos al electrodo fueron: -1.1, -1.3, -1.6, -1.8 V vs SCE. A pesar de que ambas reacciones de reducción ocurren simultáneamente, los potenciales de -1.1 y -1.3 V vs SCE, corresponden a perturbaciones en las que se favorece predominantemente la reducción del oxígeno; mientras que a los potenciales de -1.6 y -1.8 V vs SCE, la magnitud de la perturbación provoca la reducción simultánea del oxígeno y del agua (Fig. 3). Debido a la fuerte evolución de hidrógeno que ocurre a potenciales más negativos, se puede esperar que ésta, afecte la adhesión y estabilidad de la incrustación. Sin embargo, la modificación local en la interfase (reacción 2) promueve la formación de incrustaciones en las zonas donde se produce el ión hidróxido, el que al ser producido en mayor cantidad, puede generar una mayor incrustación, que no se ve afectada por la evolución de hidrógeno.

A continuación se presentan los resultados obtenidos cuando el electrodo de acero al carbono es sometido al tratamiento electroquímico descrito anteriormente, en el sistema de mayor concentración de calcio AS3C.

En la figura 6 se muestran las imágenes de SEM correspondiente a las superficies de acero al carbono, sometidas a los pulsos de potencial de -1.1 V vs SCE, figura 6A; y de -1.3 V vs SCE, figura 6B, por 300 s. Se observa que en la zona cercana a la reducción de oxígeno, -1.1 V vs SCE (Fig. 6A), la incrustación presenta una forma irregular (dendrítica) típica de la aragonita; mientras que en la superficie de acero al carbono, sometida a un pulso directo de potencial de -1.3 V vs SCE por 300 s, (Fig 6B); una menor ampliación, 3000X, permite apreciar la existencia de cúmulos con estructura irregular característica de la aragonita (Fig. 6Bii), así mismo, se observan pequeños cristales con estructura definida del tipo de la calcita (Fig. 6Bi).

Por otro lado, la figura 6C muestra el espectro de XRD, obtenido sobre la superficie tratada con un pulso directo de potencial de -1.1 V vs SCE (Fig. 6A). Se observa la presencia de las dos formas alotrópicas de carbonato de calcio. Sin embargo, la incrustación se compone

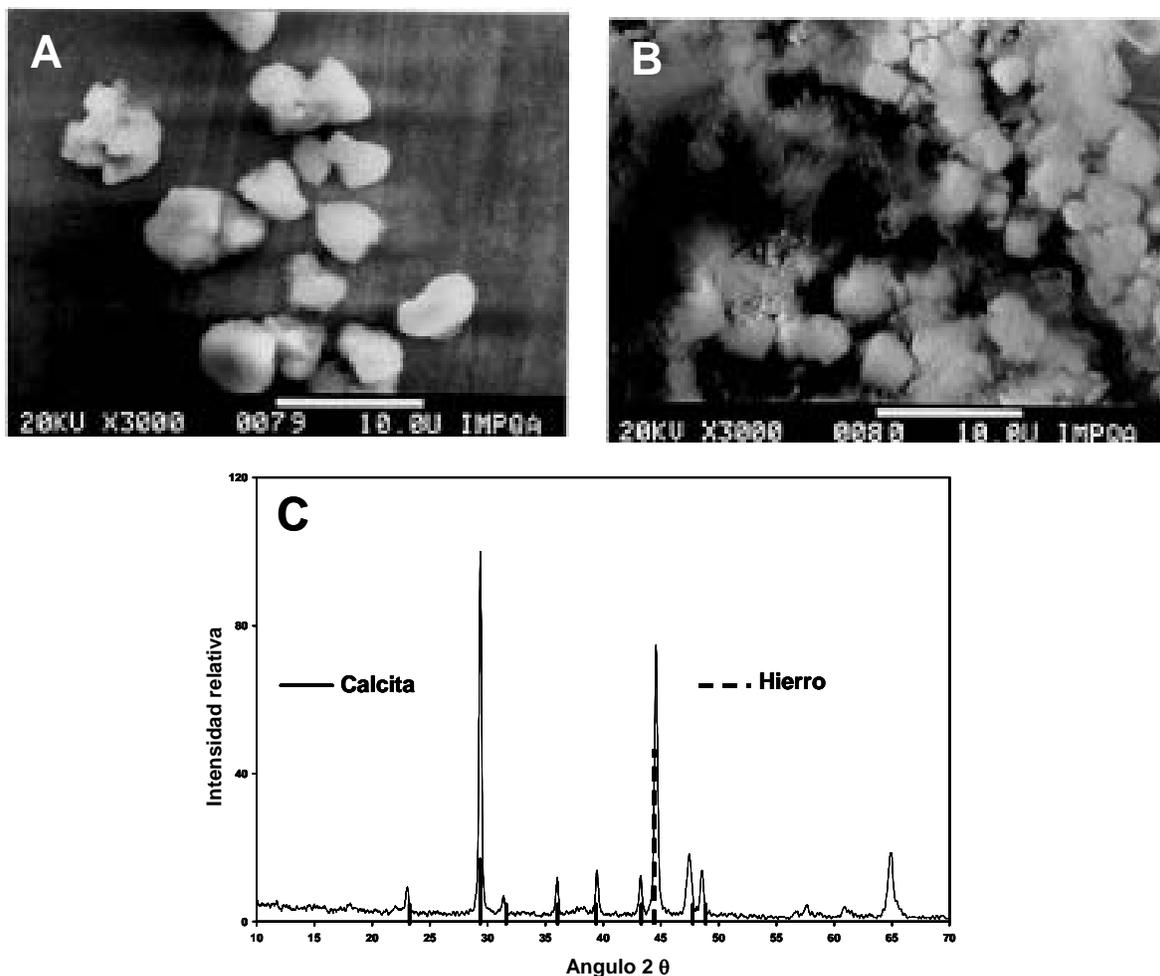
principalmente de la forma de aragonita, como puede apreciarse en la intensidad de los picos del ángulo doble ( $2\theta$ ) a  $26.2^\circ$ ,  $27.3^\circ$  y  $46^\circ$ , en la figura 6C [62].



**Fig. 6. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulsos directos de potencial, en el sistema de 360 ppm de Ca(II), AS3C, por 300 s y 2000 rpm, pH 7.8 y  $40^\circ\text{C}$ : A)  $-1.1\text{ V vs SCE}$ ; aumentos de la imagen: 6000X; B)  $-1.3\text{ V vs SCE}$ ; se indican las diferentes formas alotrópicas de la incrustación: i) calcita; ii) aragonita; aumentos de la imagen: 3000 X; y C) Espectro de XRD para la superficie correspondiente a la figura 6A.**

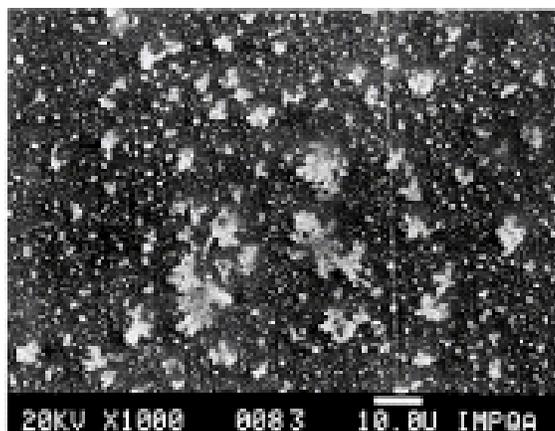
Por otra parte en la figura 7 se muestran las imágenes de SEM obtenidas cuando el pulso de potencial favorece la reducción simultánea del oxígeno y del agua ( $-1.6$  y  $-1.8\text{ V vs SCE}$ ) respectivamente. En la figura 7A, se aprecia la formación de cristales con forma definida, presentando una estructura regular característica de la calcita. En la figura 7B, se observa la

presencia de cristales dispersos sobre la superficie del sustrato, así como la formación de cristales que se colapsan formando cúmulos, todos ellos sobre un fondo que cubre la superficie del electrodo. El aumento a 3000X permite identificar que estos cúmulos se componen de cristales de calcita. En la figura 7C, el espectro de difracción de rayos X, muestra que en estos casos, la incrustación se compone principalmente de calcita.



**Figura 7. Micrografías de SEM correspondientes a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulsos directos de potencial, en el sistema de 360 ppm de Ca(II), AS3C, por 300 s y 2000 rpm, pH 7.8 y 40°C: A) -1.6 V vs SCE; B) -1.8 V vs SCE. Aumentos de A y B: 3000 X; y C) Espectro de XRD para la superficie correspondiente a 7A.**

En la figura 8, se muestra, a manera de ejemplo, la imagen de SEM obtenida en el sistema de menor concentración de calcio (AS), al aplicar un pulso de potencial de  $-1.8$  V vs SCE al electrodo, donde predomina la reducción del agua. Se observa la formación de cristales dispersos sobre el sustrato; así mismo, la figura muestra que la forma de estos cristales es irregular característica de la forma alotrópica de aragonita.



**Figura 8. Micrografía de SEM correspondiente a una superficie de acero al carbono, previamente tratada con pulso directo de potencial de  $-1.8$  V vs SCE, por 300 s a 2000 rpm, por 300 s, en el sistema de 120 ppm de Ca(II), AS, pH 7.8 y  $40^{\circ}\text{C}$ ; aumento de la imagen : 1000 X.**

De los resultados obtenidos al aplicar pulsos directos de potencial al electrodo de acero al carbono, se puede decir que cuando se aplica un pulso de potencial, tal que se favorece la reacción de reducción del oxígeno, en la solución AS3C, la forma alotrópica que se presenta es la aragonita (Fig. 6) y conforme se imponen potenciales más negativos, haciendo cada vez más importante la reacción de reducción del agua, los cristales de carbonato de calcio sobre el sustrato, van presentando una mezcla de aragonita y calcita, hasta favorecer la presencia de calcita solamente (Fig. 7), lo que puede estar asociado con un incremento en la cinética de la formación del carbonato de calcio, debido a la mayor generación de iones  $\text{OH}^-$ , a medida que la perturbación es más negativa.

Es importante hacer notar, que la aplicación de pulsos directos de potencial, permiten el control de la forma alotrópica que se genera sobre la superficie de acero al carbono, por el

tratamiento electroquímico (Figuras 6 y 7); mientras que la inducción de la incrustación por ciclos de voltamperometría, genera una incrustación en la que ambas formas alotrópicas, calcita y aragonita, se encuentran presentes (Figuras 4 y 5). La tabla 3 resume las condiciones experimentales y la forma alotrópica formada: calcita, aragonita o ambas, de acuerdo con el tratamiento electroquímico aplicado.

**Tabla 3. Formas alotrópicas de carbonato de calcio, obtenidas con diferentes tratamientos electroquímicos sobre superficies de acero al carbono a partir de las soluciones AS y AS3C, a 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm.**

Solución	Ciclos de Voltamperometría (-1.1 a -1.8 V)	Pulso de Potencial (V vs SCE)	Tiempo de pulso (s)	Forma alotrópica
AS3C	0	-1.1	300	Aragonita
	5	-1.1		Calcita
	0	-1.3		Mezcla
	5	-1.3		Mezcla
	0	-1.6		Calcita
	5	-1.6		Mezcla
	0	-1.8		Calcita
	5	-1.8		Aragonita
AS	0	-1.1	Aragonita	
	5	-1.1	Mezcla	

Por otra parte, comparando las figuras 7 y 8, correspondientes a los sistemas de diferente concentración se observa que la forma alotrópica de la incrustación se ve influenciada por la concentración de calcio presente en el sistema, aún cuando predomina la misma reacción (reducción del agua).

Con los resultados aquí obtenidos, se muestra que efectivamente, la reacción de reducción que se favorece sobre la superficie del electrodo, tiene una influencia sobre el tipo de

crecimiento que presenta la incrustación. De este modo, para la reacción de reducción de oxígeno, las incrustaciones son del tipo de la aragonita; y calcita para la reducción del agua; inducidas ambas a partir de la solución AS3C. Así mismo, se muestra que la forma de los cristales también es función de la concentración de calcio disuelto en el sistema. Una descripción más detallada de estos experimentos se encuentra en un trabajo publicado previamente [59].

Debido a que las incrustaciones se presentan en la superficie del sustrato, se planteó la hipótesis de que utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS, es posible caracterizar y estudiar, los diferentes fenómenos que ocurren en las superficies de acero al carbono, en las que se encuentren presentes productos de incrustación y/o corrosión. En los siguientes capítulos, se presentan los resultados obtenidos utilizando esta técnica.

## **Capítulo VI**

**Caracterización por impedancia electroquímica de las diferentes formas alotrópicas de la incrustación de carbonato de calcio**

## **Capítulo VI.**

### **Caracterización por impedancia electroquímica de las diferentes formas alotrópicas de la incrustación de carbonato de calcio.**

Con el propósito de caracterizar por EIS la morfología de las incrustaciones, tanto la inducción de la incrustación, así como las mediciones de impedancia, se realizaron con la solución AS3C a un pH de 7.8, 40°C y 2000 rpm.

De acuerdo a la metodología descrita en el capítulo anterior, e informada previamente [57,59], se incrustaron superficies de acero al carbono con las dos formas alotrópicas de carbonato de calcio, calcita con pulsos directos de potencial de  $-1.8$  V vs SCE, aragonita con pulsos directos de potencial de  $-1.1$  V vs SCE y una mezcla de ambas, con pulsos directos de potencial de  $-1.3$  V vs SCE, por diferentes tiempos de pulso en el sistema AS3C.

#### **VI.1 Caracterización de la morfología de la incrustación.**

Las mediciones de impedancia se realizaron al potencial de corrosión, en un intervalo de frecuencias comprendido entre 50 KHz y 10 mHz, con una amplitud de 10 mV, tanto para superficies recién pulidas, como para superficies previamente incrustadas.

##### **VI.1.1 Superficies previamente incrustadas con Aragonita.**

En la figura 9 se presentan los espectros de impedancia, obtenidos con superficies previamente incrustadas con esta forma alotrópica, a diferentes tiempos de incrustación, comparándolos con el obtenido con una superficie recién pulida. Como es evidente, los valores de  $Z_{real}$  y  $Z_{imaginaria}$  son cercanos o mayores a  $1.0$  K $\Omega$ , indicando que la superficie está cubierta por películas no conductoras. Como puede observarse en los diagramas de Nyquist, todos los espectros presentan un bucle a altas frecuencias, el cual se incrementa a medida que el tiempo de incrustación aumenta; mientras que el bucle de frecuencias intermedias, está más achatado, en el caso de las superficies previamente incrustadas (Fig. 9Ab-d), respecto al obtenido en ausencia de incrustaciones (Fig. 9A a).

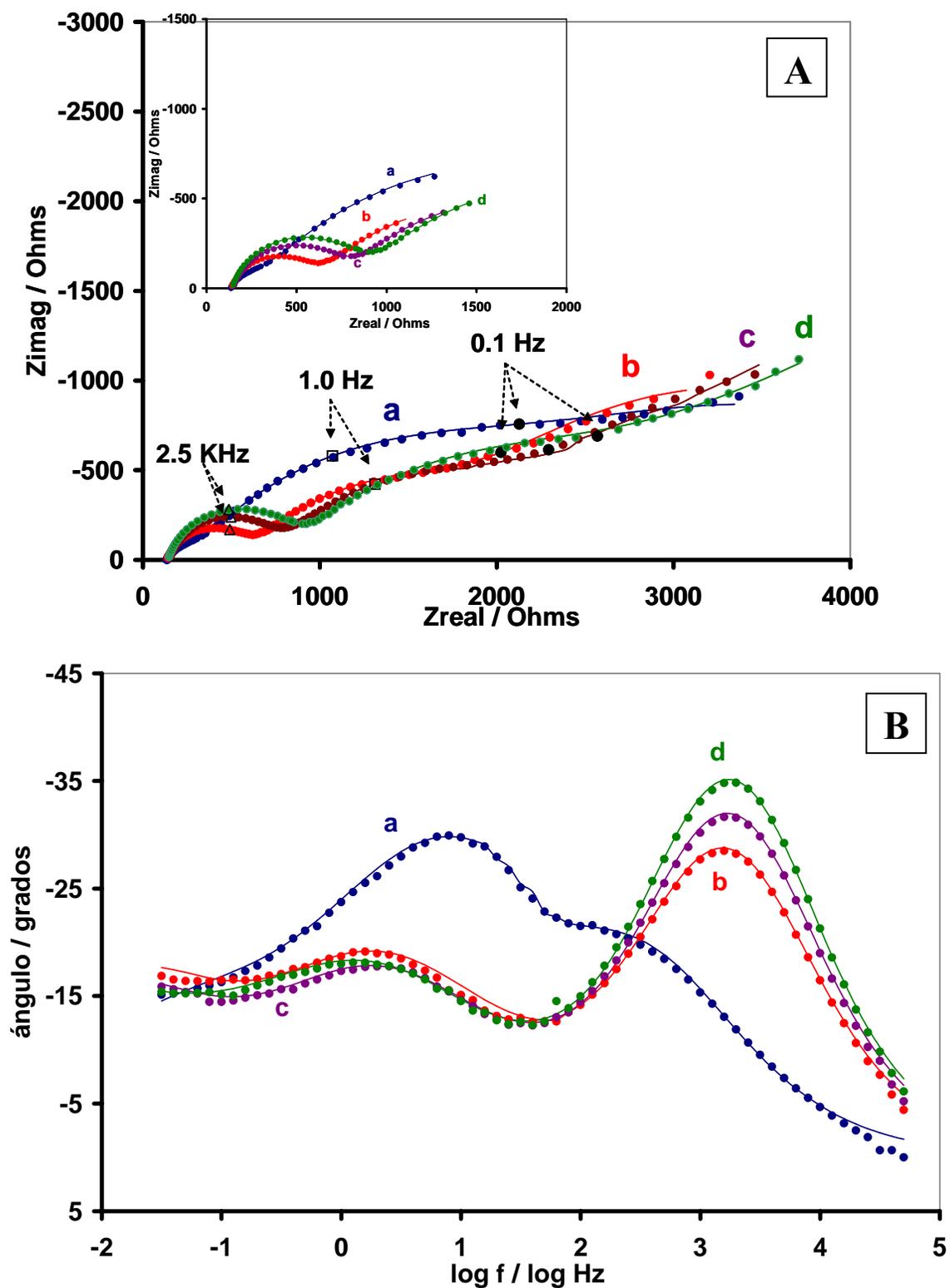


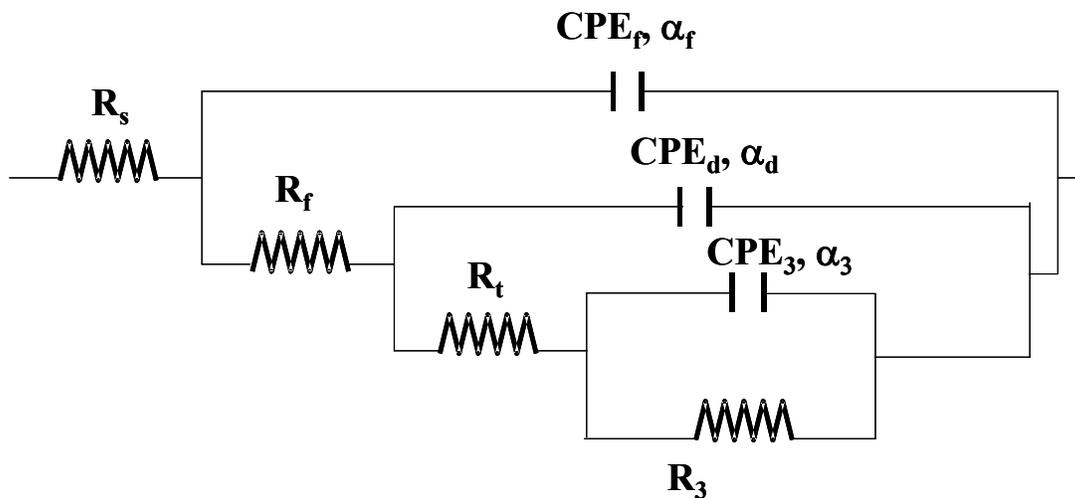
Figura 9. Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con aragonita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie limpia; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los datos ajustados.

Además, el comportamiento a bajas frecuencias presenta un proceso controlado por difusión. Este comportamiento es más evidente en los diagramas de Bode, de ángulo de fase, figura 9B, donde se puede observar la existencia de las tres constantes de tiempo. En estos diagramas, se aprecia mejor el valor máximo del ángulo de fase, asociado con la primera constante de tiempo, que aparece en la zona de altas frecuencias ( $f \geq 1.0$  KHz), este valor se incrementa en función del tiempo de incrustación. El valor del máximo del ángulo de fase para superficies incrustadas, asociado con la constante de tiempo que se manifiesta en la zona de frecuencias intermedias ( $10 \text{ Hz} \geq f \geq 1.0 \text{ Hz}$ ), disminuye con respecto al observado con la superficie recién pulida. Por otro lado, la constante de tiempo de bajas frecuencias se presenta tanto en las superficies incrustadas, como en la superficie recién pulida.

Debido a la existencia de tres constantes de tiempo, el mejor ajuste de los datos experimentales, tanto para las superficies previamente incrustadas, como para la recién pulida, se realizó por medio del circuito equivalente que se describe en la figura 10, utilizando el programa de ajuste no lineal por mínimos cuadrados, Boukamp. En la figura 9, la línea continua representa los datos del ajuste. Este circuito ha sido utilizado para simular diagramas de impedancia de procesos muy diferentes entre sí: como el proceso de conducción en películas pasivas de sulfuros y óxidos de hierro; así como para el caso de procesos de corrosión que involucran fenómenos adsorptivos; o bien para describir el comportamiento de superficies cubiertas por carbonato de calcio. La relación existente entre los valores de los diferentes elementos del circuito equivalente, depende del tipo de proceso descrito por el mismo; para el caso aquí analizado, y considerando que este circuito ha sido previamente propuesto por diferentes autores [50,51], para simular las respuestas de impedancia, de superficies metálicas cubiertas por incrustaciones de carbonato de calcio, se propone la descripción fenomenológica siguiente:

En el circuito equivalente de la figura 10,  $R_s$  se asocia a la resistencia de la solución.  $R_f$  representa la oposición al paso de corriente de la película que se encuentra sobre la superficie; mientras que  $CPE_f$ , es el comportamiento dieléctrico de esta misma película, con

el coeficiente del elemento de fase constante  $\alpha_f$ . Estos tres elementos, se asocian al comportamiento observado a frecuencias altas ( $f \geq 1$  KHz) en los diferentes espectros.  $R_t$ , indica la resistencia a la transferencia de carga;  $CPE_d$  está asociada con la capacitancia de la doble capa y su factor de dispersión de frecuencia,  $\alpha_d$ . El arreglo  $R_3$ ,  $CPE_3$ ,  $\alpha_3$ , representa un proceso difusivo con su factor de dispersión de frecuencia. Es importante mencionar que los valores de las capacitancias se calcularon a partir de los datos de ajuste, de acuerdo con el procedimiento propuesto por Xu y Mansfeld [62]. Ver capítulo VII y anexo A.



**Figura 10. Circuito equivalente para tres constantes de tiempo:  $R_s$ ) Resistencia de la solución;  $R_f$ ) Resistencia de la película formada por productos de corrosión y/o incrustación;  $CPE_f$ ) Elemento de fase constante asociado con la capacitancia de la película formada por productos de corrosión y/o incrustación;  $R_t$ ) Resistencia la transferencia de carga de la reducción de oxígeno sobre la superficie limpia;  $CPE_d$ ) Elemento de fase constante asociado con la carga de la doble capa sobre la superficie limpia;  $R_3$  y  $CPE_3$ ) Arreglo resistencia elemento de fase constante asociado al proceso difusivo del oxígeno a través de los poros de la película formada sobre la superficie.**

En la tabla 4, se presentan los valores obtenidos por el mejor ajuste de los datos experimentales, utilizando el circuito equivalente de la figura 10. Como puede observarse, los valores de la resistencia de la solución,  $R_s$ , son ligeramente mayores para las superficies previamente incrustadas; la resistencia de la película,  $R_f$  se incrementa a medida que el

tiempo de incrustación es mayor, lo cual indica que la incrustación es más importante; además, la capacitancia asociada a la película,  $C_f$ , disminuye, mientras que  $\alpha_f$  aumenta con respecto a la referencia, indicando que la superficie incrustada con aragonita, tiene una naturaleza diferente a la película de productos de corrosión, que se forma después del tiempo de inmersión con la superficie recién pulida.

**Tabla 4. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies previamente incrustadas con aragonita a diferentes tiempos de daño.**

Elemento	Superficie limpia	Tiempo de incrustación (minutos)		
		5	10	15
$R_s (\Omega\text{cm}^2)$	134	137	147	141
$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	268	230	304	330
$C_f (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	3	0.71	0.50	0.49
$\alpha_f$	0.69	0.78	0.79	0.8
$R_t (\Omega\text{cm}^2)$	2148	1714	1717	1985
$C_d (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	34	78	64	62
$\alpha_d$	0.61	0.58	0.60	0.59
$R_3 (\Omega\text{cm}^2)$	2977	2683	3714	19700
$Q_3 (\text{mF}/\text{cm}^2)$	1.98	3	2.4	1.7
$\alpha_3$	0.53	0.62	0.62	0.42

Por otro lado, la resistencia a la transferencia de carga,  $R_t$ , es menor en las superficies incrustadas, con respecto a la superficie recién pulida, lo que probablemente se deba a que la naturaleza porosa de la aragonita facilita la transferencia de carga, posiblemente por que las zonas no cubiertas por la incrustación se encuentren libres de productos de corrosión. Sin embargo, la capacitancia de la doble capa,  $C_d$ , en las superficies incrustadas, es ligeramente mayor a la de la superficie con productos de corrosión. Esto podría indicar la presencia de algún otro proceso, como la adsorción específica de iones con mayor afinidad por la superficie metálica libre, de productos de incrustación y o corrosión (i. e.  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{Cl}$ ), la cual se encuentra más activa, como consecuencia de la limpieza electroquímica que se lleva a cabo durante el periodo de incrustación. Esto explicaría los valores pequeños de  $\alpha_d$ ,

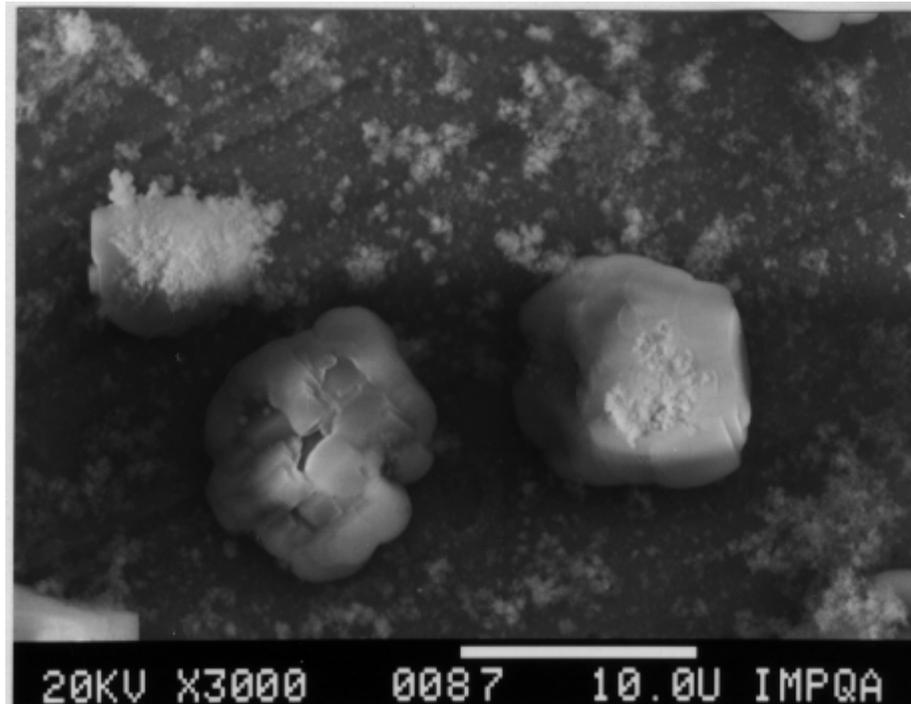
similares a los valores típicos de los procesos difusivos. Es importante hacer notar, que valores similares de  $C_d$  y  $\alpha_d$ , han sido reportados por Sfaira et. al. [51] quienes estudiaron el proceso de corrosión de superficies de hierro dulce en una solución de 200 ppm de NaCl y una solución de 200 ppm de NaCl + 270 ppm de NaSO<sub>4</sub>, encontrando que la adsorción de iones SO<sub>4</sub><sup>=</sup> sobre la superficie de acero, incrementa de manera importante los valores de  $C_d$  y disminuye el valor de  $\alpha_d$ .

En lo que respecta al incremento de la resistencia asociada al arreglo R<sub>3</sub>, CPE<sub>3</sub> que describe la difusión de oxígeno a través de los poros de la incrustación, probablemente se deba, tanto al aumento del espesor de la película, como a un incremento en la “tortuosidad” de los poros, lo cual dificultaría el transporte del oxígeno a través de los mismos. Los valores de  $\alpha_3$ , confirman que el arreglo R<sub>3</sub>, CPE<sub>3</sub>, corresponde a la difusión de oxígeno a través de los poros de la película que se encuentra sobre la superficie. En este caso, los valores de los parámetros electroquímicos presentados en la tabla 4, son similares a los reportados en la literatura para superficies previamente incrustadas con aragonita [43].

### **VI.1.2 Superficies previamente incrustadas con calcita.**

La figura 11 muestra la imagen de SEM de una superficie previamente incrustada con la forma alotrópica de la calcita, la cual se obtiene al polarizar el electrodo a -1.8 V vs SCE [57].

En la figura 12, se presentan los espectros de impedancia de superficies incrustadas, con diferentes tiempos de incrustación, con esta forma alotrópica. Es importante hacer notar, que los valores de la Z real e imaginaria, son menores a los que se presentan con las incrustaciones de aragonita, lo cual indica que las películas tienen naturalezas diferentes.



**Figura 11. Superficie de acero al carbono previamente incrustada con calcita.**

En el caso de la comparación de la superficie recién pulida (Fig. 12a) con las superficies previamente incrustadas con calcita (figura 12b-d) se puede apreciar que para el tiempo de daño de 5 minutos (figura 12b), el bucle capacitivo a altas frecuencias disminuye en tamaño, debido a que la capa de incrustación, para esta forma alotrópica, es más compacta. Además, el bucle de frecuencias intermedias, es más pequeño en comparación con el de la superficie recién pulida, indicando que el área disponible para la reducción del oxígeno, después del periodo de incrustación, se encuentra más activa, por lo que existe menos resistencia para la transferencia de carga. Por otro lado, el proceso difusivo que se presenta en la superficie limpia, figura 12a, en la superficie incrustada prácticamente desaparece y se alcanza a apreciar la formación de un lazo a bajas frecuencias.

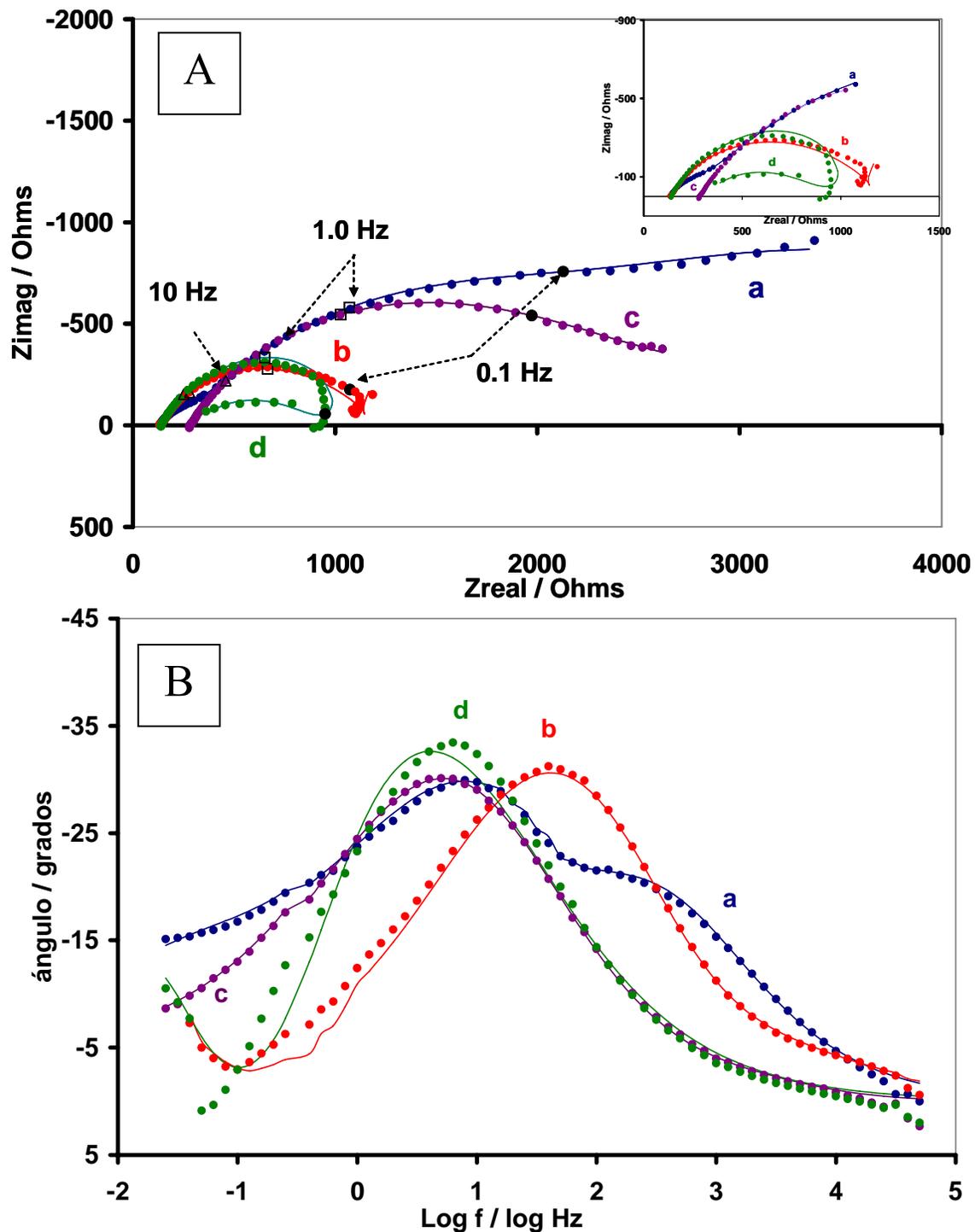


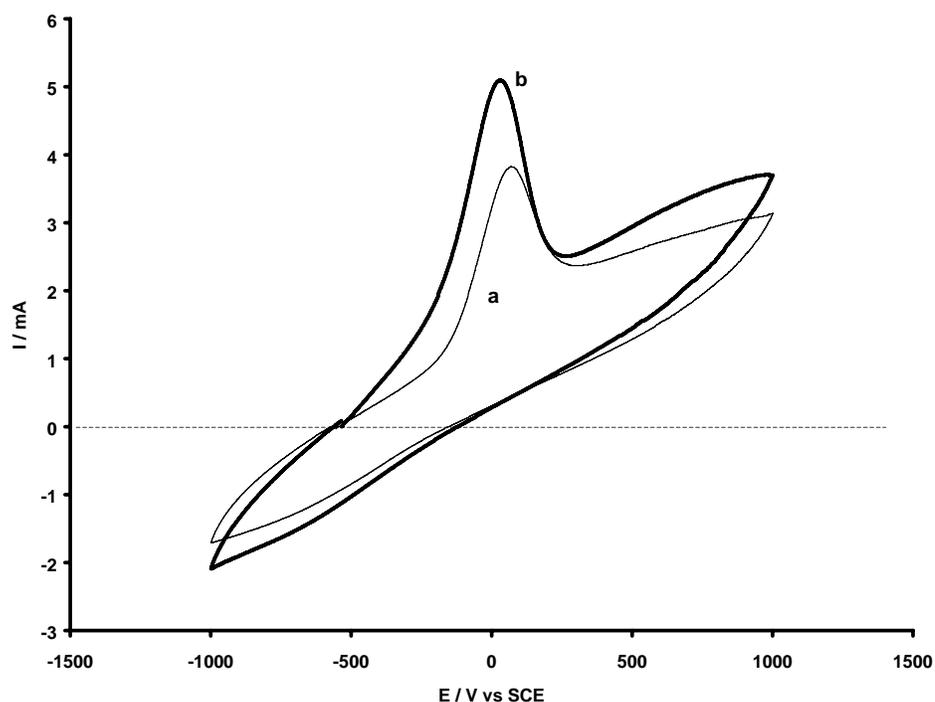
Figura 12. Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con calcita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie limpia; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los datos ajustados.

Para el daño a 10 minutos, figura 12c (Nyquist), se observa un incremento en la resistencia de la solución, lo cual se debe a una disminución de la concentración iónica de la misma, debida posiblemente a que los cristales de calcita formados en el periodo de incrustación, sirvan de centros de crecimiento y promuevan la precipitación del carbonato de calcio, durante el tiempo de inmersión, a partir de la solución renovada AS3C (donde se traza el espectro de impedancia), lo cual genera una superficie más cubierta. Esta superficie ahora dificulta la transferencia de carga, manifestándose por el crecimiento del bucle a frecuencias intermedias, nuevamente el comportamiento difusivo a bajas frecuencias prácticamente desaparece.

En lo que respecta al tiempo de daño de 15 minutos, el espectro de impedancia de la figura 12d presenta un comportamiento similar al de la superficie menos dañada (Fig. 12b), en el intervalo de frecuencias altas y moderadas. Sin embargo, a frecuencias bajas, se observa una dispersión extraña de los valores de impedancia. Esto se puede explicar por la ocurrencia de un proceso de desprendimiento de la incrustación, el cual es provocado por la cantidad mayor de cristales de calcita formados durante el tiempo de incrustación. Estos cristales crecen en el tiempo de inmersión, a partir de la solución AS3C renovada, y entonces pueden ser más fácilmente desprendibles, por los efectos hidrodinámicos [63], provocados por la rotación del electrodo, indicando en este caso, que no se alcanza el estado estacionario. De acuerdo con Cachet, et al. [63-65], los efectos inductivos se presentan cuando existe la relajación (desprendimiento, fractura o disolución) de las películas que cubren la superficie del electrodo, por procesos de desorción o disolución.

Con el propósito de confirmar este comportamiento, se efectuó la evaluación del área activa, en superficies previamente incrustadas con calcita, al mismo tiempo de incrustación, antes y después de la prueba de impedancia. En esta prueba, descrita previamente [60], se evalúa por voltamperometría cíclica, el grado de recubrimiento por medio de la carga asociada al proceso de disolución de un electrodo de acero, sumergido en una solución de ferricianuro de potasio (en el anexo C se presenta una descripción detallada de esta metodología). La figura 13 muestra los voltamperogramas típicos obtenidos en estos

experimentos, como es evidente, la carga asociada al pico voltamperométrico de la oxidación en la superficie incrustada antes de la prueba de impedancia (Fig. 13a), es menor a la carga asociada al experimento correspondiente a la superficie incrustada después de la prueba de impedancia (Fig. 13b); esto indica entonces, que efectivamente ocurre una remoción de la incrustación durante el tiempo de inmersión, previo a la prueba de impedancia, y posiblemente en el transcurso de la misma, confirmando que no se alcanza el estado estacionario en este caso.



**Figura 13. Respuesta voltamperométrica de superficies previamente incrustadas con calcita a un tiempo de incrustación de 15 minutos. Medio oxidante: solución acuosa de ferricianuro de potasio  $10^{-2}$  M / nitrato de sodio 1.0 M con burbujeo de nitrógeno. El barrido de potencial se inicia en la dirección positiva ( $v = 50$  mV/s): a) antes de la EIS y b) después de EIS.**

Debido a los comportamientos anómalos que mostraron los experimentos con calcita, los datos experimentales de las superficies incrustadas a 5 y 15 minutos no se ajustaron con el circuito equivalente de la figura 10, por lo que se propusieron circuitos diferentes, en los que se incluyeron inductores, para lograr el ajuste de los datos experimentales. Sin embargo, aunque se logró un ajuste aceptable (líneas continuas en figuras 12Ab,d y 12Bb,d), no fue posible la asignación de un significado físico para los elementos de los

diferentes circuitos utilizados en estos ajustes. Al parecer, solamente se alcanza el estado estacionario, en el periodo de inmersión previo al trazado del espectro, con la superficie sometida a un tiempo de incrustación de 10 minutos, lo que puede estar relacionado con la velocidad de la formación de los cristales de carbonato de calcio, en función del potencial aplicado. Esto provoca que a tiempos cortos (5 minutos), la evolución de hidrógeno del agua, evite que los pequeños cristales de calcita puedan adherirse firmemente a la superficie; mientras que a tiempos moderados (10 minutos), los cristales alcanzan un tamaño que les permite depositarse más firmemente sobre el electrodo; además, a tiempos de incrustación mayores, los cristales alcanzan un tamaño mayor, de tal manera que es posible su desprendimiento por efectos hidrodinámicos. De esta manera, el único experimento que se ajustó con el circuito equivalente de la figura 10, fue el efectuado con la superficie incrustada durante 10 minutos. En la figura 12c, las líneas continuas representan el ajuste, mientras que los puntos representan los datos experimentales. La tabla 5 contiene los valores obtenidos por el mejor ajuste de los datos del experimento realizado a un tiempo de incrustación de 10 minutos.

**Tabla 5. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies previamente incrustadas con calcita a un tiempo de incrustación de 10 minutos.**

	Superficie limpia	Tiempo de incrustación/ min.
		10
$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	134	284
$R_f$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	268	16.5
$C_f$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	3	2.8
$\alpha_f$	0.69	1.0
$R_t$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	2148	187
$C_d$ ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	34	4.8
$\alpha_d$	0.61	0.64
$R_3$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	2977	19800
$Q_3$ ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )	1.98	0.45
$\alpha_3$	0.53	0.10

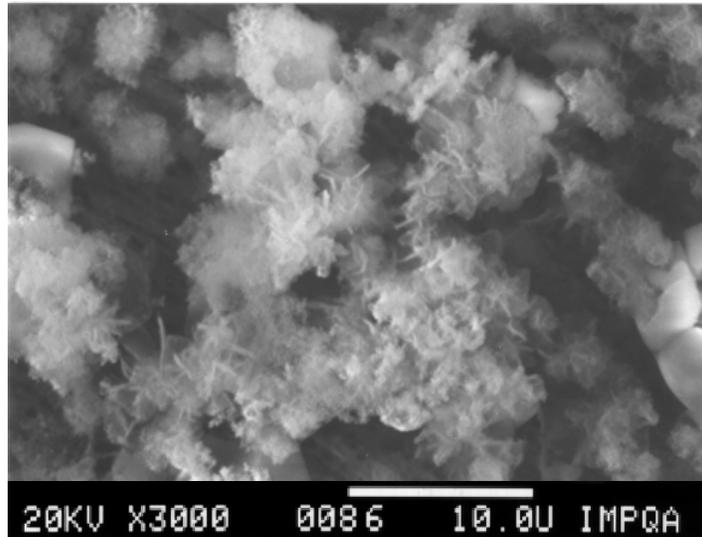
De acuerdo a los datos de la tabla 5, existe un incremento en la resistencia de la solución  $R_s$ , lo cual se asocia a la disminución de la concentración iónica de la solución, debido a la evolución de la incrustación a partir de la misma, durante el trazado del espectro. Además, la resistencia asociada a la película,  $R_f$ , disminuye de manera significativa, esto se debe a que la naturaleza compacta de esta forma alotrópica, provoca que el área cubierta por incrustación sea menor. Por otro lado, la resistencia asociada a la transferencia de carga,  $R_t$ , también disminuye de manera importante, ya que la incrustación compacta cubre menos área sobre el electrodo (ver figura 11).

Por otra parte, el proceso difusivo que se manifiesta a frecuencias bajas, debe estar influido de manera importante, por la disolución-formación de la película de incrustación, esto explica el valor bajo de  $\alpha_3$  y hace poco confiable la descripción del proceso difusivo a través del arreglo  $R_3, Q_3$  para esta superficie.

Estos valores se encuentran en el mismo orden de magnitud de los reportados en trabajos con incrustaciones de calcita en la literatura [66].

### **VI.1.3 Superficies previamente incrustadas con la mezcla: Calcita / Aragonita.**

La figura 14 muestra la imagen de SEM de una superficie previamente incrustada por la mezcla calcita/aragonita, la que se obtuvo al polarizar el electrodo a un potencial de  $-1.3$  V vs SCE [57].



**Figura 14. Superficie de acero al carbón previamente incrustada con la mezcla: aragonita/calcita.**

La figura 15, presenta los espectros de impedancia de una superficie previamente incrustada, por diferentes tiempos de incrustación, con esta mezcla. En este caso, las magnitudes de las impedancias real e imaginaria, son mayores a los observados con las incrustaciones de aragonita o calcita, lo cual indica que la superficie del electrodo, se encuentra más cubierta con esta mezcla.

El análisis cualitativo de los diagramas de Nyquist de las superficies incrustadas con la mezcla (figura 15), permite observar que a medida que el tiempo de incrustación es mayor, la constante de tiempo que aparece en la zona de altas frecuencias ( $f \geq 1.0$  KHz), presenta un incremento en las magnitudes de las impedancias real e imaginaria. Por otro lado, los diagramas de Bode, de ángulo de fase, indican que el valor máximo del ángulo, asociado con la constante de tiempo a frecuencias intermedias, se recorre hacia frecuencias más bajas ( $1.0 \text{ Hz} \geq f \geq 0.1 \text{ Hz}$ ) y disminuye de manera significativa; mientras que a frecuencias bajas sigue presentándose un comportamiento difusivo.

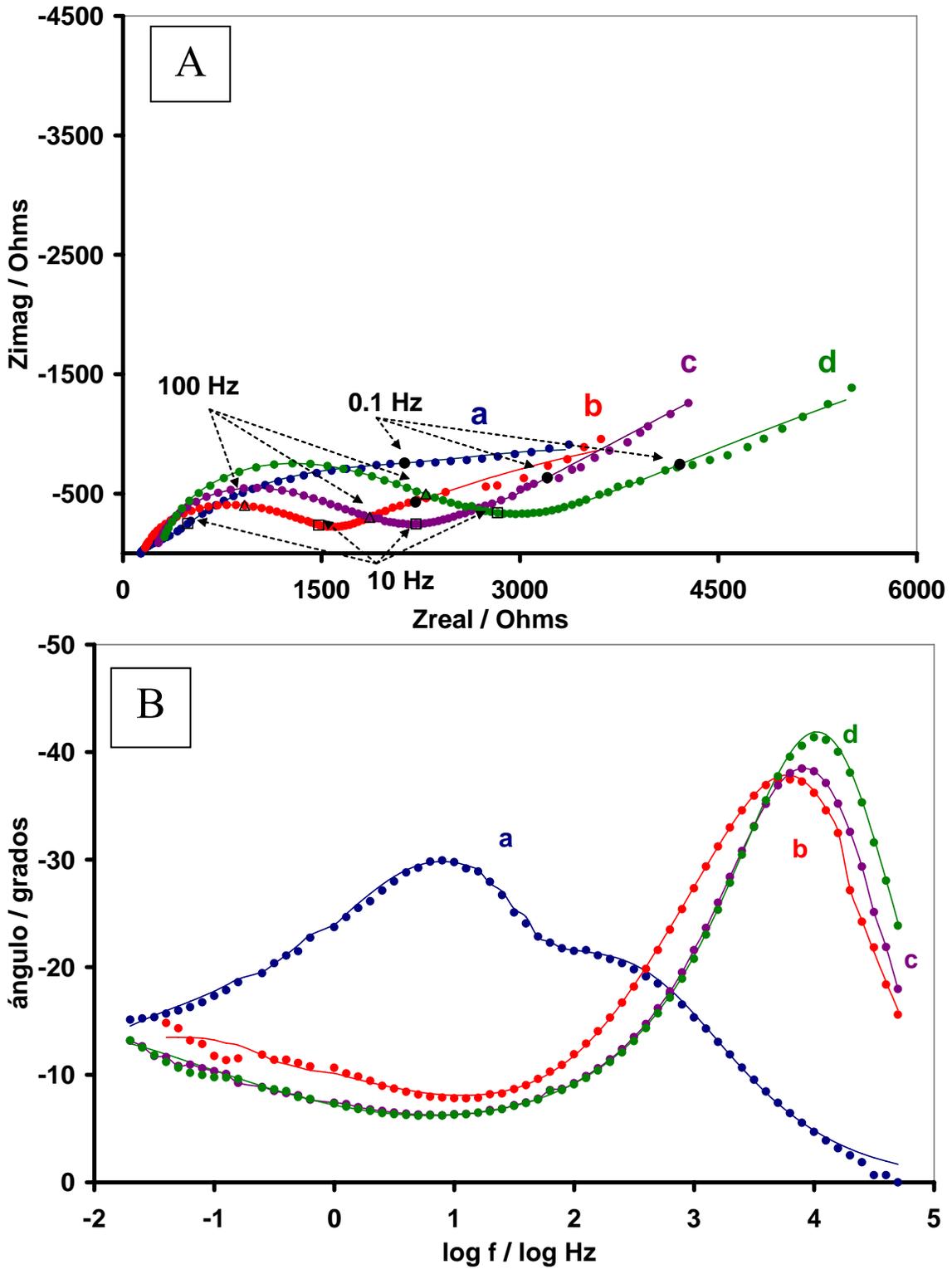
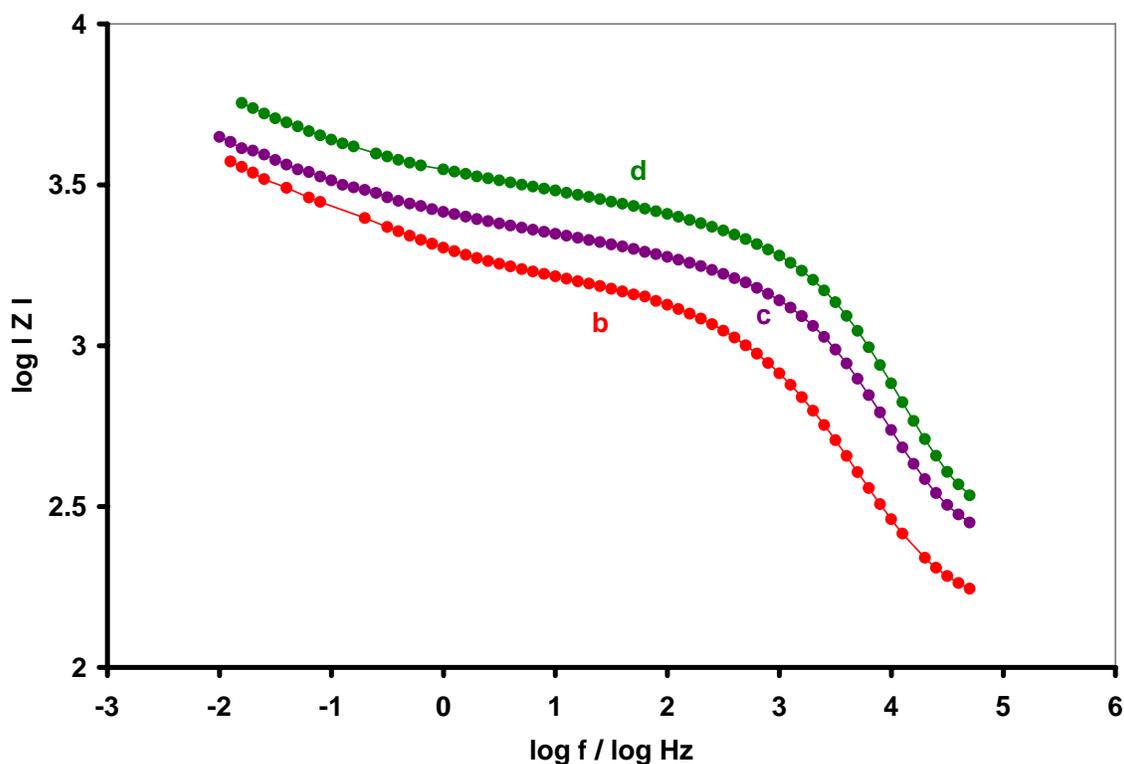


Figura 15. Espectros de impedancia obtenidos en superficies previamente incrustadas con la mezcla calcita/aragonita, los tiempos de inducción de la incrustación son: a) Superficie limpia; b) 5; c) 10 y d) 15 minutos.

A pesar de que en estos experimentos es más complicado identificar, la constante de tiempo que se manifiesta en las zonas de frecuencias intermedias, el diagrama de Bode correspondiente a un tiempo de incrustación de 5 minutos, figura 15Bb, permite distinguir que el valor máximo del ángulo de fase asociado con ésta, se ubica en la frecuencia cercana a 0.25 Hz. Así mismo, las diferentes pendientes que se presentan en el diagrama de  $\log |Z|$  vs.  $\log f$ , figura 16, comprueban que efectivamente, existen tres constantes de tiempo. De esta manera, los datos experimentales se ajustaron utilizando el circuito equivalente de la figura 10, las líneas continuas en la figura 15, representan el ajuste. La tabla 6 presenta los valores obtenidos por el mejor ajuste de los datos de impedancia de estos experimentos.



**Figura 16. Diagramas de Bode, de modulo, obtenidos en superficies previamente incrustadas con la mezcla calcita/aragonita, los tiempos de inducción de la incrustación son: b) 5; c) 10 y d) 15 minutos.**

Los valores de la tabla 6, muestran que la resistencia de la solución  $R_s$ , se incrementa en función del tiempo de daño, lo cual supone un comportamiento similar al mostrado por la

calcita, donde la incrustación inicial crece a expensas de la concentración iónica, de la solución nueva, en la que se traza el espectro de impedancia.

**Tabla 6. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos por ajuste de los datos de impedancia de experimentos realizados sobre superficies previamente incrustadas con la mezcla calcita/aragonita a diferentes tiempos de daño de daño de 10 minutos.**

Elemento	Superficie limpia	Tiempo de incrustación (minutos)		
		5	10	15
$R_{\Omega} (\Omega\text{cm}^2)$	134	154	260	297
$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	268	653	801	1015
$C_f (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	3	0.31	0.10	0.08
$\alpha_f$	0.69	0.83	1.0	1.0
$R_t (\Omega\text{cm}^2)$	2148	364	1780	2346
$C_d (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	34	0.7	0.001	0.003
$\alpha_d$	0.61	0.76	0.64	0.39
$R_3 (\Omega\text{cm}^2)$	2977	8517	ND	19000
$Q_3 (\text{mF}/\text{cm}^2)$	1.98	0.7	0.95	0.7
$\alpha_3$	0.53	0.32	0.38	0.34

En lo que respecta a la resistencia de la película,  $R_f$ , a un tiempo de incrustación de 5 minutos, el valor del ajuste, es superior a los obtenidos en el caso de superficies dañadas con dragonita (tabla 4), a cualquier tiempo de daño; sin embargo, es importante mencionar, que la superficie actual se compone de una incrustación que incluye además cristales de calcita, los cuales deben influir también en las características de la misma.

Los valores de  $C_f$ , indican que el espesor o el área cubierta por la capa de incrustación, aumentan de manera considerable con el tiempo de incrustación; mientras que la morfología de la incrustación se modifica, respecto a una superficie cubierta con dragonita solamente, según los valores de  $\alpha_f$ , los cuales son muy similares a los obtenidos con calcita, en el experimento que se ajustó con el mismo circuito.

Los valores de  $R_t$ , también presentan magnitudes intermedias entre los obtenidos con aragonita y calcita, esto se debe nuevamente a la presencia simultánea de ambas formas alotrópicas. Por otro lado, los valores tan pequeños  $C_d$ , indican que la superficie del electrodo se ve cada vez más cubierta. Mientras que el comportamiento difusivo a bajas frecuencias, se ve más impedido al incrementar el grado de incrustación, esto es evidente al observar los valores del arreglo  $R_3$ ,  $CPE_3$ , asociado a este proceso, así como en los valores menores a 0.5 de  $\alpha_3$ , los cuales hacen suponer un proceso difusivo que no es del tipo Warburg y que se lleva a cabo, a través de un medio poroso muy heterogéneo; además, estos valores de  $\alpha$ , pueden estar relacionados con el proceso de disolución-formación observado en la calcita. Cabe mencionar que en estos experimentos, el ángulo de fase a altas frecuencias no es cero, lo cual indica la presencia de un comportamiento capacitivo importante.

## **VI.2 Comparación de los espectros de impedancia obtenidos con diferentes tipos de incrustación.**

Con el propósito de comparar las respuestas de impedancia de las superficies incrustadas con los tres diferentes tipos de incrustación, en la figura 17 se presentan los espectros de impedancia obtenidos a un tiempo de incrustación de 10 minutos, para inducir las incrustaciones del tipo calcita, aragonita y la mezcla de ellas.

La comparación de los diagramas de Nyquist, indica que existe una variación importante en las superficies incrustadas con las diferentes formas alotrópicas de carbonato de calcio, ya que las magnitudes de la impedancia real e imaginaria, se modifican significativamente dependiendo del tipo de incrustación. Por otro lado, las diferentes constantes de tiempo aparecen en diferentes frecuencias, según se indica en estos mismos diagramas. Este hecho es más evidente en los diagramas de Bode, de ángulo de fase, donde además se puede observar, que en el caso de la aragonita (Fig. 17a) y la mezcla (Fig. 17c), el comportamiento a altas frecuencias presenta características capacitivas, a diferencia de un

comportamiento más resistivo que presenta la superficie incrustada con calcita (Fig. 17b), lo que es evidente por los bajos valores del ángulo de fase. En lo que respecta al comportamiento a frecuencias intermedias, el ángulo de fase asociado a la constante de tiempo, es más evidente en el caso de la calcita (Fig. 17b), disminuye en el caso de la aragonita (Fig. 17a); y en el caso de la mezcla se percibe con dificultad (Fig. 17c), indicando que la presencia de las diferentes formas alotrópicas de la incrustación, modifican de manera significativa los procesos faradaicos. Adicionalmente, el comportamiento difusivo a bajas frecuencias, se mantiene para los tres tipos de incrustación, siendo menos notorio en el caso de la calcita (Fig. 17b) y presentando un comportamiento muy similar tanto en la aragonita como en la mezcla (Fig. 17a y c).

Estas diferencias, y principalmente las respuestas de impedancia de los diagramas de Nyquist (Fig. 17), permiten identificar de manera cualitativa e inequívoca, los diferentes tipos de incrustación estudiados. Sin embargo, dada la complejidad que representa el estudio de estos sistemas, en los que se llevan a cabo de manera simultánea los procesos de incrustación y corrosión, se presenta a continuación un estudio cuantitativo, con el propósito de discernir los fenómenos físicos que tienen lugar en los sistemas reales.

Las figuras 9 y 15 muestran el efecto del grado de incrustación (diferente tiempo de formación), para superficies de acero al carbono incrustadas con aragonita y la mezcla aragonita/calcita, respectivamente. Es posible observar que para ambos casos, un incremento en el grado de incrustación produce un incremento en el bucle de altas frecuencias, desplazando también hacia la derecha del eje de la impedancia real, los bucles de frecuencias intermedias y bajas. Aparentemente, la incrustación formada por la mezcla, es más sensible al grado de incrustación con respecto a la aragonita.

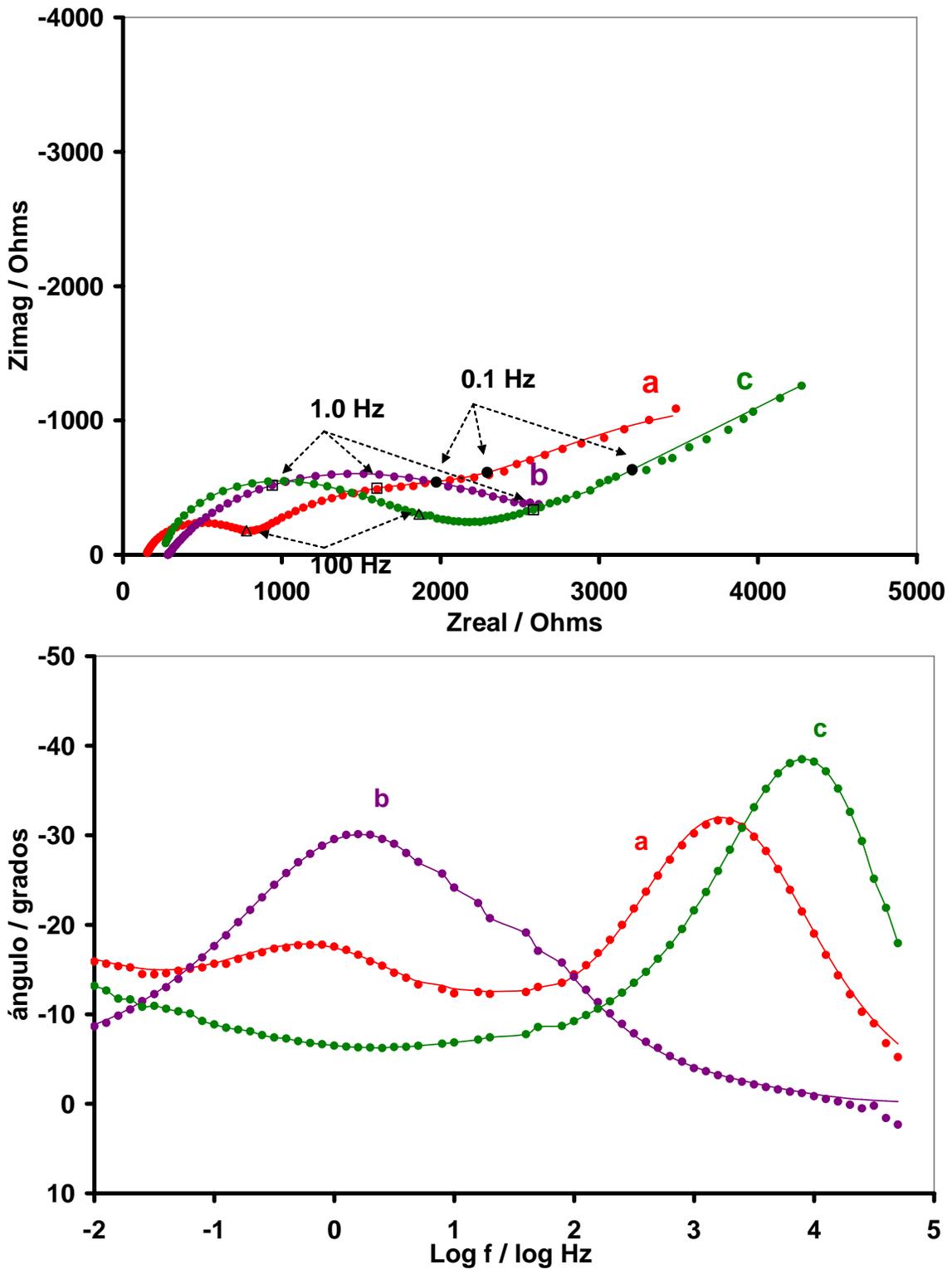


Figura 17. Comparación de los espectros de impedancia de superficies incrustadas con diferentes tipos de daño por un tiempo de 10 minutos: a) Aragonita; b) Calcita y c) Mezcla de calcita / aragonita.

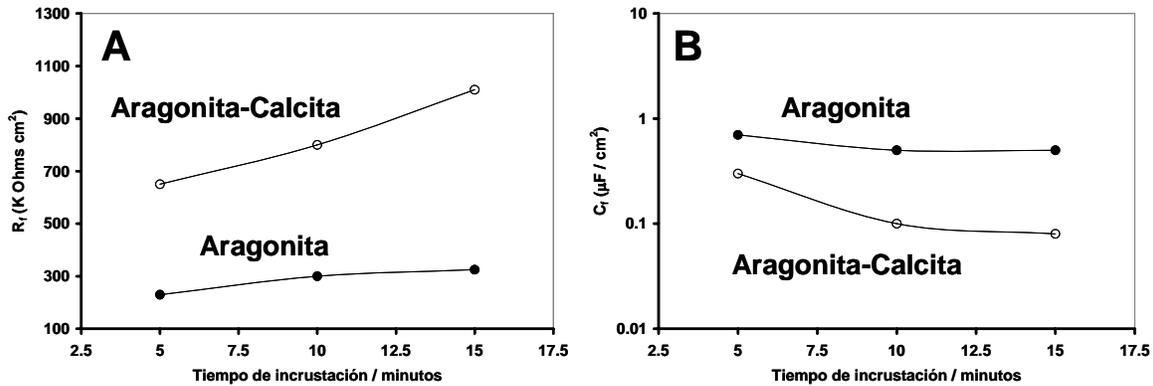
### VI.3 Análisis cuantitativo.

De acuerdo con el análisis de la respuesta en impedancia de la aragonita (Fig. 9), el arco de alta frecuencia para las incrustaciones formadas por la aragonita (Fig. 9) y la mezcla (Fig. 15), puede ser atribuido a la impedancia de la misma incrustación. El bucle de frecuencias intermedias corresponde a la reducción de oxígeno, en las cavidades bajo la incrustación; y el bucle de bajas frecuencias, a la difusión de oxígeno a través de la incrustación.

Para analizar el efecto del grado de incrustación de la aragonita y de la mezcla, se estimaron los valores de la resistencia de la incrustación,  $R_f$ , así como su capacitancia,  $C_f$ , por medio del ajuste del semicírculo de alta frecuencia.

En la figura 18A se aprecia que en ambos casos, la resistencia de la incrustación,  $R_f$ , se incrementa con el tiempo de incrustación, indicando una disminución en la porosidad. Además, los valores son mayores en la mezcla, que los correspondientes a la aragonita, confirmando que la presencia de cristales de calcita en la mezcla, debido a su naturaleza compacta (ver figura 11), modifica de manera importante las propiedades eléctricas de la incrustación. Las variaciones en la capacitancia de la incrustación,  $C_f$ , se pueden asociar con variaciones en el espesor de la incrustación (Fig. 18B). Para ambos casos, un incremento en el grado de incrustación, conduce a una disminución en el valor de la capacitancia, indicando un incremento en el espesor de la incrustación (Fig. 18B); este efecto fue sin embargo, más evidente en el caso de la mezcla con respecto a la aragonita. También se observa que a cualquier tiempo de incrustación,  $C_f$  es menor en el caso de la mezcla, sugiriendo que la incrustación formada por la aragonita y la calcita, tiene un espesor mayor que la formada únicamente por la aragonita.

El hecho de que los bucles de frecuencias intermedias y bajas, muestren pequeñas variaciones con el tiempo de incrustación, concuerda con la indicación de una capa de incrustación, de naturaleza protectora, proporcionada por los valores de  $C_f$  y  $R_f$ .



**Figura 18. Variación con el tiempo de incrustación (grado de incrustación) de la resistencia (A) y la capacitancia (B), de las capas de incrustación de aragonita y la mezcla aragonita-calcita.**

En resumen, cada una de las incrustaciones tiene una respuesta característica en impedancia, la cual es diferente de las respuestas típicas para capas de productos de corrosión. Así, la impedancia electroquímica, EIS, puede utilizarse para diferenciar dos formas alotrópicas de carbonato de calcio: aragonita y calcita. Además, un análisis del bucle de altas frecuencias, permitió identificar características propias de cada incrustación; de esta manera, los valores más altos de  $R_f$ , y más bajos de  $C_f$ , obtenidos con la superficie incrustada con la mezcla, indican que esta capa de incrustación tiene una menor porosidad y un espesor mayor con respecto a la superficie incrustada con aragonita solamente. Lo anterior corrobora la hipótesis 3, planteada en los objetivos de este trabajo.

Tomando en cuenta que de acuerdo con su morfología, la aragonita es la forma alotrópica que presenta la mayor problemática en los sistemas industriales, en lo siguiente el estudio se centrará sobre este tipo de incrustación.

Los resultados de esta parte de la investigación, fueron publicados en la revista: Journal of Applied Electrochemistry (2004). Ver anexo C.

## **Capítulo VII**

**Caracterización por EIS de la evolución de superficies incrustadas por carbonato de calcio en sistemas de enfriamiento en presencia de inhibidores**

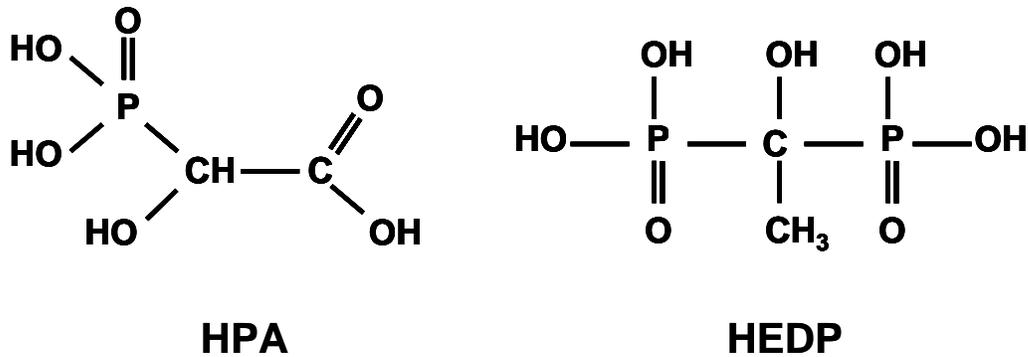
## Capítulo VII

### **Caracterización por EIS de la evolución de superficies incrustadas por carbonato de calcio en sistemas de enfriamiento en presencia de inhibidores.**

Debido a la complejidad de los procesos de corrosión e incrustación, en los capítulos anteriores, sólo se ha descrito la formación y caracterización de diferentes formas alotrópicas de carbonato de calcio; sin embargo, las condiciones en que esto se llevó a cabo, son diferentes a las que se presentan en situaciones reales. En las condiciones de operación reales, la ocurrencia de los procesos de corrosión e incrustación es simultánea, y estos procesos son diferentes, dependiendo del estado superficial que guarde la superficie metálica. De acuerdo con esto, y con el fin de llevar a cabo estudios que se acerquen más a los sistemas reales, en este capítulo se lleva a cabo el estudio de la evolución en el tiempo, de superficies metálicas, previamente incrustadas, en ausencia y en presencia de una dosificación típica de dos inhibidores comúnmente utilizados a escala industrial.

Por otro lado, es sabido que la forma alotrópica de la aragonita, debido a su estructura dendrítica, es la que presenta los mayores problemas para su inhibición y en su caso para su remoción [62], por lo que en este trabajo, se considera una superficie incrustada con esta forma alotrópica.

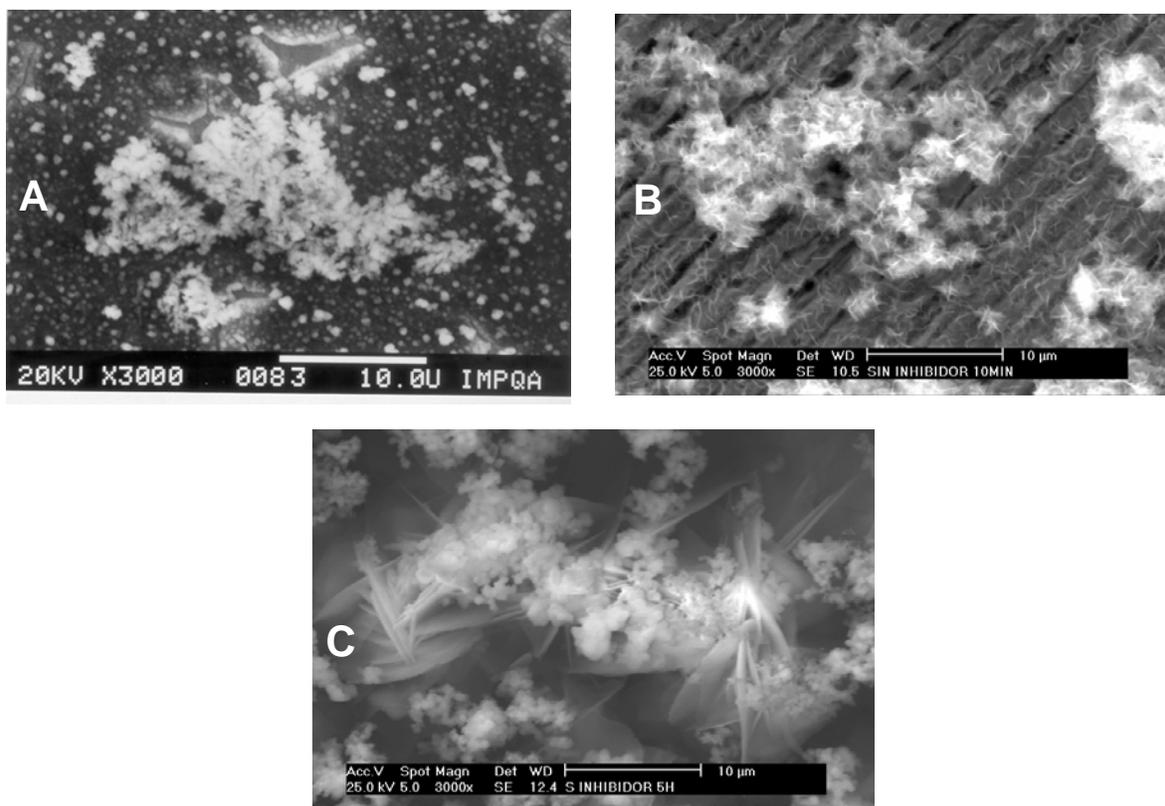
Actualmente, el control de la incrustación se lleva a cabo por medio de la adición de sustancias capaces de inhibir su desarrollo. Uno de los inhibidores de uso común en este tipo de sistemas, a nivel industrial, es el conocido como ácido 1-hidroxi-etilidien-1,1-difosfónico, HEDP. Sin embargo, existen otros compuestos como el ácido hidroxifosfónico acético, HPA, que se utiliza como inhibidor de corrosión y que, para realizar su función, forma un depósito conjuntamente con el ión  $\text{Ca} (\text{II})$ , sobre la superficie metálica [1,47,67-70]. La estructura de estos compuestos se muestra en la figura 19.



**Figura 19. Estructura de inhibidores típicamente utilizados en aguas de sistemas de enfriamiento industriales: inhibidor de corrosión, HPA; inhibidor de incrustación, HEDP.**

### **VII.1 Inducción de incrustaciones.**

Existen reportadas en la literatura, varias maneras de incrustar superficies metálicas con carbonato de calcio [71-73]. Se ha mostrado (capítulo V) que favoreciendo la reacción de reducción del oxígeno disuelto, y aún la reacción de reducción del agua, aplicando pulsos directos a diferentes potenciales, se producen iones OH<sup>-</sup>, los que modifican localmente el pH en la interfase acero-solución acuosa; y debido a la presencia de los iones HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Ca<sup>2+</sup>, es posible obtener de manera reproducible, incrustaciones de carbonato de calcio, controlando tanto su morfología, como el grado de recubrimiento de la superficie metálica por la incrustación [57,59-61]. Utilizando esta metodología, las superficies de acero al carbono fueron incrustadas por carbonato de calcio, con la forma alotrópica de aragonita, aplicando pulsos directos de potencial a -1.1 V vs SCE por un tiempo de pulso de 10 minutos en la solución con mayor concentración de calcio (AS3C). Ver figura 20A.



**Figura 20.** Imágenes de SEM obtenidas sobre superficies previamente incrustadas con aragonita a partir de la solución de 300 ppm de Ca (II), AS3C: A) Inmediatamente después de generar la incrustación; B) después de permanecer sumergida por 10 minutos en la solución de caracterización AS; y C) después de un tiempo de inmersión de 5 horas en la solución de caracterización AS. Aumentos 3000X.

## VII.2 Evaluación de la evolución de las superficies incrustadas en función del tiempo.

Para evaluar la evolución, con el tiempo de inmersión de las superficies previamente incrustadas, se realizó una caracterización por medio del trazado de espectros de impedancia electroquímica en la solución de 120 ppm de Ca (II), AS. La caracterización se llevó a cabo a potencial de circuito abierto; pH 7.8; 40°C; velocidad de rotación de 2000 rpm; amplitud de 10 mV y un intervalo de frecuencias de 50 KHz a 10 mHz. De acuerdo a lo observado en una caracterización previa, la respuesta en impedancia no se modifica significativamente después de un tiempo de inmersión de 5 horas; por lo que se consideró este tiempo como el apropiado para realizar este estudio. De esta manera, los espectros de

impedancia se trazaron a 5 diferentes tiempos de inmersión, 10 y 30 minutos y 1, 3 y 5 horas, sin remover el electrodo de trabajo entre experimentos.

Además, tomando en cuenta que los inhibidores pueden actuar de dos maneras: la primera que tiene que ver con la remoción de la incrustación una vez formada; y la segunda, en la etapa de la formación de incrustaciones, para este trabajo se consideraron los siguientes casos de estudio:

#### ***Caso I. Evolución de la incrustación en función del tiempo.***

La formación de la incrustación se llevó a cabo a partir de la solución con mayor concentración de calcio (AS3C), por la aplicación de un pulso de potencial a -1.1 V vs SCE por 10 minutos, en ausencia de inhibidores.

La caracterización por EIS se llevó a cabo en la solución con menor concentración de calcio (AS), en ausencia de inhibidores.

#### ***Caso II. Efecto de los inhibidores en la remoción de la incrustación.***

La formación de la incrustación se llevó a cabo a partir de la solución con mayor concentración de calcio (AS3C), por la aplicación de un pulso de potencial a -1.1 V vs SCE por 10 minutos, en ausencia de inhibidores.

La caracterización por EIS se llevó a cabo en la solución con menor concentración de calcio (AS), en presencia de una concentración típica de inhibidores.

#### ***Caso III. Efecto de los inhibidores en la formación de la incrustación.***

La formación de la incrustación se llevó a cabo a partir de la solución con mayor concentración de calcio (AS3C), por la aplicación de un pulso de potencial a -1.1 V vs SCE por 10 minutos, en presencia de una concentración típica de inhibidores.

La caracterización por EIS se llevó a cabo en la solución con menor concentración de calcio (AS), en ausencia de inhibidores.

### **VII.2.1 Caso I: Evolución con el tiempo de inmersión, de la superficie incrustada con carbonato de calcio.**

En la figura 21, se muestran los espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono, previamente incrustada con aragonita, después de permanecer sumergida, en la solución de menor concentración de calcio (AS), a diferentes tiempos de inmersión. En los diagramas de Nyquist, figura 21A, se puede observar que en todos los espectros aparecen dos bucles “achatados”, con impedancias reales en el intervalo de 3000 a 8000 ohms, mientras que en la parte imaginaria se observan impedancias entre 700 y 7000 ohms. Se observa también que al incrementar el tiempo de inmersión, el bucle que se presenta a altas frecuencias, aumenta en los valores de impedancias, tanto reales como imaginarias (ver recuadro). De la misma forma, el segundo bucle, aumenta en impedancias reales e imaginarias al aumentar el tiempo de inmersión.

Es importante mencionar, que los espectros de impedancia obtenidos en este estudio, son muy similares a los reportados previamente para incrustaciones de carbonato de calcio (capítulo V), con morfología de aragonita [57], en el que se logró identificar, que la constante de tiempo de altas frecuencias, corresponde a las propiedades de la capa de incrustación; la constante de tiempo de frecuencias intermedias, está asociada con la capacitancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga, en la superficie libre de incrustación; y la constante de tiempo que aparece a bajas frecuencias, se relaciona con los procesos difusivos. Tomando en cuenta que los espectros se trazan en la solución con menor concentración de calcio (120 ppm), AS; la modificación de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión, indica principalmente la formación de productos de corrosión, generados de manera natural sobre la superficie libre de incrustaciones. Así, la capa originalmente compuesta de carbonato de calcio, evoluciona con el tiempo de inmersión llegando a un tiempo de 5 horas, a tener una composición en la que también se encuentran presentes productos de corrosión. Adicionalmente, en la zona de

bajas frecuencias, se aprecia que el comportamiento lineal, relacionado con los procesos difusivos a través de la capa de productos de incrustación-corrosión, también se ve modificado con el incremento en el tiempo de inmersión.

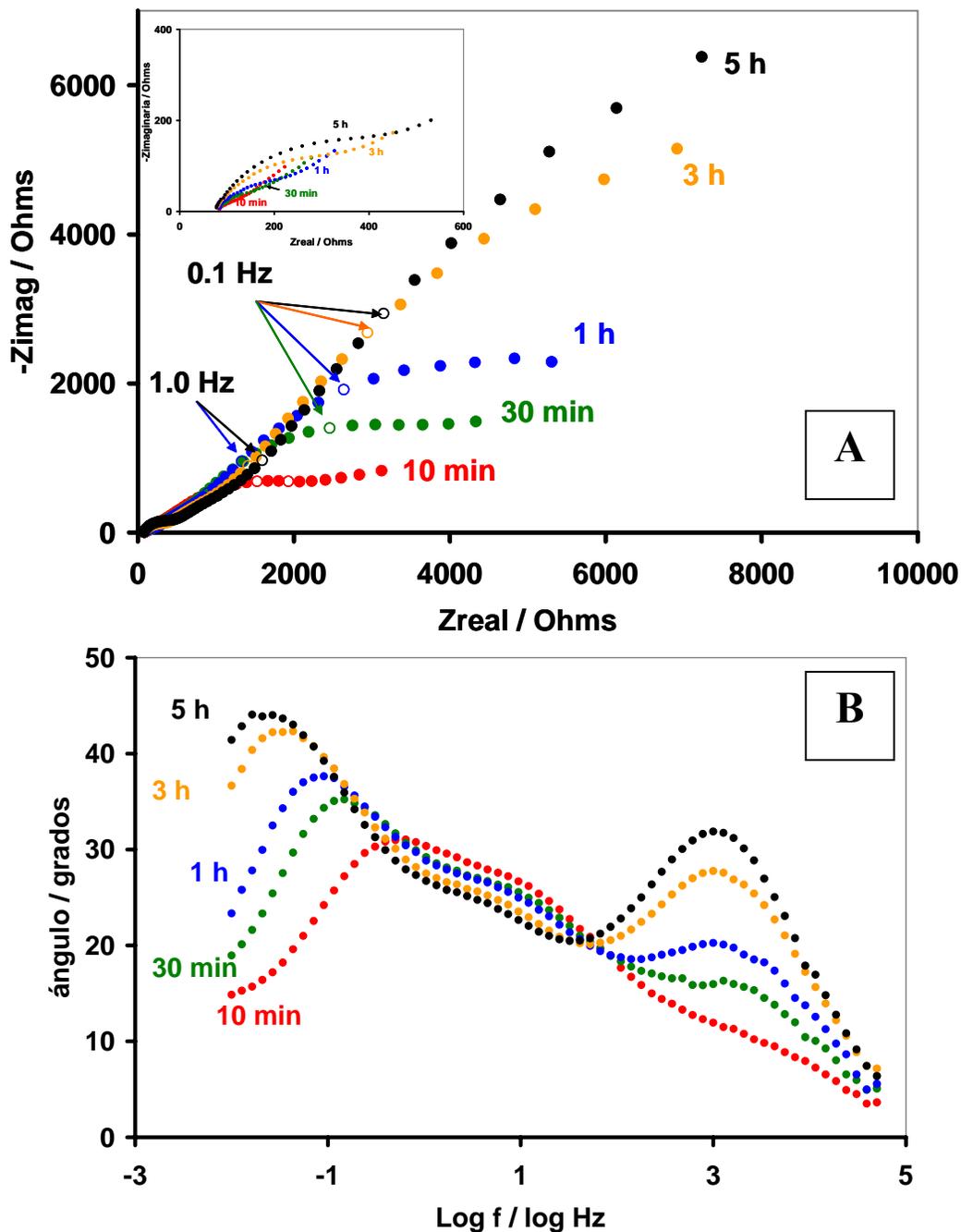


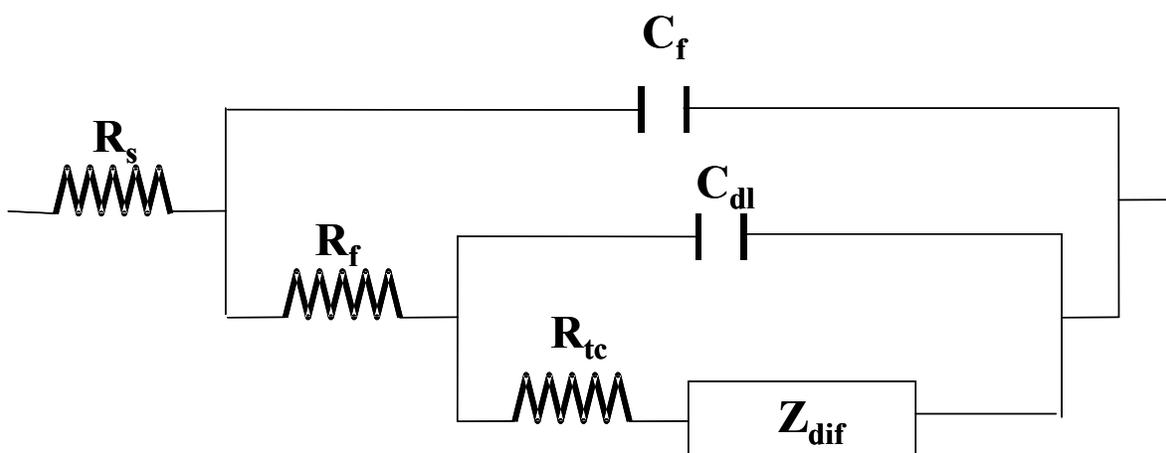
Figura 21. Espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono previamente incrustada con aragonita, a partir de la solución AS3C. Los espectros se obtuvieron después de diferentes tiempos de inmersión en la solución de caracterización AS; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. Los tiempos de inmersión se muestran en los diagramas: A) Nyquist, B) Bode, ángulo de fase.

En el diagrama de Bode, de ángulo de fase, figura 21B, se aprecia que en todos los experimentos, se manifiesta la existencia de tres constantes de tiempo bien definidas. La primera de ellas, ubicada en la zona de altas frecuencias (50,000 a 100 Hz), se modifica de manera importante incrementando el valor del ángulo de fase de 10 a 35 grados, al aumentar el tiempo de inmersión; sin embargo el valor del máximo del ángulo se presenta prácticamente a la misma frecuencia. Este comportamiento indica que a tiempos de inmersión cortos, la corriente resultante se retrasa muy poco con respecto a la perturbación del sistema, lo que es evidente por el bajo valor del ángulo de fase (10 grados), sugiriendo que la capa de incrustación posee propiedades resistivas; sin embargo, la generación de productos de corrosión y posiblemente una pequeña evolución de la incrustación, producen un comportamiento más capacitivo que retrasa de manera más importante la corriente, al incrementarse el tiempo de inmersión; y por lo tanto, el valor del ángulo se incrementa en función del tiempo de inmersión. De esta manera, se corrobora que la capa originalmente compuesta por productos de incrustación, evoluciona a una capa compuesta por productos de incrustación-corrosión. De la misma forma, la constante de tiempo que se presenta en la zona de frecuencias intermedias (100 a 1.0 Hz), se modifica ligeramente, resultando interesante el hecho de que el ángulo de fase varía en forma inversa con el incremento del tiempo de inmersión, indicando una pequeña modificación en la relación del cargado de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga. En lo que respecta a la constante de tiempo de bajas frecuencias (1.0 a 0.01 Hz), se observa que el valor máximo del ángulo se incrementa entre los 30 y 45 grados, con el incremento del tiempo de inmersión; además, la ocurrencia de este máximo, se desplaza hacia frecuencias menores con el aumento en el tiempo de inmersión, este comportamiento pone de manifiesto que los procesos difusivos requieren de un mayor tiempo de relajación; y por lo tanto la difusión es más difícil al incrementarse el tiempo de inmersión, posiblemente por la disminución en la porosidad de la capa de productos de incrustación-corrosión.

## **VII. 2.2 Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia.**

Para el análisis de los espectros de impedancia, se realizó el ajuste de los datos experimentales por medio de circuitos equivalentes, utilizando el programa Boukamp [58].

Para todos los casos presentados en este trabajo, el mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvo con el circuito mostrado en la figura 22. Este circuito es una modificación del circuito presentado en la figura 10; para este caso, se consideró conveniente cambiar el elemento de fase constante, asociado al comportamiento de bajas frecuencias, por una impedancia de difusión, debido a la dificultad de “hacer sentido físico” con los valores de resistencias y capacitancias obtenidos a partir del elemento de fase constante.



**Figura 22. Circuito equivalente propuesto para el ajuste de los espectros de impedancia obtenidos sobre superficies de acero al carbono previamente incrustadas en la solución de mayor concentración de calcio, AS3C( 360 ppm), y caracterizados posteriormente en la solución de menor concentración de calcio, AS (120 ppm), en ausencia y en presencia de inhibidores.**

Este circuito ha sido propuesto en estudios del proceso de corrosión de superficies de acero en medios neutros diferentes al utilizado en este trabajo [71-74]. En los que a los elementos eléctricos del circuito, se les ha asignado el significado físico siguiente:  $R_s$ , representa la resistencia de la solución;  $R_f$  es la resistencia asociada a la capa de productos, formada durante el tiempo de inmersión;  $C_f$ , es la capacitancia de la misma capa;  $R_{tc}$ , corresponde a la resistencia a la transferencia de carga;  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa y  $Z_{dif}$  es la impedancia de difusión a través de la capa de productos que se encuentra sobre la superficie del electrodo, la que se evalúa por medio de la constante del tiempo de relajación  $\tau$ .

A partir de los valores de los elementos eléctricos y los parámetros obtenidos en el mismo, se procedió a evaluar el valor de las capacitancias por medio de la ecuación 4, de acuerdo con el método descrito por Hsu y Mansfeld [75].

$$C = Y_0(\omega''_m)^{n-1} \quad (4)$$

Donde:  $\omega''_m$  es la frecuencia a la cual la parte imaginaria de la impedancia ( $Z''$ ) tiene un máximo (ver anexo A). De esta manera, para este estudio se identificaron gráficamente, los máximos de  $Z''$  para los procesos que se manifestaron en la zona de frecuencias altas (50 KHz a 1 KHz) e intermedias (1 KHz a 1 Hz).

Por otro lado, a pesar de que los espectros de impedancia muestran que la superficie del electrodo se modifica con el incremento en el tiempo de inmersión, se consideró que ésta, no se modifica significativamente durante el tiempo del trazado del espectro, lo cual se demuestra con la gráfica de distribución de errores, obtenida a partir del modelo de ajuste de Boukamp [75] (ver anexo B). Sin embargo, los espectros obtenidos a 10 y 30 minutos de inmersión, no pueden ser analizados, ya que no cumplen con el criterio de estabilidad requerido por la espectroscopia de impedancia electroquímica, debido a que el tiempo necesario para obtener el espectro es mayor al tiempo de inmersión.

### **VII.2.3 Monitoreo de los espectros de impedancia en función del tiempo de inmersión sobre superficies previamente incrustadas.**

En la figura 23, se muestran las gráficas de los valores obtenidos para los elementos de circuito, por el mejor ajuste de los datos experimentales, de superficies previamente incrustadas a partir de la solución de 360 ppm de Ca(II), AS3C; y caracterizadas posteriormente por EIS en la solución de 120 ppm de Ca(II), AS.

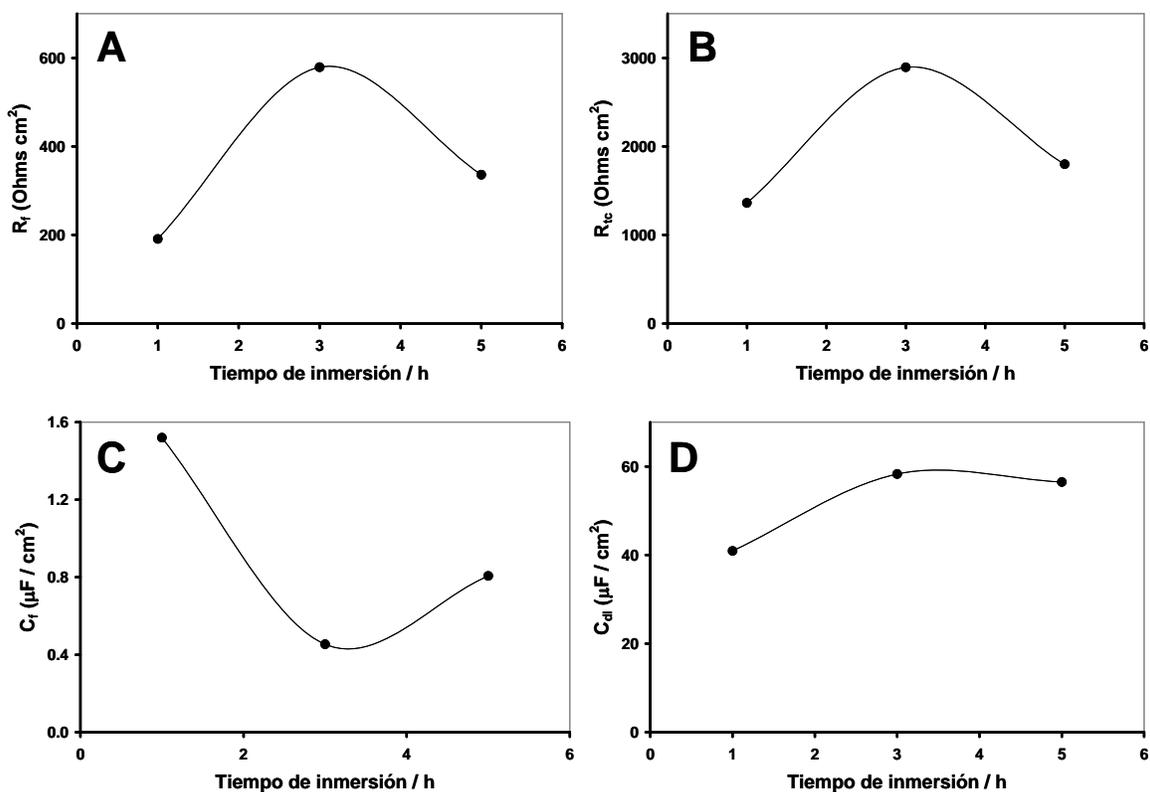
Se puede apreciar que el valor de la resistencia  $R_f$  (fig. 23A), se incrementa de un valor de 200 ohms para un tiempo de 1 hora, hasta alcanzar un máximo de 550 ohms a un tiempo de inmersión de 3 horas; posteriormente, este valor disminuye hasta 300 ohms a 5 horas de

inmersión, este comportamiento indica que la resistencia asociada a la capa de productos de incrustación y/o corrosión, modifica sus propiedades de conducción en función del tiempo de inmersión.

En el caso de la resistencia asociada a la transferencia de carga,  $R_{tc}$  (Fig. 23B), se aprecia un comportamiento similar, indicando que el proceso de transferencia de carga también se modifica con el tiempo de inmersión, lo que puede estar asociado a la existencia de una mayor actividad, en tiempos de inmersión cortos (1 h). Sin embargo, a medida de que se incrementa el tiempo de inmersión, sobre la superficie activa (ausencia de incrustación) del electrodo, se generan productos de corrosión, los que dificultan la transferencia de carga alcanzando un máximo al tiempo de inmersión de 3 horas; además, a tiempos de inmersión mayores, 5 horas, las diferencias de potencial generadas por las zonas cubiertas por productos de incrustación y por productos de corrosión, pueden generar celdas de concentración y corrosión bajo la incrustación, lo que eventualmente puede ocasionar el desprendimiento de la incrustación en algunas zonas del electrodo, disminuyendo de esta manera, la resistencia a la transferencia de carga, a pesar de seguir manifestándose la presencia de una capa de productos de corrosión-incrustación.

Los valores evaluados en la frecuencia característica de alta frecuencia (50 KHz a 1 KHz) [75], referentes a la capacitancia de la capa de productos,  $C_f$ , figura 23C, corresponden a los reportados para capas porosas de productos de incrustación y/o corrosión, formadas sobre la superficie del metal en otros medios [43,44,73]. Estos valores disminuyen con el aumento del tiempo de inmersión para después incrementarse ligeramente a un tiempo de inmersión de 5 horas, sugiriendo que existe una modificación en la naturaleza de la capa de productos que se forman sobre la superficie del electrodo, generando una capa de productos de incrustación-corrosión más compacta a un tiempo de inmersión de 3 horas.

Los valores de  $C_{dl}$  (Fig. 23D), evaluados en esta ocasión en la frecuencia característica de frecuencias intermedias (1 KHz a 1 Hz), muestran un ligero aumento en función del incremento del tiempo de inmersión; sin embargo, todos ellos se encuentran en el orden de magnitud típico para una capacitancia de la doble capa [73,76,77].

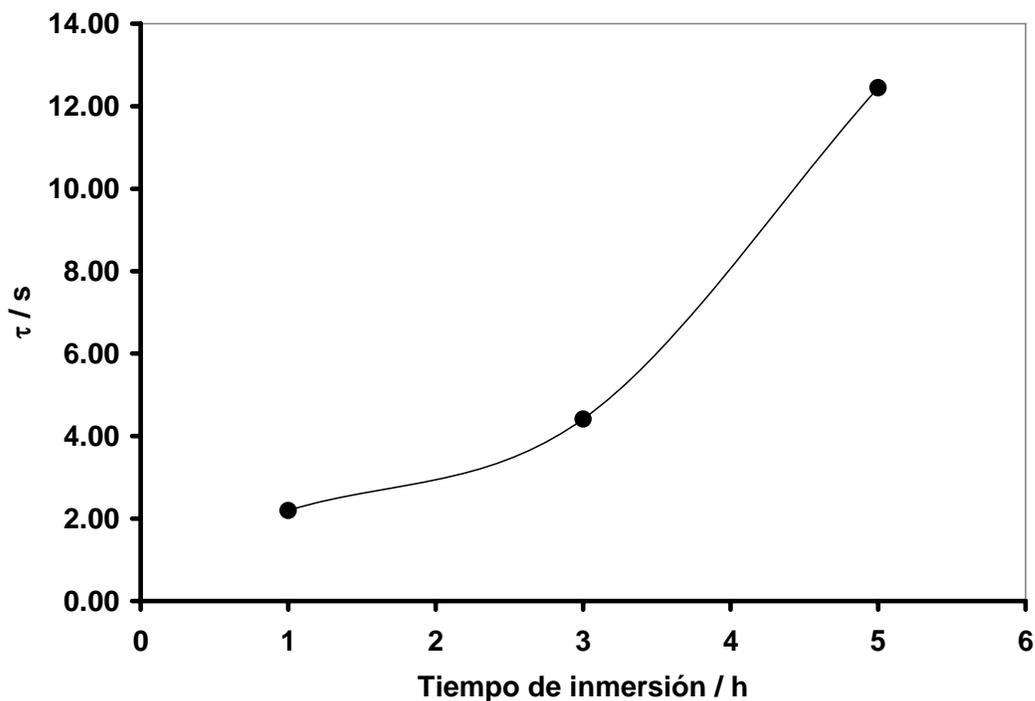


**Figura 23. Comportamiento de los valores obtenidos por el ajuste de datos experimentales en superficies de acero al carbono previamente incrustadas por aragonita en la solución AS3C. Los valores de los elementos de circuito corresponden a los espectros obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en la solución AS.**

En lo que respecta al comportamiento mostrado a bajas frecuencias, figura 21A, el cual es asociado a los procesos difusionales, se optó por evaluar la constante de tiempo,  $\tau$ , a partir de los datos obtenidos en el ajuste de los datos experimentales. En la figura 24 se muestra el comportamiento de dicha constante en función del tiempo de inmersión.

Se puede apreciar nuevamente, que un incremento en el tiempo de inmersión, conduce a un aumento en la constante de tiempo, indicando que el proceso de difusión ocurre con un tiempo de relajación mayor. Esto es que la difusión de la especie electroactiva se lleva a cabo, a través de una estructura que presenta poros más cerrados, o que existe una mayor interacción entre la especie que difunde y la capa de productos de corrosión-incrustación, por las modificaciones que esta última experimenta en su naturaleza, al incrementarse el

tiempo de inmersión. Lo anterior concuerda con lo observado en la zona de bajas frecuencias de los espectros de impedancia y principalmente con el diagrama de Bode, figura 21B.



**Figura 24.** Efecto del tiempo de inmersión sobre la constante de tiempo  $\tau$ , asociada a los procesos difusionales que se presentan a baja frecuencia en los espectros de impedancia obtenidos en superficies de acero al carbono previamente incrustadas por aragonita en la solución AS3C. Los valores de los elementos de circuito corresponden a los espectros obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en la solución AS.

#### **VII.2.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido, SEM, de las superficies incrustadas.**

Con el propósito de complementar las observaciones electroquímicas de la evolución de las superficies previamente incrustadas, se realizó sobre estas mismas superficies, un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo marca Jeol modelo JSM-35CF y, un equipo de microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) marca Philips XL30

ESEM. En la figura 20 (página 59), se muestran las imágenes obtenidas para tres diferentes condiciones de las superficies previamente incrustadas con aragonita.

Las imágenes obtenidas por SEM para diferentes condiciones de la superficie incrustada previamente con aragonita (Fig. 20, página 59), muestran claramente la evolución con el tiempo de inmersión, de la capa depositada sobre el electrodo.

En la figura 20A, se aprecia que la capa depositada sobre el electrodo, durante el periodo de inducción, se compone de carbonato de calcio en su forma alotrópica de aragonita; mientras que en la imagen correspondiente a un tiempo de inmersión de 10 minutos en la solución de caracterización AS (Fig. 20B), es posible apreciar que sobre la superficie del electrodo, se encuentra presente un depósito compuesto principalmente por incrustación; sin embargo, se puede distinguir la formación de productos de corrosión. Al tiempo de inmersión de 5 horas (Fig. 20C), se observa una mayor evolución de la capa de productos depositada sobre la superficie del electrodo, mostrando que tanto los productos de incrustación, como los productos de corrosión, se modifican de manera significativa. Se observa además, que la capa correspondiente a 5 horas de inmersión, es de naturaleza porosa y cubre casi la totalidad del electrodo, impidiendo que se aprecien zonas libres de incrustación o corrosión, figura 20C.

De acuerdo con las observaciones realizadas en las imágenes de la figura 20, se corrobora que la capa originalmente formada por productos de incrustación, evoluciona con el tiempo de inmersión, llegando a modificarse, tanto la naturaleza y morfología de la capa, como su composición y el área cubierta por la misma. Lo anterior concuerda de manera satisfactoria con los análisis cualitativo y cuantitativo, realizados con la espectroscopia de impedancia electroquímica EIS, presentada en la sección anterior.

Por otro lado, el comportamiento mostrado por los espectros de impedancia, obtenidos sobre superficies previamente incrustadas con aragonita, muestra que es posible utilizar esta técnica para describir cualitativa y cuantitativamente, los procesos que ocurren en la interfase superficie incrustada-agua de enfriamiento, así como las modificaciones que

ocurren en función del tiempo, en condiciones similares a las de operación de los sistemas industriales.

Además, las imágenes de SEM obtenidas sobre las mismas superficies, permitieron corroborar el análisis efectuado por EIS, mostrando que ambas técnicas se complementan de manera apropiada.

De esta manera, es posible utilizar la metodología descrita, para evaluar la evolución de superficies previamente incrustadas en función del tiempo de inmersión en presencia de inhibidores.

### **VII.3 Caso II. Efecto de los inhibidores en la remoción de incrustaciones de carbonato de calcio.**

Para estudiar el efecto de los inhibidores en la remoción de incrustaciones, se prepararon superficies incrustadas con aragonita a partir de la solución AS3C en ausencia de inhibidores; y como en los casos anteriores se llevó a cabo su caracterización por impedancia electroquímica en la solución de baja concentración de calcio (AS), en esta ocasión en presencia de una dosificación típica de dos inhibidores comúnmente utilizados en los sistemas industriales: un inhibidor de incrustación, HEDP; y un inhibidor de corrosión, HPA. La figura 24 muestra los espectros de impedancia así obtenidos después de un tiempo de inmersión de 5 horas.

En el diagrama de Nyquist, figura 25A, se aprecia que los valores de la impedancia real se sitúan alrededor de los 8000 ohms; mientras que las impedancias imaginarias se incrementan en el bucle de frecuencias altas e intermedias y disminuyen a bajas frecuencias, por efecto de la presencia de los inhibidores, durante el tiempo de inmersión en la solución de caracterización (AS). Se observa que el inhibidor de incrustación, HEDP, provoca una disminución en los valores de las impedancias real e imaginaria, indicando probablemente una remoción de la incrustación, o bien una modificación en la naturaleza de la misma durante el tiempo de inmersión; en el caso del inhibidor de corrosión, HPA,

estos valores se incrementan, debido posiblemente a la incorporación del inhibidor en la capa de incrustación, y aún en zonas no cubiertas por ella, confiriéndole propiedades más resistivas.

En lo que se refiere a la mezcla, se observa claramente un desplazamiento de la impedancia asociada a la resistencia a la solución (Fig. 25A, recuadro), así como una buena definición del bucle a altas frecuencias; este comportamiento puede asociarse por un lado, con una modificación importante en la naturaleza de la capa, debida a la incorporación durante el tiempo de inmersión, de los complejos formados entre el Ca(II) y los inhibidores utilizados; y por otro lado, con una disminución en la fuerza iónica de la solución ocasionada tanto por la precipitación de los complejos mencionados, como por la formación de complejos insolubles entre el HEDP y el Ca(II), que se mantienen dispersos en la solución.

En relación al comportamiento en la zona intermedia de frecuencias, la presencia de los inhibidores produce un comportamiento muy similar; sin embargo a frecuencias bajas se observa que los valores de las impedancias real e imaginaria disminuyen significativamente por efecto de los inhibidores en el orden: HEDP > HPA > Mezcla, indicando la existencia de un efecto de remoción o modificación de la naturaleza de la capa de productos sobre la superficie.

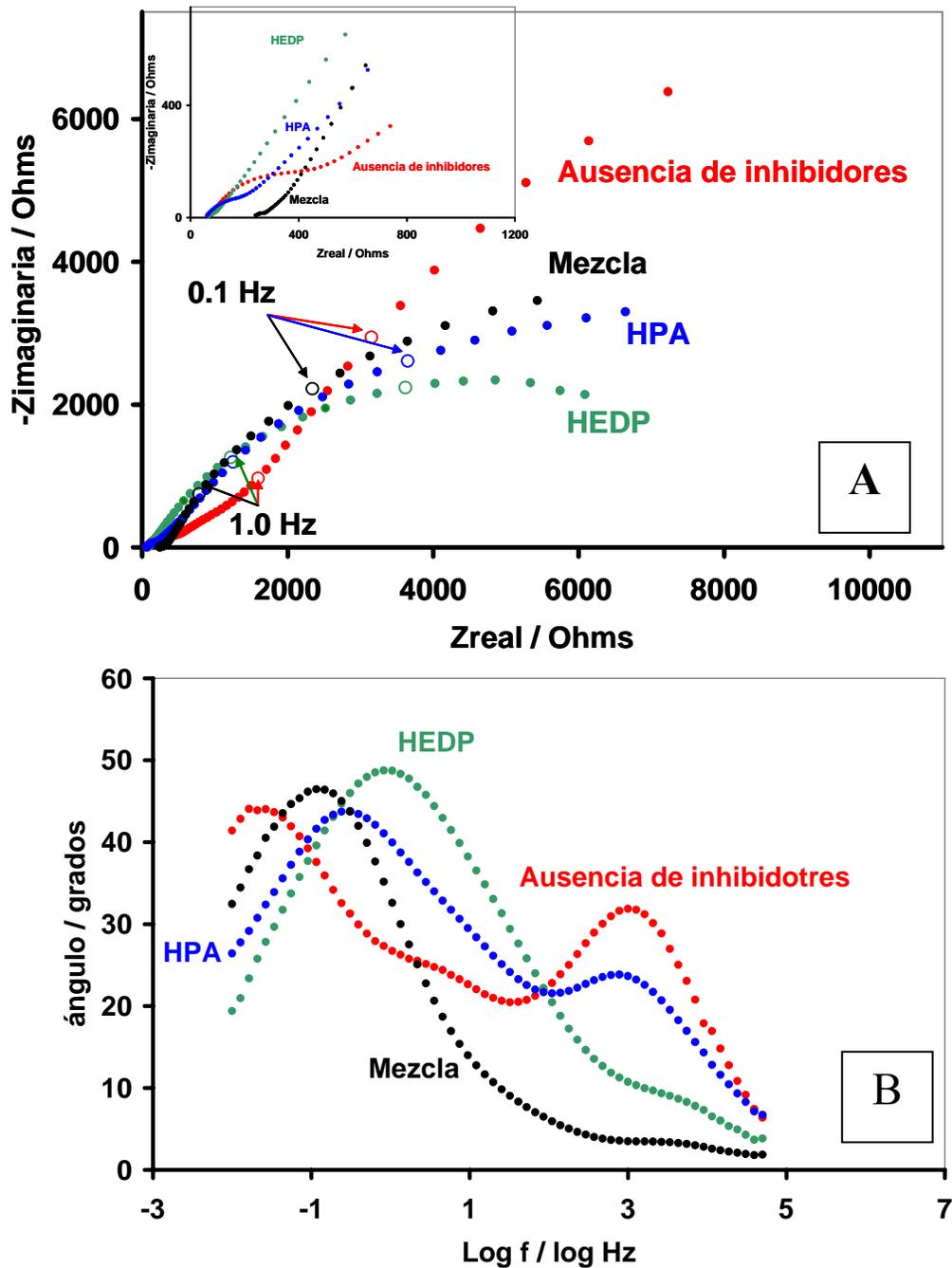


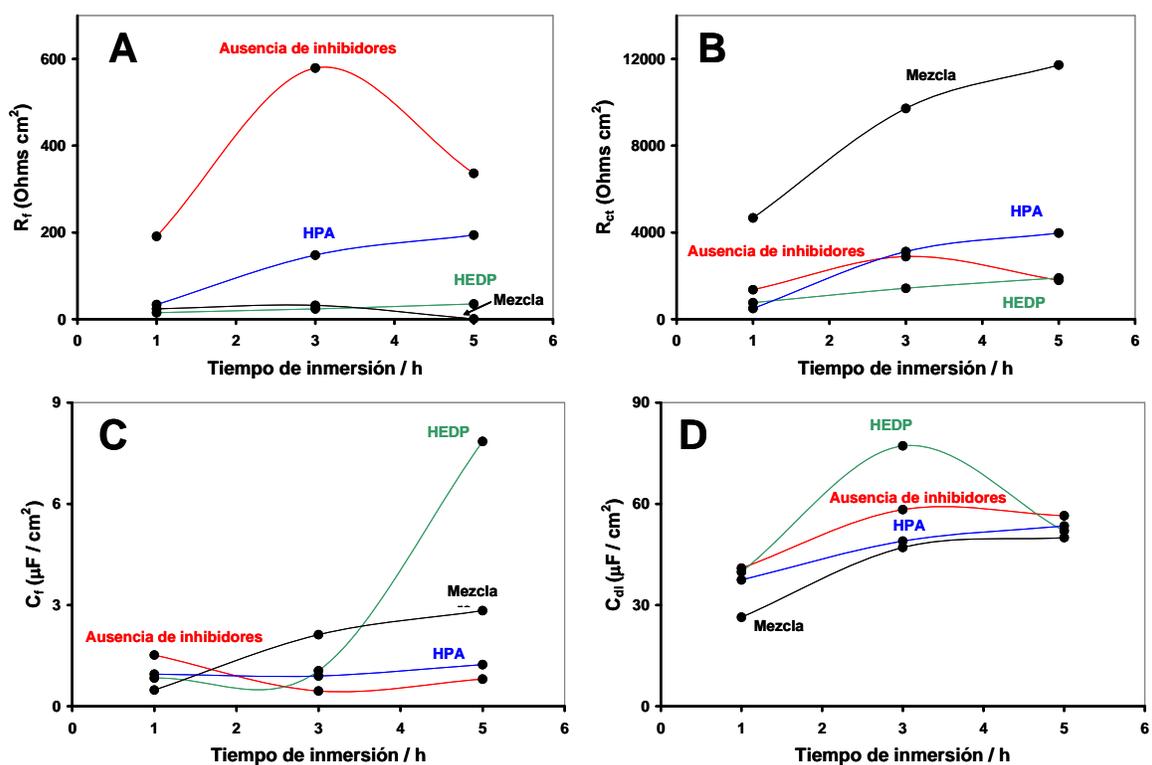
Figura 25. Espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono previamente incrustada con aragonita, a partir de la solución AS3C en ausencia de inhibidores. Los espectros se obtuvieron después un tiempo de inmersión de 5 horas, en la solución de caracterización AS en presencia de 3 ppm de los inhibidores por separado, así como una mezcla compuesta por 3 ppm de cada uno de ellos; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm.

En el diagrama de Bode, figura 25B, se observa claramente cómo la constante de tiempo de altas frecuencias, asociada con las propiedades de la capa de productos de incrustación-corrosión, presenta un máximo en el ángulo de fase de 30 grados, para el espectro sin inhibidor, disminuye a 22 grados con el HPA, a 10 grados con el HEDP y es apenas perceptible con la mezcla, indicando que la naturaleza de la capa presente sobre el metal, se modifica por efecto de los inhibidores, llegando a tener las propiedades más resistivas con la mezcla. Los inhibidores por separado, muestran un comportamiento que hace suponer, la presencia de dos constantes de tiempo colapsadas en frecuencias intermedias y bajas; mientras que para la mezcla, se presenta solamente una constante de tiempo, a bajas frecuencias. Es interesante observar que en este caso, la presencia de la capa de productos de corrosión-incrustación, es más evidente cuando en la solución AS se encuentra el inhibidor de corrosión, HPA, como lo indica el valor del ángulo de fase a alta frecuencia, esto se relaciona con la capacidad de este inhibidor para formar complejos con el calcio presente en la solución, los que se depositan sobre la capa original, de acuerdo a lo observado por Neagle en un estudio del perfil de concentración en profundidad, utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS [69].

### **VII.3.1 Análisis cuantitativo del efecto de los inhibidores en la remoción de la incrustación.**

Para el estudio del efecto de los inhibidores, en la remoción de incrustaciones, se realizó un análisis similar al descrito anteriormente. En esta ocasión, se trazaron espectros de impedancia en la solución AS en presencia de inhibidores, sobre superficies previamente incrustadas por aragonita a partir de la solución AS3C en ausencia de inhibidores. Los espectros obtenidos, en todos los casos fueron ajustados utilizando el circuito equivalente de la figura 22. La figura 26 muestra los gráficos de los valores obtenidos por el mejor ajuste de los datos experimentales a diferentes tiempos de inmersión. Nuevamente, se consideró que la superficie no se modifica significativamente, durante el tiempo del trazado del espectro, particularmente para tiempos mayores a una hora, lo cual se demuestra con la grafica de distribución de errores obtenida con el programa de ajuste no lineal por mínimos cuadrados, Bouckamp (ver anexo B).

En la figura 26A se aprecia que en este caso, la resistencia de la capa,  $R_f$ , es menor para todos los experimentos de caracterización en presencia de inhibidores, con respecto a la ausencia de ellos, indicando que la presencia de los inhibidores modifica las propiedades eléctricas de la capa de productos formada durante el tiempo de inmersión. Esta modificación es más evidente para los casos del HEDP y la mezcla, mientras que para el HPA, su valor se sitúa entre los obtenidos con estos últimos y con la solución libre de inhibidores.



**Figura 26.** Efecto de una dosificación típica de inhibidores en la remoción de las incrustaciones de carbonato de calcio. Los espectros de impedancia se obtuvieron en la solución de caracterización AS en presencia de inhibidores.

El comportamiento de la capacitancia de la capa de productos,  $C_f$ , figura 26C, sugiere la existencia de la modificación de la naturaleza de la capa de productos sobre el electrodo, por efecto de los inhibidores; se puede apreciar que en todos los casos, los valores obtenidos a 3 y 5 horas de inmersión, son mayores a los de la referencia. Este comportamiento puede estar asociado a una modificación en la rugosidad de la capa, debida a la acción de los inhibidores; de esta manera, el inhibidor de corrosión, HPA, forma una

capa más compacta que las formadas en presencia de la mezcla y del inhibidor de incrustación, HEDP. Además, este último produce una mayor porosidad a 5 horas, lo que es evidente por el valor de la capacitancia observado en este tiempo de inmersión.

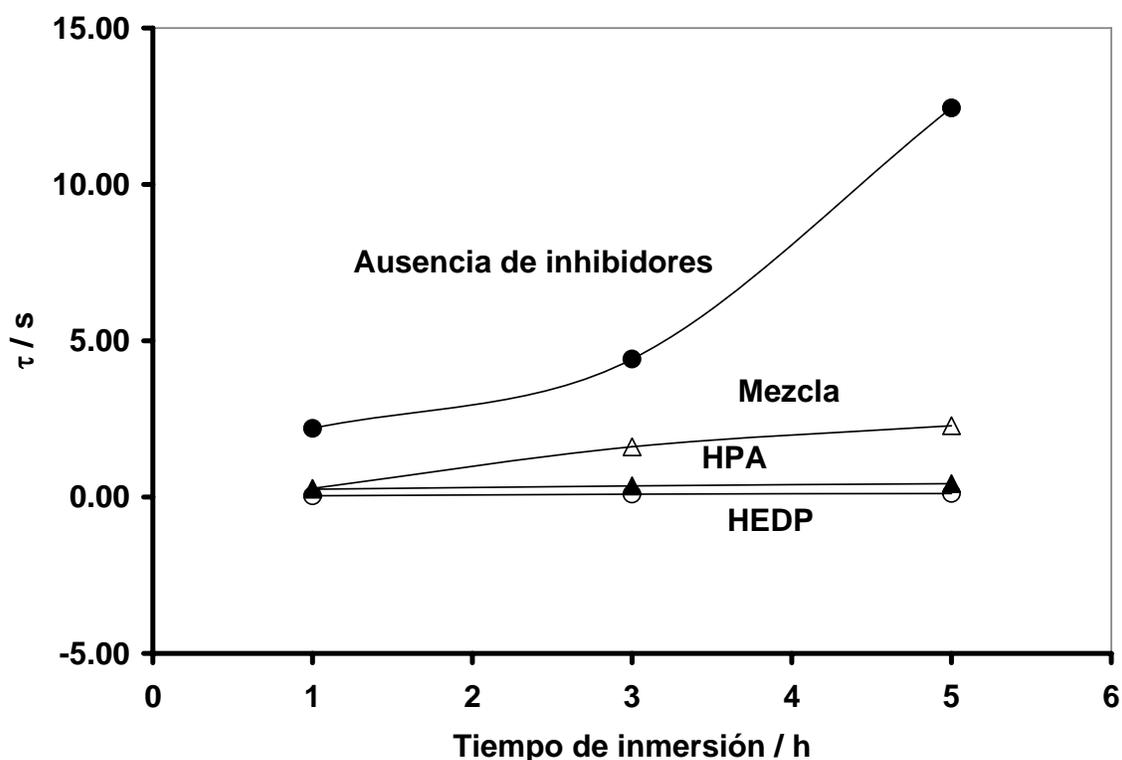
En lo que se refiere a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , figura 26B, se observa que a un tiempo de 1 hora, aparentemente los inhibidores por separado activan este proceso. Sin embargo a tiempos mayores sólo el inhibidor de incrustación conserva este comportamiento, llegando a las 5 horas a un valor prácticamente idéntico al obtenido en ausencia de inhibidores. Este comportamiento indica que este inhibidor efectivamente tiene la capacidad de remover, o en su caso de modificar las incrustaciones formadas en el periodo de inducción.

Por otro lado, se observa cómo el inhibidor de corrosión, HPA, incrementa los valores de resistencia a la transferencia de carga a partir de un tiempo de inmersión de 3 horas, lo cual puede estar asociado a la capacidad de este inhibidor de formar complejos con el calcio presente en la solución, los que precipitan sobre la superficie de acuerdo a lo reportado en la literatura [69]. Este comportamiento, produciría una capa más homogénea, formada por la incrustación presente y por el depósito del complejo, la que dificultaría la transferencia de carga y por lo tanto, este inhibidor no tiene ningún efecto en la remoción de incrustaciones.

En el caso de la mezcla, se observa un incremento significativo en los valores de  $R_{tc}$ , lo que pone en evidencia un efecto sinérgico entre ambos inhibidores, para proteger la superficie metálica contra la corrosión.

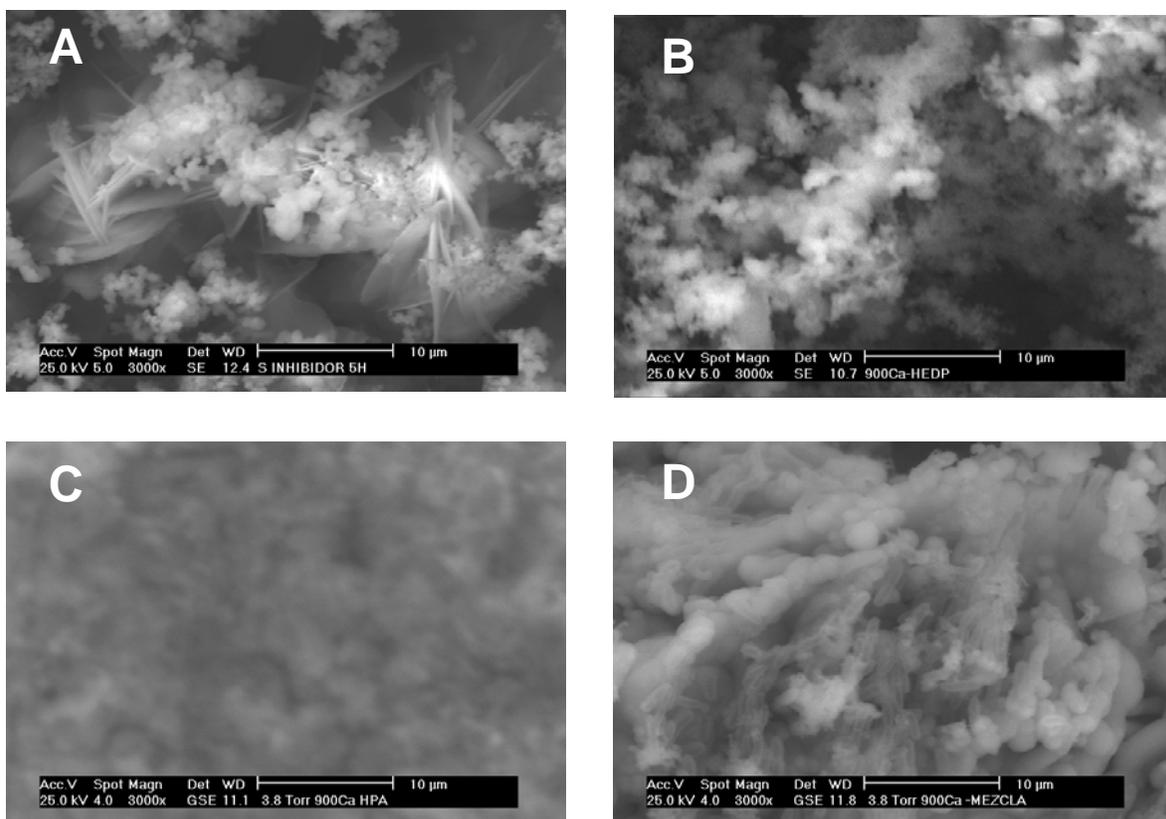
En lo que se refiere a la capacitancia de la doble capa,  $C_{dl}$  (Fig. 26D), los valores obtenidos en todos los experimentos realizados (en ausencia y en presencia de inhibidores), muestran ligeras modificaciones que dependen tanto del tiempo de inmersión, como del inhibidor que se encuentre presente en la solución de caracterización, AS; sin embargo, todos ellos se encuentran en el orden de magnitud típico para una capacitancia de la doble capa [73,76,77].

Para el caso de los procesos difusionales, la figura 27 muestra que la presencia de inhibidores modifica de manera importante la constante de tiempo,  $\tau$ , sugiriendo la formación de capas homogéneas, por efecto de los inhibidores: las formadas por efecto del inhibidor de corrosión, HPA y la mezcla, compuestas por las incrustaciones originalmente presentes y por los productos de precipitación del primero; y la formada principalmente por productos de corrosión, debido a la remoción de las incrustaciones que lleva a cabo el HEDP. De esta manera, los procesos difusivos son poco significativos, siendo difícil su observación bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo.



**Figura 27. Efecto de una dosificación típica de inhibidores en la remoción de incrustaciones sobre la constante de tiempo  $\tau$ , asociada a los procesos difusionales que se presentan a baja frecuencia en los espectros de impedancia obtenidos en la solución AS en presencia de inhibidores.**

Por otro lado, la figura 28 muestra las imágenes obtenidas por SEM, de las superficies previamente incrustadas, después de un tiempo de inmersión de 5 horas en la solución de caracterización AS, en ausencia y en presencia de inhibidores.



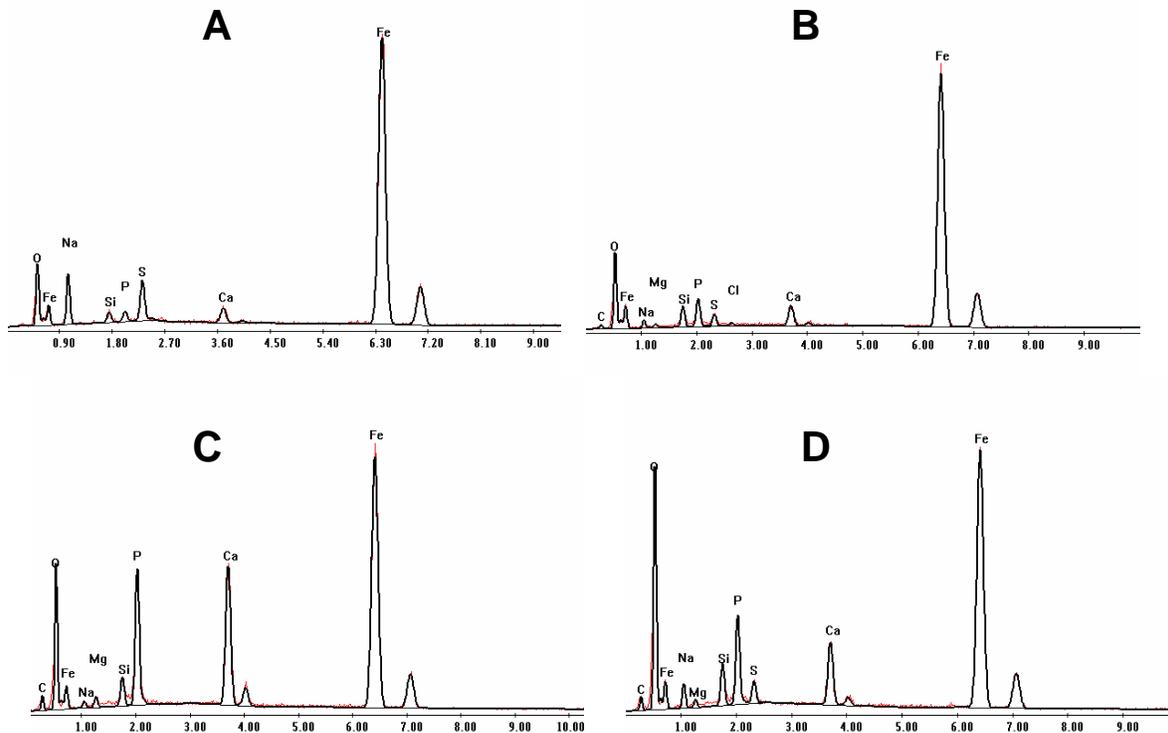
**Figura 28.** Imágenes de SEM obtenidas sobre superficies previamente incrustadas con aragonita a partir de la solución de 360 ppm de Ca(II), AS3C; después de un tiempo de inmersión de 5 horas en la solución de caracterización AS, en ausencia y en presencia de inhibidores: A) Ausencia de inhibidores; B) 3 ppm de HEDP; C) 3 ppm de HPA; y D) 3 ppm de cada uno de ellos. Aumento: 3000X.

En la imagen obtenida en ausencia de inhibidores (Fig. 28A), se puede observar que el depósito sobre la superficie metálica se compone de una mezcla heterogénea formada por productos de incrustación y corrosión. Sin embargo, cuando el inhibidor de incrustación, HEDP, se encuentra presente (Fig. 28B), la capa se compone principalmente de productos de corrosión que muestran una naturaleza porosa, lo que corrobora la capacidad de éste inhibidor para remover la incrustación. En el caso del inhibidor de corrosión, HPA, se aprecia que la presencia de éste genera una capa de naturaleza compacta sobre la superficie del electrodo (Fig. 28C); mientras que en el caso de la mezcla (Fig. 28D), la presencia de ambos inhibidores producen una capa compacta, en la que es posible apreciar modificaciones estructurales importantes en la morfología de la incrustación. Estas

modificaciones pueden explicarse tomando en cuenta que, por un lado el inhibidor de incrustación, HEDP, provocaría la remoción de la incrustación; mientras que por otro lado, el inhibidor de corrosión, HPA, induciría el depósito del complejo formado entre él mismo y el calcio presente en la solución. De esta manera, la acción conjunta de estos inhibidores generan las modificaciones estructurales observadas.

Por último la figura 29, muestra el análisis elemental realizado por EDAX, sobre las superficies presentadas en la figura 28. En este análisis, es posible identificar que el depósito generado sobre la superficie metálica, después de 5 horas de inmersión, en la solución AS en ausencia de inhibidores (Fig. 29A), se compone principalmente de productos de corrosión e incrustación, lo cual es evidente por las señales de Hierro, Oxígeno y Calcio que se observan en el espectro; para este caso, un análisis semi-cuantitativo efectuado en la zona donde se obtuvo la señal, mostró una presencia de calcio de 1.43 %. En el caso del depósito obtenido en presencia del inhibidor de incrustación HEDP (Fig. 29B), se aprecia que el espectro es muy similar al obtenido en ausencia de inhibidores, pero en esta ocasión, la señal de calcio alcanzó un porcentaje de 0.53.

Por otro lado, la presencia del inhibidor de corrosión HPA (Fig. 29C), genera un depósito donde la señal de calcio se incrementa, llegando en este caso a un valor de 4.11%; además, la señal de fósforo en el espectro es muy importante llegando a representar un 5.89 % en peso, lo que indica la incorporación de este compuesto a la capa de productos depositada sobre el electrodo. Por último, el espectro correspondiente a la superficie obtenida en presencia de la mezcla de inhibidores (Fig. 29D), muestra nuevamente señales importantes de fósforo y calcio, sólo que en este caso los porcentajes son de 4.88 y 2.82 respectivamente. Estas observaciones corroboran los análisis realizados tanto por espectroscopia de impedancia electroquímica EIS, como por microscopia electrónica de barrido SEM.



**Figura 29. Análisis elemental de las superficies previamente incrustadas con aragonita a partir de la solución AS3C, después de un tiempo de inmersión de 5 horas, en la solución de caracterización AS: A) En ausencia de inhibidores; B) Con 3 ppm del inhibidor de incrustación, HEDP; C) Con 3 ppm del inhibidor de corrosión, HPA; D) Con 3 ppm de cada uno de los inhibidores.**

#### **VII.4 Caso III. Efecto de los inhibidores en la formación de incrustaciones de carbonato de calcio.**

El estudio del efecto de los inhibidores en la formación de la incrustación, se llevó a cabo utilizando en la etapa de formación de la incrustación, una dosificación de 3 ppm del inhibidor de incrustación (HEDP); 3 ppm del inhibidor de corrosión (HPA) y; una mezcla compuesta de 3 ppm de cada uno de ellos. Esto es, se formó la incrustación por la aplicación de un pulso de potencial a -1.1 V vs SCE por 10 minutos, a partir de la solución AS3C, en presencia de los inhibidores.

Con las superficies previamente incrustadas en presencia de los inhibidores, nuevamente se trazaron espectros de impedancia electroquímica, en la solución con menor concentración de calcio (AS), en ausencia de inhibidores. A pesar de que se obtuvo la serie completa de espectros, en la figura 30 se presentan únicamente los correspondientes a un tiempo de inmersión de 5 horas. Por simplicidad, los espectros se identifican de acuerdo con el inhibidor utilizado en la formación de la incrustación, en la forma siguiente: AR, incrustación de aragonita en ausencia de inhibidores; AR-HEDP, formación de aragonita en presencia del inhibidor de incrustación; AR-HPA, formación de aragonita en presencia del inhibidor de corrosión y; AR-M, formación de aragonita en presencia de la mezcla.

En el diagrama de Nyquist, figura 30A, se observa que existe una modificación importante en los espectros de impedancia, debida a la presencia de los inhibidores en el periodo de formación de la incrustación. Para todos los casos es posible identificar, al menos dos bucles (ver recuadro). Se aprecia además, que en los espectros AR-HEDP y AR-HPA, el valor de las impedancias reales alcanza valores entre los 10,000 y 20,000 ohms, mientras que las impedancias imaginarias tienen valores entre los 5000 y los 15,000 ohms, siendo muy evidente que la capa formada en presencia del inhibidor de corrosión (Ar-HPA) presenta las propiedades más resistivas.

Por otro lado, el espectro trazado para la capa de productos de incrustación generada en presencia de la mezcla (Ar-M), muestra un desplazamiento importante en el valor inicial de la impedancia real, el que se asocia con la resistencia de la solución (ver recuadro); además, el bucle de altas frecuencias también presenta impedancias reales e imaginarias del mismo orden de las encontradas en AR-HPA. En lo que respecta al bucle de frecuencias intermedias, este espectro muestra impedancias reales menores, en un orden de magnitud, a las observadas en Ar-HEDP.

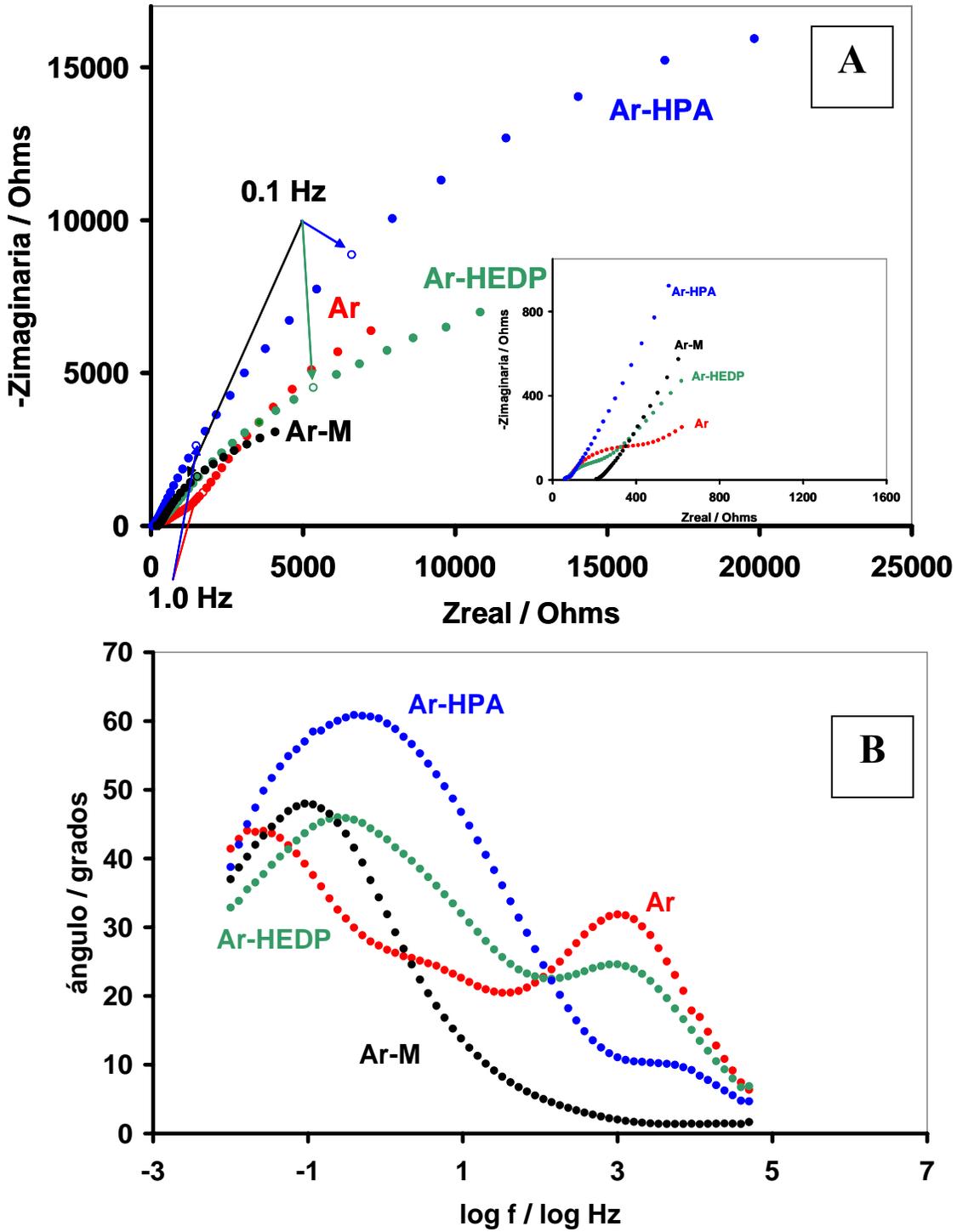


Figura 30. Espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono previamente incrustada con aragonita, a partir de la solución AS3C en presencia de 3 ppm de inhibidor y una mezcla compuesta por 3 ppm de cada uno de ellos. Los espectros se obtuvieron después un tiempo de inmersión de 5 horas, en la solución de caracterización AS en ausencia de inhibidores; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm.

En el diagrama de Bode, figura 30B, se aprecia de mejor manera que en los espectros obtenidos con las capas crecidas en presencia de inhibidores, aparecen al menos dos constantes de tiempo, la primera en la zona de altas frecuencias (5,0000 a 100 Hz); y la segunda en el intervalo de frecuencias intermedias y bajas (100 a 0.1 Hz). Este comportamiento pone de manifiesto el efecto de los inhibidores en la formación de la incrustación. La disminución en el ángulo de fase a altas frecuencias, indica que los inhibidores por separado, modifican la naturaleza de la incrustación en su formación, confiriéndole propiedades más resistivas con respecto a la incrustación formada en ausencia de inhibidores. De esta manera, la presencia del HEDP en la formación de la incrustación, genera un menor grado de recubrimiento, con lo que se esperaría una disminución significativa en el ángulo de fase; sin embargo, existe una mayor área disponible para la formación de productos de corrosión, los cuales evolucionan durante el tiempo de inmersión, provocando que se manifieste claramente la capa de productos de incrustación-corrosión.

Además, el espectro Ar-HPA, muestra que el inhibidor de corrosión le confiere a la capa formada, propiedades aún más resistivas, indicando que la evolución de los productos de corrosión disminuye significativamente.

En la zona de frecuencias intermedias y bajas, aparentemente se aprecia la ocurrencia de una sola constante de tiempo para estos espectros, ya que no se observa la constante de tiempo, que se presenta a frecuencias intermedias en el espectro Ar; sin embargo, las cuatro décadas de frecuencia en que se observa el comportamiento capacitivo, suponen la existencia de dos constantes de tiempo colapsadas, en ambos casos. Este comportamiento pone de manifiesto, que la presencia de los inhibidores en la formación de la incrustación, modifica también de manera importante, tanto la resistencia a la transferencia de carga y el cargado de la doble capa. Asimismo, se observan modificaciones en los procesos difusivos, debido a la modificación en la naturaleza de la capa de productos de incrustación-corrosión, y a las condiciones de recubrimiento de la superficie metálica, siendo esta modificación más evidente para el caso de las capas crecidas en presencia del inhibidor de corrosión, HPA.

En lo que se refiere al espectro obtenido con las superficies incrustadas, en presencia de la mezcla (Ar-M), el diagrama de Bode, figura 30B, muestra características interesantes. En primer lugar, se aprecia que la constante de tiempo que se observa en altas frecuencias, con la incrustación formada en ausencia y en presencia de los inhibidores por separado, prácticamente desaparece, apareciendo en su lugar un comportamiento netamente resistivo. Además en este espectro no puede considerarse la existencia de dos constantes de tiempo colapsadas, en lugar de esto, se presenta una sola constante de tiempo en la zona de bajas frecuencias, con el máximo del ángulo, en un valor de frecuencia intermedio al observado en ausencia y en presencia de los inhibidores por separado.

Este comportamiento, indica que la presencia de los inhibidores, en la inducción de la incrustación, modifica la capa depositada sobre la superficie metálica, con respecto a la obtenida en ausencia de inhibidores, confiriéndole propiedades cada vez más resistivas en el siguiente orden: Mezcla > HPA > HEDP, lo que puede estar relacionado con la homogeneidad y la compactación de estas capas. El proceso difusivo que se manifiesta a bajas frecuencias, en la capa crecida en ausencia de inhibidores (Ar), se desplaza hacia frecuencias mayores, mostrando que el tiempo de relajación de la difusión disminuye, llegando a traslaparse con el tiempo de relajación del proceso de transferencia de carga; en esta parte, es necesario recordar la relación inversa que existe entre el tiempo de relajación de un proceso y la constante de tiempo asociada a él; esto indica también que la difusión se facilita, posiblemente por la mayor generación de productos de corrosión, más porosos, en el caso del espectro Ar-HEDP; y por la formación de una capa más compacta por efecto del inhibidor de corrosión HPA.

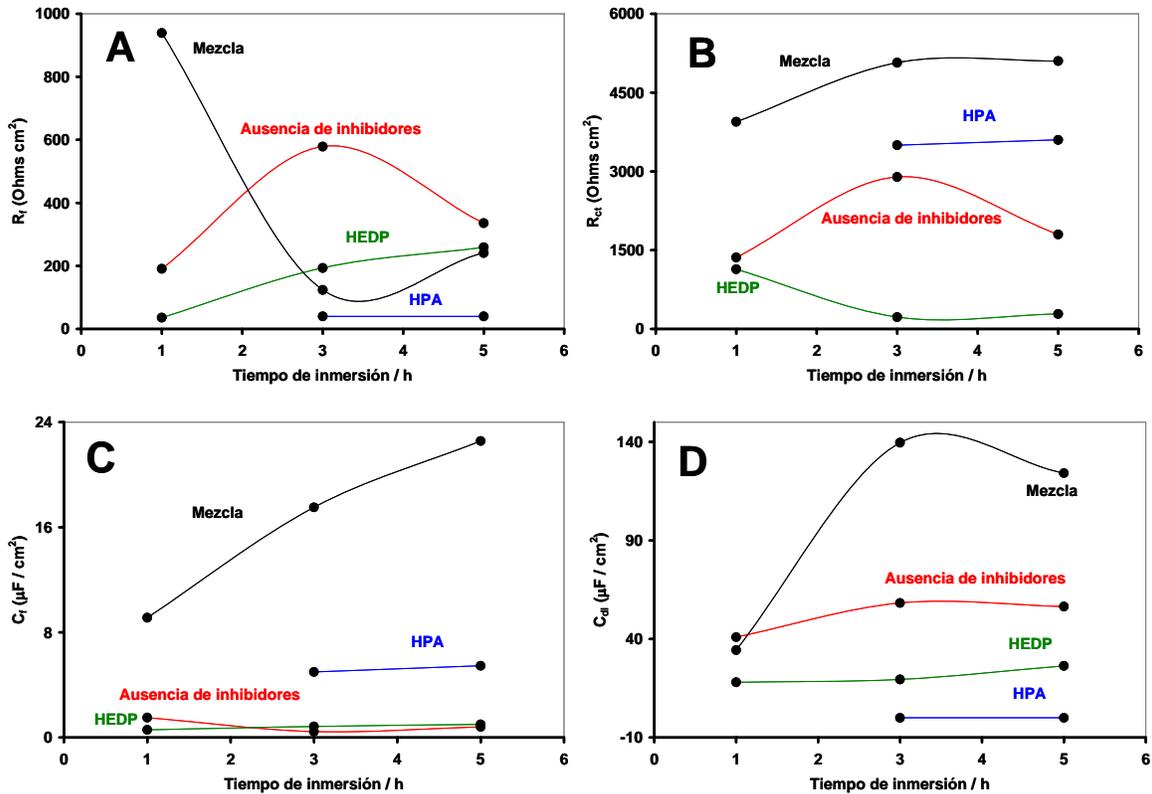
Por último, tanto las propiedades resistivas, como la aparición de una sola constante de tiempo en la zona de frecuencias intermedias y bajas, observadas en la superficie incrustada en presencia de la mezcla (Ar-M), muestran que ambos inhibidores tienen un efecto sinérgico que además de modificar la naturaleza de la incrustación; dificulta los procesos de transferencia de carga y difusivos.

#### **VII.4.1 Análisis cuantitativo del efecto de los inhibidores en la formación de la incrustación.**

El análisis cuantitativo se llevó a cabo utilizando los diagramas de impedancia obtenidos en las superficies previamente incrustadas con aragonita a partir de la solución de más alta concentración de calcio (AS3C) en ausencia y en presencia de inhibidores; las que fueron sumergidas posteriormente en la solución de caracterización (AS) para obtener la respuesta en impedancia a diferentes tiempos de inmersión, en ausencia de inhibidores. La figura 31, muestra los gráficos de los valores obtenidos por el mejor ajuste de los datos experimentales, a diferentes tiempos de inmersión, utilizando el circuito equivalente de la figura 22. En esta ocasión también se consideró que no existen modificaciones importantes en la superficie durante el trazado de los espectros de impedancia, en tiempos de inmersión mayores a una hora, ver distribución de errores en anexo B.

En la figura 31A, se aprecia que la resistencia de la capa de productos de incrustación,  $R_f$ , se modifica significativamente, debido a la presencia de los inhibidores en la formación de la incrustación. La disminución de los valores de  $R_f$  con respecto a la solución libre de inhibidores, indica una modificación en la naturaleza de la capa de productos que se forma durante el tiempo de inmersión. De esta manera, se observa que el menor efecto se presenta con el inhibidor de incrustación, HEDP, la modificación más importante se presenta con el inhibidor de corrosión, HPA, mientras que para el caso de la mezcla, se observan valores intermedios a los obtenidos con los inhibidores por separado. Este comportamiento indica que la presencia del inhibidor de incrustación, HEDP, impide la formación de incrustaciones durante el periodo de inducción, provocando que durante el tiempo de inmersión, se genere una capa formada principalmente por productos corrosión, la cual tiene características menos resistivas, con respecto a la capa formada en ausencia de inhibidores.

Para el caso del inhibidor de corrosión, HPA, los bajos valores de  $R_f$ , indican que la capa formada durante el tiempo de inmersión tiene propiedades aún menos resistivas, mientras que en el caso de la mezcla los valores observados son muy similares a los obtenidos con el HEDP.



**Figura 31. Efecto de una dosificación típica de inhibidores en la formación de las incrustaciones de carbonato de calcio: 3 ppm de HEDP; 3 ppm de HPA y 6 ppm de una mezcla compuesta por 3 ppm de cada uno de los inhibidores anteriores. Los espectros de impedancia se obtuvieron en la solución de caracterización AS en ausencia de inhibidores.**

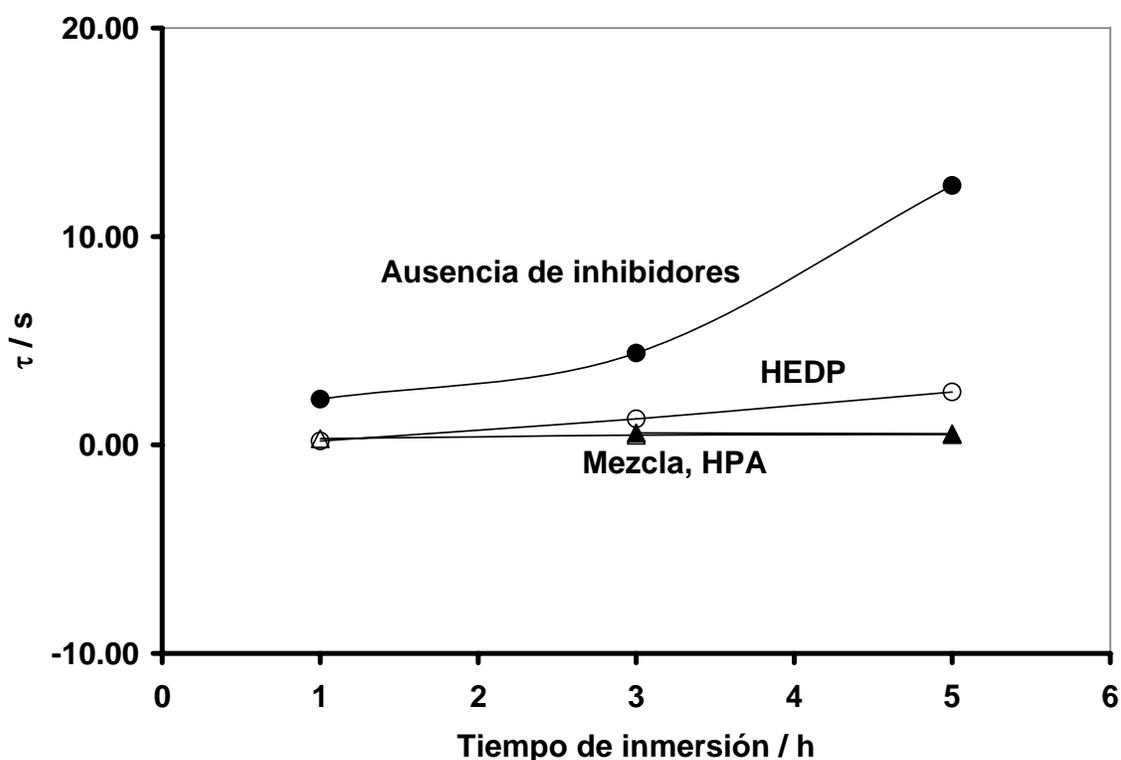
En lo referente a la capacitancia de la capa de productos formada durante la inducción,  $C_f$ , figura 31C, los bajos valores que se observan para todos los casos al menor tiempo de inmersión, y principalmente para las incrustaciones formadas en ausencia de inhibidores y en presencia del HEDP, indican que éste último modifica muy poco la naturaleza de la capa, con respecto al blanco; mientras que el HPA provoca un incremento en el valor de  $C_f$ , que puede estar asociado a una disminución en la heterogeneidad de la misma, con un efecto de cobertura de área o con un decremento en el espesor de la capa. Este comportamiento es más evidente cuando la mezcla de inhibidores se encuentra presente en la formación de la incrustación y se incrementa con el tiempo de inmersión. El análisis anterior confirma, la modificación estructural de la capa de productos formada sobre la superficie metálica.

En lo que respecta a los valores obtenidos para la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$ , figura 31B, se observa que el inhibidor de incrustación, HEDP, provoca una disminución con respecto a la superficie incrustada, en ausencia de inhibidores, para todos los tiempos; este comportamiento se atribuye a la capacidad del HEDP de inhibir la formación de incrustaciones, lo que genera durante el tiempo de inmersión, una superficie más activa y por lo tanto, una capa compuesta principalmente por productos de corrosión. Por otro lado, los valores obtenidos en presencia del HPA y de la mezcla, muestran un incremento que es más importante para esta última, lo que pone de manifiesto las propiedades de inhibición a la corrosión del HPA y un efecto sinérgico, para este propósito, cuando se encuentran presentes ambos inhibidores en la formación de incrustaciones

La figura 31D, muestra que la presencia de inhibidores en la formación de la incrustación, modifica la capacitancia de la doble capa,  $C_{dl}$ , teniendo valores menores para el caso de los inhibidores por separado y aumentando para el caso de la mezcla, con respecto a los obtenidos, en ausencia de los mismos. Sin embargo, los bajos valores que se observan en el caso de los inhibidores por separado, pueden deberse a la presencia de capas de diferente naturaleza, más o menos compactas dependiendo del inhibidor utilizado. En el caso de los valores de  $C_{dl}$ , obtenidos cuando la incrustación fue crecida en presencia de la mezcla, son muy similares al valor típico de 50-100  $\mu\text{F}$  para la capacitancia de la doble capa de superficies limpias, lo que pone de manifiesto el desempeño conjunto de ambos inhibidores.

En la figura 32 se presenta la comparación de la constante de tiempo,  $\tau$ , asociada con los procesos difusivos de los experimentos presentados en la figura 30. Se puede apreciar que en ausencia de inhibidores, el tiempo de relajación del proceso difusivo, se incrementa con el tiempo de inmersión, mostrando valores superiores en todos los casos a los obtenidos para las incrustaciones formadas en presencia de inhibidores. Esto se debe a que el experimento realizado en ausencia de inhibidores permite la formación de una capa de productos de corrosión e incrustación, de naturaleza porosa, por la que deben difundir los iones electro-activos y por lo tanto el proceso de difusión requiere de un tiempo de relajación mayor. Para el caso del HEDP, la capa estará formada principalmente por

productos de corrosión, ya que este inhibidor impide la incrustación del carbonato de calcio, generando una capa que presenta una menor oposición a la difusión y por lo tanto, constantes de tiempo menores. En lo que se refiere al inhibidor de corrosión HPA y a la mezcla, los bajos valores de la constante de tiempo, indican que por un lado, el HEDP inhibe la formación de incrustaciones; mientras que por otro el HPA evita el proceso de corrosión; entonces, la superficie metálica se encuentra relativamente libre de la capa de productos de corrosión incrustación provocando que los procesos de difusión se vean menos impedidos.



**Figura 32. Efecto de una dosificación típica de inhibidores en la formación de incrustaciones sobre la constante de tiempo  $\tau$ , asociada a los procesos difusionales que se presentan a baja frecuencia en los espectros de impedancia obtenidos en la solución AS en ausencia de inhibidores.**

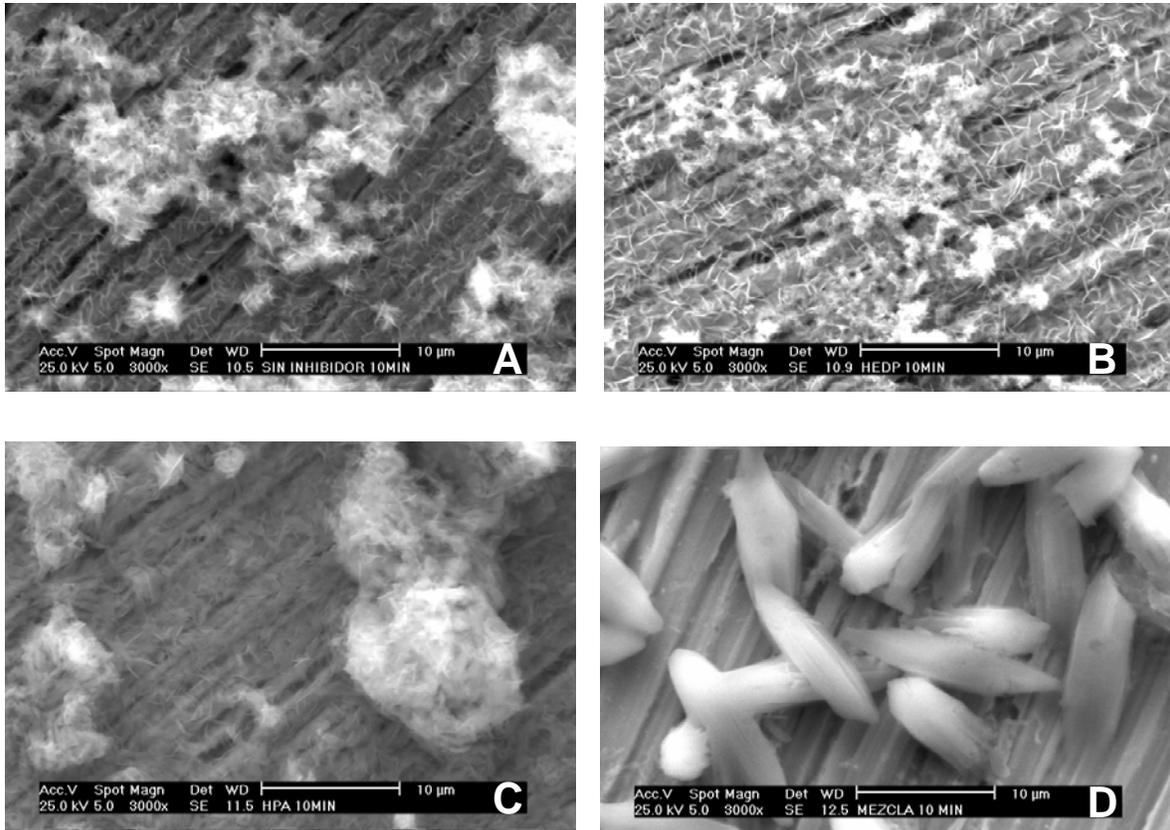
Adicionalmente, en la figura 33 se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), de las superficies de acero al carbono previamente incrustadas por carbonato de calcio a partir de la solución AS3C, en ausencia y en presencia de inhibidores.

En el caso de la imagen correspondiente a la superficie que contiene una incrustación, formada en ausencia de inhibidores, figura 33A, se puede apreciar una capa heterogénea de productos compuesta principalmente por incrustaciones de carbonato de calcio.

Por otro lado, la figura 33B, muestra que la presencia del HEDP, durante el proceso de formación de la incrustación, produce una capa más homogénea, formada principalmente por productos de corrosión, la imagen sugiere además que la capa tiene naturaleza porosa; un análisis realizado por EDAX sobre los productos de corrosión, revelaron una importante presencia de fósforo, indicando la incorporación del inhibidor de incrustación en la estructura de la capa.

La figura 33C muestra que el inhibidor de corrosión HPA, favorece la formación de una capa homogénea y de naturaleza compacta sobre la superficie del electrodo. En este caso, el análisis elemental sobre la capa, reveló la presencia de fósforo, oxígeno y calcio en proporciones importantes, indicando que efectivamente, éste inhibidor se compleja con el calcio formando una capa compacta sobre la superficie del metal.

En lo que se refiere a la mezcla, (figura 33D), se observa que se obtienen depósitos aislados de productos que no pueden considerarse de corrosión, ya que son muy diferentes a los observados anteriormente (figuras 33A-C). En este caso, el análisis por EDAX mostró nuevamente la presencia de fósforo, pero en esta ocasión en cantidades, mucho menores, a las obtenidas en ausencia y en presencia de los inhibidores por separado. Lo anterior indica que, mientras el inhibidor de corrosión (HPA), promueve la formación de una capa de productos, formada principalmente por el complejo del mismo inhibidor y el calcio; el inhibidor de incrustación (HEDP) regula el depósito del complejo de calcio-HPA. De esta manera, ambos inhibidores actúan de manera complementaria y sinérgica, confirmando a la capa las propiedades de inhibición a la corrosión que se observaron en el análisis electroquímico y regulando al mismo tiempo la formación de incrustaciones.



**Figura 33. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), de las superficies de acero al carbono previamente incrustadas por carbonato de calcio a partir de la solución AS3C, en ausencia y en presencia de inhibidores.**

El comportamiento mostrado por los espectros de impedancia, obtenidos en ausencia y en presencia de inhibidores, muestra que es posible utilizar esta técnica para describir cualitativa y cuantitativamente, los procesos que ocurren en la interfase superficie incrustada-agua de enfriamiento, así como el efecto que tiene la dosificación típica de inhibidores, en las modificaciones de la naturaleza de los productos formados sobre la superficie en las etapas de formación y remoción; y en condiciones similares a las de operación de los sistemas industriales. De esta manera, se estableció que el inhibidor de corrosión, HPA, tiene la capacidad de generar modificaciones estructurales en una superficie previamente incrustada y en la etapa de formación, confiriéndole a la capa propiedades resistivas, que proporciona una buena protección contra la corrosión. Así mismo, se mostró que el inhibidor de incrustación, HEDP, remueve las incrustaciones de la superficie metálica; y en su caso impide su formación, generando que la capa sobre la

misma, esté compuesta principalmente por productos de corrosión. Lo anterior está de acuerdo con lo observado por SEM en este trabajo; y corrobora los estudios anteriores sobre estos inhibidores, realizados por otras técnicas.

Además, se observó que entre estos inhibidores existe un efecto sinérgico, que proporciona al acero una buena protección contra la corrosión y la incrustación en medios de enfriamiento.

Esta información se considera de gran utilidad para el desarrollo de nuevos inhibidores potencialmente aplicables en sistemas de enfriamiento.

Con la metodología hasta aquí desarrollada, se considera que es posible efectuar un estudio de la ocurrencia simultánea de los procesos de corrosión e incrustación. Por lo tanto se procedió al estudio de su evolución.

## **Capítulo VIII**

**Estudio por EIS de los procesos de corrosión e incrustación en medios de sistemas de enfriamiento**

## **Capítulo VIII**

### **Estudio por EIS de los procesos de corrosión e incrustación en medios de sistemas de enfriamiento.**

En el trabajo hasta aquí presentado, se ha descrito como inducir y caracterizar incrustaciones de carbonato de calcio, típicas de los sistemas de enfriamiento. Además se ha mostrado que, utilizando la EIS, es posible seguir de una manera adecuada su evolución en el tiempo. Sin embargo, las superficies industriales en realidad presentan daños por corrosión e incrustación, debido al desarrollo simultáneo de estos procesos. De esta manera, en este capítulo, se efectúa un estudio electroquímico, por EIS, de los procesos de corrosión e incrustación en medios de enfriamiento, ocurriendo de manera simultánea. Lo anterior es con el propósito de estudiar en condiciones similares a las de operación real, tales procesos; así como su inhibición por medio de sustancias químicas, utilizadas típicamente en su control.

#### **VIII.1 Caracterización por impedancia electroquímica de los procesos de corrosión e incrustación en ausencia de inhibidores.**

Como se ha mencionado anteriormente, en este trabajo se pretende estudiar los procesos de corrosión e incrustación en medios de enfriamiento. En electroquímica, este tipo de estudios se inicia con la aplicación de la técnica de voltamperometría cíclica (ver capítulo V). Sin embargo, la utilización de cualquier técnica que implique un barrido o aplicación de un pulso de potencial, necesariamente modificará la condición original de la interfase superficie metálica/agua de enfriamiento; generando, productos de corrosión, si la perturbación se realiza en sentido positivo con respecto  $E_{\text{corr}}$ ; o produciendo incrustaciones, si se perturba el sistema en sentido negativo, con relación a  $E_{\text{corr}}$  [57,60]. Por tal motivo, se utilizó la espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS, ya que se considera una técnica que no perturba el sistema, permitiendo por lo tanto estudiar estos fenómenos, al desarrollarse de manera natural, así como su evolución con el tiempo.

De esta manera, se efectuó la caracterización por EIS de una superficie de acero al carbono recién pulida, en la solución AS. Esta solución representa un promedio en concentración de

sales de los sistemas de enfriamiento de México. La experimentación se llevó a cabo a potencial de circuito abierto; pH de 7.8; 40°C; velocidad de rotación de 2000 rpm; amplitud de 10 mV y un intervalo de frecuencias de 50 KHz a 10 mHz. Los espectros de impedancia se trazaron a diferentes tiempos de inmersión, hasta alcanzar las 24 horas, sin remover el electrodo de trabajo entre experimentos.

En la figura 34, se muestran los espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono, después de permanecer sumergida, en la solución AS a cinco tiempos de inmersión característicos. En los diagramas de Nyquist, figura 34A, se puede observar que en todos los espectros aparecen dos bucles “achatados”, con impedancias reales en el intervalo de 500 a 1500 ohms, mientras que en la parte imaginaria se observan impedancias sólo entre 100 y 300 ohms. Se observa también que al incrementar el tiempo de inmersión, el comportamiento anómalo en la dispersión de frecuencias, que aparece a 10 minutos ya no se presenta. Sin embargo, el segundo bucle aumenta en impedancias reales, al aumentar el tiempo de inmersión, alcanzando aparentemente un máximo a un tiempo de inmersión de 5 h, este bucle prácticamente no se modifica en el intervalo comprendido entre este tiempo (5 h), y el tiempo máximo utilizado en este estudio (24 h). En lo que respecta a las impedancias imaginarias, su valor se modifica ligeramente con el incremento en el tiempo de inmersión. Los valores de las impedancias reales son indicativos de la formación de algún producto con características resistivas, generado de manera natural sobre la superficie del electrodo, al sumergirlo en la solución; y que evoluciona con el tiempo de inmersión hasta estabilizarse a un tiempo de 5 h, como lo muestra la comparación con el espectro obtenido a 24 horas.

En el diagrama de Bode de ángulo de fase, figura 34B, se puede apreciar de manera general, que un incremento en el tiempo de inmersión produce un incremento en el ángulo de fase, exceptuando el tiempo de 1 h, el cual presenta un ángulo menor que el observado a 10 minutos. Es importante resaltar el bajo valor de los ángulos de fase, ya que todos los espectros muestran valores entre los 20 y 25 grados. Estos valores bajos del ángulo de fase, se asocian a superficies porosas que modifican significativamente los tiempos de relajación, tanto de los procesos de carga y descarga de la doble capa, como de los procesos difusivos.

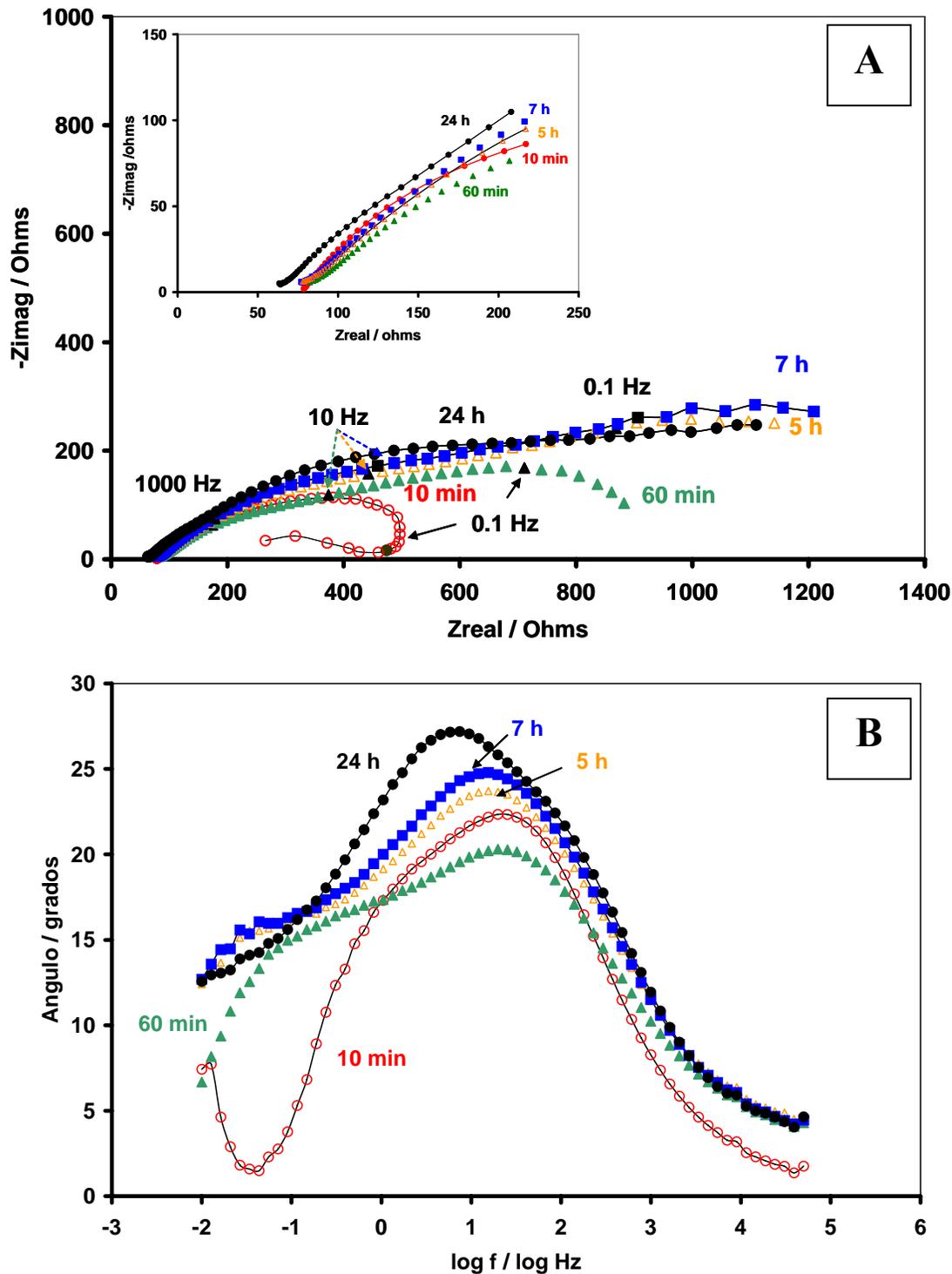
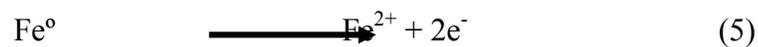


Figura 34. Espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono, después de diferentes tiempos de inmersión en la solución AS; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. Los tiempos de inmersión se muestran en los diagramas: A) Nyquist, B) Bode, ángulo de fase.

Por otro lado, en el espectro de 10 min, las 4 décadas de frecuencias donde se manifiestan el efecto capacitivo y la deformación que se observa a frecuencias intermedias, hacen suponer la existencia de dos constantes de tiempo, además del comportamiento anómalo que se presenta a bajas frecuencias. En los espectros de 1, 5 y 7 horas, se aprecia una clara separación de estas dos constantes de tiempo, apareciendo la primera constante prácticamente en la misma zona de alta frecuencia, mientras que la segunda constante se presenta a frecuencias más bajas, justo en la zona donde se observa el comportamiento anómalo del espectro de 10 min. En lo referente al espectro correspondiente a 24 horas, se observa que nuevamente las constantes de tiempo se colapsan, siendo ahora más evidente la que aparece a una frecuencia menor.

El comportamiento mostrado en los experimentos anteriores, permite generar la hipótesis de la formación de una película resistiva de productos de corrosión y/o incrustación que evoluciona con el tiempo.

Tomando en cuenta las reacciones elementales del proceso de corrosión, ecuaciones 5 y 6:



Se puede observar que la reacción de disolución del hierro del acero (ecuación 5), generará productos de corrosión, mientras que la reacción de reducción del oxígeno producirá iones  $\text{OH}^{-}$ , propiciando una modificación local del pH en la interfase; y generando la incrustación por la presencia de los iones  $\text{Ca}(\text{II})$  y  $\text{HCO}_3^{-}$  en el medio, de acuerdo con la ecuación 7 [57,60].



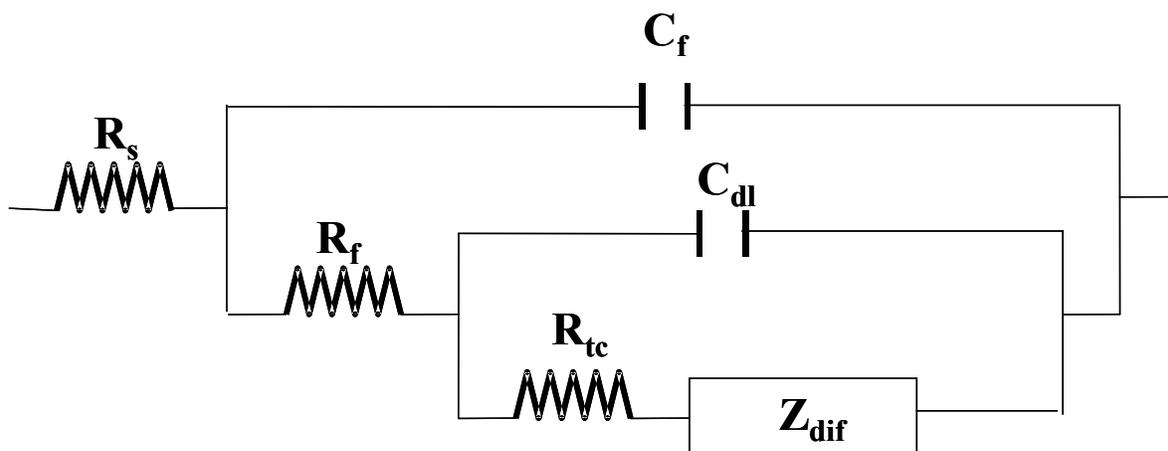
Considerando que las reacciones 5 y 6 ocurren en diferentes zonas de la misma superficie, entonces el proceso de incrustación se encuentra acoplado al proceso de corrosión, desarrollándose de manera simultánea.

De esta manera, en tiempos iniciales (10 min), la superficie de acero al carbón se encontrará con una formación incipiente de productos de corrosión y/o incrustación, provocando que el tiempo de relajación en que se manifiesta esta capa, compita con el tiempo de relajación de los procesos faradaicos. Además, esta condición permite que en las zonas, no corroídas o incrustadas del electrodo, pueda ocurrir la adsorción específica de iones, los que al desorberse, provocarían el efecto anómalo mostrado en el espectro correspondiente [47]. Sin embargo, es posible que este efecto se deba también a la disolución del hierro del acero y a su difusión hacia el seno de la solución [63-65]. Estos fenómenos, indican que el espectro obtenido a 10 minutos de inmersión, no se encuentra en las condiciones estacionarias, requeridas para un análisis cuantitativo; mientras que, a mayores tiempos de inmersión, el estado estacionario se cumple. En mayores tiempos de inmersión, los productos de corrosión y/o incrustación estarán presentes en mayor cantidad cubriendo cada vez, una mayor área del electrodo, teniendo además, un mayor espesor. Este incremento en el área afectada y en el espesor de la capa, permite observar de manera clara dos estados superficiales, el primero debido probablemente a la capa de productos de corrosión/incrustación y el segundo que correspondería a la superficie libre de los mismos, esto se manifiesta por la separación de las constantes de tiempo en los diagramas de ángulo de fase, figura 34B. Además, a tiempos mayores, 24 horas, la capa de productos de corrosión/incrustación llega a cubrir casi la totalidad del electrodo, provocando posiblemente que la transferencia de carga ya no se lleve a cabo sobre una superficie libre, sino sobre las zonas donde la capa presente una mayor actividad, esto explicaría que las constantes de tiempo que se presentan a frecuencias intermedias y bajas, se manifiesten a frecuencias muy cercanas. El análisis cuantitativo se presenta a continuación.

## VIII.2 Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia en ausencia de inhibidores.

Para el análisis de los espectros de impedancia, se realizó el ajuste de los datos experimentales por medio de circuitos equivalentes, utilizando el programa Boukamp [58].

Para todos los casos, los espectros obtenidos en ausencia y en presencia de inhibidores, el mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvo con el circuito mostrado en la figura 35.



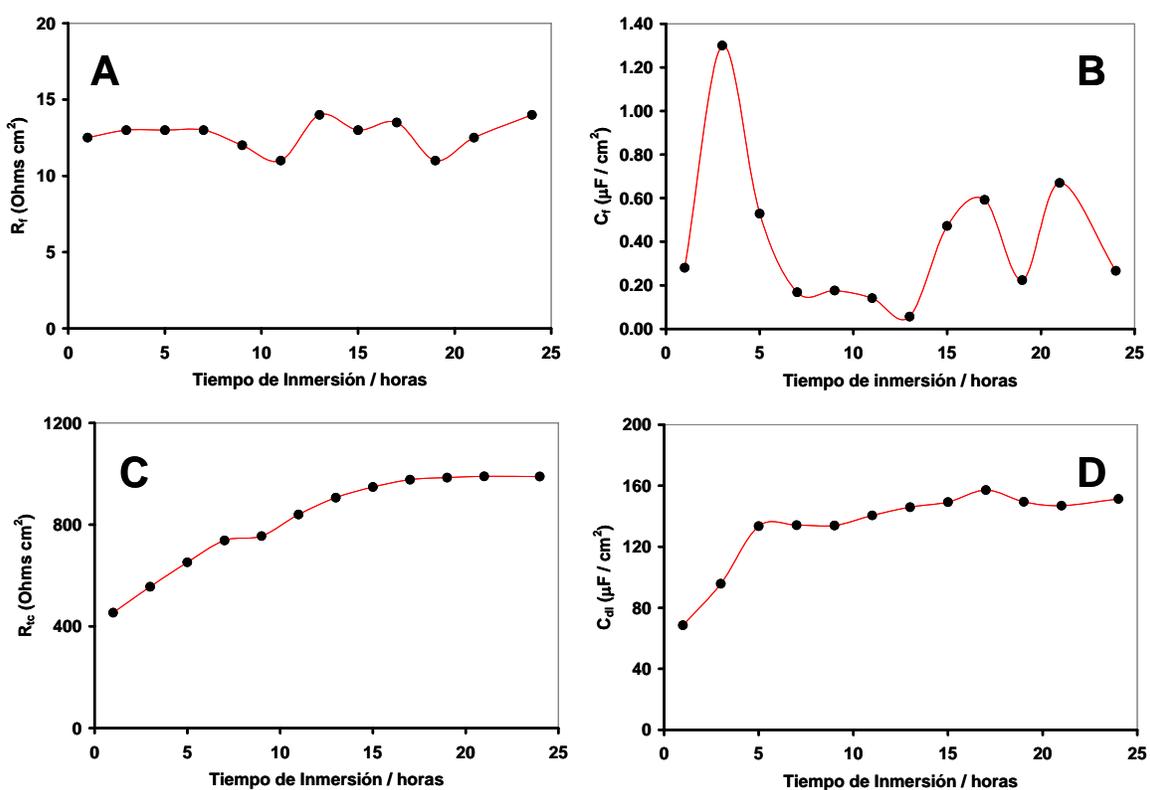
**Figura 35.** Circuito equivalente propuesto para el ajuste de los espectros de impedancia obtenidos sobre superficies de acero al carbono en la solución AS en ausencia de inhibidores.

Este circuito es idéntico al utilizado para el ajuste de los datos experimentales mostrados en el capítulo anterior. Nuevamente, se corroboró la condición de estabilidad durante el trazado del espectro, por medio de la distribución de errores obtenida en el ajuste de los datos experimentales con el programa Boukamp (ver anexo B, figura B-4).

En la figura 36, se muestran las gráficas de los valores obtenidos para los elementos de circuito por el mejor ajuste de los datos experimentales, a excepción de la resistencia de la solución,  $R_s$ .

Para el caso de  $R_s$ , se observó una ligera disminución de un valor de 78 ohms, obtenido en el experimento realizado a 10 minutos de inmersión, a un valor de 61 ohms para el caso del espectro trazado después de 24 horas de inmersión, lo cual se debe a un ligero incremento en la concentración iónica de la solución, ocasionado por la disolución del acero.

Por otro lado, el valor de la resistencia  $R_f$  (Fig. 36A), se mantiene prácticamente sin variación para todos los experimentos realizados en función del tiempo, indicando que la resistencia asociada a la capa de productos de corrosión y/o incrustación, posee propiedades de conducción muy similares.



**Figura 36.** Comportamiento de los valores obtenidos por el ajuste de datos experimentales en superficies de acero al carbón a diferentes tiempos de inmersión en la solución AS en ausencia de inhibidores.

En el caso de la resistencia asociada a la transferencia de carga,  $R_{tc}$  (Fig. 36C), se aprecia que su valor se incrementa conforme el tiempo de inmersión se aumenta, indicado que el proceso de transferencia de carga se ve cada vez más impedido, lo que se debe posiblemente a una disminución del área disponible para el mismo.

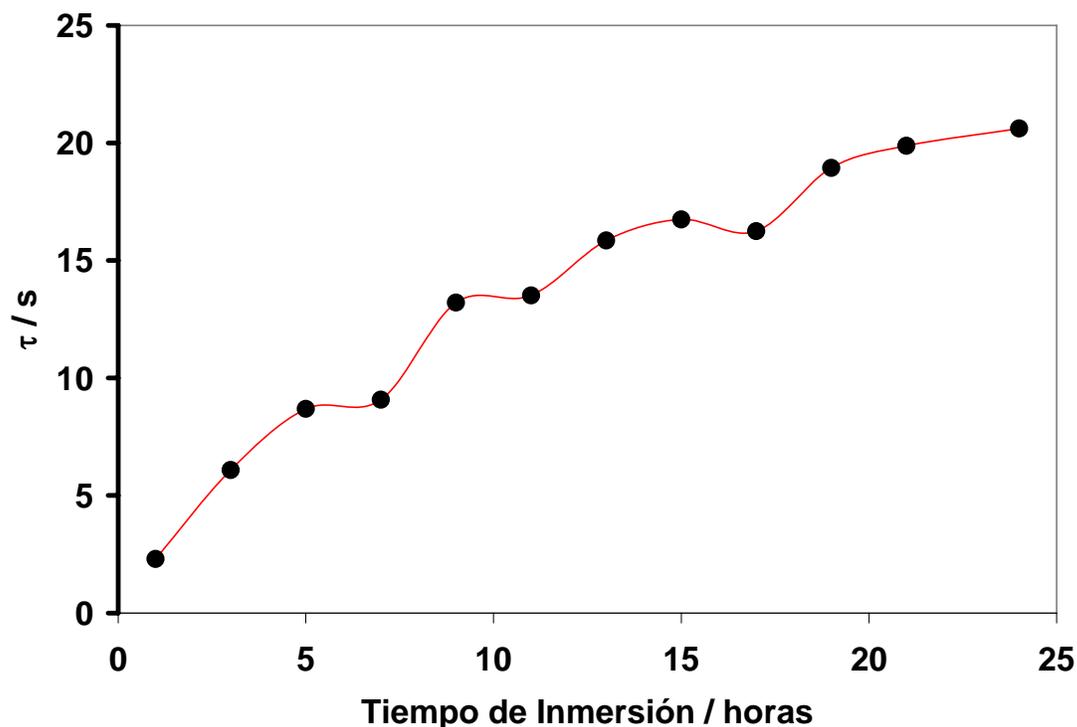
Los valores evaluados en la frecuencia característica de alta frecuencia (50 KHz a 1 KHz) [75], referentes a  $C_f$  (Fig. 36B), corresponden a los reportados para capas porosas de productos de corrosión formadas sobre la superficie del metal [49,78,79]. Estos valores se incrementan con el aumento del tiempo de inmersión, para después disminuir significativamente a un tiempo de inmersión de 5 horas, sugiriendo que existe una modificación en la naturaleza de la capa de productos que se forman sobre la superficie del electrodo, hasta un tiempo de inmersión de 3 horas. Posteriormente se incrementa su espesor, como lo indica la disminución del valor de  $C_f$  a un tiempo de 5 horas; las variaciones que se observan después de este tiempo y hasta 24 horas, se deben principalmente a pequeñas modificaciones en la naturaleza de las capas formadas.

Los valores de  $C_{dl}$  (Fig. 36D), evaluados en esta ocasión en la frecuencia característica de frecuencias intermedias (1 KHz a 1 Hz), también muestran un aumento en función del incremento del tiempo de inmersión; sin embargo, a partir de un tiempo de inmersión de 5 horas, las modificaciones son pequeñas; además, todos ellos se encuentran en el orden de magnitud típico para una capacitancia de la doble capa [51,78,80].

En lo que respecta al comportamiento mostrado a bajas frecuencias, figura 34A, el cual es asociado a los procesos difusionales, se optó por evaluar la constante de tiempo,  $\tau$ , a partir de los datos obtenidos en el ajuste. En la figura 37 se muestra el comportamiento de dicha constante en función del tiempo de inmersión, en los experimentos realizados en ausencia de inhibidores.

Se puede apreciar, de manera general, que un incremento en el tiempo de inmersión conduce a un aumento en la constante de tiempo, indicando que el proceso de difusión ocurre con un tiempo de relajación mayor, a medida que se incrementa el tiempo de inmersión; esto es, la difusión se ve cada vez más impedida.

Los resultados hasta aquí presentados indican que, la espectroscopia de impedancia electroquímica, permite identificar los diferentes fenómenos que ocurren, sobre la superficie de acero al carbono, por efecto de los procesos de corrosión e incrustación, cuando es expuesta al medio de enfriamiento. Además, fue posible identificar la formación de una capa de productos de corrosión-incrustación; los fenómenos de transferencia de carga y la carga de la doble capa sobre la superficie metálica; y la ocurrencia de los procesos difusionales a través de la capa formada sobre la superficie del metal. Así mismo, fue posible observar las modificaciones de estos fenómenos en función del tiempo de inmersión. Estos resultados permiten estudiar el efecto que tendrán los inhibidores de corrosión e incrustación utilizados en este tipo de medios.



**Figura 37.** Efecto del tiempo de inmersión sobre la constante de tiempo  $\tau$ , asociada a los procesos difusionales que se presentan a baja frecuencia en los espectros de impedancia.

### **VIII.3 Caracterización por impedancia electroquímica de los procesos de corrosión e incrustación en presencia de inhibidores.**

Con el propósito de estudiar el efecto de pequeñas dosis de inhibidores, este tipo de experimentos se realizó con la adición de 3 ppm de un inhibidor de corrosión; 3 ppm de un inhibidor de incrustación y una mezcla compuesta de 3 ppm de cada uno de éstos. Estas dosificaciones son las que típicamente se utilizan en los sistemas de enfriamiento reales. La experimentación se llevó a cabo en la misma forma que en ausencia de inhibidores, monitoreando la evolución de los espectros de impedancia hasta un tiempo de 5 horas, ya que de acuerdo a los resultados mostrados anteriormente, se consideró que los espectros de impedancia, no sufren modificaciones significativas a tiempos mayores, permitiendo estudiar de manera apropiada, los fenómenos que se manifiestan en la interfase.

Con la finalidad de mostrar el efecto de los inhibidores, en primer lugar se presentan los resultados obtenidos con un tiempo de inmersión de 5 horas; y posteriormente se mostrará el monitoreo en función del tiempo.

La figura 38 muestra una comparación de los espectros de impedancia, obtenidos a 5 horas de inmersión, en ausencia y en presencia de inhibidores. En el diagrama de Nyquist, figura 38A, se observa que la presencia de los inhibidores, provoca modificaciones importantes tanto en las impedancias reales, como en las imaginarias, siendo más significativa la modificación para el caso de la mezcla, posteriormente para el HPA y por último para el HEDP. Indicando que la superficie del electrodo es muy activa en ausencia de inhibidores, disminuye su actividad ligeramente en presencia del inhibidor de incrustación, disminuye mucho más su actividad en presencia de HPA y la mezcla, siendo con esta última con la que se logra la menor actividad.

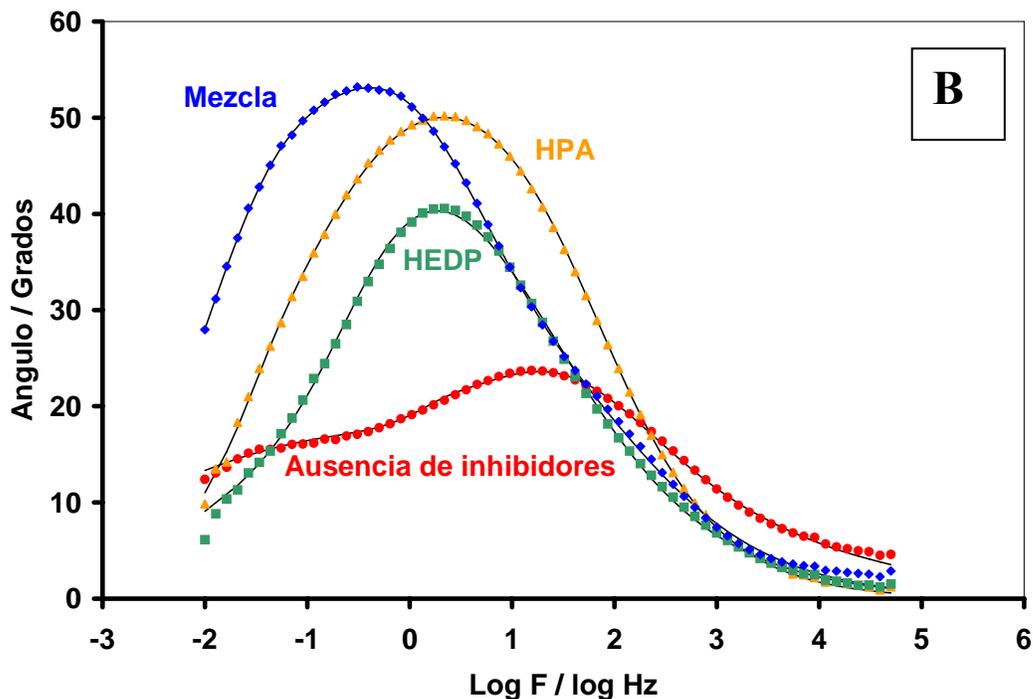
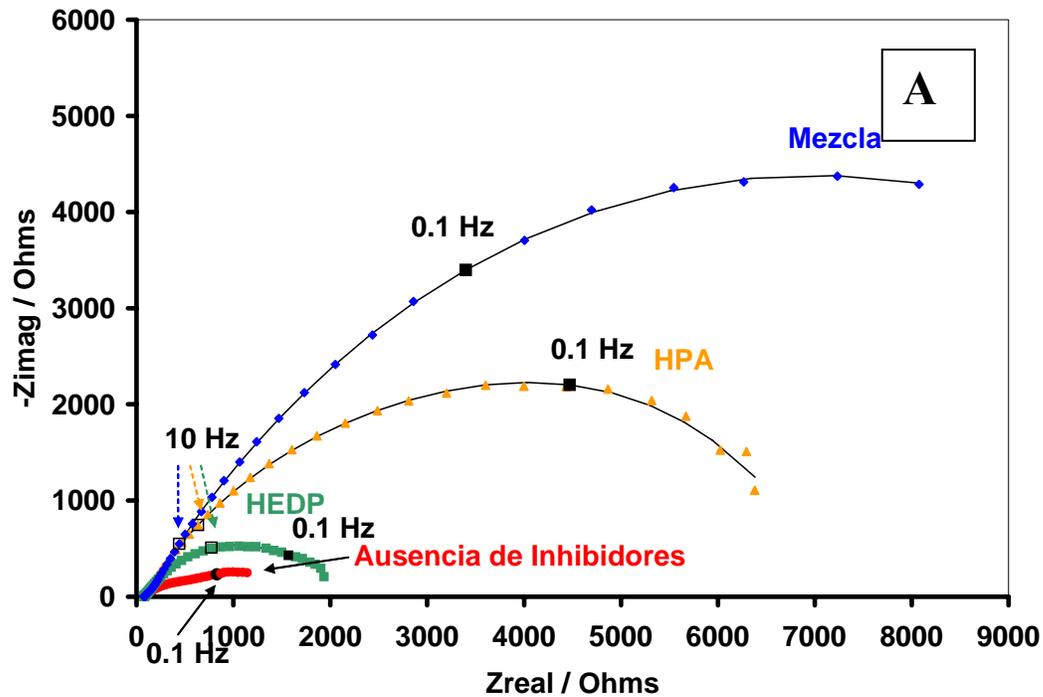


Figura 38. Espectros de impedancia obtenidos sobre una superficie de acero al carbono en la solución AS con y sin inhibidores; 40° C, pH 7.8 y 200 rpm y 5 horas de inmersión. Los inhibidores utilizados se muestran en los diagramas: A) Nyquist, B) Bode, ángulo de fase. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas continuas el ajuste.

En el diagrama de Bode, figura 38B, se aprecia que la presencia de los inhibidores producen un incremento en el ángulo de fase, con respecto al obtenido en ausencia de inhibidores, en el siguiente orden: Mezcla>HPA>HEDP. Además, se observa que en ausencia de inhibidores aparecen al menos, dos constantes de tiempo bien definidas, mientras que con los inhibidores por separado, aparentemente sólo existe una, con la aparición del ángulo máximo prácticamente a la misma frecuencia. Sin embargo, el intervalo de frecuencias en que se presenta el comportamiento capacitivo para el HPA (5 décadas de frecuencia), hace suponer la existencia de dos constantes de tiempo colapsadas.

Por otro lado, aunque el experimento con la mezcla también se presenta en un intervalo de frecuencias similar al del HPA, el valor del ángulo máximo se localiza en frecuencias menores, indicando que los procesos asociados tienen un tiempo de relajación mayor.

Para el caso de la mezcla del inhibidor de incrustación, HEDP, y el inhibidor de corrosión, HPA, la figura 38A muestra una modificación mucho mayor a la observada con los inhibidores adicionados de manera independiente. La impedancia real alcanza un valor cercano a los 12000 ohms, un orden de magnitud superior a los valores obtenidos con cada uno de los inhibidores; y dos órdenes de magnitud con respecto a los obtenidos en ausencia de inhibidor; mientras que la impedancia imaginaria, para este espectro, llega a un valor superior a los 4000 ohms, indicando que la presencia de ambos inhibidores, modifica de manera muy significativa, el comportamiento observado con cada uno de ellos por separado; mostrando además, un efecto sinérgico entre los mismos, posiblemente por la formación de una capa resistiva homogénea, que provoca una disminución importante en la corrosión.

#### **VIII.4 Análisis cuantitativo de los espectros de impedancia en presencia de inhibidores.**

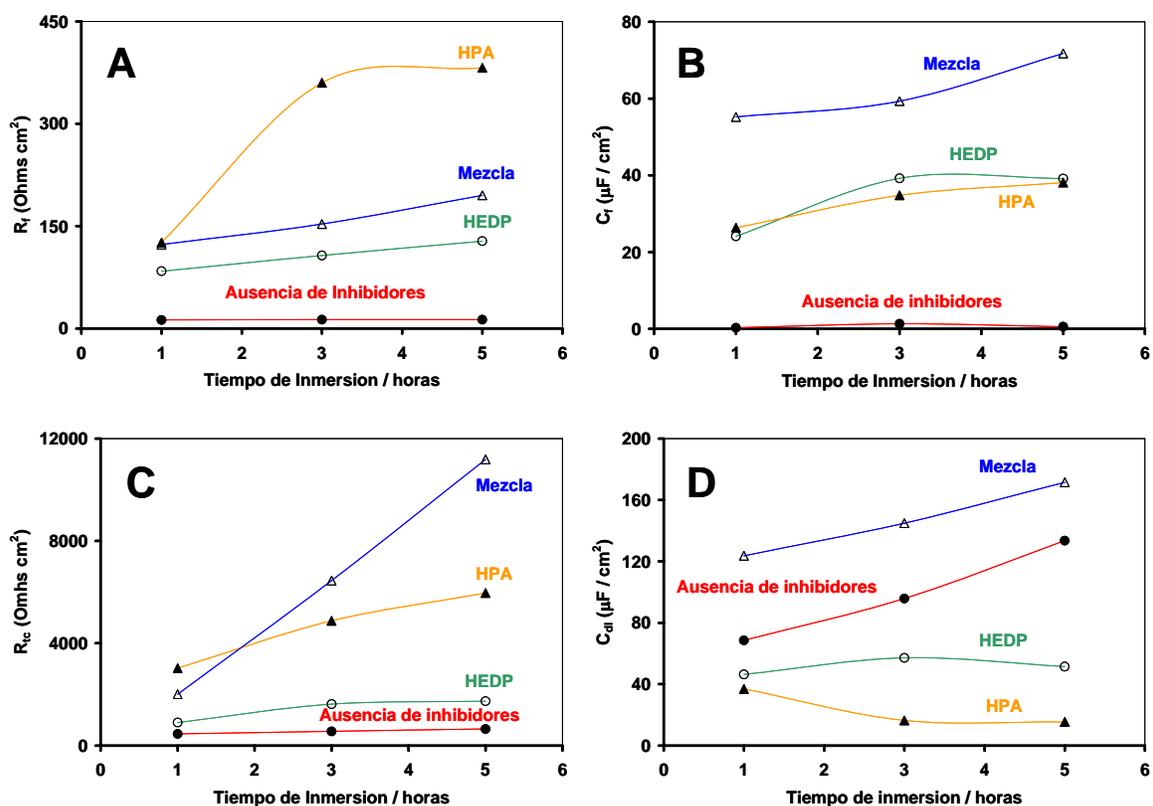
El análisis cuantitativo se llevó a cabo utilizando los diagramas de impedancia obtenidos a diferentes tiempos de inmersión en la solución AS, en ausencia y en presencia de inhibidores, ajustando los datos experimentales con el circuito equivalente de la figura 35.

En la figura 39A, se aprecia que la resistencia de la capa de productos de corrosión,  $R_f$ , se incrementa significativamente en todos los casos, con respecto a la solución libre de inhibidores, indicando que la naturaleza de la misma, cambia por la presencia de inhibidores. De esta manera, se observa que el menor efecto se presenta con el inhibidor de incrustación, HEDP, el incremento más importante se presenta con el inhibidor de corrosión, HPA; mientras que para el caso de la mezcla, se observan valores intermedios a los obtenidos con los inhibidores por separado. Este comportamiento indica que, a pesar de que el inhibidor de incrustación, HEDP, impide la formación de incrustaciones, con lo que se esperaría que la superficie del electrodo mostrara una mayor actividad con respecto a lo observado en ausencia de inhibidores, éste incrementa la resistencia de la capa de productos de corrosión, posiblemente por su incorporación en la misma.

Este comportamiento confirma las propiedades identificadas para el inhibidor de incrustación, HEDP, [13,80], el que impide la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ , modificando el comportamiento de la interfase. Así, la incrustación que se genera en ausencia de este inhibidor, ahora no se encuentra presente, generando una capa de productos de corrosión más homogénea; y por lo tanto, la aparente aparición de una sola constante de tiempo.

Para el caso del inhibidor de corrosión (HPA), se observa que éste provoca una modificación muy importante en los espectros, siendo esta modificación mucho más marcada que la observada con el HEDP. De manera similar a la anterior, el espectro de impedancia confirma la existencia de una capa superficial con características homogéneas y con propiedades más resistivas. Lo anterior, está de acuerdo con lo observado por otras técnicas para este inhibidor [68,69], con las que se ha reportado que éste, forma un

complejo con el ión Ca (II) presente en la solución, que se deposita sobre la superficie metálica, inhibiendo la disolución del hierro del acero.



**Figura 39. Efecto de una dosificación típica de inhibidores: 3 ppm de HEDP; 3 ppm de HPA y 6 ppm de una mezcla compuesta por 3 ppm de cada uno de los inhibidores anteriores.**

El incremento de los valores de  $C_f$ , figura 39B, muestra que la naturaleza de la capa de productos formada sobre la superficie del electrodo, se modifica por la presencia de los inhibidores, siendo esta modificación muy similar para los inhibidores por separado y mucho mayor para el caso de la mezcla. Este comportamiento, nuevamente confirma la modificación estructural, de la capa de productos formada sobre la superficie metálica.

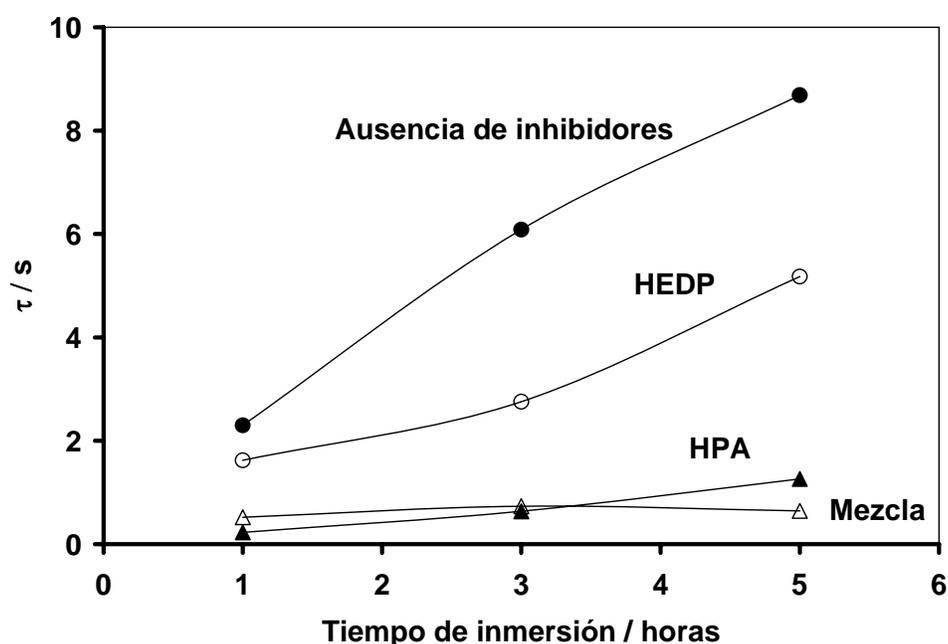
En lo que respecta a los valores obtenidos para la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{tc}$  (Fig. 39C), se observa que el inhibidor de incrustación (HEDP) provoca una ligera modificación con respecto a lo obtenido en ausencia de inhibidores, manteniendo los

valores prácticamente constantes para el intervalo de tiempo estudiado en este trabajo. Sin embargo, la presencia del inhibidor de corrosión HPA, muestra un incremento en función del aumento, en el tiempo de inmersión, además los valores obtenidos con este inhibidor, son un orden de magnitud mayores a los obtenidos en ausencia de inhibidores y aun que los correspondientes al HEDP. En el caso de la mezcla, se aprecia un comportamiento interesante, ya que a pesar de que existe un incremento de  $R_{tc}$ , en función del tiempo de inmersión, a un tiempo de inmersión de una hora, el valor es muy similar al obtenido con el HEDP, mientras que a tiempos de inmersión mayores, incrementa significativamente llegando a las 5 horas, a un valor superior en dos órdenes de magnitud, con respecto a los valores observados en ausencia de inhibidores. Este comportamiento, pone de manifiesto el efecto sinérgico que se presenta, al utilizar de manera conjunta ambos inhibidores. Indicando además que, a tiempos de inmersión cortos, actúa principalmente el HEDP, mientras que a tiempos mayores, se manifiesta la acción del HPA, reforzada por el inhibidor de incrustación.

La figura 39D, muestra que la presencia de inhibidores modifica la capacitancia de la doble capa,  $C_{dl}$ , obtenida en ausencia de los mismos. Teniendo valores menores para el caso de los inhibidores por separado y aumentando para el caso de la mezcla. Sin embargo, puede considerarse que en todos los casos, los valores obtenidos son muy similares al valor típico de 50-100  $\mu\text{F}$  para la capacitancia de la doble capa. Las modificaciones observadas, se deben a los diferentes grados de recubrimiento que presentan los diferentes productos formados, los cuales dependen del inhibidor utilizado.

En la figura 40 se presenta la comparación de la constante de tiempo, asociada con el comportamiento difusivo, que se manifiesta a bajas frecuencias (Fig. 38). Se puede apreciar que en ausencia de inhibidores y con HEDP, la constante de tiempo del proceso difusivo se incrementa con el tiempo de inmersión; mientras que para el HPA y la mezcla prácticamente no se modifica. Además, el bajo valor de la constante de tiempo, mostrado con éstos últimos, indica que el proceso de difusión está menos impedido. Esto se debe a que el experimento realizado en ausencia de inhibidores permite la formación de una capa de productos de corrosión e incrustación, de naturaleza porosa, por la que deben difundir

los iones electro-activos y por lo tanto el proceso de difusión requiere de una constante de tiempo mayor. Para el caso del HEDP, la capa estará formada principalmente por productos de corrosión, ya que este inhibidor impide la incrustación del carbonato de calcio, generando una capa que presenta una menor oposición a la difusión y por lo tanto, constantes de tiempo menores. En lo que se refiere al inhibidor de corrosión HPA y a la mezcla, los bajos valores de la constante de tiempo, indican que la capa sobre la superficie metálica, posee una naturaleza más homogénea, que permite que los procesos de difusión se vean menos impedidos.



**Figura 40. Efecto de una dosificación típica de inhibidores: 3 ppm de HEDP; 3 ppm de HPA y 6 ppm de una mezcla compuesta por 3 ppm de cada uno de los inhibidores anteriores sobre la constante de tiempo  $\tau$ , asociada a los procesos difusionales que se presentan a baja frecuencia en los espectros de impedancia.**

Finalmente, en la figura 41 se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), de las superficies de acero al carbono expuestas al medio de enfriamiento AS, a un tiempo de inmersión de 5 horas en ausencia y en presencia de inhibidores.

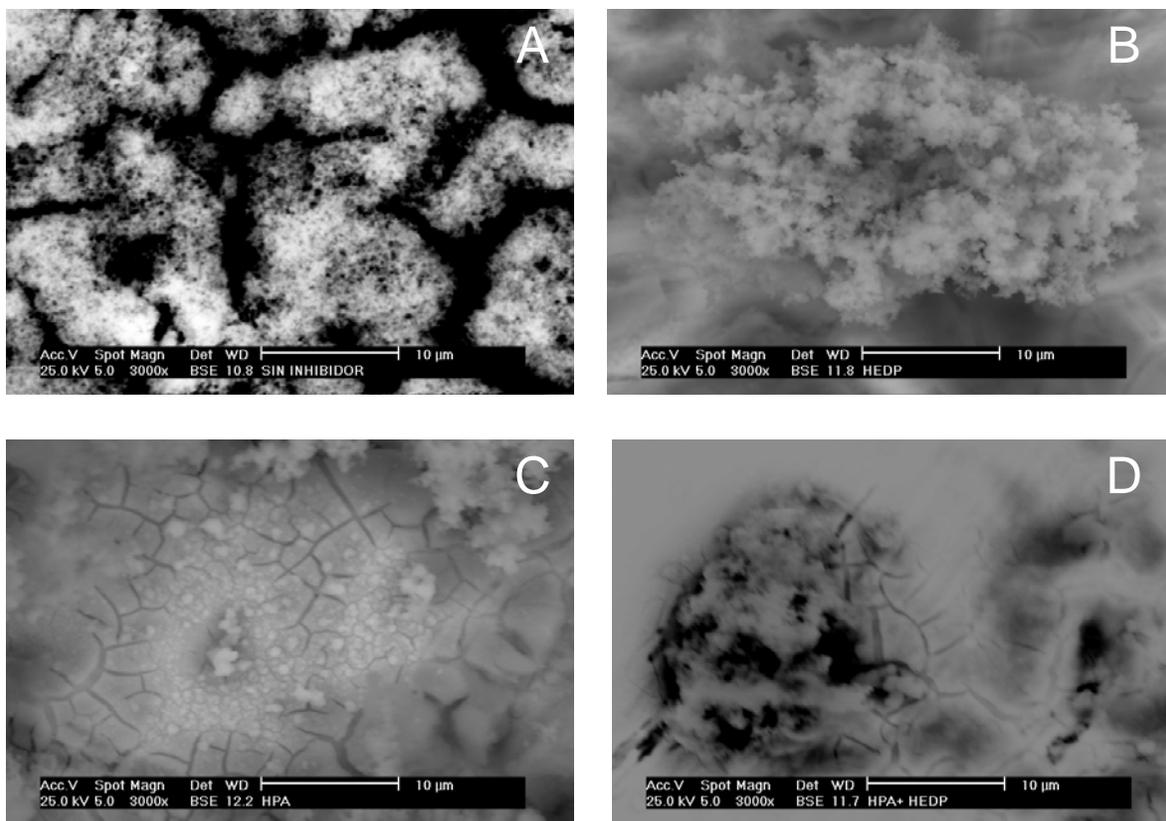
En el caso de la imagen correspondiente a la superficie expuesta en ausencia de inhibidores (Fig. 41A), el contraste permite apreciar una capa heterogénea de productos, confirmando el análisis efectuado por EIS. Un análisis efectuado por EDAX, permitió identificar además de los elementos característicos de los productos de corrosión (Fe, O, S y Cl, principalmente), la presencia de calcio en esta capa.

Por otro lado, la figura 41B muestra que las propiedades de la capa se modifican de manera importante por efecto del inhibidor de incrustación HEDP, la imagen sugiere que la capa tiene naturaleza porosa y se compone principalmente de productos de corrosión. Sin embargo, el análisis realizado por EDAX sobre los productos de corrosión, reveló una importante presencia de fósforo, indicando que de acuerdo con el análisis efectuado por EIS, el inhibidor promueve la formación de una capa más homogénea incorporándose además en la estructura de la misma.

La figura 41C muestra que el inhibidor de corrosión HPA, favorece la formación de una capa homogénea y de naturaleza compacta sobre la superficie del electrodo. En este caso, el análisis elemental sobre la capa, reveló la presencia de fósforo, oxígeno y calcio en proporciones importantes, indicando que efectivamente, este inhibidor se compleja con el calcio formando una capa compacta sobre la superficie del metal.

En lo que se refiere a la mezcla (Fig. 41D), se observa que se obtiene una capa compacta con características más homogéneas que las observadas con el HPA; además, se aprecia que existen pocos productos de corrosión. En este caso, el análisis por EDAX mostró nuevamente la presencia de calcio y fósforo, pero en esta ocasión, en cantidades menores a las obtenidas con los inhibidores por separado. Lo anterior indica que, mientras el inhibidor de corrosión (HPA), promueve la formación de una capa de productos, formada principalmente por el complejo del mismo inhibidor y el calcio; el inhibidor de incrustación (HEDP) regula el depósito del complejo de calcio-HPA. De esta manera, ambos inhibidores actúan de manera complementaria y sinérgica, confiriendo a la capa, las propiedades de

inhibición a la corrosión que se observaron en el análisis electroquímico y regulando al mismo tiempo la formación de incrustaciones.



**Fig. 41. Micrografías de SEM obtenidas sobre una superficie de acero al carbono después de un tiempo de inmersión de 5 horas en la solución AS, pH=7.8, 40°C y 2000 rpm: A) en ausencia de inhibidores; B) con 3 ppm de HEDP; C) con 3 ppm de HPA y D) con una mezcla compuesta de 3 ppm de cada uno de los inhibidores anteriores. El aumento de todas las imágenes es: 3000X.**

El estudio realizado por espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS, muestra que esta técnica es una alternativa rápida, económica y confiable, para el estudio y desarrollo de nuevos inhibidores para aguas de sistemas de enfriamiento.

De esta manera, fue posible identificar las modificaciones que ocurren, en función del tiempo, sobre el acero al carbono cuando es expuesto a un medio de enfriamiento. Se constató, que de manera natural, se forma una capa de productos de corrosión e

incrustación que evoluciona con el tiempo, modificando la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento; y por lo mismo, los procesos de corrosión e incrustación que ocurren en estos sistemas. Así mismo, fue posible establecer que los procesos mencionados están íntimamente relacionados y que ocurren de manera simultánea, en diferentes sitios de la superficie metálica. Además, fue posible determinar que, dependiendo del inhibidor aplicado, la naturaleza de la capa formada sobre el metal se modifica. De esta manera, se estableció que el inhibidor de corrosión, HPA, forma un complejo con el ión  $\text{Ca} (\text{II})$ , generando una capa con propiedades resistivas, que proporciona una buena protección contra la corrosión; mientras que el inhibidor de incrustación, HEDP, disminuye la formación de incrustaciones sobre la superficie, modificando la estructura del carbonato de calcio, al incorporarse en los cristales, teniendo además un efecto de inhibición a la corrosión. Lo anterior está de acuerdo con lo observado por SEM en este trabajo; y corrobora los estudios anteriores sobre estos inhibidores, realizados por las técnicas de XPS; y por técnicas tradicionales para la evaluación de este tipo de compuestos. Por último, se observó que entre estos inhibidores existe un efecto sinérgico, que proporciona al acero una buena protección contra la corrosión y la incrustación en medios de enfriamiento.

## **Conclusiones**

## **Conclusiones.**

A pesar de la complejidad que representa la caracterización de los procesos de corrosión e incrustación, que ocurren de manera simultánea en las superficies de acero al carbono, en contacto con soluciones similares, a las aguas de enfriamiento utilizadas en la industria petrolera, las estrategias experimentales y de análisis de resultados, desarrolladas en este trabajo, permitieron obtener información relevante sobre el desarrollo natural de estos fenómenos; así como, la identificación de las etapas involucradas en estos procesos, que son modificadas por la presencia de los inhibidores: de corrosión, HPA, y de incrustación HEDP.

La utilización de las técnicas electroquímicas, permitieron el desarrollo de metodologías para inducir incrustaciones de carbonato de calcio, de manera reproducible y controlada. Además, fue posible caracterizar electroquímicamente la forma alotrópica presente sobre la superficie de acero al carbono.

Utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica; y de manera particular los diagramas de Bode, de ángulo de fase, fue posible identificar las modificaciones que ocurren en función del tiempo, sobre el acero al carbono cuando es expuesto a un medio de enfriamiento.

Se constató que de manera natural, se forma una capa de productos de corrosión-incrustación que evoluciona con el tiempo, modificando la interfase acero al carbono/agua de enfriamiento; y por lo mismo los procesos de corrosión e incrustación que ocurren en estos sistemas.

Así mismo, fue posible establecer que los procesos de corrosión e incrustación, están íntimamente relacionados y que ocurren de manera simultánea en diferentes sitios de la superficie metálica.

Además, fue posible determinar que, dependiendo del inhibidor que se encuentre presente, la naturaleza de la capa que se forma sobre la superficie metálica se ve modificada. De esta manera se estableció que el inhibidor de corrosión HPA, forma un complejo con el calcio presente en el sistema, generando una capa de propiedades resistivas, que proporciona una buena protección contra la corrosión; mientras que el inhibidor de incrustación HEDP, disminuye la formación de incrustaciones sobre la superficie, y en su caso las remueve, teniendo además un efecto de inhibición a la corrosión. Lo anterior está de acuerdo con lo observado por SEM en este trabajo; y corrobora los estudios anteriores sobre estos inhibidores, realizados por otras técnicas.

Adicionalmente, fue posible identificar un efecto sinérgico entre los inhibidores utilizados en este trabajo, que proporciona al acero una buena protección contra la corrosión e incrustación en este tipo de sistemas.

Por otro lado, el comportamiento mostrado por los espectros de impedancia, en función del tiempo de inmersión (principalmente los diagramas de Bode de ángulo de fase), en ausencia y en presencia de inhibidores; y sobre superficies recién pulidas y previamente incrustadas, muestra que es posible utilizar esta técnica para describir cualitativa y cuantitativamente, los procesos que ocurren en la interfase superficie metálica (incrustada, corroída o recién pulida) / agua de enfriamiento.

Por último, la caracterización realizada por microscopía electrónica de barrido, SEM; y la espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS, mostró que estas dos técnicas se complementan de manera adecuada, proporcionando información relevante, tanto de los procesos de corrosión e incrustación en sistemas de enfriamiento, como de su inhibición.

De esta manera, las hipótesis planteadas al inicio de este trabajo de investigación, se cubren satisfactoriamente.

La información generada en el desarrollo de este trabajo, se considera de gran utilidad para el desarrollo de nuevos inhibidores para sistemas de enfriamiento; para la selección de

tratamientos adecuados; el establecimiento de dosificaciones óptimas de tratamientos químicos de este tipo; y para el estudio de mecanismos de acción de nuevos inhibidores.

## **Perspectivas del trabajo.**

En este trabajo, se abordó el estudio de los procesos de corrosión e incrustación por carbonato de calcio en aguas de sistemas de enfriamiento, así como el efecto que tienen en las diferentes etapas involucradas en los mismos, dos inhibidores utilizados industrialmente. De esta forma, se cuenta con metodologías electroquímicas que se consideran de gran utilidad para la selección, evaluación y diseño de nuevos inhibidores de corrosión e incrustación para este tipo de sistemas. Sin embargo, debido a la problemática tan compleja que se encuentra en estos sistemas, aún quedan muchas líneas de investigación que resulta conveniente considerar para estudios posteriores. A continuación se presentan algunas de las perspectivas del presente trabajo de investigación.

- 1) Utilizar las metodologías desarrolladas para el diseño sistemático de nuevos inhibidores de corrosión e incrustación para aguas de sistemas de enfriamiento.
- 2) Se pretende establecer un modelo fundamental que involucre parámetros físico-químicos, para describir la respuesta en impedancia de las diferentes interfases aquí estudiadas.
- 3) Estudiar el efecto del crecimiento microbiológico en los procesos de corrosión e incrustación en sistemas de enfriamiento.
- 4) Estudiar el efecto de contaminantes típicos en el proceso de corrosión e incrustación en sistemas de enfriamiento.
- 5) Establecer criterios apropiados para la evaluación y selección de tratamientos químicos para sistemas de enfriamiento.

# **Bibliografía**

## **Bibliografía.**

1. P.R. Puckorius and S.D. Strauss, *Power*, 5 (1995) 17.
2. G. Hooper, Meeting of Materials Preservation Group of the SCI held in London, June (1987).
3. B. A. Bross and R. J. Ferguson, Cooling Tower Institute Annual Meeting, Houston, Texas, February, (1988) Paper No. TP88-12.
4. S. Patel and A. J. Nicol, Extended Abstract of the NACE International Annual Conference and Corrosion Show, (1995) Paper No. 481.
5. N. H. de Leeuw and S. C. Parker, *J. Phys. Chem.*, 102, B (1998) 2914.
6. J. Marín, S. Castro y A. Estrada. Instituto Mexicano del Petróleo. Informes técnicos de la Evaluación a nivel industrial del paquete integral IMP-TE-504 en la refinería "Ing. Antonio M. Amor" de Salamanca, Gto., Enero-Junio de 1998.
7. A. Morales, S. Castro y A. Estrada. Instituto Mexicano del Petróleo. Informes técnicos de la Evaluación a nivel industrial del paquete integral IMP-TE-506 en la refinería "Hector Lara Sosa" de Cadereyta, Nvo. León, Enero-Diciembre de 1998.
8. M. Herro and R. D. Port, *The Nalco Guide to Cooling Water System Failure Analysis*, Ed. Mc Graw Hill, USA 1993 cap. 1 y 2.
9. *The Nalco Water Handbook*, Ed. Mc Graw Hill, USA 1998 cap. 4.
10. K. E. Mantel, W. H. Hartt and T. Y. Chen, *Corrosion*, 48, (1992) 489.
11. C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain and B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 1891.

12. Alexander and Moccari, *Corrosion Science*, 49, (1993) 921.
13. G. Bohnsack, K. H. Lee, D. A. Johnson and E. Buss, *Mater. Perform.*, 35 (1986) 32.
14. P. J. Sullivan and B. J. Hepburn, *Industrial Water Treatment*, November/December (1993) 52-57.
15. L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet and E. Triki, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1711.
16. C. Deslouis, M. C. Lafont, N. Pébere and D. You, *corrosion science*, 34 (1993) 1567.
17. C. Y. Chao, L.F. Lin and D. D. Macdonald, *J. electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1874.
18. F. E. Varella, L. M. Gassa and J. R. Vilche, *J. Electroanal. Chem.* 353 (1993) 147.
19. K. Noda, T. Tsuru and S. Haruyama, *Corrosion Science*, 31 (1990) 673.
20. N. Benzekri, R. Carranza, M. Keddami and H. Takenouti, *Corrosion Science*, 31 (1990) 627.
21. F. Mansfeld, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1533.
22. D. C. Silverman, *Corrosion* 47 (1991) 87.
23. H. P. Hack and J. R. Scully, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 33.

24. M. J. Esplandiu, E. M. Patrito and V. A. Macagno, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 809.
25. U. Rammelt and G. Reinhard, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 505.
26. A. Lasia and A Rami, *J. Electroanal. Chem.* , 294 (1990) 123.
27. J. R. Macdonald and D. R. Franceschetti, in “Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Materials and Systems”, J. Wiley & Sons, New York (1987).
28. T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.* 364 (1991) 111.
29. A. Sakharova, L. Nyicos, and Y. Plesckov, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 973.
30. M. Drogowska, L. Brossard and H. Mérand, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 217.
31. M. Drogowska, H. Mérand and A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.*, 33 (1996) 1169.
32. T. Hong, Y. H. Sun and W. P. Jepson, *Corrosion Science* 44 (2002) 101.
33. Y. Chen, T. Hong, M. Gopal and W. P. Jepson, *Corrosion Science* 42 (2000) 979.
34. S. Ramesh and S. Rajeswari, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 811.
35. G. Guzmano. G. Montesperelli and E. Traversa, *Material Science* 111-112 (1992) 3133.

36. I Felhósi, Zs. Keressztes, F. H. Kármán, M. Mohai, I. Bertóti and E. Kálmán, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 961.
37. N. Andritsos, A. J. Karabelas and P. G. Koutsoukos, Langmuir 13 (1997) 2873.
38. C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain and B. Tribollet, Electrochim. Acta 45 (2000) 1837.
39. H. J. Meyer, J. Crystal Growth 66 (1984) 639.
40. P.R. Puckorius, Corrosion, 4 (1983) 18
41. G. Pátzay, G. Stáhl, F. H. Kármán and E. Kálmán, Electrochim. Acta, 43 (1998) 137.
42. A. Neville, T. Hodgkiess and A. P. Morizot, J. Appl. Electrochem., 29 (1999) 455.
43. C. Gabrielli, M. Keddám, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset and M. Zidoune, Electroanal. Chem., 412 (1996) 189.
44. C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous and R. Rosset, J. Cryst. Growth, 200 (1999) 236.
45. C. Gabrielli, M. Keddám, A. Khalil, R. Rosset and M. Zidoune, Electrochim. Acta, 42 (1997) 1207.
46. C. Gabrielli, M. Keddám, A. Khalil, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset and M. Zidoune, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 2386.
47. L Dudin, Extended Abstract of the National Association of Corrosion Engineers Annual Meeting, (1980) 291.

48. A. D. Mercer, *Mater. Perform.*, 6 (1990) 45.
49. M. A. Pech-Canul and L. P. Chi-Canul, *Corros. Sci.* 55 (1999) 948.
50. L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet and E. Triki, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 4357.
51. M. Sfaira, A. Srhiri, M. Keddami and H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 4395.
52. S. Keysar, D. Asno, R. Semita and D. Bramson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 2903.
53. F. H. Kármán, I. Felhósi, E. Kálmán, I. Cserny and L. Kóvér, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 69.
54. P. Labine, W. Norman, D. King and J. Minalaga, ASTM STP 908, G. C. Moran and Labine Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1986) 307.
55. ASTM Standards D.2688-89 Corrosivity of Water en absence of Heat Transfer (Weight Loss Methods) 156.
56. P. J. Sullivan, T. Young and J. Garey, *Industrial water Treatment* November/December (1996) 39.
57. J. Marín-Cruz, E. García-Figueroa, M. Miranda-Hernández and I. González, *Water Res.*, 38 (2004) 173
58. B. A. Bouckamp, *Users Manual Equivalent Circuit*, ver. 4.51 (1993).

59. J. Marín-Cruz. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (2001).
60. J. Marín-Cruz and I. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) B-1.
61. J. Marín-Cruz, R. Cabrera-Sierra, M. A. Pech-Canul and I. González, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 337.
62. S. Xu, C. A. Melendres, J. H. Park and M. A. Kamrath, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 3315-3323.
63. C. Cachet and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 131.
64. C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddam and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 745.
65. C. Cachet and R. Wiart, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 1009.
66. C. Deslouis, C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, Rosset, B. Tribollet and M. Zidoune, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 1219.
67. D. B. Rice, *Power*, June (1993) 103.
68. P. Sullivan, B. J. Hepburn, *Industrial Water Treatment*, November/December, (1993) 52.
69. W. Neagle, *Surface and Interface characterization in Corrosion*, NACE International, Sadiq Shah, Ph. D. Editor, Houston Texas, USA (1994) 239.
70. P. J. Sullivan, T. Young and J. Garey, *Industrial Water Treatment*, November/December (1996) 39.
71. W. H. Hartt, C. H. Culberson and W. S. Smith, *Corrosion NACE*, 40 (1984) 609.

72. B. L. Libutti, J. G. Knudsen and R. W. Muller, *Mater. Perform.*, November (1984) 47.
73. S-H. Lin and S. C. Corrosion NACE, 44, (1988) 615-622.
74. A. Neville, A. P. Morizot and T. Hodgkiess, *Mater. Perform.*, May (1998)50.
75. C. H. Hsu and F. Mansfeld, *Corrosion*, 57 (2001) 747.
76. C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzain, and B. Tribollet, *Electrochim. Acta.*, 43, (1998) 1891.
77. L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet and E. Triki, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 4357.
78. M. Duprat, M. C. Lafont and B. Dabosi, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 353.
79. K. Jüttner, W. J. Lorenz, M. W. Kendig and F. Mansfeld, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 332.
80. 43. J. Telegdi, E. Kálmán and F.H. Kármán, *Corrosion Sci.* , 33 (1992) 1099.

## **Anexo A**

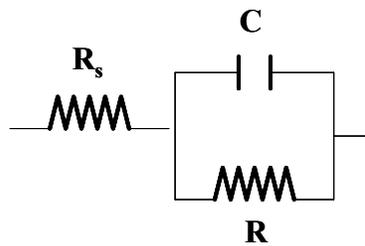
### Conversión del parámetro $Y_0$ del elemento de fase constante en una capacitancia.

De acuerdo con Shu y Mansfeld [75], la ecuación A-a, es la correcta para convertir el parámetro  $Y_0$  de un elemento de fase constante, en una capacitancia.

$$C = Y_0 (\omega_m'')^{n-1} \quad \text{A-a}$$

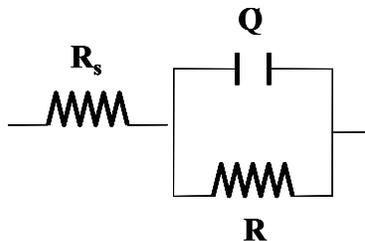
Donde:  $\omega_m''$  es la frecuencia en la que la parte imaginaria de la impedancia,  $Z''$ , tiene un máximo.

Por otro lado, si consideramos un caso simple, en el que la respuesta en impedancia se ajuste con un circuito equivalente sencillo de una resistencia,  $R_s$ , en serie con una combinación en paralelo (R-C), figura A-1.



**Figura A-1. Circuito equivalente de la resistencia,  $R_s$ , en serie con un arreglo en paralelo (R-C).**

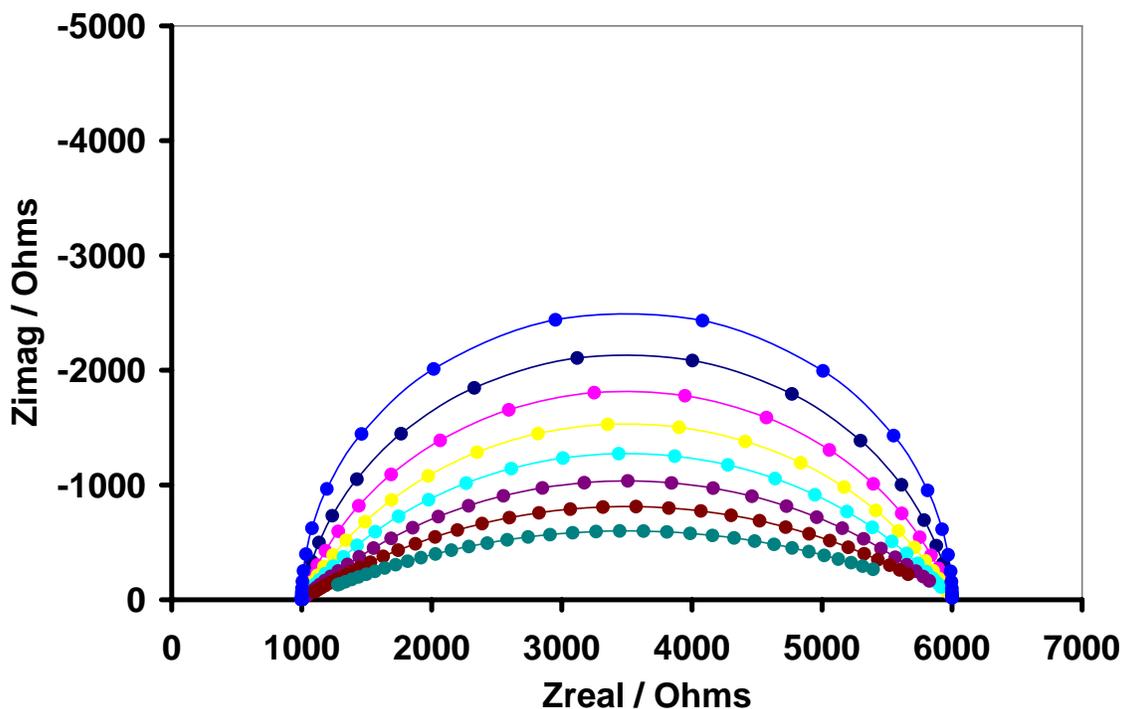
Para el caso particular en que  $n=1$ , la ecuación A-a conduce a que  $C = Y$ ; lo que implica que, el ajuste de la respuesta en impedancia del caso en cuestión, puede realizarse indistintamente por el circuito de la figura A-1, o por un arreglo  $R_s$ , en serie con una combinación en paralelo (R-Q), mostrado en la figura A-2. Donde: Q representa el elemento de fase constante, CPE, el cual se compone por  $Y_0$  y el factor de dispersión de frecuencia  $n$ .



**Figura A-2. Circuito equivalente de la resistencia,  $R_s$ , en serie con un arreglo en paralelo (R-Q).**

Si se considera un caso en que todos los parámetros y elementos de circuito, incluyendo la capacitancia, se mantienen constantes; a partir del circuito de la figura A-2, un ejercicio de simulación permite evaluar el efecto de la variación en el parámetro  $n$ .

De esta manera, la figura A-3 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos por simulación utilizando el programa desarrollado por Bouckamp [58] y el circuito de la figura A-2. Los valores utilizados para la simulación fueron:  $R_s = 1000 \Omega$ ;  $R = 5000 \Omega$ ; mientras que el valor de  $n$  se varió desde 1.0 a 0.3. La simulación se llevó a cabo de tal forma que para todos los casos  $C = 1.0^{-5} F$ .



**Figura A-3. Simulación del efecto del parámetro  $n$  sobre la respuesta en impedancia de un circuito equivalente  $R(RQ)$ ; los valores utilizados para la simulación son:  $R_s = 1000 \Omega$ ;  $R = 5000 \Omega$ ; intervalo de variación de  $n$  para la simulación: 1.0-0.3, con disminuciones de 0.1. La simulación se llevó a cabo de tal forma que para todos los casos  $C = 1.0^{-5} F$ .**

En la figura A-3, es posible apreciar que una disminución de 0.1 en el valor del parámetro  $n$ , tiene un efecto muy significativo en la forma del espectro de impedancia, produciendo un efecto de “achatación”; y generando valores menores en la impedancia imaginaria;  $Z''$ ; este efecto es más evidente en la medida en que el valor de  $n$  disminuye. Sin embargo, es conveniente mencionar, que en todos los casos, el valor de la capacitancia es el mismo ( $10^{-5}F$ ), mientras que los valores de  $Y_o$ , obtenidos en la simulación con el elemento de fase

constante, CPE, se modifican inversamente en relación a la variación de n, de acuerdo con la tabla A-T1.

$R_s / \Omega$	$R / \Omega$	$Y_0$	$n$	$C / F$
1000	5000	$1.0^{-5}$	1.0	$1.0^{-5}$
		$1.3182^{-5}$	0.9	$1.0^{-5}$
		$1.7376^{-5}$	0.8	$1.0^{-5}$
		$2.2905^{-5}$	0.7	$1.0^{-5}$
		$3.0193^{-5}$	0.6	$1.0^{-5}$
		$3.9799^{-5}$	0.5	$1.0^{-5}$
		$5.2463^{-5}$	0.4	$1.0^{-5}$
		$6.9156^{-5}$	0.3	$1.0^{-5}$

**Tabla A-T1. Valores de  $Y_0$ , obtenidos por el ajuste con un elemento de fase constante, CPE, de las simulaciones mostradas en la figura A-3.**

Este comportamiento indica que el uso de  $Y_0$  en lugar de C puede conducir a errores significativos en la interpretación cuantitativa de los espectros de impedancia.

Si se considera que la contribución de la capacitancia en la magnitud de la impedancia,  $|Z|$ , está contenida en el valor de la impedancia imaginaria,  $Z''$ , entonces, su valor debe ser evaluado en la frecuencia donde se manifiesta la máxima contribución a la magnitud de la impedancia. Una estimación de esta frecuencia, en el valor máximo del ángulo de fase, a partir del diagrama de Bode, conduce a errores significativos en el valor de la impedancia, debido a que el máximo del ángulo depende del valor de n, según se muestra en la figura A-4.

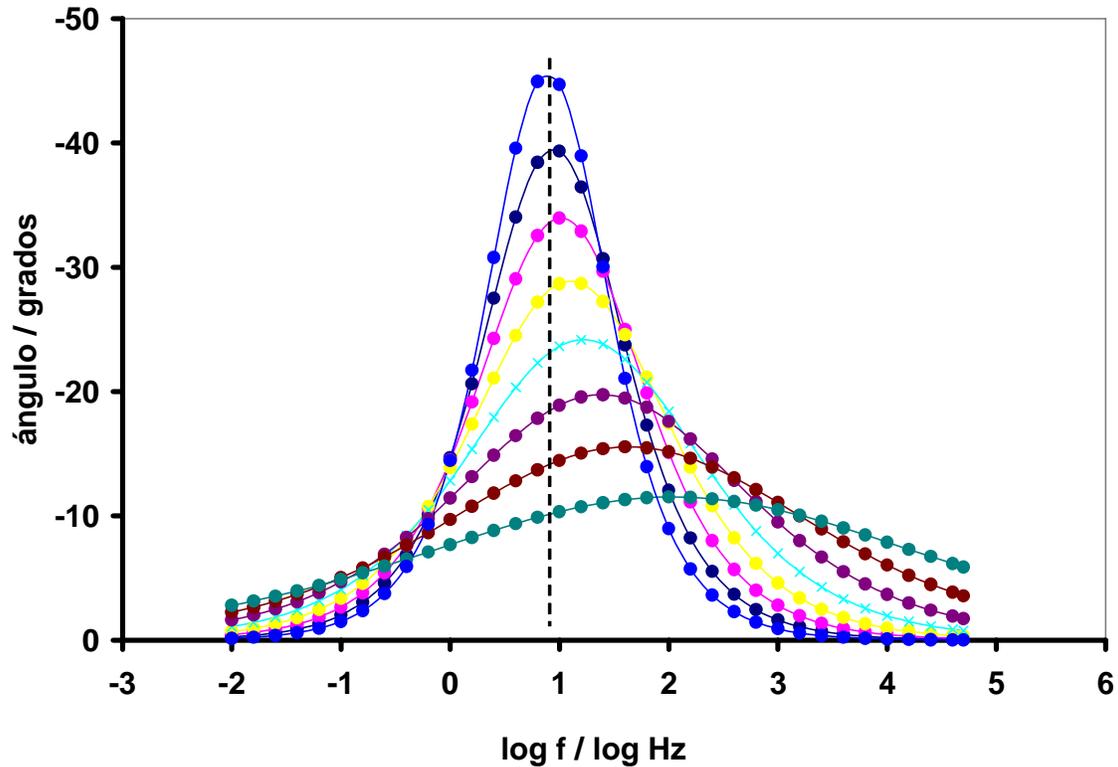


Figura A-4. Simulación del efecto del parámetro  $n$  sobre el valor de la frecuencia donde ocurre el ángulo máximo en la respuesta de impedancia de un circuito equivalente  $R(RQ)$ ; los valores utilizados para la simulación son:  $R_s = 1000 \Omega$ ;  $R = 5000 \Omega$ ; intervalo de variación de  $n$  para la simulación:  $1.0-0.3$ , con disminuciones de  $0.1$ . La simulación se llevó a cabo de tal forma que para todos los casos  $C = 1.0^{-5} F$ .

Por otro lado, la figura A-5 muestra que en la gráfica de  $Z''$  vs  $\log f$ , la frecuencia donde ocurre el máximo,  $\omega_m''$ , es prácticamente independiente de  $n$ . Entonces, es posible evaluar el valor de la capacitancia con este valor de frecuencia, utilizando la ecuación A-a.

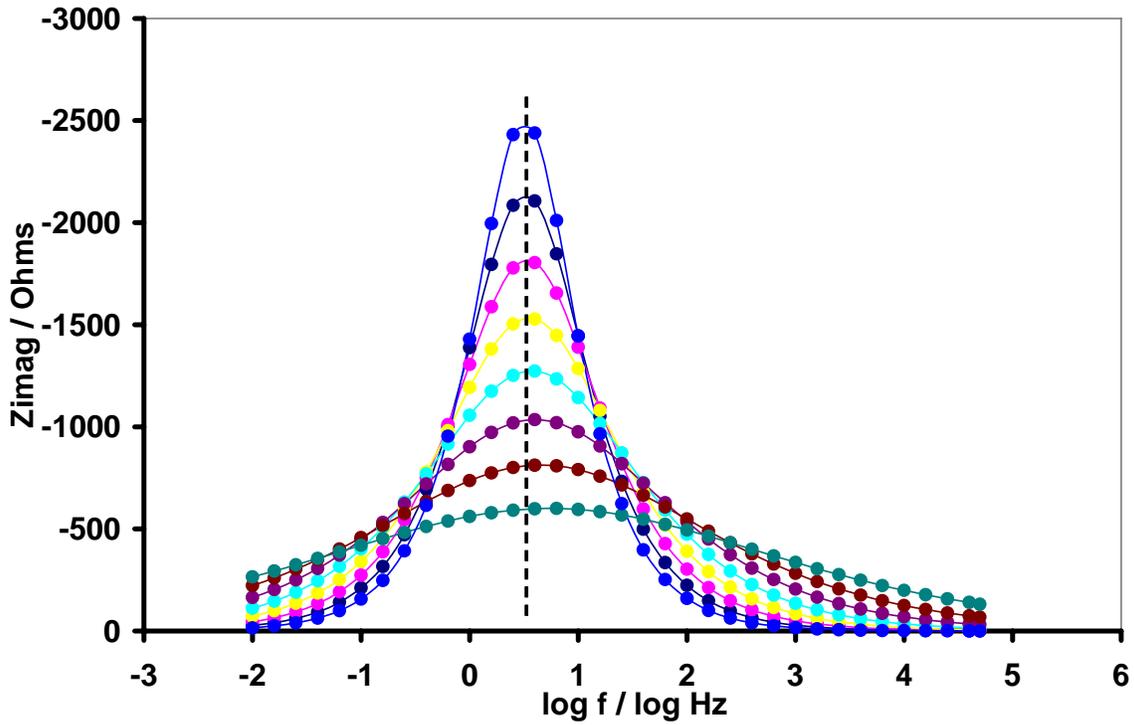


Figura A-5. Simulación del efecto del parámetro  $n$  sobre el valor de la frecuencia donde se presenta el valor máximo de la impedancia imaginaria,  $Z''$ , las simulaciones se obtienen a partir de un circuito equivalente R(RQ); los valores utilizados para la simulación son:  $R_s = 1000 \Omega$ ;  $R = 5000 \Omega$ ; intervalo de variación de  $n$  para la simulación: 1.0-0.3, con disminuciones de 0.1. La simulación se llevó a cabo de tal forma que para todos los casos  $C = 1.0^{-5} \text{ F}$ .

La ecuación A-a toma en cuenta que la impedancia de CPE, está dada por la ecuación A-b:

$$Z(\text{CPE}) = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad \text{A-b}$$

La ecuación A-a, es derivada en base al hecho que a  $\omega_m''$ , la parte real de la impedancia,  $Z'$ , es independiente de  $n$  [75], entonces, la impedancia de una capacitancia ideal,  $Z_c = (2\pi fC)^{-1} = Z(\text{CPE})$  a  $f''_{\text{max}}$ . Con base en esta relación, se puede mostrar que:

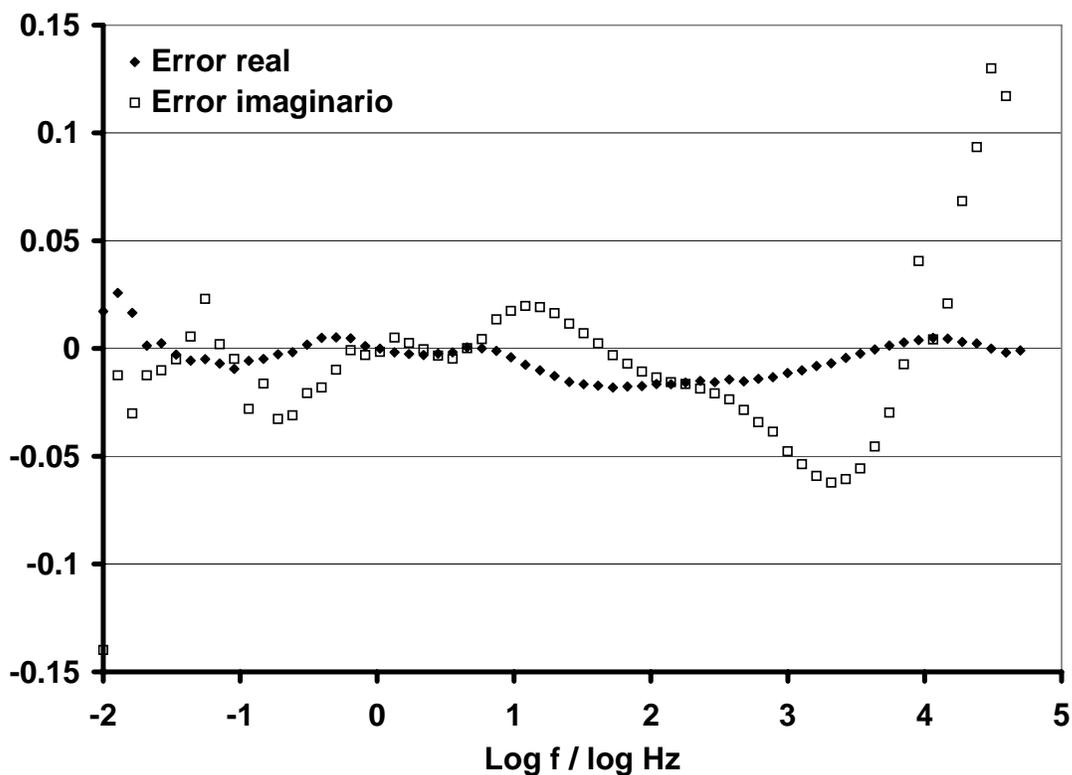
$$|Z|^2 = 1 / Y_0^2 (\omega_m'')^{2n} = 1 / (\omega_m'')^2 C^2 \quad \text{A-c}$$

Con lo que se llega a la ecuación A-a. Para los parámetros usados en las simulaciones de la figura A-3 a A-5:  $Z' (f''_m) = R / 2 = 2500 \text{ ohms}$ , independiente de  $n$ , mientras que para  $n = 1$ ,  $Z'' (f''_m) = -Z' (f''_m)$ .

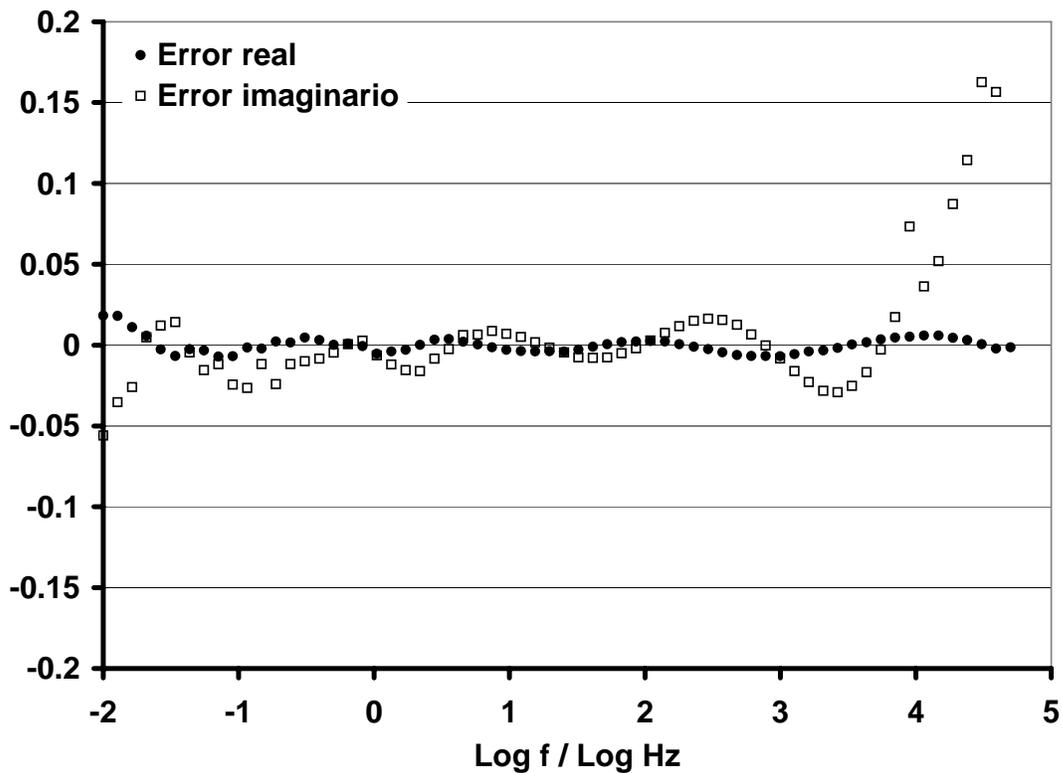
## **Anexo B**

**Distribución típica de errores para los espectros de impedancia ajustados con los circuitos equivalentes de las figuras 21 del capítulo VII y 34 del capítulo VIII.**

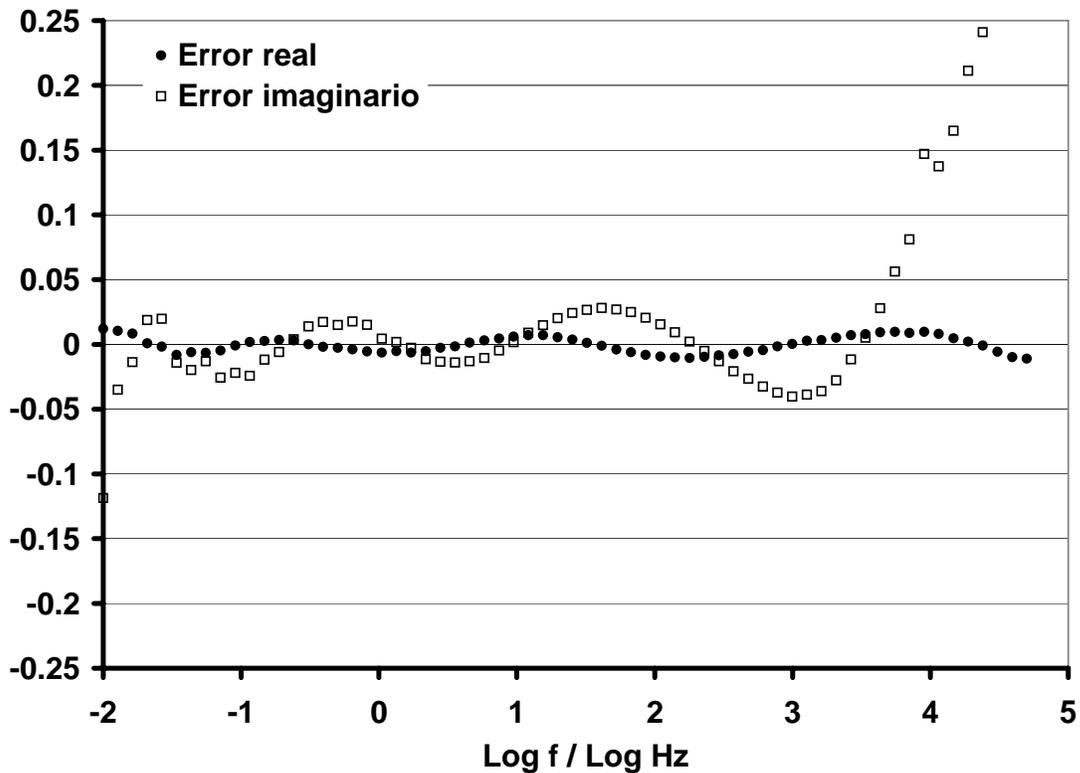
Los experimentos correspondientes a cada distribución de errores se indican en cada figura.



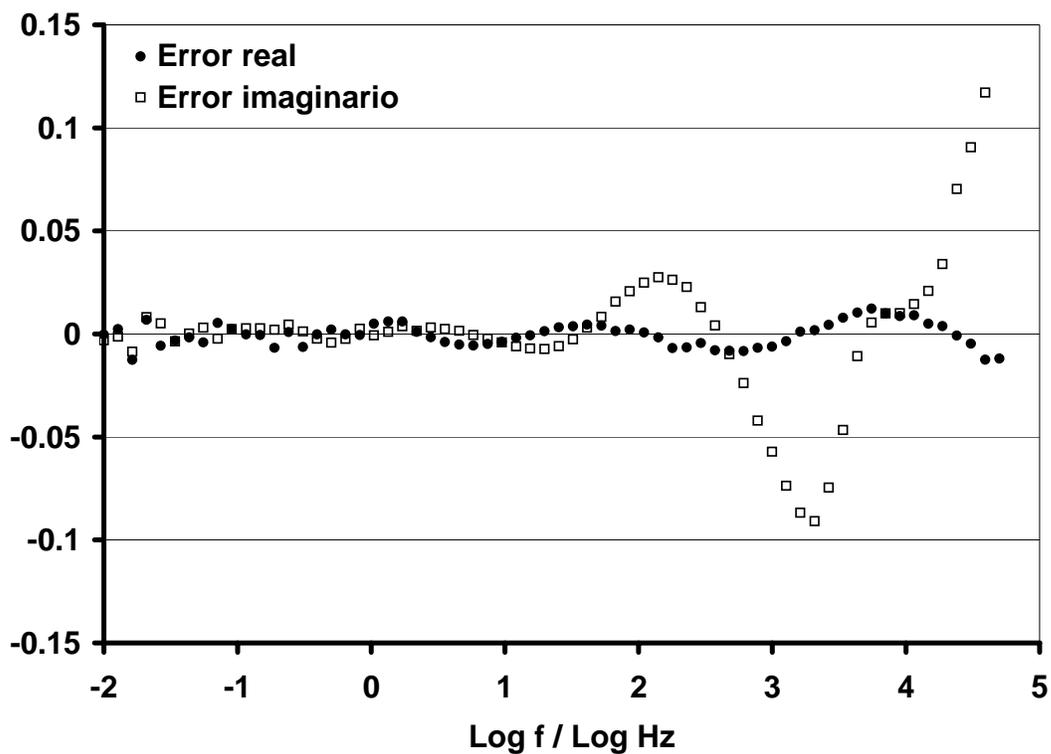
**Figura B-1. La gráfica corresponde al ajuste del experimento realizado sobre una superficie de acero al carbono, previamente incrustada con aragonita a partir de la solución de más alta concentración de calcio, AS3C. El espectro se obtuvo, después de un tiempo de inmersión de 1 hora en la solución de caracterización, AS; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. (Monitoreo de la evolución de la incrustación en función del tiempo)**



**Figura B-2.** La gráfica corresponde al ajuste del experimento realizado sobre una superficie de acero al carbono, previamente incrustada con aragonita a partir de la solución de más alta concentración de calcio, AS3C, y caracterizada posteriormente en la solución, AS, después de un tiempo de inmersión de 1 hora, en presencia de 3 ppm del inhibidor de incrustación HEDP; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. (Efecto de los inhibidores en la remoción de la incrustación)



**Figura B-3.** La gráfica corresponde al ajuste del experimento realizado sobre una superficie de acero al carbono, previamente incrustada con aragonita a partir de la solución de más alta concentración de calcio, AS3C, en presencia de 3 ppm de un inhibidor de corrosión, HPA y caracterizada posteriormente en la solución, AS, después de un tiempo de inmersión de 3 horas; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. (Efecto de los inhibidores en la formación de la incrustación)



**Figura B-4.** La gráfica corresponde al ajuste del experimento realizado sobre una superficie de acero al carbono, después de un tiempo de inmersión de 5 horas en la solución de caracterización, AS, en presencia de 3 ppm de un inhibidor de corrosión, HPA y 3 ppm del inhibidor de incrustación HEDP; 40° C, pH 7.8 y 2000 rpm. (Efecto de los inhibidores en la evolución natural de los procesos de corrosión e incrustación)

## **Anexo C**



## Evaluation of the Extent of Carbon Steel Surface Damage by Calcium Carbonate Scale

J. Marin-Cruz<sup>a,b</sup> and I. González<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana, 09340 México, D.F., México

<sup>b</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Coordinación de Ingeniería Molecular, Área de Materiales y Corrosión, 07730 México, D.F. Mexico

Calcium carbonate scale damage in the allotropic forms of calcite and aragonite was selectively induced on freshly polished carbon steel surfaces in cooling system media. The damaged surfaces were submitted to cyclic voltammetry using a potassium ferrocyanide/sodium nitrate aqueous solution as the oxidizing medium to establish a method for evaluating the extent of scale coverage.

© 2001 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/1.1421345] All rights reserved.

Manuscript submitted May 20, 2001; revised manuscript received July 31, 2001. Available electronically November 20, 2001.

Industrial cooling systems and other processes using natural waters above ambient temperatures face difficulties controlling calcium carbonate scale. Accumulation of calcium carbonate creates problems, since its low conductivity reduces the operational capacity of heat exchangers and the presence of insoluble residues can significantly obstruct water flow.<sup>1</sup>

Many studies have addressed determination of the calcium carbonate incrustation rate and morphology.<sup>2-7</sup> Electrochemically accelerated incrustation is induced by applying a potential over an established time (chronoamperometry). This method reduces dissolved oxygen in water containing the  $\text{Ca}^{2+}$  ion to produce hydroxide ions, which in turn increases the local pH to promote  $\text{CaCO}_3$  precipitation. Although this technique gives an approximation of the incrustation rate, it provides incomplete information on the extent of coverage, since oxygen is always reduced in the presence of the  $\text{Ca}^{2+}$  ion such that  $\text{CaCO}_3$  precipitates indefinitely. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is another technique that provides determination of the degree of incrustation coverage.<sup>3,5,8</sup> In the same way, it was shown that electrohydrodynamic impedance (EHD) is an able method to evaluate the extent of coverage in well-behaved systems (*i.e.*, platinum surface);<sup>9</sup> however, the data analysis is quite complicated by both techniques. Other methods of analysis performed using scanning electronic microscopy (SEM) and electronic transmission microscopy are time-consuming and costly.<sup>10</sup>

Proper evaluation of the extent of incrustation coverage in heat-transfer processes, water transport, and corrosion processes are important to numerous industrial factors. We designed this study to establish an electrochemical method that would provide a rapid and inexpensive evaluation of the degree of calcium carbonate incrustation in such systems.

### Experimental

The experiments were performed in a conventional, three-electrode cell. A saturated calomel electrode (SCE) served as the reference and a graphite bar as the counter electrode, each accessed in a separate compartment. The working electrode was a 1018 carbon steel disk with  $0.5 \text{ cm}^2$  surface area. The electrode surface was pretreated by mechanical polishing with a silicon carbon 600 file, followed by cleaning for 5 min in an ultrasonic acetone bath. Pretreatment of the working electrode was performed prior to submitting the surface to incrustation damage.

Different scale damage was induced by applying direct potential pulses at 2000 rpm. Cyclic voltammetry was used to evaluate the degree of damage using a PAR model 273 potentiostat/gavanostat. All potentials are reported in reference to the SCE.

The aqueous electrolyte system for induction of the different incrustation damage is referred to as the AS3C system and is com-

posed of 360 ppm  $\text{Ca(II)}$ , 150 ppm  $\text{Mg(II)}$ , 50 ppm  $\text{SiO}_2$ , 200 ppm  $\text{SO}_4(-\text{II})$ , 200 ppm  $\text{Cl}(-\text{I})$ , 10 ppm  $\text{PO}_4(-\text{III})$ , and 0.1 ppm  $\text{Fe(II)}$ .

All damage was induced in the AS3C system at pH 7.8 and  $40^\circ\text{C}$ . An aqueous solution of  $10^{-2} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/1.0 \text{ M NaNO}_3$  was used to evaluate the different degrees of incrustation damage.

**Damage induction.**—Carbon steel surfaces were incrustated as described,<sup>11</sup> with two allotropic forms of calcium carbonate separately and as a mixture. Direct pulses were applied to produce calcite at a potential of  $-1.75 \text{ V vs. SCE}$ , aragonite at  $-1.1 \text{ V vs. SCE}$ , and a mixture of the two at  $-1.3 \text{ V vs. SCE}$ .

**Evaluation of the extent of coverage.**—We used the following methods to evaluate the degree of electrode coverage by the incrustations.

1. Damage was induced on a freshly polished carbon steel electrode according to the method described in the previous section. Direct potential was applied for varying time periods of 1, 3, 5, 8, 10, 13, and 15 min to achieve the different degrees of damage.

2. The incrustated surfaces were introduced in a  $10^{-2} \text{ M}$  ferricyanide solution, and cyclic voltammetric experiments were performed at a scan rate potential of  $50 \text{ mV/s}$ . The scan potential was initiated in the positive direction until  $E_\lambda = 1.0$ , then the direction scan was reversed until  $E_\lambda = -1.0$  and the scan potential direction was again reversed to  $E_\lambda = 1.0 \text{ V}$ . This same procedure was repeated on a freshly polished surface.

### Results and Discussion

Reproducible induction of calcium carbonate scales on a carbon steel surface by electrochemical treatment was demonstrated in a previous publication.<sup>10</sup> In addition, we established a method for selectively producing scales of calcite, aragonite, or a mixture of the two using cooling waters to simulate the average composition of cooling waters used in Mexican oil refineries. Figure 1 shows an example of the SEM images of the two types of incrustation (calcite and aragonite) induced by electrochemical techniques.

**Evaluation of the extent of incrustation coverage.**—An interaction between the media and the metallic surface is required in order to evaluate the degree of incrustation coverage. An aqueous solution of  $10^{-2} \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/1.0 \text{ M NaNO}_3$  was selected as a medium sensitive to the active surface.

Figure 2 shows an example of the typical voltammograms obtained with a freshly polished 1018 carbon steel surface, as well as those obtained with surfaces incrustated with calcite for different damage times. On the freshly polished surface, the voltammogram (Fig. 2a) shows that initiating the scan potential in the positive direction reveals an oxidation process with a large associated current which decreased significantly as the corrosion products covered the electrode surface. Before the current reached a minimal value, a second

\* Electrochemical Society Active Member.  
† E-mail: igm@xanum.uam.mx

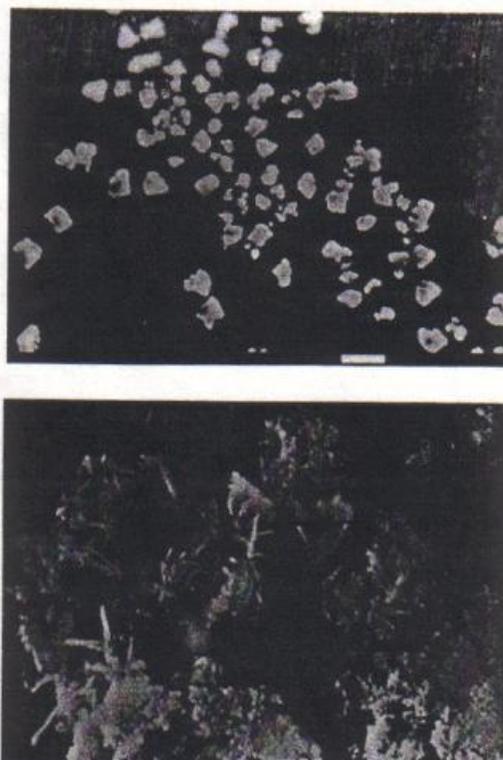


Figure 1. SEM images of different allotropic forms of calcium carbonate incrustation induced on 1018 carbon steel by electrochemical treatments, previously described: (a, top) calcite and (b, bottom) aragonite.<sup>10</sup>

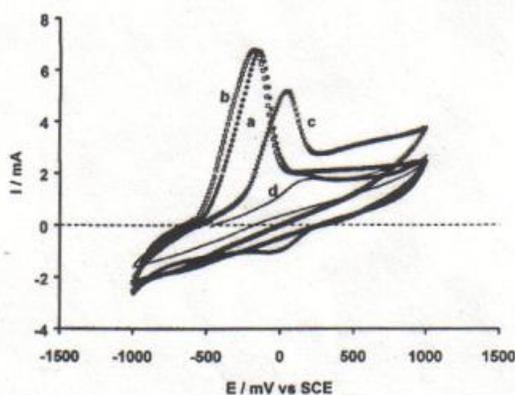


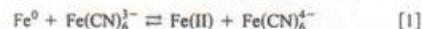
Figure 2. Typical voltammograms ( $v = 50$  mV/s) obtained with a 1018 carbon steel electrode, without rotation, initiating the scan in the positive direction in a  $10^{-2}$  M  $K_3[Fe(CN)_6]/1.0$  M  $NaNO_3$  solution. The surfaces were previously modified with calcite incrustation at different damage times: (a) freshly polished surface, and (b) 60, (c) 300, and (d) 900 s.

oxidation process was observed. At more positive potentials, the currents again increased probably due to dissolution of the layer of corrosion products. In the reversed scan, two reduction processes appeared. The first of these is associated with the reduction of the corrosion products generated in the second oxidation process of the direct scan and the second with the reduction of water molecules.

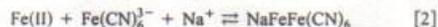
Figure 2b-d shows the responses obtained with surfaces previously incrustated with different degrees of calcite damage, in the aqueous solution  $10^{-2}$  M  $K_3[Fe(CN)_6]/1.0$  M  $NaNO_3$  at  $v = 50$  mV/s scan rate with an initial positive scan. As incrustation damage increased, the currents associated with the carbon steel oxidation process decreased, and once the surface became incrustated with calcite, the first reduction process seen on the freshly polished surface was no longer observed. The peak potential moved toward more positive values as more severe damage occurred, indicating that this oxidation process becomes more difficult as the surface coverage by calcium carbonate increases.

The surfaces incrustated with aragonite and with the calcite/aragonite mixture also showed similar voltammetric behavior.

These results indicate that potassium ferricyanide favors iron oxidation, since the following reaction occurs on the electrode surface



In the presence of sodium this leads to the formation of a complex known as Turnbull blue<sup>12</sup> according to the reaction



This effect is seen in the experiments as the Turnbull blue compound falls off the electrode surface during immersion such that the electrode remains partially covered. During the potential scan in the positive direction, the  $Fe(CN)_6^{4-}$  ion (formed via Eq. 1) is electrochemically oxidized to form the complex known as Prussian blue.<sup>12</sup> The reaction occurs in the same potential zone where the carbon steel is electrochemically oxidized to Fe(II), which explains the high currents associated with the carbon steel oxidation process (i.e., catalytic oxidation process). The interaction of the aqueous  $10^{-2}$  M  $K_3[Fe(CN)_6]/1.0$  M  $NaNO_3$  solution with the electrode surface was used to evaluate the degree of incrustation damage. In other works, it was shown that the ferricyanide reduction limited by diffusion is not proportional to the free surface for partially blocked electrodes.<sup>9</sup> However, in our case this reduction process is not used as a probe reaction, since the ferricyanide reacts previously with the noncovered carbon steel surface (Reaction 1), hence the catalytic oxidation of carbon steel in the presence of Turnbull blue was used as a probe reaction for extent of coverage.

**Active surface area estimation.**—To establish a quantitative parameter for estimating the active area, the charge associated with the voltammetric oxidation peak obtained for incrustated surfaces was evaluated. Figure 3 shows the behavior of the charge associated with the voltammetric oxidation process, along with the percent incrustation coverage, as a function of damage time for the three different incrustation types.

In the case of calcite, the more severe the damage, the general trend of a decrease in the charge (area below the curve) was observed. As the damage time increased, the peak potential moved toward more positive values (Fig. 2), indicating a less active surface as the damage increased and thus a decrease in the corrosion process.

For surfaces incrustated with aragonite, the charges associated with the steel oxidation process were greater with moderate damage, and less with severe damage in respect to the values obtained for calcite-incrustated surfaces. This indicates that given the crystalline structure of aragonite (dendritic form), for moderate surface damage, the electrode is covered with a porous incrustation which allows the oxidation process to proceed more than it can in the presence of calcite incrustations, since calcite has a very compact structure. Nonethe-

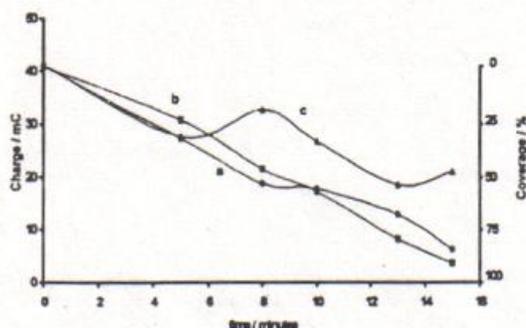


Figure 3. Behavior of the oxidation process associated charge and surface coverage as a function of damage time with incrustations of different calcium carbonate allotropic forms. Charges were evaluated based on voltammetry performed in a  $10^{-2}$  M  $K_3[Fe(CN)_6]$ /1.0 M  $NaNO_3$  solution and percent coverage determined according to Eq. 3. Allotropic forms of calcium carbonate covering the surface are (a) calcite, (b) aragonite, and (c) calcite-aragonite mixture.

less, when the degree of damage is such that the porosity of the structure is covered by the scale, itself (at damage times of 12 and 15 min), the oxidation process is deterred and the oxidation-associated charge values are lower.

Charges produced by the calcite-aragonite mixture-damaged surfaces present irregular behavior as a function of damage time. In general, the charge values are greater than those obtained in experiments with surfaces damaged by calcite or aragonite individually, which could indicate that the mixture of the two morphologies in the incrustation arrange themselves in such a way that the electrode surface is more exposed. This could occur if in some zones, aragonite crystals grew over calcite, while in others calcite grew over aragonite crystals, providing an incrustation layer which is less protective of the electrode surface than either deposit formed independently.

The behavior of the charges produced by calcite and aragonite as a function of the time damage is practically linear in both cases, with a correlation coefficient of 0.975 for calcite and 0.996 for aragonite. These results show that an acceptable degree of coverage in relation to the clean surface in the  $10^{-2}$  M  $K_3[Fe(CN)_6]$ /1.0 M  $NaNO_3$  solution can be determined according to the following expression

$$\left(\frac{Q_1 - Q_d}{Q_1}\right)100 = \% \text{ surface damage} \quad [3]$$

where  $Q_1$  is the charge associated with the oxidation process on the clean surface and  $Q_d$  is the charge associated with the oxidation process on the incrustated surface. Thus, Fig. 3 shows that as damage time for calcium carbonate incrustation covering the steel increases, the degree of coverage also increases.

### Conclusions

The results presented here show that independent of morphology, calcium carbonate incrustations modify the 1018 carbon steel dissolution process, as evidenced by a decreasing current associated with the steel oxidation process on incrustated surfaces in the  $10^{-2}$  M  $K_3[Fe(CN)_6]$ /1.0 M  $NaNO_3$  solution.

The linear behavior of the charge associated with the oxidation process in the cyclic voltammetric experiments of incrustated surfaces in the  $10^{-2}$  M  $K_3[Fe(CN)_6]$ /1.0 M  $NaNO_3$  solution show that for the allotropic calcite and aragonite forms, a comparative evaluation of the degree of carbon steel surface coverage is acceptable after 5 min damage time. Regardless of whether the aragonite is very porous, Eq. 3 allows surface coverage evaluation. This method provides a rapid and simple estimate of the degree of surface coverage.

### Acknowledgments

J.M.-C. thanks CONACYT for the graduate scholarship and the Programa de Ingenieria Molecular (IMP) for their aid in performing this study.

Universidad Autónoma Metropolitana assisted in meeting the publication costs of this article.

### References

1. P. R. Puckorius and S. D. Strauss, *Power*, **5**, 17 (1995).
2. A. Neville, T. Hodgkiss, and A. P. Morizot, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 445 (1999).
3. C. Gabrielli, M. Keddam, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset, and M. Zidoune, *J. Electroanal. Chem.*, **412**, 189 (1996).
4. C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, and M. Zidoune, *Electrochim. Acta*, **42**, 1207 (1997).
5. C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset, and M. Zidoune, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2386 (1998).
6. L. Dudin, Extended Abstracts of the National Association of Corrosion Engineers Annual Meeting, p. 291, Houston, TX (1980).
7. C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous, and R. Rosset, *J. Cryst. Growth*, **200**, 236 (1999).
8. C. Deslouis, C. Gabrielli, M. Keddam, A. Khalil, R. Rosset, B. Tribollet, and M. Zidoune, *Electrochim. Acta*, **42**, 1219 (1997).
9. C. R. S. Silva, O. E. Barcia, O. R. Mattos, and C. Delouis, *J. Electroanal. Chem.*, **365**, 133 (1994).
10. H. Cachet, O. Devos, G. Folcher, C. Gabrielli, H. Perrot, and B. Tribollet, *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, C23 (2001).
11. J. Marin-Cruz, E. Garciafigueroa, M. Miranda-Hernandez, and I. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.*, Submitted.
12. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, pp. 860-861, Interscience Publishers, New York (1967).

## Electrochemical treatments for selective growth of different calcium carbonate allotropic forms on carbon steel

J. Marín-Cruz<sup>a,b</sup>, E. García-Figueroa<sup>b</sup>, M. Miranda-Hernández<sup>c</sup>, I. González<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Apdo. Postal 55-534, 09340 México, D.F., México*

<sup>b</sup> *Instituto Mexicano del Petróleo, Coordinación de Ingeniería Molecular, Área de materiales y corrosión y Laboratorio central, Eje central Lázaro Cárdenas No. 152, C.P. 07730, México, D.F., México*

<sup>c</sup> *Coordinación de Superficies, Interfaces y Materiales Compuestos, Dpto. Materiales Solares, Centro de Investigación en Energía-UNAM Apartado Postal 34, Temixco, Mor. 62580, México*

Received 2 July 2002; received in revised form 18 August 2003; accepted 19 August 2003

### Abstract

Different allotropic forms of calcium carbonate scales (calcite and aragonite) were electrochemically deposited on carbon steel surfaces, using different electrochemical techniques: cyclic voltammetry or potentiostatic pulses. To simulate conditions of Mexican refinery cooling systems, this study was performed in the presence of known concentrations of other salts at pH 7.8 and 40°C with low and high calcium carbonate concentrations. Reduction reactions for dissolved oxygen and water occurring in such systems modified the pH at the substrate–solution interface to promote scaling of the calcium carbonate present. A systematic scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis of the carbon steel surface showed that the formation of calcite and aragonite depended on the initial state of substrate surface (clean or damaged) and on the concentration of calcium carbonate present in the system.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Scale growth; Calcium carbonate; Calcite; Aragonite; Carbon steel

### 1. Introduction

The deposition of mineral scaling ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ) is a serious problem in many industrial processes. Mineral deposition represents one of the major complications in heat exchangers of water-cooling systems. Due mainly to calcium carbonate and silicate solids, the scales have low thermal conductivity that limits heat exchange and deposition build-up can reduce tube diameter causing a significant decrease in water flow [1,2,3]. Scale removal is problematic as both documented in studies [4] and observed in the field since once the scaling process has begun, the outcome of crystal morphology evolution can either complicate or facilitate cleaning [5–9]. The study of calcium carbonate

scales in water-cooling systems is, therefore, particularly interesting to industry.

The kinetics of calcium carbonate scaling have been studied on different substrates by immersing these in supersaturated calcium carbonate solutions or by increasing the local substrate temperature in scaling solutions of calcium carbonate and bicarbonate. Such methods produce scales consisting of the aragonite allotropic form of calcium carbonate [3,7–9]. Gabrielli et al. [8,9] evaluated the formation of different allotropic forms of calcium carbonate and quantified the scales using quartz crystal microbalance (QCM), when a gold electrode was polarized to negative potentials in solutions containing only carbonates. This method showed that under conditions of instantaneous nucleation, calcite nuclei are formed, while at low nucleation rates, vaterite crystals predominate. Temperature also affects scale formation so that three calcium carbonate allotropic forms, vaterite, calcite and aragonite, can be

\*Corresponding author. Tel.: + 52-55-5804-4671; fax: + 52-55-5804-4666.

E-mail address: igm@xanum.uam.mx (I. González).

Nomenclature		SEM	scanning electron microscopy
QCM	quartz crystal microbalance	XRD	X-ray diffraction
SCE	saturated calomel electrode	<i>E</i>	potential
SHE	standard hydrogen electrode	V	volt
CS	carbon steel	<i>v</i>	potential scanning rate
M	molar concentration	mV	miliVolts
		s	seconds

produced at 50–60°C. Such studies helped to elucidate the kinetics of calcium carbonate scaling and define the allotropic forms present in crystal deposits. The conditions in actual cooling systems, however, are far different from those applied experimentally considering variables such as substrate, bath temperature and solution composition. It is thus difficult to apply these experimental results to actual cooling systems. The concentration of carbonates and the presence of other salts have been reported to influence the rate of scaling, growth and morphology of calcium carbonate crystals [7,8–10]. Therefore, typical operating conditions for a particular cooling system must be considered for establishing the relevant scaling characteristics.

The main condition defining cooling system operation is the water salt composition. This research set out to describe the calcium carbonate scaling process using electrochemical techniques at the pH, temperature and salt composition for cooling waters used in Mexican oil refineries. The study was performed using two solutions of high and low calcium carbonate concentration in the presence of other salts at constant pH 7.8 and 40°C operating temperature to simulate the cooling system conditions. Scales were induced on carbon steel 1018 electrode since this is the most commonly used material in heat exchangers for such systems.

## 2. Experimental section

A conventional three-electrode cell was used with a saturated calomel reference electrode (SCE). All potentials are reported with respect to the SCE ( $E_{SCE}=241$  mV/SHE). The counter electrode was a graphite bar. Reference and counter electrodes were in a separate compartment. The working electrode was a carbon steel 1018 disc (CS) embedded within a Teflon tube to allow free rotation. The exposed area of the electrode was 0.5 cm<sup>2</sup>. The carbon steel surface was cleaned by mechanical polishing with silicon carbide emery paper No. 600, followed by 5 min in an ultrasonic acetone bath. This cleaning process was repeated for the working electrode prior to each assay to assure clean and uniform surface.

Table 1  
Average composition of different chemical solution systems used for scale formation

	AS ppm (mol/l)	AS3C ppm (mol/l)
Ca (II)	120 ( $3.0 \times 10^{-3}$ )	360 ( $9.0 \times 10^{-3}$ )
Mg (II)	37 ( $1.5 \times 10^{-3}$ )	37 ( $1.5 \times 10^{-3}$ )
SiO <sub>2</sub>	50 ( $8.3 \times 10^{-4}$ )	50 ( $8.3 \times 10^{-4}$ )
SO <sub>4</sub> (-II)	200	200
Cl (-I)	200	200
PO <sub>4</sub> (-III)	10 ( $1.1 \times 10^{-4}$ )	10 ( $1.1 \times 10^{-4}$ )
Fe (II)	0.1 ( $1.8 \times 10^{-6}$ )	0.1 ( $1.8 \times 10^{-6}$ )

Experiments were performed in two different concentration systems (Table 1) to represent real conditions for Mexican refinery cooling systems. All reagents were analytical grade dissolved in Millipore-Q ultrapure, deionized water (Millipore-Q system). The first system, contains 120 ppm total calcium and 180 ppm carbonates (AS, Table 1), this system is referred to as AS in the text. The second system, called AS3C, was prepared identically except for calcium and carbonate concentrations 3 times greater than those of the AS system (AS3C, Table 1); thus, the total concentration of calcium was 360 ppm and of carbonates 540 ppm, and all other salts were equal to AS. The experiments were performed at pH 7.8, maintained constant by the addition of sulfuric acid or sodium hydroxide, and at a constant temperature of 40°C in a circulating water bath. These are commonly used conditions for cooling systems in Mexican refineries. Cyclic voltammetry and pulse potential techniques were used to induce scaling. Experiments were performed in an EG&G PAR 273 potentiostat/galvanostat. Perturbation, response and data treatment were achieved with the program M-270 (EG&G). Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis was carried out by using a Jeol model JSM-35CF equipment and by X-ray diffraction (XRD) in a microcrystal Siemens Daco MP diffractometer. Because of the difficulty to identify the aragonite structure by XRD standard mode, it was necessary to use the low angle technique for scaled surface with aragonite and the mixture (aragonite-calcite).

### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows a typical cyclic voltammogram corresponding to the high calcium concentration system (AS3C) for a carbon steel 1018 electrode when the scan potential is initiated in the negative direction. Two reduction processes were observed. Process I was found between the zero current potential,  $E_{i=0} = -0.59$  to  $-1.1$  V vs. SCE (see inset), and process II was situated at more negative potentials. In a previous characterization of these systems [11], process I, corresponds to the reduction reaction of dissolved oxygen (see reaction 1) and process II is associated with the reduction of water (reaction 2). Similar results were obtained for low calcium concentration system (AS).

*Oxygen reduction reaction:*



*Water reduction reaction:*



Considering the cathodic process described in Fig. 1, this study proposes the following hypothesis: since the

reduction reactions of dissolved oxygen (1) and water (2) produce  $\text{OH}^-$  ions at the metal/electrolyte interface, the local pH rises and allows precipitation of calcium carbonate (induction of scaling) according to chemical reaction (3).



At working conditions (pH 7.8), the major fraction of carbonate ion is present as  $\text{HCO}_3^-$ . Induction of calcium carbonate scaling on carbon steel was carried out using different electrochemical perturbations by cyclic voltammetry and direct pulsed potential, favoring reactions 1 and 2 in order to change the local pH at the interface.

#### 3.1. Scale induction by cyclic voltammetry

The carbon steel electrode was submitted to five cycles of voltammetry at a scanning rate of  $v = 5$  mV/s and in the potential interval of  $-1.0$  to  $-1.8$  V vs. SCE performed in the two concentration systems (AS and AS3C) at pH 7.8 and  $40^\circ\text{C}$ .

The scanning electron microscope analysis (SEM) and X-ray diffraction (DRX) of the carbon steel surfaces

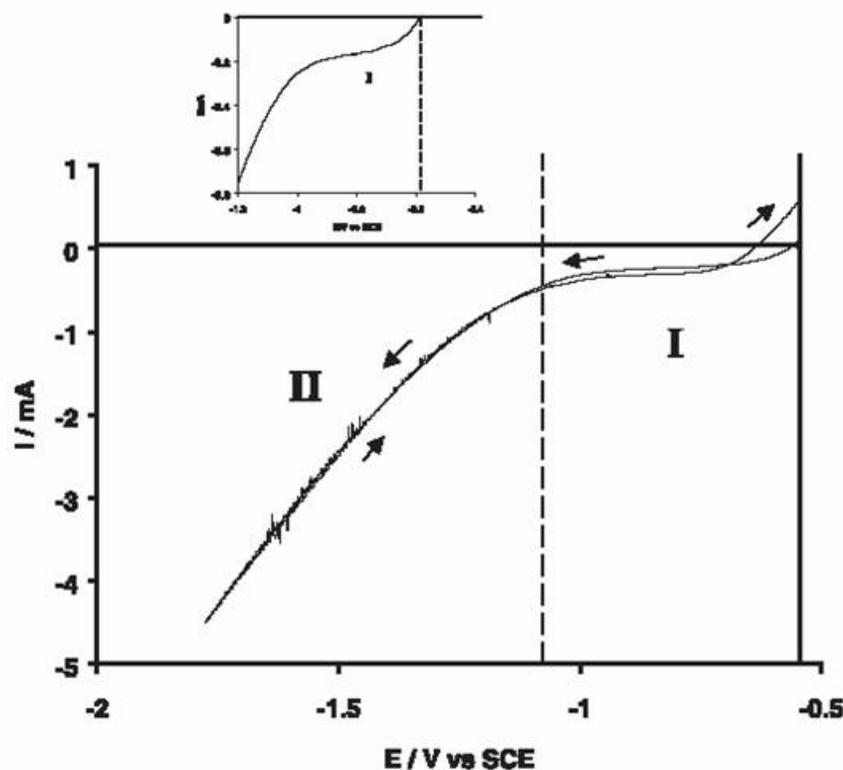


Fig. 1. Typical cyclic voltammetry obtained on a carbon steel 1018 electrode in the high calcium concentration system, AS3C, at pH 7.8 and  $40^\circ\text{C}$ ,  $v = 5$  mV/s. Scan potential was initiated in the negative direction. Different reduction zones are indicated in the figure. The process for reduction I is indicated in the inset.

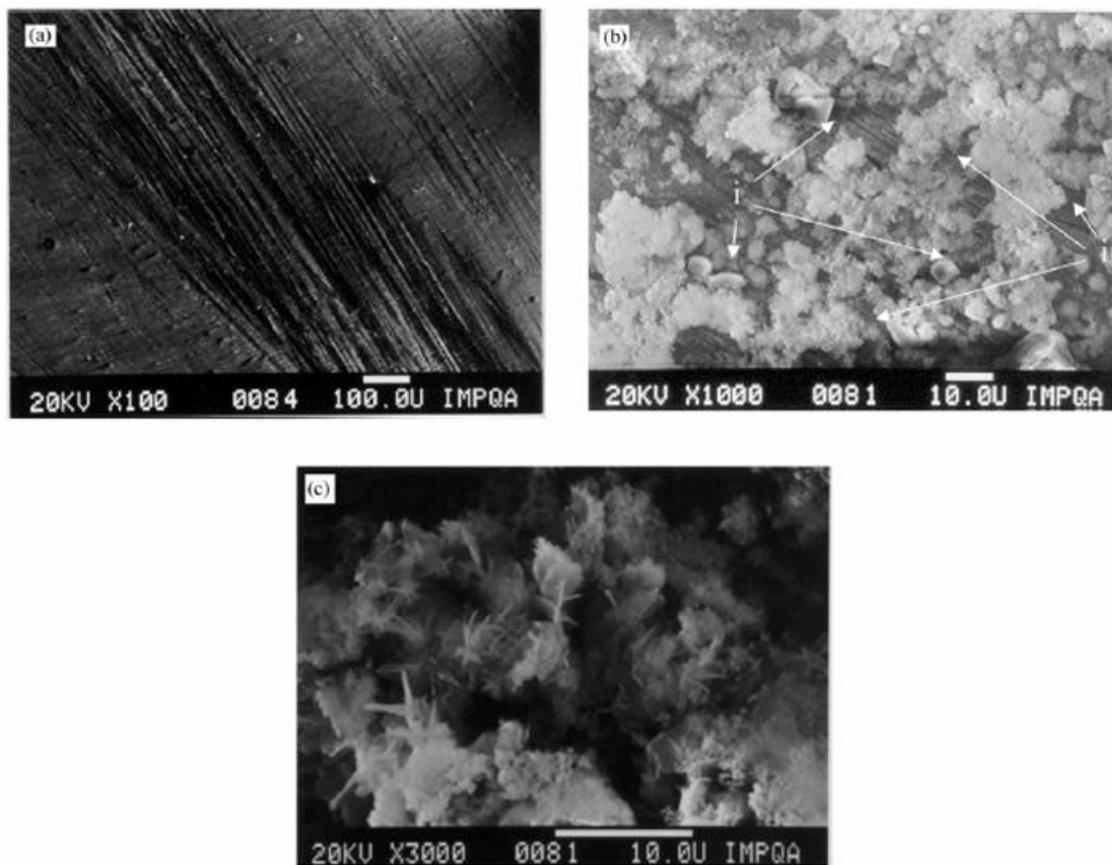


Fig. 2. SEM images obtained on a carbon steel surface: (a) freshly polished and amplified  $100\times$ , (b–c) previously treated with 5 voltammetric cycles in the interval  $-1.0$  to  $-1.8$  V vs. SCE ( $v = 5$  mV/s) in the high calcium concentration system, AS3C, pH 7.8,  $40^\circ\text{C}$  at magnifications of (b)  $1000\times$  (c)  $3000\times$ . Different allotropic forms of calcium carbonate scale are indicated: (i) calcite and (ii) aragonite.

submitted to the electrochemical treatments are shown below.

Fig. 2a shows a  $100\times$  magnification of the newly polished carbon steel surface. Polishing lines are visible on the substrate surface; different contrasts between dark and light tones evidence different depths of the mechanical polishing lines. Figs. 2b–c show different magnifications of a carbon steel electrode submitted to the electrochemical treatment described above. Unlike Fig. 2a, the presence of crystals is visible on the treated surface (Figs. 2b–c). Despite some white spots in the SEM images, probably due to the accumulation of electric charges on the crystals, it is possible to identify the scale structure. Different magnifications in Figs. 2b–c also show that the crystals formed on the carbon steel represent two allotropic forms. Calcite can be identified by its regular structure and defined cubic crystal characteristics [6,12] (Fig. 2b), while the irregular

structure and dendritic form, are typical of aragonite (Fig. 2c).

X-ray diffraction analysis was used to determine the chemical nature of the crystals formed on the surface. Fig. 3 shows the diffraction spectrum of the electrochemically treated surface of Fig. 2. Fig. 3 shows the calcite pattern in dark lines. Additionally, it is possible to identify several peaks (in dotted lines) corresponding to aragonite [13], whereas the dashed line represents the diffraction pattern of iron. This spectrum demonstrates that the crystals on this surface correspond to calcium carbonate present in two different allotropic forms. Although there are Mg ions in the solution, it was not possible to identify magnesium hydroxide, which should be formed at the initial step of scaling according to the cathodic protection field previous papers. However, it was reported that the Mg in the scale significantly diminishes with the increase in either temperature [14] or

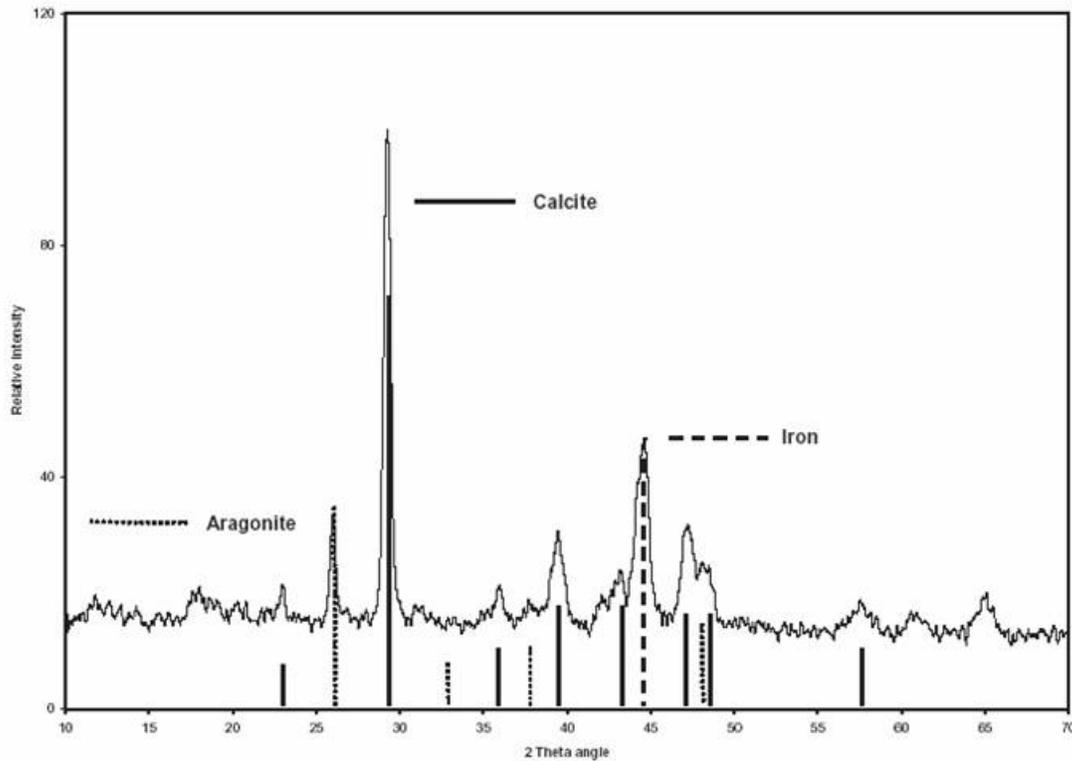


Fig. 3. XRD spectrum obtained in a carbon steel surface previously treated with 5 voltammetric cycles in the interval  $-1.0$  to  $-1.8$  V vs. SCE ( $v=5$  mV/s) in the high calcium concentration system, AS3C, pH 7.8,  $40^{\circ}\text{C}$ . The different XRD patterns are indicated in the figure: (—) carbon steel reference surface, (—) Calcite and (· · · · ·) Aragonite.

$\text{SO}_4^{2-}$  ions in the solution [15]. In this work the experimental conditions of the scale induction were carried out at  $40^{\circ}\text{C}$  and a  $\text{SO}_4^{2-}$  ions concentration at least of  $4 \times 10^{-3}$  M.

An elemental qualitative and semi quantitative analysis of the total surface, obtained using SEM at  $100\times$  with the steel iron as reference, reveals the presence of calcium in the crystals at 12% weight as compared to the steel.

The experiments here described were carried out under similar conditions to those existing in Mexican refinery cooling systems: pH, temperature, water composition and material commonly used in the cooling systems (carbon steel). The presence of scales was observed in two allotropic forms, calcite and aragonite, identified on the basis of reports on SEM and XRD analysis of calcium carbonate samples [6,13]. Table 2 summarizes the experimental parameters and the formed polymorph (aragonite, calcite or both).

Fig. 1 shows that reduction of both dissolved oxygen and water occurred in the potential interval where scaling was achieved. To determine how the reduction reactions influenced scaling, potential pulses were applied to clean carbon steel surfaces near to the

potential where each one of the reduction reactions is independently favored over the other.

### 3.2. Scale induction by direct potential pulses

The carbon steel electrode was submitted to direct potential pulses for 300 s and electrode rotation of 210 rad/s, in both AS and AS3C concentration systems, at pH 7.8 and  $40^{\circ}\text{C}$ . Direct potential pulses of  $-1.1$ ,  $-1.3$ ,  $-1.6$ ,  $-1.75$  V vs. SCE were imposed on the electrode. Although both reduction reactions were carried out simultaneously, the potentials  $-1.1$  and  $-1.3$  V vs. SCE correspond mainly to oxygen reduction, while potentials  $-1.6$  and  $-1.75$  V vs. SCE predominantly correspond to water reduction (Fig. 1). Because of the strong hydrogen evolution at more negative potentials, an effect on scale adhesion and stability could be expected. However, the local pH change at the interface (reaction 2) promotes the carbonate scale in zones of hydroxide ions' production.

The following results were obtained when the carbon steel electrode was submitted to electrochemical treatment as described above in the high calcium concentration system, AS3C.

Table 2

Allotropic forms of calcium carbonate obtained with different electrochemical treatments on carbon steel surfaces in presence of different solutions, at 40°C, pH 7.8. The electrode was rotated at 2000 rpm

Chemical solutions	Voltammetry cycles <sup>a</sup> (–1.0 to –1.8 V)	Potential pulse E <sup>b</sup> (V vs SCE)	Time <sup>c</sup> (s)	Allotropic form
AS3C	0	–1.1	300	Aragonite
	5	–1.1	300	Calcite
	0	–1.3	300	Mixture
	5	–1.3	300	Mixture
	0	–1.6	300	Calcite
	5	–1.6	300	Mixture
	0	–1.75	300	Calcite
	5	–1.75	300	Aragonite
	AS	0	–1.75	300
	5			

<sup>a</sup>The carbon steel surface was previously subjected to five voltammetric cycles in the range of –1.0 to –1.8 V (scale damaged surface containing aragonite and calcite).

<sup>b</sup>Potential pulse applied to carbon steel surface.

<sup>c</sup>Time of pulse potential.

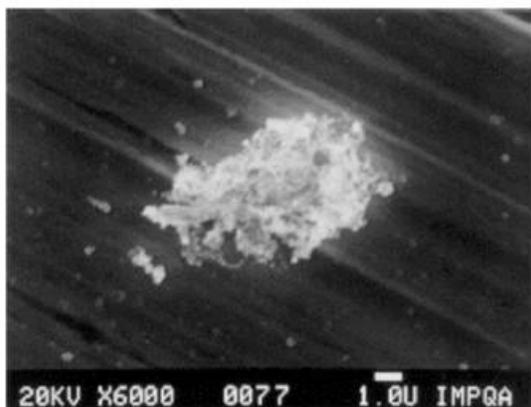


Fig. 4. SEM image of a carbon steel surface previously treated with a direct pulsed potential of –1.1 V vs. SCE for 300 s and electrode rotated at 210 rad/s, in the high calcium concentration systems, AS3C, pH 7.8 and 40°C at 6000 × magnification.

Figs. 4 and 6 show the SEM images of carbon steel surfaces after being submitted to 300 s potential pulses in the nearest zone for oxygen reduction. Despite the appearance of some white spots in the SEM image in Fig. 4, it is possible to identify the scale structure formed under –1.1 V vs. SCE pulse potential. As seen in this image, the scale presents an irregular (dendritic) form, typical of aragonite. Fig. 5 shows the XRD spectrum obtained for this scaled surface. Again, both structures of calcium carbonate are present, however, the scale mainly contains the aragonite form, as indicated by the intensity of peaks at  $2\theta$  angle of 26.2°, 27.3° and 46.0° [13].

Fig. 6 shows the SEM images of the carbon steel surface after being submitted to a direct pulsed potential

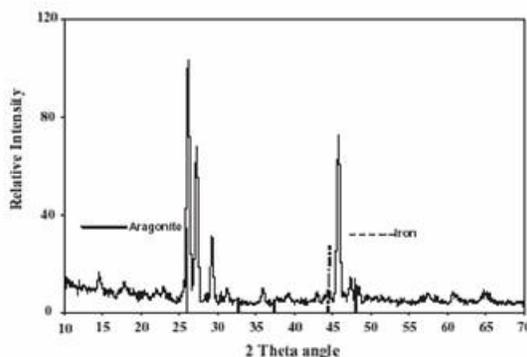


Fig. 5. XRD spectrum of a carbon steel surface previously treated with a potential pulse of –1.1 V vs. SCE in the high calcium concentration system, AS3C, at pH 7.8 and 40°C. The aragonite pattern is indicated in the figure.

of –1.3 V vs. SCE. At a 3000 × magnification, the existence of small defined crystals, (i) such as those described for calcite and irregularly shaped clusters, characteristic of aragonite, (ii), is observed.

SEM images in Figs. 7 and 8 were obtained when the potential pulse favored simultaneous oxygen and water reductions (–1.6 and –1.75 V vs. SCE). Fig. 7a exhibits the formation of crystals with a definite structure, and the 1000 × magnification (Fig. 7b) demonstrates the regular structure of calcium carbonate crystals, characteristic of calcite. Fig. 8 shows the formation of crystals that have collapsed to form clusters and cover the surface of the electrode. These clusters are mainly composed of calcite form. Fig. 9 shows the diffraction spectrum obtained for the scaled surface of Fig. 8. The electrochemically treated surface presents the pattern of

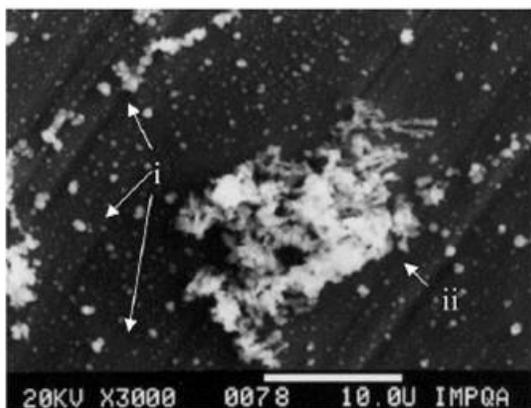


Fig. 6. SEM image of a carbon steel surface previously treated with a direct pulsed potential of  $-1.3\text{ V vs. SCE}$  for 300 s and electrode rotated at 210 rad/s, in the high calcium concentration system, AS3C, at pH 7.8 and  $40^\circ\text{C}$  at  $3000\times$  magnification. Different allotropic forms of calcium carbonate scale are indicated: (i) calcite and (ii) aragonite.

calcite, showing the calcite structure of calcium carbonate crystals on this surface.

The SEM images shown in Fig. 10a and b were obtained for the low concentration system (AS) after applying a pulsed potential of  $-1.75\text{ V vs. SCE}$  to the electrode, where the reduction of water predominates. At different magnifications, these images show the formation of disperse, irregular crystals (dendritic form) on the substrate, which indicate the presence of aragonite.

Results obtained from the application of direct pulsed potentials to the carbon steel electrode show that when the pulsed potential is near to the reduction of oxygen, mainly aragonite allotropic form of calcium carbonate is produced (Fig. 4). As the potential becomes more negative and the water reduction reaction is increasingly prominent, calcium carbonate crystals on the substrate become a mixture of aragonite and calcite, and finally the presence of only calcite dominates. It is important to note that the direct potential pulse applied to the carbon scale-AS or AS3C solutions interface allows to control the allotropic form of calcium carbonate scale electrochemically induced; in contrast, the cyclic voltammetry (See above) forms only a mixture of calcite and aragonite (Fig. 3). Table 2 summarizes the experimental parameters and the formed polymorph (aragonite, calcite or both).

Figs. 8 and 10, which correspond to different concentration systems, illustrate the influence of calcium concentration, present in the system, on the scale's allotropic form even when the predominant reaction is water reduction.

The results obtained here show that, indeed, the favored reduction reaction on the electrode surface

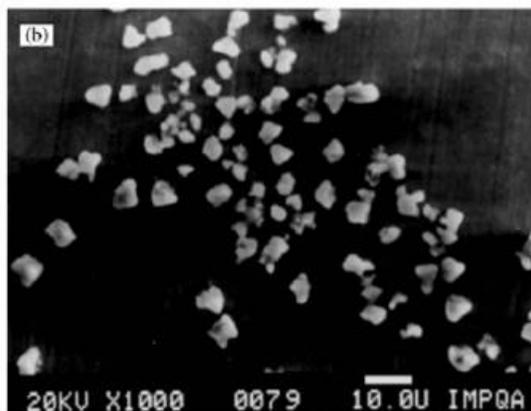
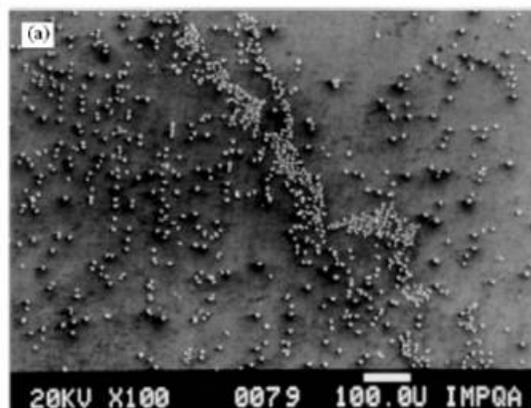


Fig. 7. SEM images of a carbon steel surface previously treated with a direct pulse potential of  $-1.6\text{ V vs. SCE}$  for 300 s and electrode rotated at 210 rad/s, in the high calcium concentration system, AS3C, pH 7.8 and  $40^\circ\text{C}$  at magnifications of (a)  $100\times$  and (b)  $1000\times$ .

influences the type of scale growth. Thus, when the oxygen reduction reaction is favored, aragonite is formed and when water reduction is more important, calcite is the favored allotropic form. The form of the crystals is also a function of both, dissolved calcium concentration in the system and the electrochemical technique used to induce the scale.

### 3.3. Effect of a scale-damaged surface on further calcium carbonate crystal growth

The different electrochemical treatments applied here are useful for indirectly inducing calcium carbonate crystal growth in the specific allotropic form of calcite or aragonite or a mixture of the two. All of the above experiments were carried out on freshly polished carbon steel surfaces. However, it is also important to consider that because of their operation time, cooling systems

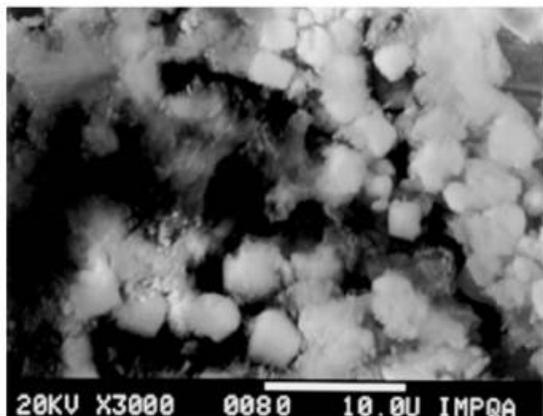


Fig. 8. SEM image of a carbon steel surface previously treated with a direct pulsed potential of  $-1.75$  V vs. SCE for 300 s and electrode rotated at 210 rad/s, in the high calcium concentration system, AS3C, pH 7.8 and  $40^\circ\text{C}$  at  $3000\times$  magnification.

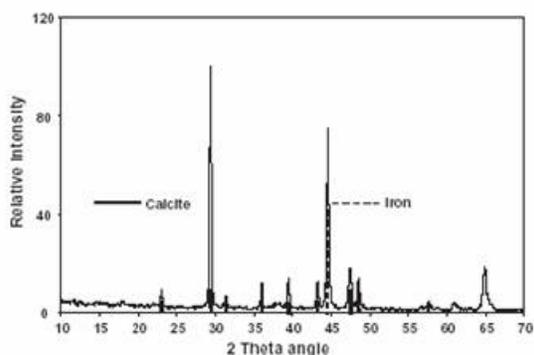


Fig. 9. XRD spectrum of a steel carbon surface previously treated with a potential pulse of  $-1.75$  V vs. SCE in the high calcium concentration system, AS3C, at pH 7.8 and  $40^\circ\text{C}$ . Calcite and iron substrate patterns are indicated in the figure.

surfaces have a certain degree of existing scales resulting from deficient cleaning processes. To simulate such conditions and to demonstrate what influence a surface previously damaged with scaling has on further crystal growth, the surfaces already damaged (these surfaces were previously subjected to cyclic voltammetric program similar to those applied for scales shown in Fig. 2) to further electrochemical treatment. Three hundred seconds direct pulsed potentials of  $-1.1$ ,  $-1.3$ ,  $-1.6$  and  $-1.75$  V vs. SCE were applied to surfaces previously scaled with the two allotropic forms of calcium carbonate, aragonite and calcite (see Fig. 2). Fig. 11 shows the SEM images of surfaces submitted to this electrochemical treatment.

Visible crystals display the regular structure characteristic of calcite in the SEM image of the previously

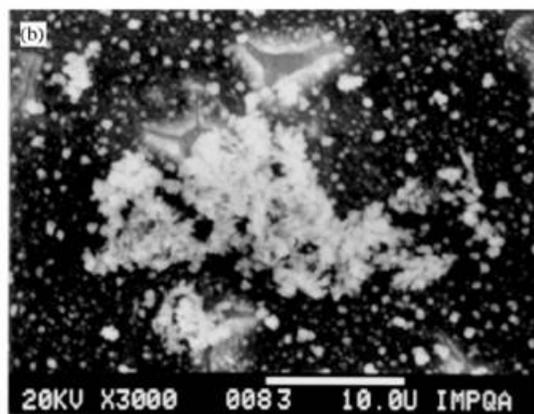
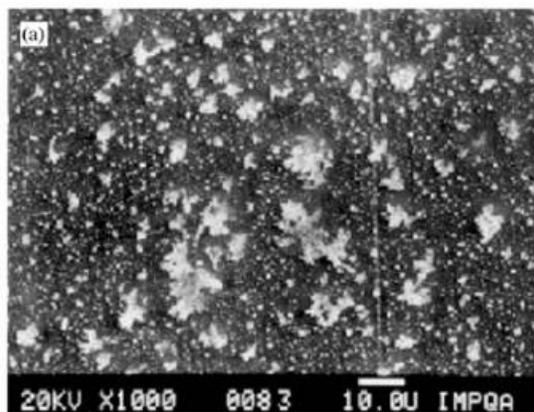


Fig. 10. SEM images of a carbon steel surface previously treated with a direct pulsed potential of  $-1.75$  V vs. SCE for 300 s, and electrode rotated at 210 rad/s, in the low calcium concentration system, AS, pH 7.8 and  $40^\circ\text{C}$  at magnifications of (a)  $1000\times$  and (b)  $3000\times$ .

damaged surface to which a  $-1.1$  V vs. SCE potential was applied (Fig. 11a). Figs. 11b–d show the SEM images of previously damaged surfaces to which increasingly negative pulsed potentials were applied. The presence of calcite and the gradual appearance of aragonite were observed with aragonite becoming the predominant allotropic form as the potential became more negative (Fig. 11d,  $-1.75$  V vs. SCE). These results were obtained in the high calcium concentration system (AS3C).

A similar study was performed for the low calcium concentration system (AS). Fig. 12 shows the images corresponding to the growth of calcium carbonate on previously damaged surfaces to which a  $-1.75$  V vs. SCE pulsed potential was applied. The formation of compact layers, over which there are disperse crystals with dendritic form, characteristic of aragonite, was observed. Magnification of this surface confirmed the

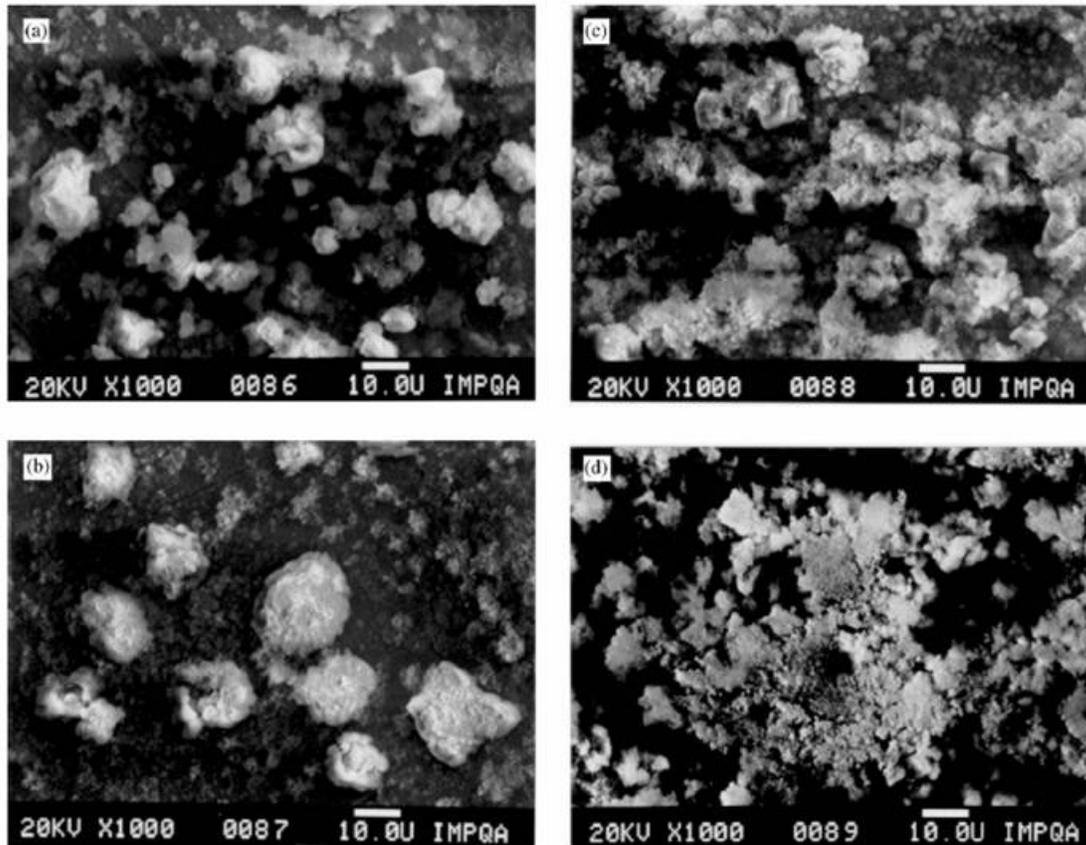


Fig. 11. SEM images ( $1000\times$  magnified) of calcium carbonate growth induced by direct pulsed potential for 300 s and electrode rotated at 210 rad/s, in the high calcium concentration systems, AS3C, on carbon steel surfaces previously damaged with 5 voltammetric cycles in the interval of  $-1.0$  to  $-1.8$  V vs. SCE, pH 7.8 and  $40^\circ\text{C}$ . The direct pulsed potential were: (a)  $-1.1$ , (b)  $-1.3$ , (c)  $-1.6$ , (d)  $-1.75$  V vs. SCE.

aragonite structure of the scales (Fig. 12b). Table 2 summarize the experimental parameters and the formed polymorph (aragonite, calcite or both).

Since dendritic or cluster-like structures consisting of calcite has previously reported by Tracy et al. [16], it is important to distinguish between calcite and aragonite, through XRD measurements. Unfortunately, the XRD patterns of the surfaces resulting from further crystal growth (Figs. 11 and 12) showed a complicate pattern (even when the low angle technique was used), probably due to the highly amorphous structure of the scale. In this paper, the dendritic form observed by SEM has been ascribed to aragonite formation because the morphology of dendritic structure is different to that reported by Tracy et al. for calcite structure. Evidently, the use of an additional technique is necessary to confirm more stronger the existence of aragonite, this is out of scope of this paper.

From the results presented in Section 3.2, one would expect that imposing different pulsed potentials to previously damaged surfaces, where the two allotropic forms of calcium carbonate are already incrustated, would favor the growth of aragonite for less negative ( $-1.1$  and  $-1.3$  V vs. SCE) and calcite for more negative potentials ( $-1.6$  and  $-1.75$  vs. SCE). However the images shown in Fig. 11 demonstrate the opposite. This indicates that the initial state of the substrate is a determining factor in the morphology of the calcium carbonate crystals obtained in a high calcium concentration system.

Crystal morphology was not affected by calcium concentration when the same magnitude potential was applied in the different concentration systems (Figs. 11d and 12b). Figs. 10 and 12 show that for the low calcium concentration, the initial state of the substrate did not effect crystal growth.

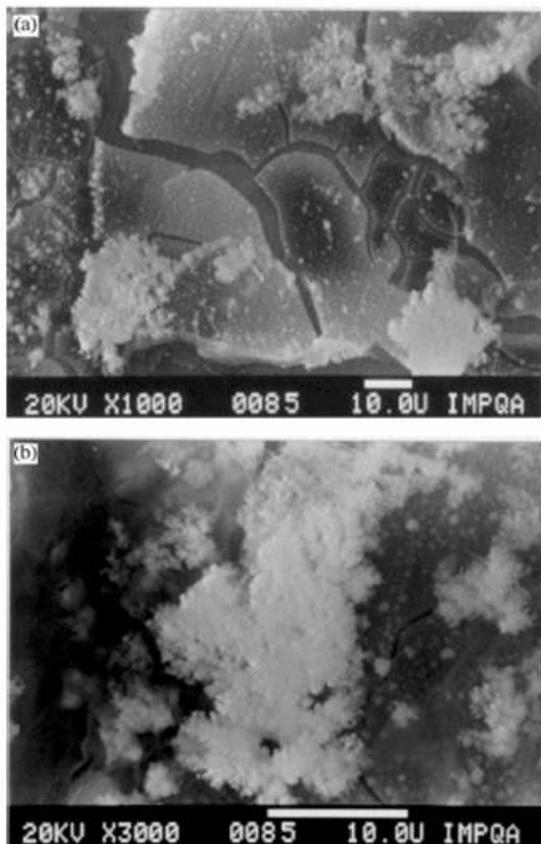


Fig. 12. SEM images of calcium carbonate growth induced by direct pulsed potential of  $-1.75$  V vs. SCE/300 s, and electrode rotated at 210 rad/s, in the low calcium concentration system, AS, on a carbon steel surface previously damaged with 5 voltammetry cycles in the interval of  $-1.0$  to  $-1.8$  V vs. SCE, pH 7.8 and  $40^{\circ}\text{C}$ , the magnifications are: (a)  $1000\times$  and (b)  $3000\times$ .

#### 4. Conclusions

It was possible to induce calcium carbonate scaling onto carbon steel surfaces indirectly using electrochemistry, in conditions mimicking the type of water used in actual cooling towers and typical operating conditions for Mexican refinery cooling systems.

Using different electrochemical treatments experimental conditions were established to selectively favor scaling of two allotropic forms of calcium carbonate. Calcite is formed when direct pulsed potentials are applied to a clean surface in the zone favoring the reduction of water. Aragonite is mainly deposited when pulsed potentials are applied in the zone for reduction of dissolved oxygen. A mixture of the two

forms appears in the crystals when cyclic voltammetry is performed.

It demonstrated that the initial state of the substrate (surface damage) influences calcium carbonate crystal morphology. The concentration of calcium present in the system, especially on freshly polished surfaces when direct pulsed potential was applied, was also shown to influence crystal morphology.

The results reported here can be used to manipulate actual cooling systems. The conditions established to selectively encourage a given allotropic crystal type for scaling could prove important for developing new cleaning procedures and limiting scaling. Such advances could be put to benefit industry by lowering cooling systems maintenance expenses and rendering the overall cooling process more efficient.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge the XRD analysis performed by Victor Lara and M. Rincón. J. Marín-Cruz thanks to CONACyT for scholarship.

#### References

- [1] Rice DB. Cooling-water systems. *Power* 1993;6:103–13.
- [2] Puckorius PR, Strauss SD. Cooling-water treatment. *Power* 1995;5:17–28.
- [3] Neville A, Hodgkiess T, Morizot AP. Electrochemical assessment of calcium carbonate deposition using a rotating disc electrode (RDE). *J Appl Electrochem* 1999; 29:455–62.
- [4] Gabrielli C, Maurin G, Poindessous G, Rosset R. Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process. *J Cryst Growth* 1999; 200:236–50.
- [5] Bohnsack G, Lee KH, Johnson DA, Buss E. Mechanisms of organic inhibitors used in cooling water corrosion control. *Mat Perform* 1986;35:32–9.
- [6] Dubin L. Extended abstract of The National Association of corrosion engineers annual meeting, 1980; 234–91.
- [7] Gabrielli C, Keddad M, Maurin G, Perrot H, Rosset R, Zidoune M. Estimation of the deposition rate of thermal calcareous scaling by the electrochemical impedance technique. *J Electroanal Chem* 1996;412:189–93.
- [8] Gabrielli C, Keddad M, Perrot H, Khalil A, Rosset R, Zidoune M. Characterization of the efficiency of the antiscaling treatments of water. Part I: chemical processes. *J Appl Electrochem* 1996;26:1125–32.
- [9] Khalil A. These de Doctorat, Université Paris VI, Paris, 1994.
- [10] Meyer HJ. The influence of impurities on the growth rate of calcite. *J Cryst Growth* 1984;66:639–46.
- [11] Marín-Cruz J, Miranda-Hemández M, González I. In: Gonzalez I, Oropeza MT, editors. Proceedings of XIV

- Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica ISBN 970-18-4435-1, Oaxaca, México, May 2000.
- [12] Gabrielli C, Keddam M, Khalil A, Rosset R, Zidoune M. Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim Acta* 1997;42: 1207–18.
- [13] Xu S, Melendres CA, Park JH, Kamrath MA. Structure and morphology of electrodeposited  $\text{CaCO}_3$ : X-ray diffraction and microscopy studies. *J Electrochem Soc* 1999; 146:3315–23.
- [14] Lin S-H, Dexter C. Effects of temperature and magnesium ions on calcareous deposition. *Corrosion Sci* 1988;44: 615–22.
- [15] Kunjapur BMM, Hartt WH, Smith SW. Influence of temperature and exposure time upon calcareous deposits. *Corrosion NACE* 1987;43:674–9.
- [16] Tracy SL, Francois CJP, Jennings HM. The growth of calcite spherulites from solution I. Experimental design techniques. *J Cryst Growth* 1998;193:374–81.

## Characterization of different allotropic forms of calcium carbonate scales on carbon steel by electrochemical impedance spectroscopy

J. MARÍN-CRUZ<sup>1,2</sup>, R. CABRERA-SIERRA<sup>1,3</sup>, M.A. PECH-CANUL<sup>4</sup> and I. GONZÁLEZ<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Apdo. Postal 55-534, 09340 Mexico, D.F., Mexico

<sup>2</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Coordinación de Ingeniería Molecular, Área de Materiales y Corrosión, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, C.P. 07730, D.F., Mexico

<sup>3</sup>Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE-IPN), Academia de Química Analítica, Edificio Z5, A.P. 75-874, C.P. 07338, D.F., Mexico

<sup>4</sup>Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios, Avanzados del IPN, A.P. 73 Cordemex, C.P. 97310, Mérida, Yucatán, Mexico

(\*author for correspondence, fax: +52 55 5804 4666, e-mail: igm@xanum.uam.mx)

Received 6 January 2003; accepted in revised form 6 November 2003

**Key words:** aragonite, calcite, calcium carbonate scales, carbon steel, electrochemical impedance spectroscopy

### Abstract

Calcium carbonate scales with allotropic forms of aragonite, calcite and a mixture of both, were selectively induced onto carbon steel substrates in a synthetic cooling water. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was successfully applied to characterize these scales. The resistance and capacitance of the high frequency loop of impedance diagrams for the aragonite and aragonite–calcite scales were related to the morphology of the deposits, and gave information which is in good agreement with scanning electron microscopy (SEM) observations. The impedance response of the scale with a calcite–aragonite mixture was dominated by the aragonite constituent. However, the calcite constituent has a strong influence on the scale morphology, so that the calcite crystals merged laterally with the aragonite agglomerates to form a more coherent and thicker scale, compared to that for a scale consisting of aragonite alone. For scales containing aragonite and a calcite–aragonite mixture, increasing the formation time lead to less porous and thicker deposits.

### 1. Introduction

Scaling is one of the potential problems associated with industrial systems using fresh water for heat removal. The scale deposit leads to a deterioration in thermal performance of heat exchangers and produces regions on heat transfer surfaces that are ultimately susceptible to localized corrosion. Potential scale deposits are usually related to calcium and magnesium salts in the presence of high concentrations of ions such as:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Calcium carbonate is the most predominant scaling constituent in cooling water systems. Three major  $\text{CaCO}_3$  polymorphs, namely, calcite, aragonite and vaterite have been identified in scales [1, 2], although vaterite is very rare [1, 3, 4]. Since the morphology and crystal habit of the deposits determine important properties such as thermal conductivity, compactness, and tendency for removal, it is of high priority to systematically investigate how the morphology and growth pattern of  $\text{CaCO}_3$  deposits may be affected or induced under well-controlled conditions.

Electrochemical deposition provides a good way of simulating calcium carbonate crystallization at metal

surfaces. Numerous studies have appeared using this method to investigate scaling kinetics [5–8], nucleation/growth mechanisms [9–11], structure [12, 13] and morphological features of deposits [2, 5, 7, 12, 13]. In most of these studies noble metal substrates and synthetic water containing mainly  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  ions, have been used. However, it has been shown [2] that water composition influences the polymorphic formation of calcium carbonate and the nature of the substrate affects the morphology and scaling rate. Thus, investigations of scaling using substrates and water compositions relevant to practical cooling water systems are still needed.

In previous studies [14, 15], calcium carbonate scales with allotropic forms of aragonite, calcite and a mixture of both, were selectively induced onto carbon steel substrates in synthetic cooling water (simulating the typical composition of cooling water used in Mexican oil refineries) in a reproducible and controlled fashion. The degree of electrode coverage by aragonite and calcite scales was evaluated using cyclic voltammetry [15]. The aim of this paper is to characterize the three scale deposits (aragonite, calcite and mixture of both) using electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

## 2. Experimental details

The experiments were carried out in a model cooling water (identified as AS3C) which simulates the average composition of cooling waters used in Mexican oil refineries, as follows:  $3.0 \times 10^{-3}$  M  $\text{CaCO}_3$  [360 ppm  $\text{Ca(II)}$ ];  $1.5 \times 10^{-3}$  M  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  [150 ppm  $\text{Mg(II)}$ ];  $8.3 \times 10^{-4}$  M  $\text{SiO}_2$  [50 ppm  $\text{SiO}_2$ ];  $4.0 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [200 ppm  $\text{SO}_4(-\text{II})$ ];  $2.6 \times 10^{-3}$  M  $\text{NaCl}$  [200 ppm  $\text{Cl(-I)}$ ];  $1.1 \times 10^{-3}$  M  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  [10 ppm  $\text{PO}_4(-\text{III})$ ] and  $3.6 \times 10^{-6}$  M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  [0.1 ppm  $\text{Fe(II)}$ ]. The pH was adjusted to 7.8 and the temperature was maintained at 40 °C.

A 1018 carbon steel rotating disc electrode with a surface area of 0.5 cm<sup>2</sup> was used in a typical three-electrode cell. A saturated calomel electrode (SCE) was the reference electrode, and the counter electrode was a graphite bar, both arranged within a separate compartment. The surface of the disc electrode was mechanically polished with silicon carbide emery paper (no. 600), and then washed in an ultrasonic bath in acetone for 5 min. A 283-model PAR potentiostat/galvanostat was used alone (for electrochemical deposition of the scales) or connected with a computer-controlled 1250 Solartron frequency response analyser for electrochemical impedance measurements.

### 2.1. Scale induction

Different extents of scaling were induced on the surface of steel electrodes rotating at 2000 rpm in the AS3C

model water, through direct potential pulses in three potential regions, as reported previously [14, 15]. The scales consisted of calcite (at -1.75 V vs SCE), of aragonite (at -1.1 V vs SCE) and a mixture of calcite-aragonite (at -1.3 V vs SCE). Although both reduction reactions were carried out simultaneously, the potentials -1.1 and -1.3 V vs SCE correspond mainly to oxygen reduction, while -1.75 V vs SCE predominantly corresponds to water reduction. Because of the strong hydrogen evolution at more negative potentials (calcite scale formation), an effect on scale adhesion and stability is expected and this effect is responsible for the lower adherence of the calcite formed in the AS3C solution. Unfortunately, for the chemical composition used in this work, calcite cannot be electrochemically induced at less negative potentials, as other authors claim [12], to avoid hydrogen evolution and increase scale adhesion. A more detailed description of scale induction is reported elsewhere [14]. The extent of scale was controlled through the duration of the potential pulse (generally 5 min).

### 2.2. Characterization of scales

Characterization by EIS involved the determination of the typical impedance response of scaled electrodes when immersed in a fixed characterization medium. For this purpose, fresh AS3C model water was chosen. Thus, in each case the scale was formed at its corresponding potential (e.g., calcite at -1.75 V) and at the end of the 5 min potential pulse the AS3C solution was

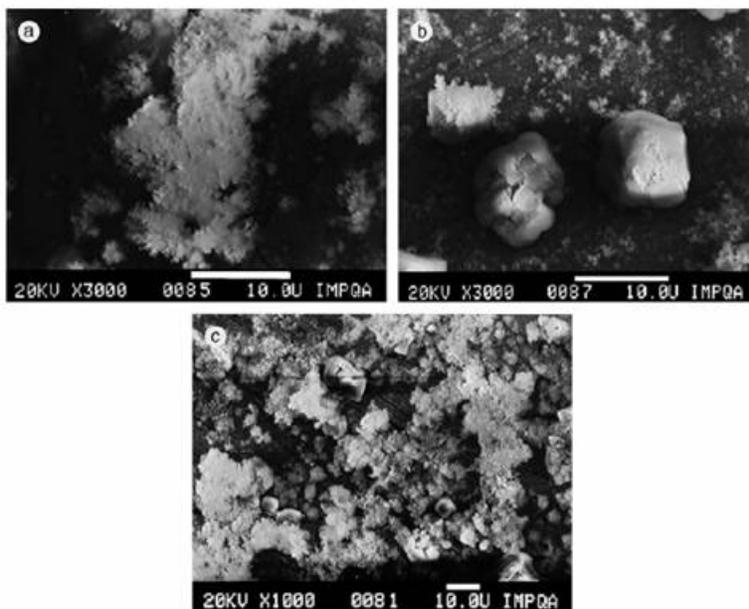


Fig. 1. SEM images of carbon steel surfaces scaled with different calcium carbonate allotropic forms: (a) aragonite, (b) calcite and (c) aragonite-calcite mixture. The scales were obtained in the AS3C solution by polarizing the electrode at -1.1, -1.75 and -1.3 V vs SCE, respectively.

replaced by a fresh one. The scaled electrodes continued rotating at 2000 rpm in the fresh solution and, after a stabilization time of 10 min, electrochemical impedance measurements were carried out at the corrosion potential, using a signal of 10 mV amplitude in a frequency interval ranging from 50 kHz to 10 mHz, with 10 steps decade<sup>-1</sup>.

Selected samples were examined using X-ray diffraction (XRD) and/or Scanning Electron Microscopy (SEM) immediately after damage induction. SEM was carried out using a Jeol model JSM-35CF equipment and by XRD in a microcrystal Siemens Daco MP diffractometer.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. SEM and XRD characterization of scaled surfaces

Figures 1(a)–(c) show typical SEM images corresponding to steel surfaces scaled in the AS3C (formation time 5 min) solution at  $-1.1$  V vs SCE,  $-1.75$  V vs SCE and  $-1.3$  V vs SCE, respectively. Figure 1(a) shows agglomerates with a dendritic growth pattern, typical of aragonite crystals. The porous nature of the deposit is evident. Figure 1(b) shows relatively large, isolated,

rhombohedral calcite crystals surrounded by fine grains next to the substrate. For these crystals an edge-rounding effect is observed, which could be due to the incorporation of magnesium ions into the calcite crystal lattice [1, 12]. Figure 1(c) shows a mixture of calcite crystals and aragonite agglomerates, which seem to merge laterally to form a more coherent deposit compared to that for aragonite (a) or calcite (b) alone.

Figure 2(a) shows the diffraction spectrum of the scale formed at  $-1.75$  V vs SCE. The comparison of the experimental spectrum and the reference pattern of calcite (solid line, Figure 2(a)) confirms that the electrochemically formed crystals consist mainly of calcite. Figure 2(b) shows the XRD spectrum for the scale formed at  $-1.3$  V vs SCE. Both structures of calcium carbonate (aragonite and calcite) are present. However, the scale contains mainly the aragonite form, as indicated by the intensity of peaks at  $2\theta$  angle of  $26.2^\circ$ ,  $27.3^\circ$  and  $46.0^\circ$  [12]. For the scale formed at  $-1.1$  V vs SCE, the presence of aragonite was not detected in the XRD pattern (even when the low angle technique was used), probably due to the highly amorphous structure of the scale.

Although the model water contained Mg ions, it was not possible to identify magnesium hydroxide, which is expected to be formed in the initial stages of scaling

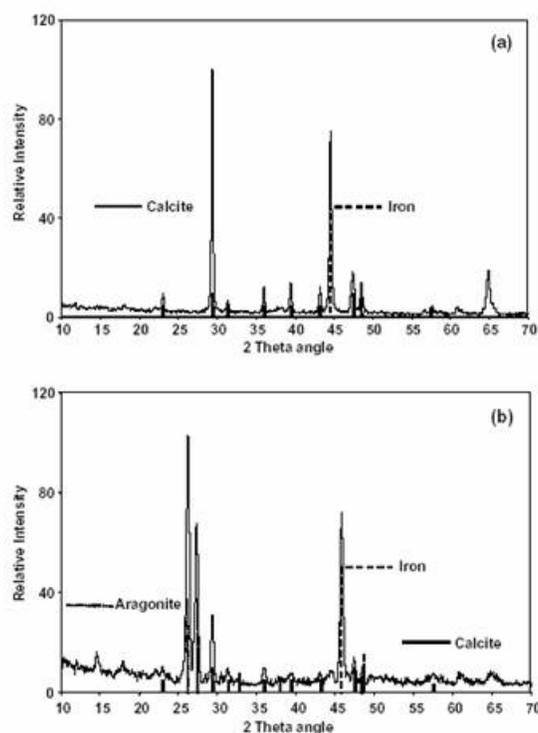


Fig. 2. XRD spectra of scales formed on carbon steel surface with different potential pulses, in the AS3C solution at pH 7.8 and  $40^\circ\text{C}$ . (a) scale formed at  $-1.75$  V, and (b) scale formed at  $-1.3$  V vs SCE. Different XRD patterns are indicated in the figure: (---) carbon steel reference surface, (—) calcite and (----) aragonite.

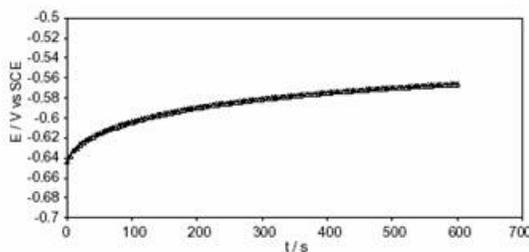


Fig. 3. Variation of corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ) against immersion time in fresh solution AS3C (characterization medium) of a scaled carbon steel surface (aragonite previously grown for 10 min). Electrode rotation rate 2000 rpm.

[16, 17]. However, it has also been reported that the Mg content in the scale significantly diminishes with increasing temperature [16], or  $\text{SO}_4^{2-}$  ions in the solution [17]. In this work the experimental conditions for scale induction were a temperature of 40 °C and a concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions of at least  $4 \times 10^{-3}$  M.

### 3.2. Impedance response of scaled and unscaled steel in AS3C solution

The information gained from EIS would be meaningless if the stability requirement were not satisfied. Corrosion potential monitoring showed that in the AS3C model water, 10 min stabilization was enough before starting the EIS measurement both for scaled and unscaled (those immersed in the characterization medium right after the polishing/cleaning procedure) electrodes. Such behaviour is illustrated in Figure 3 for an electrode previously scaled with aragonite at -1.1 V and then immersed in a fresh AS3C solution. Although the graph shows only data for 10 min, the stability was maintained

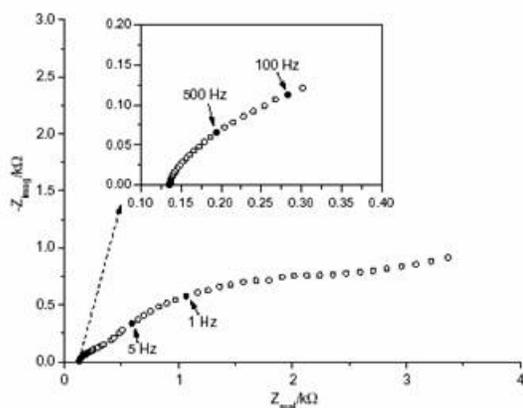


Fig. 4. Impedance spectrum obtained for a carbon steel electrode that remained 10 min at open circuit conditions in the AS3C solution (at 2000 rpm). No damage was induced electrochemically on the surface (i.e., unscaled surface). The inset shows the data obtained at high frequencies.

long enough to perform a frequency sweep from 100 kHz down to 0.01 Hz.

Figure 4 shows the impedance diagram for a steel electrode that remained 10 min at open circuit conditions in the AS3C solution (at 2000 rpm). Since no scale was induced electrochemically on the surface, the impedance response is that of the steel/corrosion products/water system. The Nyquist diagram seems to consist of three loops, although the low frequency (LF) one is poorly resolved. The high frequency (HF) loop resembles a capacitive semicircle, and an evaluation of its capacitance ( $C_{\text{HF}}$ ) from the diameter ( $R_{\text{HF}}$ ) of the semicircle and its characteristic frequency gives a value of about  $8 \mu\text{F cm}^{-2}$ . The small value of  $C_{\text{HF}}$  compared to the typical  $50 \mu\text{F cm}^{-2}$  for a double layer capacitance, as well as the small value of  $R_{\text{HF}}$ , makes it difficult to ascribe this loop to the charge transfer process. The most plausible explanation, in agreement with observations of other authors [18, 19], is that it corresponds to the porous layer of corrosion products formed at the metal surface. Thus, the medium (MF) and LF frequency loops represent the faradaic process which takes place on the surface uncovered by such a layer.

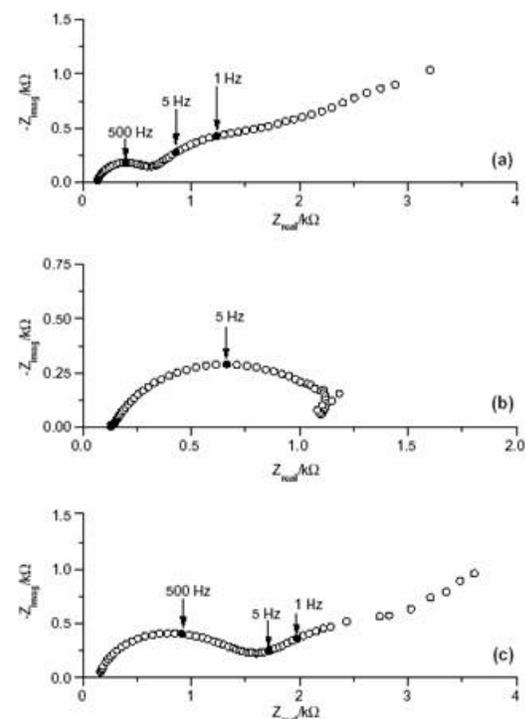


Fig. 5. Typical impedance diagrams obtained after 10 min in fresh AS3C solution (characterization medium), for surfaces that were previously scaled (5 min formation time) with: (a) aragonite, (b) calcite and (c) aragonite-calcite mixture.

Figures 5(a)–(c) show the impedance spectra obtained after 10 min in fresh AS3C solution, for surfaces that were previously scaled (5 min formation time) with aragonite, calcite and an aragonite–calcite mixture, respectively. The Nyquist diagram for aragonite in Figure 5(a) exhibits three loops where the HF one is a semicircle with a characteristic capacitance of about  $1 \mu\text{F cm}^{-2}$ . For the unscaled electrode  $C_{\text{HF}}$  was ascribed to a corrosion product layer. In this case, it corresponds to the aragonite scale itself, since electrochemical conditions of scale formation assured negligible presence of corrosion products. The HF arc in Figure 5(a) is larger, more clearly defined and with a lower capacitance, compared to that in Figure 4, thus suggesting that the aragonite scale is relatively more compact, and possibly thicker, than the layer of corrosion products. The MF and LF loops in Figure 5(a) can be ascribed to the faradaic process taking place on the surface uncovered by the aragonite scale. This process is oxygen reduction and a hypothesis can be put forward that the MF loop is related to the charger transfer process and the LF one is related to molecular diffusion. A test of rotation rate effect (Figure 6) shows that the impedance diagram area is almost unmodified, thus suggesting that convective flow effect is negligible and oxygen diffusion through the compact scale layer is responsible for the LF impedance response. The MF loop in Figure 5(a) is highly depressed and the most likely explanation is that there is a distributed ohmic drop across the scale layer. Similar behaviour was observed by Gabrielli and coworkers [2, 7] who proposed that for a scaled electrode oxygen diffuses through the porous layer and reduction occurs in cavities under the blocks of scale crystals. These authors derived an impedance model which takes into account partially blocked electrode phenomena and transmission line-effects.

The calcite layer exhibited a distinct impedance response (Figure 5(b)). Gabrielli et al. [7] investigated calcite scales formed on platinum rotating electrodes in carbonically pure water. Their impedance spectra exhibited a response typical of transmission line impedance

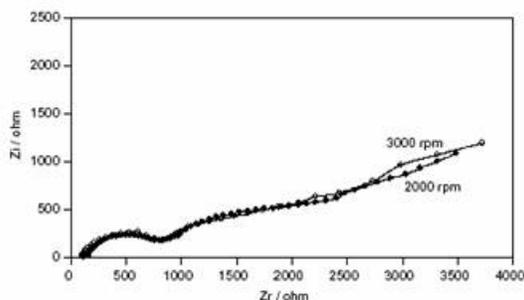


Fig. 6. Typical Nyquist diagrams obtained for the scaled carbon steel surface (aragonite previously grown for 10 min) in fresh solution AS3C (characterization medium), at different rotation rates. (a) 2000 rpm and (b) 3000 rpm.

and were analysed accordingly. The impedance diagram in Figure 5(b) does not exhibit such behaviour. Even though in both works calcite layers were present, it is possible that the morphology and adherence of the deposit was different due to the difference in substrates, as pointed out recently by Gabrielli and coworkers [2], and the potential required for the calcite formation, with hydrogen evolution having a possible influence at more negative potentials [14]. Comparing the impedance response of the calcite scale in this work, to that for an aragonite scale, the HF loop disappeared, the MF loop became more like a capacitive semicircle (slightly depressed), and the LF loop turned into an inductive feature. The fact that the impedance diagram in Figure 5(b) does not exhibit a HF arc is possibly because the calcite crystals are not closely packed to form a coherent layer, but remain isolated. Based on the literature on electrodeposition of metals [20–22], the inductive effect could be related to a relaxation of the surface layer through desorption or dissolution processes.

The impedance response for the aragonite–calcite mixture (Figure 5(c)) is similar to that for the aragonite scale, except that the HF loop is larger and there is a slight shift in the characteristic frequencies of the HF and MF arcs. According to the characterization with SEM, the calcite crystals merge laterally with the aragonite agglomerates to form a more coherent scale. This explains the larger size and smaller capacitance (about  $0.3 \mu\text{F cm}^{-2}$ ) of the HF arc for the mixture.

The above shows that, for steel electrodes with electrochemically induced aragonite and calcite (two relevant allotropic forms of  $\text{CaCO}_3$ ) scales immersed in the characterization medium, typical impedance diagrams (Figure 5(a) and (b), respectively) can be identified. Based on the shape of impedance diagrams only, the impedance response of the aragonite–calcite mixture seems to be dominated by the presence of aragonite in the scale and the differences between Figure 5(c) and (a) are most likely related to morphological and scale coverage features. In order to better explain this behaviour, the effect of formation time (extent of scale) was investigated for surfaces scaled with aragonite and with the mixture.

### 3.3. Effect of extent of scale for aragonite and the mixture

Figures 7(a) and (b) shows the effect of the scale extent (different formation time) for steel surfaces scaled with aragonite and a mixture of aragonite–calcite, respectively. In each case the impedance measurement was carried out after 10 min stabilization in a fresh AS3C solution, a time sufficient to obtain a steady state at this interface. For aragonite (Figure 7(a)) and the mixture (Figure 7(b)), an increase in the extent of scaling led to an increase in the size of the HF arc and also to a shift in the MF and LF loops to the right in the real impedance axis. The scale with a mixture of aragonite–calcite seems

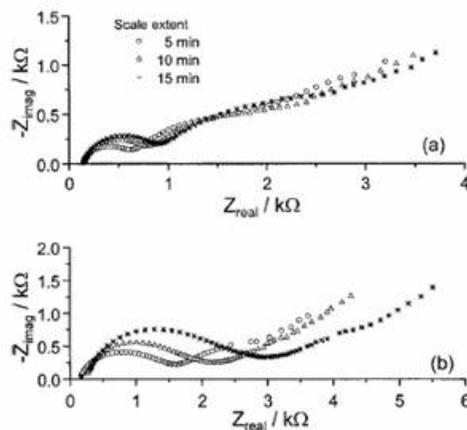


Fig. 7. Effect of scale formation time (scale extent) for surfaces that were scaled with: (a) aragonite and (b) calcite–aragonite mixture.

to be more sensitive to the effect of extent of scale than that of aragonite alone.

According to the analysis of the impedance response of aragonite in Figure 5(a), the HF arc for the mixture (Figure 7(b)) and aragonite (Figure 7(a)) scales can be attributed to the impedance of the scale layer itself. The MF loop corresponds to the reduction of oxygen in cavities under the scale and the LF loop to oxygen diffusion through the scale. To analyse the effect of extent of scaling for aragonite and the mixture, values for the resistance,  $R_f$ , and the capacitance,  $C_f$ , of the scales was estimated by fitting a semicircle through the HF loop. The film resistance,  $R_f$ , increases in both cases as the time of damage increases (Figure 8(a)), indicating a decrease in porosity. Moreover, the values are higher in the mixture than for aragonite, confirming that the presence of calcite crystals in the mixture leads to a more coherent scale. Variations in the film capacitance  $C_f$  can be associated with variations in the thickness of the scale layer. An increase in formation time leads to a decrease in  $C_f$  in both cases (Figure 8(b)), thus suggesting an increase in scale thickness; the effect was, however, more pronounced for the mixture than for the aragonite scales. It is also observed that at any formation time,  $C_f$  is smaller for the mixture, suggesting that the scale containing aragonite and calcite was thicker compared to that of aragonite alone.

The fact that the MF loop and the LF suffered little variations (in the shape and magnitude of impedance) with increasing formation time is in agreement with indications about the protective nature of the scale layers given by  $C_f$  and  $R_f$ .

To sum up, each of the scales investigated has a characteristic impedance response, which is different to that for a corrosion products layer. EIS could be used to differentiate two allotropic forms of calcium carbonate, aragonite and calcite. An analysis of features of the HF loop related to the morphology such as porosity,

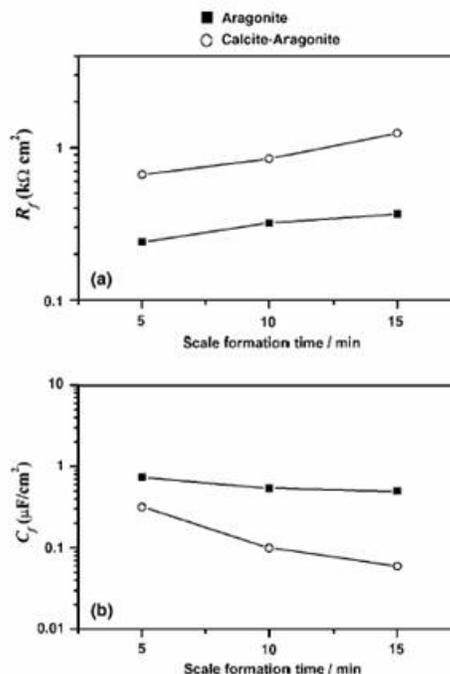


Fig. 8. Change with scale formation time (scale extent) of the resistance (a) and capacitance (b) of the aragonite and aragonite–calcite scale layers.

coherence and thickness of aragonite and aragonite–calcite deposits was made, and it was shown that the presence of calcite in the scale corresponding to the mixture rendered it more coherent and thicker with respect to the aragonite scale. Although the study of systems in which scale and corrosion process are simultaneously carried out is very complex, this work presents a first quantitative attempt to discern physical phenomena occurring in practical cooling water systems.

#### 4. Conclusions

The results show that for the metal–water system investigated, typical electrochemical impedance diagrams for two relevant allotropic forms of calcium carbonate (calcite and aragonite) can be identified. In particular for the aragonite and aragonite–calcite scales, it was possible to determine parameters that are related to the morphology of the deposits, and which are in good agreement with SEM observations.

The impedance response of the scale with a calcite–aragonite mixture was dominated by the aragonite constituent. However, from the values of  $R_f$  and  $C_f$  it could be determined that the calcite constituent had a strong influence on the scale morphology. The calcite crystals merged laterally with the aragonite agglomer-

ates to form a more coherent and thicker scale, compared to that for a scale consisting of aragonite alone. For scales containing aragonite and a calcite–aragonite mixture, increasing scaling time led to less porous and thicker deposits.

With regard to practical implications, two observations can be made in connection with the influence of the scale layers investigated in this work on: (a) the corrosion process of the carbon steel surface, and (b) the deposit thermal resistance. It is likely that a higher surface blockage in the case of the calcite–aragonite mixture results in a lower corrosion rate of the steel substrate. However, having the higher deposit mass per unit area, the mixture is expected to have a high thermal resistance.

#### Acknowledgements

J. Marín-Cruz and R. Cabrera-Sierra thank CONACYT for a graduate scholarship and the Molecular Engineering Program (IMP) for their aid in performing this study.

#### References

1. N. Andristos, A.J. Karabelas and P.G. Koutsoukos, *Langmuir* **13** (1997) 2873.
2. R. Jaouhari, A. Benbaghir, A. Guenbour, C. Gabrielli, J. Garcia-Jareno and G. Maurin, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2151.
3. C.W. Tumer and D.W. Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 439.
4. N.H. de Leeuw and S.C. Parker, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 2914.
5. C. Deslouis, C. Gabrielli, M. Keddad, A. Khalil, R. Rosset, B. Tribollet and M. Zidoune, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1219.
6. C. Gabrielli, M. Keddad, A. Khalil, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset and M. Zidoune, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2386.
7. C. Gabrielli, M. Keddad, A. Khalil, R. Rosset and M. Zidoune, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1207.
8. C. Gabrielli, M. Keddad, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset and M. Zidoune, *J. Electroanal. Chem.* **412** (1996) 189.
9. A. Neville, T. Hodgkiess and A.P. Morizot, *J. Appl. Electrochem.* **29** (1999) 455.
10. C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous and R. Rosset, *J. Cryst. Growth* **200** (1999) 236.
11. L. Beaunier, C. Gabrielli, G. Poindessous, G. Maurin and R. Rosset, *J. Electroanal. Chem.* **501** (2001) 41.
12. S. Xu, C.A. Melendres, J.H. Park and M.A. Kamrath, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3315.
13. K.E. Mantel, W.H. Hartt and T.Y. Chen, *Corrosion* **48** (1992) 489.
14. J. Marín-Cruz, E. Garciafigueroa, M. Miranda-Hernández and I. González, *Water Res.* **38** (2004) 173.
15. J. Marín-Cruz and I. González, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) B1.
16. S-H. Lin and S.C. Dexter, *Corros. Sci.* **44** (1988) 615.
17. M.M. Kunjapur, W.H. Hartt and S.W. Smith, *Corrosion NACE* **43** (1987) 674.
18. M. Duprat, M.C. Lafont and F. Dabosi, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 353.
19. L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet and E. Triki, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 4357.
20. C. Cachet and R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 131.
21. C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddad and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* **100** (1979) 745.
22. C. Cachet and R. Wiart, *J. Appl. Electrochem.* **20** (1990) 1009.



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**División de Ciencias Básicas**

**ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE  
CORROSIÓN E INCRUSTACIÓN DEL  
ACERO AL CARBONO, EN AGUA DE  
SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO**

Tesis que para obtener el grado de Doctor  
en Ciencias (Química) presenta:

**Jesús Marín Cruz**

**Asesor: Dr. Ignacio González Martínez.**

Diciembre de 2004