

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-
IZTAPALAPA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Área de Electroquímica

*MECANISMO DE CORROSIÓN DE ACERO
AL CARBONO EN UNA SOLUCIÓN
AMORTIGUADA DE ÁCIDO ACÉTICO,
CLORUROS Y H₂S.
Modificación por la presencia de inhibidores
de corrosión.*

TESIS QUE PRESENTA LA
M. en Q. MARÍA AURORA VELOZ RODRÍGUEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS. DICIEMBRE 2003

BAJO LA ASESORÍA Y DIRECCIÓN DEL

DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Este trabajo se realizó bajo la asesoría y dirección del Dr. Ignacio González Martínez en los laboratorios de la coordinación de Materiales y Corrosión del Instituto Mexicano del Petróleo y Electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.

El Instituto Mexicano del Petróleo y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología aportaron parte del financiamiento para llevar a buen término mis estudios del Doctorado en Ciencias con Opción Electroquímica.

Si bien es sabido que todo trabajo es perfectible, y la investigación no tiene fin, también se sabe que es necesario fijarse metas alcanzables, con el fin de evolucionar y sentir que se está avanzando. Este trabajo es, precisamente, una de las pequeñas metas que me he fijado en la vida y, ipor supuesto!, también es perfectible. Sin embargo, siempre se empieza a caminar dando el primer paso, aún cuando el camino esté lleno de obstáculos.

AGRADECIMIENTOS

"El mejor olor... el del pan;

El mejor sabor... el de la sal;

El mejor amor, el de los niños".

Greene Graham

Gracias a quien está por sobre todas las cosas y que permite que, aún después de todo, sigamos llamándole Padre Nuestro.

A mis hijas, Beatriz y Leticia, dos de mis más grandes amores y también parte de mi gran proyecto de vida: Ustedes me han enseñado a reír, a llorar, a jugar, a cantar, a bailar, a ganar, a perder, a ser feliz; en fin, todo lo que hay que saber para vivir.

A mi amado esposo Víctor: Tenemos un proyecto todavía inconcluso, pero con nuestro amor ¡Juntos lo podemos lograr! De verdad podemos coincidir y si no me crees, sólo mira a nuestras hijas.

A mi maravillosa Madre Luisa: Tu apoyo incondicional es una deuda que nunca podré pagar. Madre, Padre, Hermana, AMIGA, gracias por coincidir conmigo en este espacio y en este tiempo.

A mi Abuela Nazaria (Chayita q.e.p.d.): Tú me iniciaste en este camino y ahora sólo te digo: No creas que se me ha quitado el desencanto por barrer, lo único que quiero barrer ahora es la ignorancia (itodavía me falta mucho!).

A mis hermanos David, Marco Antonio, Silvia y especialmente a Luis Abraham: Las porras y los ánimos que me dieron los llevo impresos en el corazón. Luis, mi pequeño, no me sigas como ejemplo, más bien sólo toma lo bueno (si es que hay algo) y lo demás deséchalo. ¡Tú eres el mejor Hermano que tengo! (¡Pero no se lo digas a nadie!).

A mi gran Amiga y hermana del alma, Alejandra: Gracias por ser quien eres y gracias por estar donde siempre has estado, a mi lado. Tú también puedes lograr lo que quieres (pero la apuesta ya la gané yo).

A mi Tío Lino: Gracias por darme el primer lugar en la escuela y por enseñarme a hacer la A.

A mi madre política, Micaela: Su apoyo y optimismo me hicieron muchas veces reflexionar y soñar que podríamos ser lo que quisiéramos.

A toda mi familia política: Gracias por formar parte de los hombros en los que descanso sólo para retomar el camino con nuevas energías.

Nacho: Gracias por tu valiosísimo tiempo, no espero poder pagarlo pero espero que algún día puedas decir de mí con orgullo: "Ella es una de mis alumnas",

todavía me falta mucha experiencia, humildad y sabiduría, pero quizás algún día... "No te prometo nada, pero lo voy a intentar".

A mis Amigos, Compadres, Compañeros y Colaboradores de la UAMI, IMP, ITP, Pachuca y México (no en ese orden precisamente): Una sonrisa, un empujón, un "échale ganas, tú puedes", un "¿ya mero?"... todas estas cosas son valiosas joyas que atesoro en mi alma.

También a aquellas personas, que sin ser parte, contribuyeron a que este trabajo se complementara.

Quiero agradecer especialmente a las personas que han fungido como Revisores y críticos de este trabajo: Dr. Jorge Uruchurtu, Dr. Mario A. Romero, Dr. Homero Castañeda, Dra. M. Teresita Oropeza, Dr. Ignacio González. Sin su apoyo y comentarios, este trabajo no sería lo que es ahora. Gracias por el tiempo dedicado, las vacaciones de trabajo y el empeño puesto en la revisión.

INDICE

AGRADECIMIENTOS	IV
RESUMEN	4
ABSTRACT	6
INTRODUCCIÓN GENERAL	8
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	12
I.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DEL PROYECTO	14
I.2 ESTADO DEL ARTE	15
<i>I.2.1 Medios con HAc/Ac⁻</i>	15
<i>I.2.2 Medios con Cloruros</i>	21
<i>I.2.3 Medios con H₂S</i>	25
I.3 HIPÓTESIS DEL PROYECTO	27
I.4 OBJETIVOS	28
CAPÍTULO II SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES	29
II.1 INTRODUCCIÓN	29
II.2 PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DEL MEDIO CORROSIVO	29
II.3 PRUEBAS DE BOTELLA	30
II.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	31
<i>II.4.1 Voltamperometría cíclica con inversión a diferentes potenciales</i>	31
<i>II.4.2 Curvas de Polarización</i>	33
<i>II.4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica</i>	36
CAPÍTULO III ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA INTERFASE ACERO-MEDIO CORROSIVO	39
III.1 INTRODUCCIÓN	39
III.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES	40

III.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN	41
III.3.1 Solución A	41
III.3.1.1 Polarización potenciodinámica	41
III.3.1.2 Polarización potenciostática	42
III.3.2 Solución B	44
III.3.2.1 Polarización potenciodinámica	44
III.3.2.2 Polarización potenciostática	45
III.3.2.3 Polarización galvanostática	47
III.3.3 Solución C	50
2.3.3.1 Polarización potenciodinámica	50
III.3.3.2 Polarización potenciostática	50
III.3.3.3 Polarización galvanostática	52
III.3.4 Discusión de los Resultados Experimentales	55
III.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)	61
III.4.1 Solución B	62
III.4.2 Solución C	67
III.4.3 Discusión de los Resultados Experimentales	71
III.5 HIPÓTESIS	85
CAPÍTULO IV PROPUESTA DEL MECANISMO DE CORROSIÓN	87
IV.1 INTRODUCCIÓN	87
IV.2 PROCESO DE OXIDACIÓN	87
IV.3 PROCESO DE REDUCCIÓN	90
CAPÍTULO V INFLUENCIA DE COMPUESTOS PIRIDÍNICOS SOBRE EL MECANISMO DE CORROSIÓN.	94
V.1 INTRODUCCIÓN	94
V.2 EXPERIMENTAL	96
V.2 Resultados	97
V.2.1 Evaluación preliminar de la eficiencia de inhibición	97
V.2.2 Estudio electroquímico del sistema en presencia de los compuestos piridínicos	100

CONCLUSIONES GENERALES	121	
BIBLIOGRAFÍA	124	
APÉNDICE A	INHIBIDORES DE CORROSIÓN	132
APÉNDICE B	TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN	135
APÉNDICE C	CÁLCULO DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN	146
APÉNDICE D	IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X	147
APÉNDICE E	PROPUESTA DE UNA FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA PARA LOS RESULTADOS DE IMPEDANCIA	151

RESUMEN

La evaluación de materiales metálicos sometidos a procesos de corrosión muy importantes, como son la corrosión y agrietamiento por tensión en presencia de sulfuros (SSC por sus siglas en inglés) o la fragilización por hidrógeno (SOHIC), generalmente se lleva a cabo utilizando los métodos técnicos creados por la NACE (National Association of Corrosion Engineers). Dichos métodos (que habitualmente involucran la presencia de H_2S), no dicen la forma en que los agentes corrosivos atacan al metal provocando la falla del mismo. Como ejemplo de ello, está el caso del método NACE TM 0177 [1], que curiosamente, a pesar de ser tan utilizado en los estudios de investigación, no describe el mecanismo de interacción del metal con los diferentes componentes corrosivos de la solución de evaluación; y mucho menos la forma en que actúan los inhibidores de corrosión en tal sistema. Es por ello que en este trabajo se estudia la conducta de un acero al carbono SAE 1018 en una solución amortiguada de ácido acético y cloruros sin y con H_2S (similar a la utilizada en el método NACE TM 0177 [1]). Así como el efecto que provoca sobre ésta, la adición de diferentes compuestos piridínicos.

La selección de las condiciones experimentales (Capítulo I) lleva a concluir que el uso de las técnicas electroquímicas permite realizar una evaluación más adecuada del mecanismo de corrosión para el sistema utilizado. En el estudio del ambiente corrosivo (Capítulo II), las curvas de polarización obtenidas, mediante diferentes técnicas electroquímicas, indican que las pendientes de Tafel anódicas no sufren una gran modificación con la adición de H_2S ; mientras que la rama catódica es más sensible, observándose una aceleración de la reacción de reducción en presencia de H_2S . Posteriormente, se realiza la caracterización de la interfase mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) en ausencia y presencia de H_2S . En el análisis de resultados, no se observa la presencia de alguna película de productos de

corrosión, ya que las características de los espectros indican una gran actividad del acero en las soluciones estudiadas, mostrando mayor diferencia en las bajas frecuencias. Con lo anterior, se establece que la existencia simultánea de ácido acético, acetato y cloruros gobierna el proceso de corrosión aún en presencia de H_2S y los complejos adsorbidos evitan la formación y crecimiento de una película pasiva de productos de corrosión. Con estos resultados, se propone un mecanismo de corrosión (Capítulo III), en donde la reacción anódica se lleva a cabo mediante la adsorción del ácido acético; y la reacción catódica, a través de la adsorción del acético y H_2S , con la consecuente formación y desprendimiento de hidrógeno. La presencia de compuestos piridínicos, afecta principalmente, al mecanismo de corrosión propuesto, en la etapa de adsorción (Capítulo IV); sin embargo, las técnicas utilizadas muestran resultados contradictorios. Es decir, el análisis mediante los potenciales de corrosión, indica un efecto de inhibición de la corrosión; mientras que los resultados de las curvas de polarización muestran la aceleración del proceso de oxidación. El uso de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y su respectivo análisis, mediante el ajuste de los datos experimentales a circuitos equivalentes, mostraron ser una poderosa herramienta para lograr un acercamiento a la interpretación real del mecanismo de corrosión; así como, su modificación por la presencia de inhibidores de corrosión.

ABSTRACT

The evaluation of metallic materials, submitted to very important corrosion processes, such as the sulfide stress corrosion cracking (SSC) or the stress-oriented hydrogen-induced cracking (SOHIC), generally is carried out using the technical methods created by de NACE (National Association of Corrosion Engineers). These methods (often involving the presence of H_2S), do not describe the form in which the metal is attacked by the corrosive agents provoking its failure. As an example, it is the case of the NACE TM 0177 [1]; which curiously, in spite of being so used on the research studies, do not describe the interaction mechanism between the metal and the corrosive components of the evaluation solution. And by no means, the way the inhibitors act in such system. For this reason, in this work, the corrosion behavior of carbon steel in an acetic buffered solution containing chlorides, without and with H_2S (similar to that of the NACE TM 0177 [1] method), is studied; as well as the effect caused by different compounds with inhibition characteristics on this behavior.

The selection of the experimental conditions (Chapter II) lead to conclude that the use of the electrochemical techniques allows performing a better evaluation of the corrosion mechanism for the system used in this work. In the study of the corrosion environment (Chapter III), the polarization curves, obtained by different electrochemical techniques, indicate that the anodic Tafel slopes do not present any modification with the H_2S addition. Furthermore, the cathodic branch is more sensitive, showing an acceleration of the reduction reaction due to the presence of the H_2S . Subsequently, the characterization of the interfase, in absence and in presence of H_2S , is carried out using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique. The analysis of the results does not show any corrosion products film, since the characteristics of the impedance spectra indicate very high electrode activity in the studied solutions. This fact is

better observed at the low frequency range. The above leads to establish that the simultaneous presence of the acetic acid, acetates and chlorides governs the corrosion process even in presence of H₂S. Also, the adsorbed complexes avoid the growth of a passive corrosion products film. With these results, a corrosion mechanism is proposed (Chapter IV), where the anodic reaction is carried out through the acetic adsorption; and the cathodic reaction, through the acetic and H₂S adsorption, with the consequent hydrogen formation and release. The presence of pyridine compounds mainly affects the proposed mechanism in the adsorption stages (Chapter V); however, all the used techniques show contradictory results: i.e., the analysis through the corrosion potentials indicates a corrosion inhibition effect; meanwhile, the polarization results show the acceleration of the oxidation process. The use of the EIS technique and the corresponding analysis, through the fitting of the experimental data with an electrical equivalent circuit, showed to be a powerful tool to achieve an approach to the real interpretation of the corrosion mechanism and its modification by the presence of pyridine compounds.

INTRODUCCIÓN GENERAL

**“Si al principio la idea no parece absurda,
entonces no tiene esperanza”**

Albert Einstein

INTRODUCCIÓN GENERAL

La corrosión es uno de los principales problemas causantes de pérdidas económicas en el ámbito industrial. La industria petrolera nacional no está exenta de éste. La pérdida de una milésima de pulgada (mpy, por sus siglas en inglés) de material por año, representa, aproximadamente, 15 000 pesos en el costo de un equipo, según referencias de la NACE (National Association Of Corrosion Engineers). Así, en el sistema de refinación de PEMEX se tienen aproximadamente 2000 intercambiadores de calor, que, en promedio, perderían 4 milésimas por año, significando – en pérdidas por efecto de corrosión, sólo en este tipo de equipos - un costo del orden 120 millones de pesos anuales. Es evidente entonces, que referido a todas las instalaciones donde se tienen equipos susceptibles de corroerse, como es el caso de la industria petrolera, las pérdidas superen fácilmente los cientos de millones de pesos. Aunado a ello, está el riesgo de accidentes tan costosos, tanto de pérdidas humanas como por la disminución de la producción.

La diversidad de entornos químicos y materiales metálicos en contacto, hace que cuando se habla de corrosión en la industria petrolera se tenga que especificar en qué punto, ya que dependiendo de esto, serán los agentes corrosivos que se tomen en cuenta.

Los condensados de agua que se encuentran en los diferentes artefactos que se utilizan, ya sean para transporte de hidrocarburos o para la separación y refinación de los mismos, contienen disuelto el principal agente corrosivo que provoca el fenómeno denominado agrietamiento (cracking) por H₂S húmedo. Los contaminantes corrosivos adicionales al H₂S, que se encuentran en esos condensados, dependen del tipo de producción, proceso y unidad de transporte. Así, se habla de contaminantes como pueden ser amoniaco, cianuros, dióxido de carbono, cloruros, fenoles y aminas [2], entre otros. Esta composición particular

de los condensados (denominados medios amargos por la presencia de H₂S), provoca diferentes daños (en ocasiones muy severos) sobre el material (generalmente acero al carbono) de los equipos en que esté en contacto.

Algunos de los daños, asociados con el H₂S en solución, que se han clasificado son la corrosión y agrietamiento por tensión, en presencia de sulfuros (SSC por sus siglas en inglés: sulfide stress – corrosion cracking), la fragilización por hidrógeno (stress-oriented hydrogen-induced cracking, SOHIC) y, en especial, el agrietamiento del acero inducido por hidrógeno (hydrogen induced cracking, HIC), a veces también llamado ampollamiento [2]. Este último, consiste en la aparición de pequeñas ampollas en la superficie del acero, debidas a la absorción de hidrógeno, provocando el debilitamiento del material y finalmente su fractura. Así mismo, la composición del medio amargo, provoca que el proceso de corrosión sea más complicado que en otros tipos de ambientes.

Uno de los métodos más utilizados para la evaluación de metales y aleaciones sometidos a la corrosión bajo tensión y/o ampollamiento, muy común en la industria del petróleo, es el NACE TM 0177 [1]. En este método, se utiliza una solución altamente corrosiva en contacto con los materiales a evaluar. La alta agresividad del medio de evaluación, resulta adecuada para tener resultados confiables en muy poco tiempo, además de que se cuenta con la presencia de tres de los agentes corrosivos más importantes en las plantas de destilación primarias (ácido acético, cloruros y H₂S).

Sin embargo, si se pretende utilizar este ambiente corrosivo, con el fin de evaluar el comportamiento de inhibidores de corrosión, se hace necesario el conocimiento del mecanismo de acción de los diferentes agentes. Al respecto, existen trabajos en la literatura en los que se estudia el efecto de ácido acético (HAc) sobre hierro [3,4,5,6,7] y sobre aceros [8,9,10,11], de Cl⁻ sobre hierro [12,13,14] y sobre acero [15,16]; ó de H₂S [17,18] sobre hierro; o el efecto de HAc y Sulfuros [19] y el efecto de Cl⁻ y H₂S [20].

Los trabajos con ácido acético (HAc) proponen que éste es quien gobierna el mecanismo de corrosión, mediante su adsorción en la superficie metálica; mientras que, cuando hay cloruros, se genera una fuerte competencia por los sitios de adsorción, en ocasiones inhibiendo el proceso de corrosión y en ocasiones favoreciéndolo. Por otro lado, en presencia de H₂S, se dice que hay la formación inmediata de una película de sulfuros protectores; con lo que la velocidad de corrosión se ve afectada por la composición y morfología de esta capa de productos de corrosión. No obstante, nada se ha escrito respecto al mecanismo de la corrosión de acero al carbono, en presencia de ácido acético, cloruros y H₂S.

Por otro lado, el diseño, selección, desarrollo y aplicación de inhibidores de corrosión para este tipo de medios, es un trabajo que requiere de bastante conocimiento de los mismos; así como de las etapas que se desean interferir con los compuestos inhibidores. Aunque las técnicas experimentales, utilizadas para la evaluación del porcentaje de inhibición, generalmente se ven afectadas por el medio utilizado y la etapa predominante, del mecanismo global de corrosión que se lleva a cabo en el sistema en estudio, de manera que los resultados obtenidos son enmascarados por las contribuciones de dicha etapa y la complejidad del medio.

Dado lo anterior, en este proyecto de investigación se estudió la conducta de un acero al carbono SAE 1018 en soluciones amortiguadas de ácido acético y cloruros sin y con H₂S; así como el efecto que provocan, sobre ésta, diferentes compuestos piridínicos con posibles características de inhibición a la corrosión.

En este trabajo, se presenta la selección de las condiciones experimentales (CAPÍTULO I), para realizar un estudio electroquímico (CAPÍTULO II), del proceso de corrosión que se lleva a cabo en un sistema de acero al carbono SAE 1018 en contacto con una solución corrosiva del tipo NACE TM 0177 (HAc, NaAc, NaCl, pH=3.5 sin y con H₂S a saturación); con el fin de establecer un mecanismo de

corrosión (CAPÍTULO III) que pueda utilizarse, posteriormente, en la evaluación de inhibidores de corrosión (CAPÍTULO IV), en este medio.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

**“Nunca es igual saber la verdad por uno mismo
que tener que escucharla por otro”**

Aldous Huxley

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

La corrosión de los equipos involucrados en los procesos de producción del petróleo, tales como las plantas de destilación atmosférica, las torres de vacío o las plantas de procesos catalíticos de hidrodesulfuración, ha sido durante mucho tiempo un tema de estudio en el ámbito experimental. La evaluación de la resistencia a la corrosión de materiales metálicos, por sí solos o en presencia de diferentes compuestos, en ambientes de refinación del petróleo, es un tema muy popular sobre todo en últimas fechas, donde se busca la optimización en la operación de las plantas de proceso y la mayor durabilidad de los equipos utilizados en las mismas.

La diversidad de agentes corrosivos genera, por un lado, diferentes tipos de daños al material metálico con el que se encuentran en contacto; mientras que por el otro, una complicación adicional en la estimación de la corrosión de los equipos metálicos industriales, en presencia de los inhibidores aplicados al proceso. Esta complejidad ha hecho que las evaluaciones de la velocidad de corrosión, utilizando la pérdida de peso, así como las probetas corrosimétricas, proporcionen valores de velocidad de corrosión muy bajos, comparados con los daños observados en los equipos durante su mantenimiento [21, 22, 23, 24, 25]; haciendo evaluaciones erróneas de la eficiencia de los inhibidores de corrosión.

Siendo la corrosión de acero en ambientes acuosos que contienen H_2S , específicamente, una de las que generan mayor interés para la industria petrolera; los materiales metálicos que se utilizan en los equipos de procesos, que contienen H_2S , se someten a estrictos métodos de evaluación. Estos métodos deben describir el comportamiento de los materiales cuando se encuentran, además, en presencia de distintos agresores. Estas evaluaciones se hacen generalmente en

ambientes mucho más agresivos, para poder obtener resultados en muy poco tiempo; la desventaja es que, en ocasiones, la composición de dichos medios resulta ajena al ambiente industrial, o se desconoce totalmente la forma en la que actúan los diferentes componentes (aunque se encuentre presente el principal agente corrosivo), haciendo que la solución al problema de la corrosión tenga un camino tortuoso y en muchas ocasiones de prueba y error.

El uso de inhibidores de corrosión ha proporcionado, por mucho tiempo, una solución a los daños ocasionados por la corrosión en la industria; sin embargo, debido a la gran cantidad de ambientes corrosivos, la selección de un inhibidor de corrosión es un arduo trabajo. El número de diferentes inhibidores disponibles es muy grande y la elección dependerá del metal que se protegerá, de la naturaleza del ambiente corrosivo y de las condiciones de operación a las que se encuentren sometidos. Los inhibidores de corrosión se usan ampliamente en muchas plantas; y la operación de las mismas, depende del buen diseño y aplicación de tales inhibidores. Sin embargo, la composición química de la mayoría de los inhibidores de corrosión no es del conocimiento público y se mantiene como información protegida por las compañías químicas. Aunque es bien sabido que, para la industria del petróleo, el uso de compuestos orgánicos es una práctica común (ver generalidades de los inhibidores en el apéndice A), la literatura técnica distribuida por las compañías de inhibidores, no informa claramente ni el método de aplicación, ni el mecanismo del proceso de inhibición de la corrosión.

Debido a la importancia económica de este proceso, es de sumo interés poder contar con una metodología que permita realizar una mejor evaluación de la velocidad de corrosión, de un sistema metal-medio corrosivo, en presencia de un inhibidor de corrosión dado.

1.1 Antecedentes históricos del proyecto

Durante más de 35 años, el Instituto Mexicano del Petróleo ha estado presente en el diseño y evaluación de inhibidores de corrosión para la industria petrolera mexicana; sin embargo, las condiciones cambiantes en las corrientes de entrada a los procesos, han sido la causa de muchos problemas de corrosión; aunado a esto, la falta de un conocimiento profundo de los procesos de corrosión, en los medios corrosivos imperantes en la industria petrolera, ha ocasionado que los inhibidores de corrosión diseñados provoquen, ocasionalmente, problemas de corrosión más graves.

Con el fin de realizar una estrategia de evaluación de inhibidores de corrosión, en 1997 se generó una colaboración entre el IMP y la Universidad Autónoma Metropolitana Plantel Iztapalapa [26], de manera que al término del estudio pudieran tenerse técnicas (electroquímicas) de evaluación alternativas a las pruebas de Herrumbre y Pérdida de Peso, en laboratorio; y a las de Pérdida de Peso y Eléctricas (o corrosimétricas), en la industria (ver apéndice B). Así como, implementar un sistema de vigilancia interno a las plantas de refinación del petróleo, el cual alertaría las zonas y los tiempos en los que las velocidades de corrosión fueran en aumento. Desgraciadamente, el escaso conocimiento que se tenía de los mecanismos de corrosión, en ambientes amargos de la industria petrolera, originó, por una parte, que el objetivo del proyecto inicial se hiciera demasiado ambicioso; y por otra, mostró la gran necesidad de realizar un estudio profundo y detallado del mecanismo de corrosión en los medios amargos presentes en la industria. Por otro lado, dicho estudio permitiría realizar un diseño de inhibidores de corrosión más adecuado a las condiciones actuales de la industria de refinación del petróleo.

Siendo ya una realidad, el planteamiento del estudio comprendió desde la determinación del mecanismo de corrosión en los medios amargos sintéticos, utilizados normalmente para las evaluaciones de velocidades de corrosión de

diversos materiales metálicos, hasta la comparación del mecanismo de corrosión llevado a cabo en sistemas reales típicos de las plantas de refinación. Dentro de los ambientes corrosivos sintéticos seleccionados, dado que su composición es muy similar a los ambientes reales, se encuentra la salmuera ácida del método NACE TM 0177 (pH amortiguado a 3.5 con una composición de 5 % NaCl, 0.23 % HAc y 0.4 % NaAc, porcentaje en peso); la cual ha sido utilizada principalmente para la evaluación del proceso de ampollamiento por hidrógeno [27, 28, 29, 30, 31], y la corrosión bajo tensión o por la presencia de H₂S [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40], de materiales metálicos en desarrollo y de uso común en la industria del petróleo.

También, dentro del estudio, se propuso la evaluación de moléculas o compuestos modelo, con características de inhibición a la corrosión, así como de los inhibidores de corrosión actualmente utilizados, con el fin de constituir una base de datos que se utilice, posteriormente, en la selección de inhibidores de corrosión, adecuados a cada medio. Se consideraron como principales objetos de estudio aquellos compuestos heterocíclicos, con pares electrónicos libres, conocidos como inhibidores efectivos del proceso de corrosión; tales como imidazolininas [41, 42], triazoles [43] y piridinas [44, 45], entre otros.

1.2 Estado del arte

1.2.1 Medios con HAc/Ac⁻

La corrosión en medios ácidos es una de las más favorecidas, en cuanto a atención de la investigación se refiere. Los ácidos orgánicos, tales como el HAc y otros ácidos carboxílicos, por su lado, pueden cambiar la corrosividad de un metal dramáticamente, aún en pequeñas concentraciones, de aquí su importancia. A continuación se describen brevemente algunas de las investigaciones que se han realizado con medios corrosivos que contienen HAc.

Sowards y Hackerman [3] en 1955 estudiaron la reacción del Fe en soluciones acuosas de HAc. En su estudio, determinaron que los productos de corrosión: acetato ferroso, carbonato ferroso, acetato férrico monobásico y acetato férrico dibásico, protegen al metal cuando forman una película adherente y continua, sobre la superficie. Proponen que la formación de la película disminuye la velocidad de reacción catódica, ya sea alargando el camino de difusión o alterando completamente el mecanismo de difusión.

Para la reacción catódica proponen la evolución de hidrógeno o la reducción de oxígeno, dependiendo de las condiciones de exposición.

A $\text{pH} < 4$, la reacción está bajo control anódico. Conforme el pH baja y la evolución de hidrógeno aumenta, hay un incremento en la actividad anódica, en la región del flujo activo (región catódica), debido a que el grado de polarización anódica genera una expansión del área anódica hacia el área catódica. Debajo de $\text{pH} 3.5$, se propicia la formación de microcuevas en el material metálico.

En 1961, Christiansen et al. [4] estudiaron la disolución anódica del Fe en soluciones acuosas (conteniendo HAc/Ac⁻ o HCl/NaCl) y propusieron que ésta se lleva a cabo a través de la adsorción de moléculas de agua sobre la superficie metálica. En su estudio sugieren que el mecanismo de disociación del agua es dependiente del pH y del potencial. Dicho mecanismo es el siguiente:



Donde LOH_2 es un átomo superficial de hierro que todavía pertenece a la estructura metálica y que tiene una molécula de agua quimisorbida.

Estos autores, mencionan que el agua es quimisorbida en la superficie, de tal forma que hay una diferencia de potencial de galvani constante, entre el interior de la fase de Fe y la superficie de agua quimisorbida. Cualquier cambio de potencial entre el electrodo de Fe y el líquido, está restringido esencialmente a la región fuera de esta capa de agua. Un cambio en el potencial del Fe, en una dirección positiva, aumentará la tendencia del agua a transferir iones H^+ a la solución, es decir, el agua adsorbida se comporta como un ácido, cuya fuerza es dependiente del potencial. El grado de ionización de esta agua “ácida” adsorbida está determinado tanto por el pH de la solución, como por el potencial del electrodo.

Cabe hacer mención que, para el mecanismo que se propone, los autores encuentran pendientes de Tafel anódicas entre 80 y 116 mV/década, para el sistema con HAc/Ac^- ; atribuyéndolas, principalmente, a las contribuciones de las reacciones 1.1 y 1.2. Mientras que para el sistema de HCl/Cl^- , las pendientes que encuentran están entre 60 y 170 mV, dando nuevamente la interpretación sobre las velocidades de reacción de 1.1 y 1.2; indicando, implícitamente, que éstas son los pasos determinantes del mecanismo de oxidación del hierro.

Del mismo modo, en 1961, Bockris y colaboradores [5], estudian la cinética del depósito y disolución del hierro (con una concentración fija de iones de hierro en solución o con un pH fijo) y analizan varios mecanismos, los cuales resultan contradictorios con las suposiciones descritas para llegar a ellos.

El mecanismo que proponen, consistente con los resultados que obtienen, es el siguiente:



Con este mecanismo, obtienen pendientes de Tafel anódicas de alrededor de 60 mV/década y las pendientes catódicas (corregidas de manera que el pH sea constante, en la vecindad del electrodo, con el cambio de la densidad de corriente) de alrededor de 120 mV/década. Lo anterior se hace, debido a que no consideran soluciones amortiguadas de pH.

En 1971, Nord and Bech-Nielsen [6] estudiaron la disolución anódica del Fe en varios electrolitos, entre ellos, soluciones de acetato. Los experimentos en soluciones de acetato, contienen también perclorato o ácido perclórico. En ellos observaron que el Fe muestra dos conductas anódicas, las cuales atribuyen a la adsorción de una capa sobre la superficie metálica. Suponen que, la corrosión de la fracción descubierta de la superficie, es la causante de la primera pendiente de Tafel encontrada; mientras que, la fracción de la superficie cubierta, se corroe de acuerdo con la segunda pendiente de Tafel. Hacen notar la dependencia del grado de cobertura, con respecto al potencial y al pH; sin embargo, proponen también una dependencia sobre la concentración de acetato. La determinación de las pendientes de Tafel en condiciones de concentración constante de ácido, o concentración constante de contraiones (iones diferentes a las especies electroactivas) – a diferentes pH – da como resultado pendientes entre 44 y 74 mV/década para la primera región; y 170 y 224 mV/década, para la segunda región.

En 1984 Hurlen et al. [7], emiten una comunicación corta acerca del efecto de soluciones amortiguadoras, sobre la evolución de hidrógeno, en electrodos de Fe. Estos autores prueban soluciones ácidas de HAc/Ac⁻/Cl⁻ (pH 4.7) y alcalinas (pH 9.5, 9.7 y 8.1) de CO₃²⁻, NH₃ y BO₃³⁻. También, se resalta la presencia de dos pendientes de Tafel (aunque en la parte catódica), las cuales obedecen a la evolución de hidrógeno, a partir de iones hidrógeno, en soluciones no amortiguadas, para el caso de bajas densidades de corriente; y la evolución de hidrógeno, a partir del agua, en una solución de sal no amortiguada, para el caso de altas densidades de corriente. Ellos no observan la participación electroactiva

del ácido acético, sino solamente de su concentración y habilidad limitada de transporte, para la preservación del pH en el electrodo. Los experimentos se hacen a 25 °C y sin agitación. Las pendientes obtenidas en bajas densidades de corriente son de 160 mV/década; mientras que, en altas densidades de corriente son de 200 mV/década, aproximadamente.

En 1984, Sekine y Senoo [8] estudian la conducta de corrosión de acero SS 41[&], en ácidos fórmico y acético. En este trabajo, se propone que la corrosión se lleva a cabo de manera que: la reacción anódica, es única y necesariamente la disolución del acero; mientras que, la reacción catódica, se debe únicamente a la evolución de hidrógeno y es dependiente del pH de la solución, así como del contenido de agua. También se propone la dependencia de la corrosión sobre la conductividad de los ácidos orgánicos y que la diferencia de valores de corrosión, entre los ácidos fórmico y acético, es debida principalmente a la diferencia entre sus valores de los cambios de entalpía y entropía estándar (ΔH° y ΔS° , respectivamente).

En 1987, el mismo Sekine y colaboradores, en otra publicación [9], estudian el efecto del contenido de agua, sobre la conducta de corrosión de otro acero inoxidable (SS 430) en ácidos fórmico y acético. En este trabajo se propone que la conductividad de la solución es la causa principal de las altas velocidades de corrosión. Los autores encuentran capas de corrosión formadas por Cr_2O_3 , FeO y Fe_2O_3 , las cuales influyen también en la velocidad de corrosión. La técnica de evaluación utilizada es la de pérdida de peso.

En 1998, Crolet, Thevenot y Nestic [10], en el estudio del papel que juegan los productos de corrosión sobre el grado de protección de las capas de corrosión, hacen un análisis detallado de la cinética que gobierna la corrosión, en sistemas con carbonatos; realizando una generalización del mecanismos hacia otros

[&] composición, según el artículo, de: 0.08% C, trazas de Si, 0.35% Mn, 0.014% P, 0.018% S, para los experimentos de impedancia; y 0.04% C, trazas de Si, 0.30% Mn, 0.020% P, 0.017% S, para las mediciones de pérdida de peso.

metales y ácidos. Cuando se refiere a los productos de corrosión en presencia de HAc, se establece la formación de acetatos ferrosos y se hace notar dos principales diferencias entre el CO_2 y HAc. Primero, que para el mismo pH, la solubilidad del FeAc_2 es considerablemente más alta que para el FeCO_3 ; mientras que las concentraciones encontradas y la fuerza del ácido aumentan la solubilidad de los compuestos de hierro. Consecuentemente, a un pH dado, cualquier reemplazo de HCO_3^- por una cantidad equivalente de Ac^- , aumentará, de manera considerable, la solubilidad del hierro, disminuyendo el grado de protección de la capa de corrosión y aumentando, proporcionalmente, los gradientes de concentración permitidos. Lo anterior, genera un incremento en los flujos de los productos de corrosión, que se pueden remover de la superficie. También, se establece que la facilidad de regeneración del HAc/ Ac^- hace que, en presencia de carbonatos o de algún otro amortiguador, se realice una especie de equilibrio en la superficie metálica, haciendo que cerca (o en contacto) de la misma, exista solamente HAc.

Singh y Gupta en el 2000 [11], estudian la corrosión de acero templado en soluciones de diferentes concentraciones de ácido acético, en tres diferentes temperaturas, tanto por pérdida de peso como por polarización potencioestática. En este estudio se informa que la velocidad máxima de corrosión se encuentra en una concentración de 20% de ácido acético. Ellos establecen que, la velocidad de corrosión del acero templado, depende de la concentración de HAc y de la temperatura, debido principalmente a los cambios en la conductividad. También, se presenta la formación de una película pasiva en todas las concentraciones manejadas, excepto en la de 80%.

Los autores suponen la formación de algún acetato de hierro estable, aunque, comparando sus resultados con otros de la literatura, creen posible la formación de un óxido no estequiométrico de hierro. En este trabajo se encuentra que la adición de una sal de acetato, influye fuertemente en la pasividad del acero; y que el potencial de pasivación primaria, se mueve de potenciales muy nobles a

potenciales más activos, lo que indicaría que el mecanismo de formación y composición de la película pasiva se modificó, por la adición de acetato de sodio. También se establece que la única especie que ese formaría en el intervalo de pH (3.21 a 3.9), sería Fe^{2+} ya que los óxidos ferrosos son solubles en soluciones ácidas.

En presencia de una gran cantidad de iones acetato en la solución, es muy probable que se forme un acetato de hierro o un acetato básico de hierro ($\text{Fe}[\text{OH}]_2\text{CH}_3\text{COO}$), hacia potenciales muy anódicos en la región pasiva. También, se encuentra que los parámetros anódicos tienen el mismo patrón de comportamiento con y sin NaAc, para las diferentes concentraciones, indicando que no se afecta el mecanismo de corrosión. Aquí, se establece que el mecanismo catódico, es el mismo para cualquier concentración de HAc; y se propone que la reacción de evolución de hidrógeno está dada por:



Estos autores encuentran que la adición de iones Ac^- , acelera la reacción catódica; suprimiendo la disociación del HAc, aumentando la concentración de moléculas de HAc sin disociar y disminuyendo la concentración de iones H^+ libres, lo que ocasionaría que la reacción de evolución de hidrógeno aumentara. Las pendientes de Tafel catódicas que encuentran, están en el orden de 100 a 110 mV/década en presencia de NaAc.

1.2.2 Medios con Cloruros

Siendo los cloruros uno de los agentes corrosivos más abundantes y agresivos que hay en la naturaleza, existe una gran cantidad de trabajos en la literatura que han estudiado los procesos de corrosión de diferentes metales,

cuando se les pone en contacto con ambientes, ya sea ácidos o neutros, que contengan desde mínimas hasta altas concentraciones de cloruros. A continuación se describen sólo algunos de ellos.

En 1972, McCafferty y Hackerman [12] estudiaron la cinética de la corrosión de hierro en soluciones ácidas concentradas de cloruros. Establecen que hay dos tipos de mecanismos de disolución del hierro dependiendo del anión en solución. Para aniones que se adsorben débilmente, como el sulfato o el perclorato, la disolución procede a través de la disociación de moléculas de agua quimisorbidas en la superficie de hierro. Por otro lado, están los aniones que son superficialmente activos (y se ha propuesto que participan directamente en el proceso de disolución, adsorbiéndose en la superficie del metal). El primer mecanismo es propuesto por Bockris y Kelly y el segundo por Heusler. Aunque, cada mecanismo puede ser llevado a cabo dependiendo de la microestructura del metal: una baja densidad de límite de grano y otras imperfecciones, favorecerán el mecanismo de Bockris; mientras que, una alta densidad de imperfecciones, dará como resultado el mecanismo de Heusler.

En la presencia de iones cloruros, que son más activos superficialmente que los sulfatos o percloratos, hay una adsorción competitiva entre éstos y los iones OH⁻. La adsorción de cloruros prevalece ante una alta actividad de cloruros y bajo pH.

Los autores proponen un mecanismo de la forma:



Donde FeX^+ es un ión ferroso que es parte de la superficie metálica pero no de la estructura del metal. Una característica de los resultados de este trabajo, es que la disolución del hierro a altas concentraciones de H^+ y Cl^- , se ve promovida por los iones de H^+ , más que por los OH^- . Las pendientes que se informan están entre 70-75 mV/década, las anódicas; y 110-115 mV/década, las catódicas. Aunque se encuentran valores más altos (85 y 140, anódica y catódica respectivamente), cuando agregan LiCl , para mantener constante la concentración de cloruros.

En 1983, Bonnel y colaboradores [15], realizan un estudio de la corrosión de acero al carbono en soluciones neutras de cloruros, utilizando la técnica de impedancia. En este trabajo, se encuentra que el transporte de oxígeno se lleva a cabo no sólo en la fase líquida, sino también a través de la capa porosa de productos de corrosión. Se propone que la reducción de oxígeno, en el potencial de corrosión, está bajo control difusional o de activación-difusión, dependiendo de la velocidad de rotación del electrodo y del tiempo en el cual se mantiene el potencial de corrosión. En este trabajo, se muestra que el consumo de oxígeno se lleva a cabo por reducción electroquímica, pero también por oxidación química de los iones ferrosos a férricos.

En los espectros de impedancia encuentran dos constantes de tiempo más o menos definidas, aunque no tienen valores de capacitancia reales debido a la deformación de los semicírculos, dichos valores son altos y los atribuyen a la relajación de un intermediario adsorbido que puede interferir con la capacitancia de la doble capa. Por otro lado, se encuentra una dispersión de puntos en altas frecuencias, que se atribuye a una distribución de velocidades de reacción, debida a la heterogeneidad de la superficie del electrodo. De esta manera, asignan el bucle de altas frecuencias, a la existencia de una capa interna de productos de corrosión; mientras que, el de bajas frecuencias, se asigna al transporte de masa, incluyendo la influencia del proceso anódico.

Vracar y Drazic [13], en 1992, estudian la influencia de la adsorción de los cloruros sobre la reacción de evolución de hidrógeno en hierro. Ellos observan la influencia de diferentes concentraciones de cloruros en 0.5 M H₂SO₄, en función del grado de recubrimiento, en estado estacionario (aplicando un potencial catódico en donde se tiene la reacción de evolución de hidrógeno). Se utiliza la isoterma de Temkin, para describir la adsorción de Cl⁻. También, se propone que un ion de cloruro ocupa dos sitios para su adsorción en hierro, debido a que se supone que la adsorción de cloruros es bastante lenta. Se observa una capacitancia de 50 μF/cm², correspondiente a la capacitancia de la doble capa, pero no se detectan cambios con el potencial o con la adición de Cl⁻. Se propone también, que la falta de pseudocapacitancias, en el análisis de los datos de impedancia, con Cl⁻ en potenciales donde hay adsorción de Cl⁻, permite establecer que no hay transferencia de carga parcial. Las pendientes catódicas que se informan son del orden de 110±10 mV/década y los valores de capacitancia encontrados están en el intervalo de 47 a 63 μF/cm², atribuyéndolos únicamente a la doble capa.

En 1997, Allam y colaboradores [14], estudian el efecto de los iones cloruros, sobre la adsorción y absorción de hidrógeno en hierro, en soluciones ácidas y alcalinas, usando una celda de Devanathan. Para ambas soluciones, la absorción de hidrógeno decrece, cuando se aumenta la cantidad de cloruros, al mismo valor de i_c . Los cloruros aumentan la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) y retardan la reacción de absorción.

Una amplia visión de la conducta de los cloruros es que interactúan fuertemente con la superficie del metal. Esta interacción se ha propuesto para circuito abierto y para condiciones de polarización anódica, como la forma de adsorción o incluso, la formación de un complejo superficial. En el trabajo se observa que la absorción de hidrógeno es lenta en presencia de cloruros, pero aumenta en presencia de otros halogenuros como I⁻ y Br⁻, así como para el H₂S,

aunque este último se comporta similarmente a los cloruros, como promotor de la HER.

1.2.3 Medios con H₂S

Existe una enorme cantidad de trabajos en la literatura que trata sobre la corrosión de materiales metálicos en presencia de H₂S, dada la gran importancia que este agente corrosivo tiene para la industria petrolera. No obstante, las únicas reacciones que se informan, en presencia de H₂S, sea para medios ácidos, neutros o básicos, son la formación de películas de sulfuros de hierro y la absorción de hidrógeno.

Así, por ejemplo, se tiene el trabajo de 1990 de Ramanarayanan y Smith [46], donde se dice que el principal producto encontrado en la corrosión de hierro en ambientes gaseosos en presencia de H₂S, es la pirrotita, Fe_{1-x}S. Aquí, los iones ferrosos migran desde el metal hacia la superficie de la película de sulfuros; sin embargo, el paso limitante de la velocidad de corrosión, es la disociación de H₂S en la superficie de la película de sulfuros. En el medio acuoso con H₂S disuelto, el proceso de corrosión involucra la conversión de los iones de hierro, en sulfuros de hierro en la interfase solución película de sulfuros; así como, el paso directo de los iones de hierro a través de la película y hacia la solución.

Por otra parte, en 1993, Vedage et al. [20], hacen un estudio de la corrosión de acero al carbono en presencia de un medio saturado de H₂S, a varias temperaturas, usando técnicas electroquímicas. Aceptan la propuesta de Ramanarayanan de la presencia de una película de sulfuros de hierro y proponen, a su vez, la existencia de diferentes estequiometrías en los sulfuros de dicha película. Estos autores encuentran que los resultados de impedancia muestran la aparición de dos procesos, con diferentes constantes de tiempo. La primera, asociada a los procesos de transferencia de carga en las interfases metal-película

y película–solución, que involucran la oxidación de hierro y la reducción del hidrógeno; mientras que la segunda, está asociada con los procesos difusivos de los iones ferrosos, a través de la película de sulfuros de hierro. A pesar de ello, los autores asientan que el crecimiento de la película alcanza un estado estacionario, de formación y disolución, y con ello un espesor límite de la misma.

Cheng et al. en 1998 [17], discuten el efecto de aceleración que tiene el H_2S , sobre la disolución anódica de hierro en ambientes ácidos (de sulfato de sodio o H_2SO_4). Se presenta una corriente límite que es independiente del pH y la concentración de H_2S , asociándola al alto grado de recubrimiento que tiene el H_2S sobre la superficie. Las pendientes de Tafel encontradas en este caso, están entre 35 y 45 mV/década. También, se informa que los diagramas de impedancia presentan dos bucles inductivos, hacia las bajas frecuencias (además del bucle capacitivo de las altas frecuencias), atribuyéndose principalmente a la presencia de dos intermediarios en el proceso de disolución.

Ma y colaboradores [18], en 2000, encuentran que el H_2S , en ambientes de H_2SO_4 y Na_2SO_4 , puede, ya sea acelerar el proceso de corrosión, o inhibirlo por la formación de una película protectora de sulfuros de hierro (FeS) sobre la superficie del electrodo, y bajo ciertas condiciones de pH, tiempo de inmersión y concentración de H_2S . Aunque en la mayoría de los casos, lo que se observa es la aceleración de los procesos, tanto anódico como catódico. Los resultados de impedancia obtenidos por estos autores, muestran la presencia de tres constantes de tiempo, que atribuyen a la adsorción de bisulfuros (HS^-) y la formación de sulfuros de hierro de diferentes estequiometrías, entre los cuales se encuentran pirita, troilita o mackinawita.

1.3 Hipótesis del proyecto

Este proyecto de investigación formó parte del proyecto global de colaboración entre el IMP y la UAMI; y el objetivo principal, era evaluar compuestos piridínicos como inhibidores de corrosión sobre un sistema de acero al carbono SAE 1018 inmerso en un medio corrosivo sintético (una salmuera tipo NACE TM 0177). Para tal efecto, se propuso: primeramente, determinar el mecanismo de corrosión del sistema y, posteriormente, establecer si es posible detectar la modificación a éste, cuando se agregan distintos compuestos piridínicos con posibles características de inhibición a la corrosión.

Siendo el método NACE TM 0177 [1] uno de los más utilizados en la industria del petróleo para la evaluación de metales y aleaciones (sometidos al contacto con ambientes amargos y susceptibles de la corrosión por ampollamiento o fractura por tensión en presencia de hidrógeno), y dada la escasa información que hay en la literatura, respecto al mecanismo de corrosión del acero al carbono en presencia del ambiente utilizado en él (ver Antecedentes), se planteó la hipótesis de este trabajo en dos etapas:

- *Primera: La presencia simultánea de ácido acético, cloruros y H₂S, provoca un proceso de corrosión del acero diferente al informado en la literatura para los diferentes componentes por separado.*

- *Segunda: Los compuestos piridínicos actúan como inhibidores de corrosión del sistema de acero al carbono sumergido en una solución tipo NACE TM 0177.*

1.4 Objetivos

Para esclarecer las etapas de la hipótesis antes descritas, se propusieron los siguientes objetivos:

- Establecer las condiciones necesarias para preparar el ambiente corrosivo con suficiente reproducibilidad y lograr confiabilidad en los resultados.
- Realizar un estudio sistemático de la interfase acero al carbono SAE 1018 – solución tipo NACE TM 0177.
- Proponer el mecanismo de corrosión del acero al carbono SAE 1018 en presencia de ácido acético, cloruros y H₂S.
- Realizar la evaluación de la eficiencia, de diferentes compuestos piridínicos, como inhibidores de corrosión; y, determinar la forma en que afectan al material evaluado, a través de la descripción del efecto, que tienen dichos compuestos, sobre el mecanismo de corrosión.

CAPÍTULO II

SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

“Algunos son figuras natas y otros solo hacen desfiguros, pero, a veces, haciendo desfiguros también se llega a figurar”

Eulalio González “Piporro”

en la película de “Torero por un día”

CAPÍTULO II

SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

II.1 Introducción

En este trabajo, el tipo de ambiente corrosivo seleccionado requiere que la preparación del mismo tenga una alta reproducibilidad, ya que cualquier cambio derivará en diferencias importantes en los resultados obtenidos. Por otro lado, la forma en la que se realicen las pruebas también implicará la calidad y confiabilidad de los resultados.

II.2 Procedimiento para la preparación del medio corrosivo

El ambiente corrosivo, del tipo que se usa en el método NACE TM 0177 [1], tiene la siguiente composición: 0.04M $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCOOCH}_3$, pH = 3.5; 30 172 ppm Cl^- como NaCl (0.52 M Cl^-), $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ a saturación, a 1 atm. (0.104 M [47]). Se utilizó la solución amortiguada para evitar, en el mayor grado posible, la variación del pH y el consecuente cambio de condiciones experimentales.

La salmuera tipo NACE se preparó utilizando el arreglo que se muestra en la figura 2.1 Dicho arreglo mostró ser el adecuado, lográndose reproducibilidad en las soluciones preparadas durante todo el tiempo que duró la experimentación. El agua bidestilada utilizada, se coloca en el reactor con agitación (reactor 1 en la fig. 2.1) y se burbujea con Nitrógeno gaseoso durante media hora. Después de esto se agregan las sales y el ácido acético para llevar la solución a un pH de 3.5. Posteriormente, se toma un volumen de 90 ml de la solución antes preparada y se coloca en la celda electroquímica (reactor 2 en la fig. 2.1). El H_2S se burbujeó en

este último reactor, utilizando un colchón de presión de 10 PSI y un flujo de 0.3 cm^3 por minuto, hasta alcanzar la saturación de la salmuera. Se observó que era necesario burbujear el H_2S , justo antes de utilizar la solución, debido a que ésta modifica sus propiedades cuando se le deja en contacto con el H_2S por mucho tiempo. Los reactivos para la preparación de la solución son todos de grado analítico: NaCl Baker a 99% de pureza; CH_3COOH glacial Merck a 100%, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Baker a 99% y H_2S de Praxair de 99.5% de pureza.

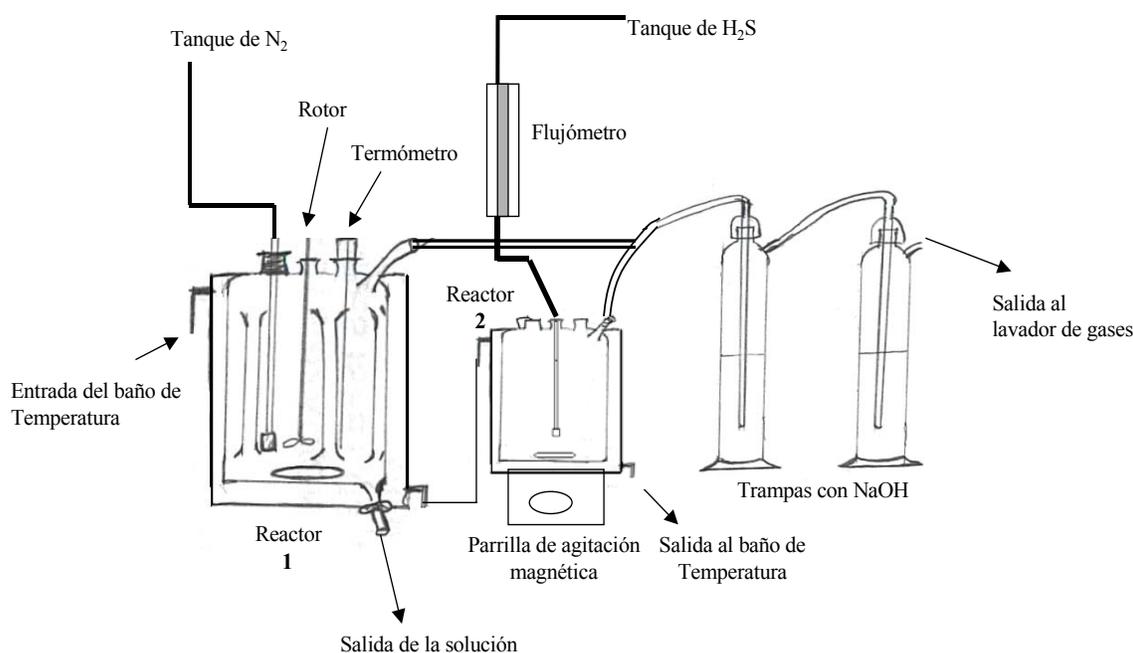


Figura 2.1 Arreglo experimental para la preparación del ambiente corrosivo.

II.3 Pruebas de botella

Dado que la forma generalizada de evaluación de la corrosión es mediante la obtención de la diferencia de peso de un testigo metálico, antes y después de someterlo al ambiente corrosivo, se decidió llevar a cabo pruebas de Pérdida de Peso, utilizando el método estándar de la rueda dinámica [48] (ver apéndice B), y así comparar estos resultados con los obtenidos mediante las técnicas

electroquímicas. Los experimentos se realizaron, por triplicado, a una temperatura de 25 °C. Los testigos, de acero al carbono SAE 1018 con un área superficial de 6.71 cm², fueron pesados y colocados en las botellas que contenían el medio agresivo y posteriormente se sellaron las botellas y se mantuvieron en agitación durante 48 hrs. Las velocidades de corrosión obtenidas están alrededor de 50 milésimas de pulgada por año (mpy, por sus siglas en inglés) con presencia de diferentes grados de ampollamiento. Sin embargo esta técnica presenta la desventaja de que se pueden incluir errores experimentales como el método de limpieza del testigo y la apreciación y calificación del daño, entre otros.

II.4 Técnicas electroquímicas

Para las técnicas electroquímicas se usó una celda típica de tres electrodos, con un electrodo de Hg/HgSO_{4(s)}/K₂SO₄(sat.) como referencia y una barra de grafito como contraelectrodo (ver figura 1.2).

Como electrodos de trabajo (fig. 2.2), se utilizaron discos de acero al carbono SAE 1018 de un área transversal de 0.503 cm², acoplados a un soporte de teflón. Antes de cada experimento, la superficie a exponer se desbastó con lija de SiC grado 280, tratando de simular un poco las condiciones de pulido rudimentario de los testigos metálicos utilizados en las pruebas de pérdida de peso. Posteriormente, los electrodos se sometieron a un baño ultrasónico en acetona durante 5 minutos para eliminar los posibles residuos del pulido.

II.4.1 Voltamperometría cíclica con inversión a diferentes potenciales

Se realizaron barridos con inversión a diferentes potenciales, con el fin de determinar el intervalo de potenciales a utilizar; así como, los posibles procesos de oxidación y reducción en el sistema de acero al carbono SAE 1018-solución

corrosiva. En este estudio, se encontró que los voltamperogramas no presentaban picos de oxidación o reducción, a los que se pudiera asociar algún proceso. Por otro lado, a altos potenciales ($|E \pm E_{\text{corr}}| > 300 \text{ mV}$; donde E es el potencial impuesto y E_{corr} es el potencial de corrosión), tanto anódicos como catódicos, se observó una gran interferencia debido a la evolución gaseosa de la descomposición del agua. Además, se observó que la corriente hacia la parte anódica era muy grande después de $E_{\text{corr}} + 100 \text{ mV}$ ($> 1 \text{ mA}$). En la figura 2.3 se observan las corrientes obtenidas en función del sobrepotencial aplicado (Π), únicamente en el intervalo de $E_{\text{corr}} \pm 90 \text{ mV}$, con la inversión en $E_{\text{corr}} \pm 10$ (fig. 2.3a) y $E_{\text{corr}} \pm 90 \text{ mV}$ (fig. 2.3b).

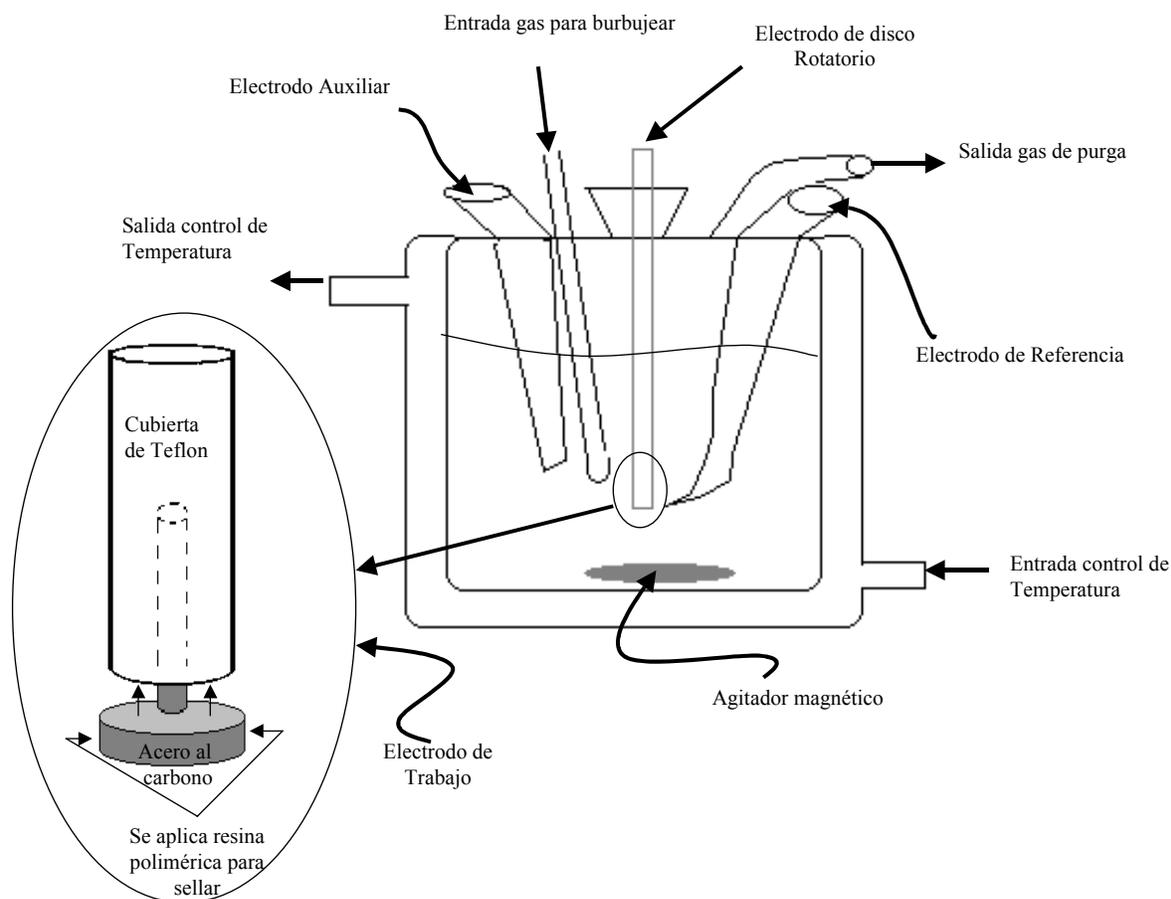


Figura 2.2 Arreglo experimental utilizado para las técnicas electroquímicas.

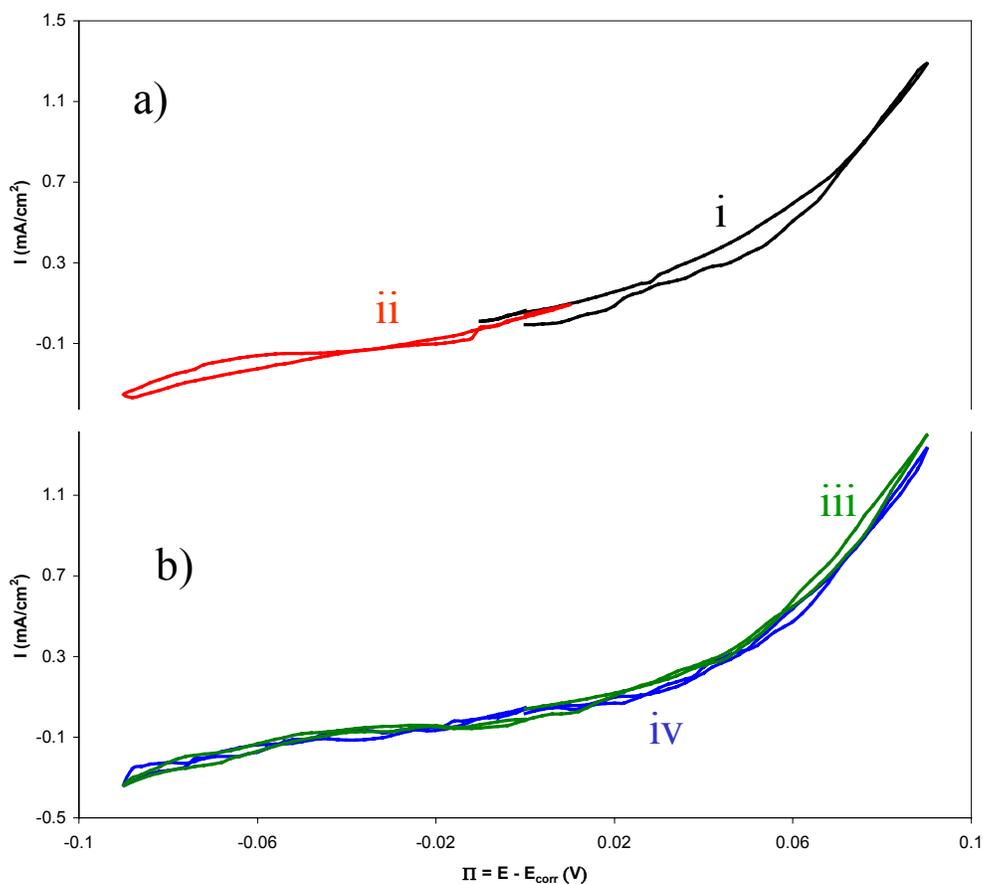


Figura. 2.3 Voltamperometría cíclica con diferentes potenciales de inversión para acero al carbono SAE 1018 en una solución amortiguada Ac/Ac^- $\text{pH} = 3.5$, 30172 ppm Cl^- y $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ (sat). **i)** barrido en dirección catódica con inversión en $E_{\text{corr}} - 10$ mV y en $E_{\text{corr}} + 90$ mV, **ii)** barrido en dirección anódica con inversión en $E_{\text{corr}} + 10$ mV y en $E_{\text{corr}} - 90$ mV, **iii)** barrido en dirección anódica con inversión en $E_{\text{corr}} + 90$ mV y en $E_{\text{corr}} - 90$ mV **iv)** barrido en dirección catódica con inversión en $E_{\text{corr}} - 90$ mV y en $E_{\text{corr}} + 90$ mV. Velocidad de barrido de 5 mV/s.

II.4.2 Curvas de Polarización

A pesar de que en el desarrollo de este trabajo se utilizaron diferentes técnicas electroquímicas (ver capítulo III), para obtener las curvas de polarización, en esta sección sólo se construyeron las curvas con los resultados obtenidos de manera potenciodinámica.

Se realizaron barridos de potencial en dirección anódica y catódica, para el medio corrosivo; sin agitación y con velocidades de rotación del electrodo de trabajo, de 500 y 1000 revoluciones por minuto (r.p.m.). Cada experimento se realizó utilizando electrodos recién pulidos y con un tiempo de inmersión de 10 minutos, tiempo en el que el potencial se mostró estable. Dado que en potenciales mayores a $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV, se observó la evolución gaseosa, sólo se trazaron las curvas hasta este potencial. En la figura 2.4 se muestran las curvas de polarización obtenidas para las condiciones antes mencionadas.

Las curvas de polarización obtenidas, figura 2.4, muestran que tanto el proceso de oxidación como el de reducción se ven afectados cuando se cambia la velocidad de agitación. A 1000 r.p.m. (marcado como 1000 en la figura 2.4), se observa que la reacción de oxidación presenta una disminución en las corrientes obtenidas respecto a cuando se tienen 500 r.p.m.; mientras que en la rama catódica hay un aumento de las corrientes, aunque se obtiene mayor linealidad para la de 1000 r.p.m. Lo anterior indica que el sistema permanece más estable bajo una velocidad de 1000 r.p.m.

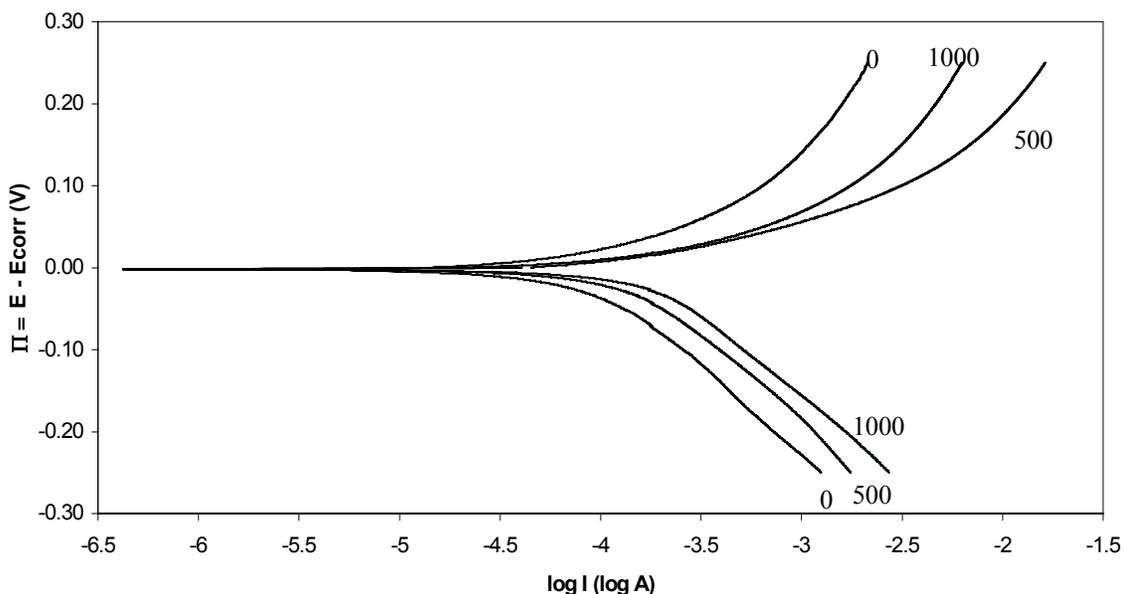


Figura 2.4 Curvas de polarización obtenidas para acero al carbono SAE 1018 en una solución amortiguada Ac/Ac^- pH = 3.5, 30172 ppm Cl^- y $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ (sat). En estado de difusión no estacionario (0) y estacionario (500 y 1000 r.p.m.). La velocidad de barrido es de 5 mV/s.

Una vez establecida la condición de estabilidad del sistema respecto a la rotación del electrodo, se trazaron curvas de polarización para el sistema en tres velocidades de barrido de potencial, los resultados se muestran en la figura 2.5. Las velocidades examinadas fueron de 20, 5 y 0.1 mV/s, encontrándose que, para el proceso de oxidación, la mayor velocidad de barrido tiene los valores de corriente mayores y disminuyen conforme disminuye la velocidad de barrido. Contrariamente, el proceso de reducción tiene una dependencia caótica con la velocidad de barrido. Mientras que la velocidad de barrido de 20 mV/s presenta mayores valores de corriente que los obtenidos para la de 5 mV/s, las corrientes obtenidas para la velocidad de 0.1 mV/s se encuentran en valores intermedios.

Por esta razón, se propone usar la velocidad de barrido de 0.1 mV/s, para futuros experimentos.

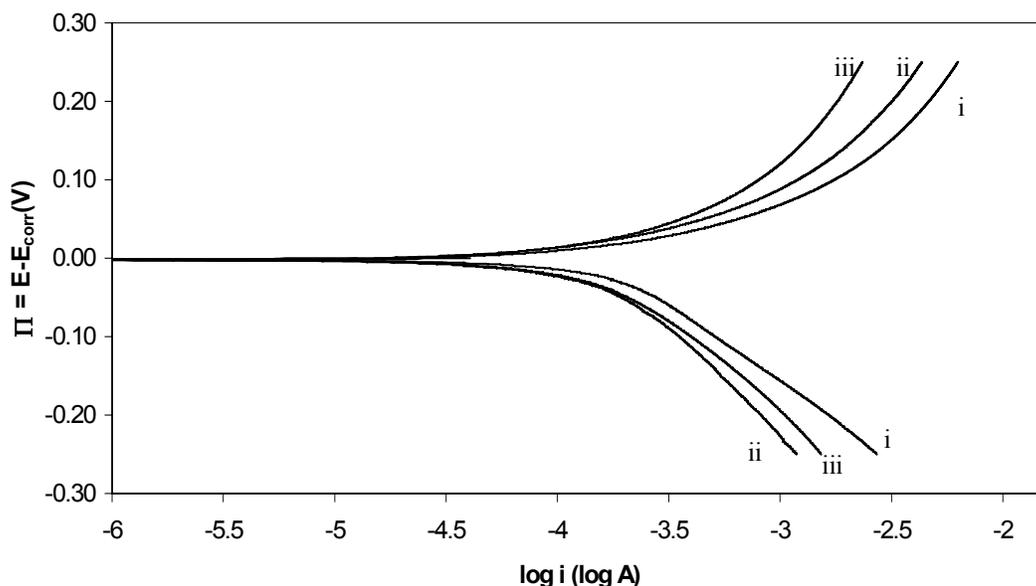


Figura 2.5 Curvas de polarización obtenidas para acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada Ac/Ac^- pH = 3.5, 30172 ppm Cl^- y $H_2S_{(g)}$ (sat), utilizando diferentes velocidades de barrido; i) 20 mV/s, ii) 5 mV/s y iii) 0.1 mV/s.

II.4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para llevar a cabo los experimentos de impedancia electroquímica se utilizó un Analizador de respuestas en Frecuencia (FRA) de la marca Solartron Mod. 1260, acoplado a un potenciostato-galvanostato EG&G PAR 283 y el software de impedancia Zplot.

Se hicieron pruebas utilizando diferentes amplitudes, con el fin de localizar aquéllas en las que el sistema ofrece una respuesta que no es dependiente de la magnitud de la perturbación. Se encontró que la amplitud buscada estaba de 7 a 10 mV. El intervalo de frecuencias que se utilizó es de 10 mHz a 10 kHz, que es donde se definen la mayoría de los procesos electroquímicos.

Una vez establecidas las condiciones anteriores, se realizaron las pruebas de impedancia para el sistema a diferentes velocidades de agitación, para determinar la influencia de éstas en los espectros obtenidos. En la figura 2.6 se muestran los diagramas de Nyquist, típicos para el sistema, en las diferentes condiciones de agitación. Los espectros obtenidos para 500 y 1000 r.p.m. del electrodo (fig. 2.6ii y 2.6iii respectivamente), muestran mucha similitud, indicando que el sistema se encuentra en estado estacionario de difusión. Por otro lado, la ausencia de agitación (fig. 2.6i) implica la obtención de espectros no tan reproducibles como para 500 y 1000 r.p.m. En el caso de 2000 r.p.m. (fig. 2.6iv), se observa ya un ligero cambio hacia las bajas frecuencias, indicando una posible modificación en los procesos asociados, que podría estar influenciada por la turbulencia de la solución. De esta manera, se decidió trazar las curvas de polarización a una velocidad de rotación del electrodo de 1000 r.p.m.; así que, también para el estudio de impedancia, se consideró esta velocidad.

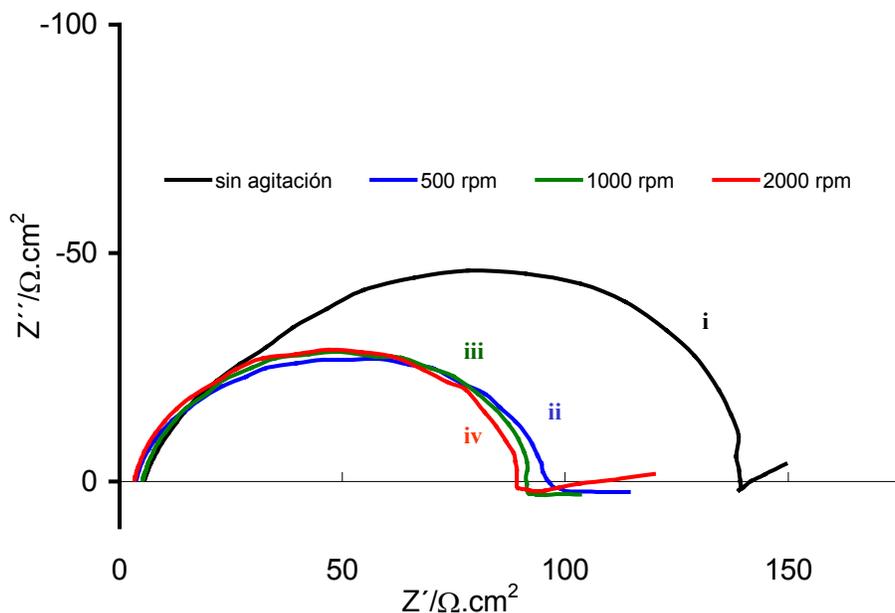
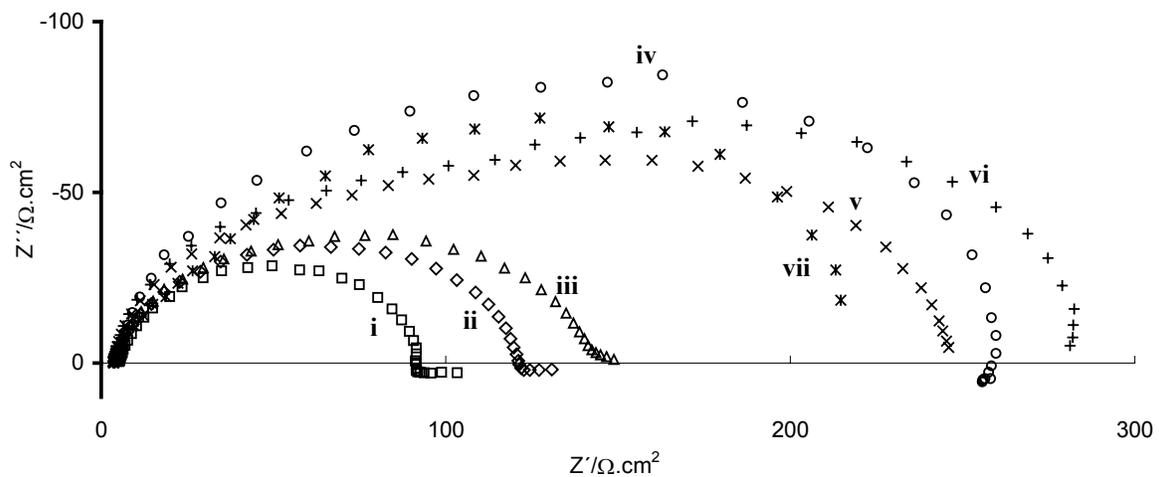


Figura 2.6. Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para el sistema de acero al carbono SAE 1018 en una solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ y H₂S a saturación, variando la velocidad de rotación. Los diagramas se obtuvieron utilizando una amplitud de 10 mV sobre el potencial de corrosión, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

Con la velocidad de rotación del electrodo fija en 1000 r.p.m., se trazaron espectros de impedancia, variando el tiempo de inmersión del electrodo en la solución, antes de realizar la prueba. La figura 2.7 muestra los espectros de impedancia obtenidos a diferentes tiempos de inmersión. En la figura, se observa que la componente real de la impedancia aumenta, conforme el tiempo de inmersión se incrementa, para tiempos menores que 55 minutos (figs. 2.7i-iii). Para tiempos mayores, se observa una modificación importante, tanto en la componente real como la imaginaria (figs. 2.7iv-vii). Estas modificaciones están asociadas con la descomposición de la solución (provocada por la presencia del H₂S), la cual es evidente por la turbidez que aparece después de transcurrida una hora desde el burbujeo del H₂S. Por esta razón se decidió llevar a cabo las mediciones de impedancia después de 10 minutos de inmersión. En el capítulo posterior, se analizará la distribución de errores de los diagramas de impedancia, para asegurar que el sistema no presentó modificaciones importantes, al menos durante la obtención de dichos diagramas.



i 10 min ii 30 min iii 55 min iv 90 min v 190 min vi 310 min vii 16 hr

Figura 2.7 Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ y H₂S a saturación, variando el tiempo de inmersión. Los diagramas se obtuvieron utilizando una amplitud de 10 mV sobre el potencial de corrosión, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

De esta manera, se estableció que, las condiciones para llevar a cabo el estudio fueran:

Curvas de polarización potenciodinámica	Impedancia Electroquímica
Utilizar solución recién burbujada con H ₂ S.	Utilizar solución recién burbujada con H ₂ S.
Agitación a 1000 r.p.m.	Agitación a 1000 r.p.m.
Tiempo de inmersión del electrodo de 10 minutos.	Tiempo de inmersión del electrodo de 10 minutos
Velocidad de barrido a 0.1 mV/s	Amplitud de 10 mV
En un intervalo de potenciales de E _{corr} ± 300 mV	Intervalo de frecuencias de 10kHz a 10 mHz.

CAPÍTULO III

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA INTERFASE ACERO- MEDIO CORROSIVO

**“Aquel que duda y no investiga, se torna no sólo
infeliz, sino también injusto”**

Blaise Pascal

CAPÍTULO III

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA INTERFASE ACERO-MEDIO CORROSIVO

III.1 Introducción

Como puede inducirse de lo descrito en el Capítulo II, el ambiente corrosivo utilizado parece ser muy complejo haciendo que la evaluación de la velocidad de corrosión sea también complicada. Dado lo anterior, y una vez establecidas las condiciones experimentales necesarias para lograr confiabilidad en los resultados, se llevó a cabo el estudio electroquímico sistemático para determinar el mecanismo de corrosión que se verifica en el acero al carbono SAE 1018 sumergido en la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, cloruros y H₂S. La comprensión de dicho mecanismo, permitirá establecer la manera más apropiada para evaluar la velocidad de corrosión, del sistema considerado.

El estudio electroquímico se realiza a través del análisis de las respuestas ofrecidas por el sistema, hacia la imposición de potenciales o corrientes conocidas, la cual se puede hacer de forma transitoria o estacionaria. Mientras que la imposición de una señal transitoria, no permite que se lleven hasta su totalidad los procesos individuales, y depende de la velocidad con que se realice; una señal estacionaria admite que sólo aquellos procesos energéticamente viables se manifiesten, por lo que ambas formas son complementarias y se usan para la descripción de sistemas de corrosión complejos.

Los tipos de perturbaciones y respuestas esperadas para las técnicas electroquímicas que se usaron en el estudio sistemático de este capítulo, se describen brevemente en el apéndice B.

III.2 Condiciones Experimentales

Se usó el arreglo experimental con la celda de tres electrodos mencionada en el capítulo anterior (figura 2.2).

Antes de cada experimento, la superficie del electrodo de trabajo a exponer se desbastó con lija de SiC grado 280. Posteriormente, se sometió a un baño ultrasónico en acetona durante 5 minutos, para eliminar los posibles residuos del pulido.

Todos los experimentos se realizaron a 25°C, a 1000 r.p.m. y después de 10 minutos de inmersión del electrodo. Durante las pruebas se hizo pasar un flujo de N₂ a través del cuerpo del electrodo de disco rotatorio, con el fin de evitar la agresión del H₂S sobre el mismo.

Como primer punto, se procedió a establecer el efecto sucesivo de los componentes de la solución, sobre la corrosión del acero utilizado. Para ello, se consideró la solución amortiguada (pH 3.5 de HAc/Ac⁻, previamente burbujeada con N₂) como medio corrosivo base (solución A). Posteriormente, se analizaron los cambios que surgieron cuando se agregaron los iones Cl⁻, a la solución base (solución B). Finalmente, se burbujeó el H₂S (solución C) a la solución anterior y así observar los cambios que éste produce sobre el proceso global.

De esta manera se tuvieron tres soluciones corrosivas con las siguientes características:

Solución A: 0.04M CH₃COOH/ NaCOOCH₃, pH=3.5

Solución B: Solución A + 30 172 ppm Cl⁻ como NaCl (0.52 M Cl⁻), pH=3.5

Solución C: Solución B + H₂S_(g) a saturación, a 1 atm. (0.104 M [20]), pH=3.5

En todos los casos, las soluciones están libres de oxígeno.

III.3 Curvas de polarización

Una de las formas más utilizadas para la evaluación de la velocidad de corrosión de un metal en contacto con un ambiente corrosivo, es la polarización del mismo, a través de la imposición de potenciales o corrientes definidos. La resistencia que opone dicho sistema a ser polarizado está directamente relacionada con la velocidad con que se degrada el metal en el ambiente con el que se encuentra en contacto. El análisis de las respuestas, en un amplio intervalo, permite construir lo que se ha dado por llamar curvas de polarización. A través de estas curvas, es posible determinar parámetros relacionados con la cinética de corrosión del sistema; así también, la forma de dichas curvas puede servir como ayuda, en la interpretación de los procesos que se llevan a cabo, tales como, p. ej., la oxidación del metal y la reducción del medio. En esta parte del trabajo se utilizó la construcción de curvas de polarización de manera potenciodinámica, potencioestática y galvanostática. Las generalidades de estas técnicas se describen en el apéndice B.

III.3.1 Solución A

Se construyeron curvas de polarización potenciodinámicas y potencioestáticas para el acero en contacto con la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético.

III.3.1.1 Polarización potenciodinámica

En la figura 3.1 se observa la curva de polarización potenciodinámica obtenida para el acero en presencia de la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido

acético. Se inicia el barrido, anódico o catódico, en el potencial de corrosión, utilizando electrodos con superficie recién pulida en cada caso. El potencial de corrosión que presenta el sistema es de $-0.990 \pm 0.01 \text{V}$ vs $\text{Hg}/\text{HgSO}_{4(\text{s})}/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$ (SSE, por sus siglas en inglés). El sistema en presencia de la solución A, presenta bajos valores en densidad de corriente y una conducta, aparentemente, tafeliana, que se evaluará posteriormente respecto a los parámetros de corrosión.

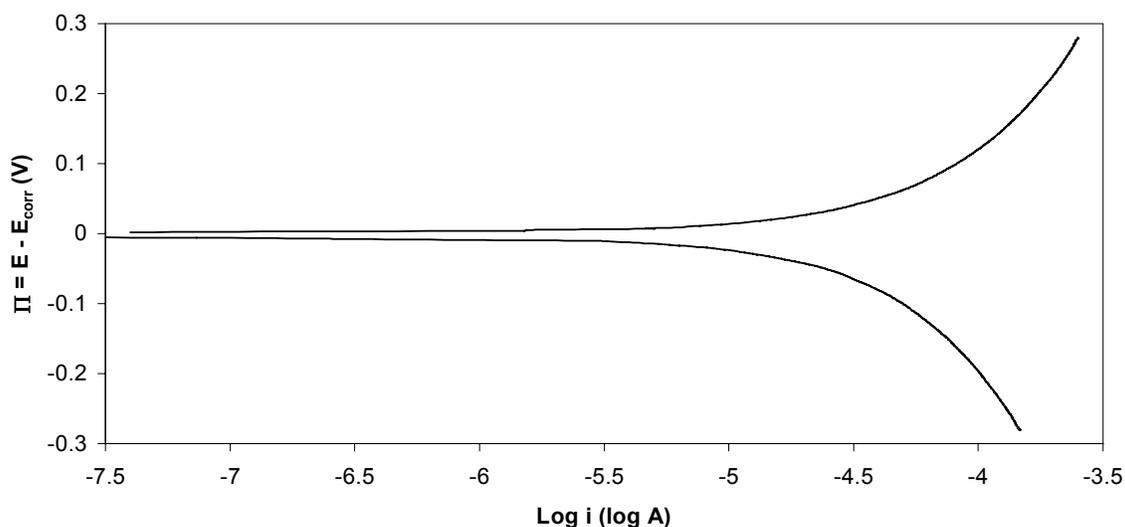


Figura 3.1 Curva de polarización potenciodinámica (0.1 mV/seg) obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético. Ambos barridos se inician en el potencial de corrosión utilizando un electrodo con superficie recién pulida para cada barrido.

III.3.1.2 Polarización potencioestática

Se realizaron cronoamperometrías (se muestran las respuestas de algunos de los potenciales evaluados en la figura 3.2) al sistema en presencia de la solución A, con el fin de determinar si existía una diferencia entre la curva de polarización potenciodinámica y la obtenida a través de las corrientes resultantes de la imposición de diferentes potenciales. En la figura 3.3 se presenta la comparación de las curvas obtenidas de manera potenciodinámica y

potenciostática. Ambas curvas son muy similares, particularmente en la rama anódica; mientras que en la rama catódica, parece que el tipo de perturbación utilizada modifica el proceso de reducción.

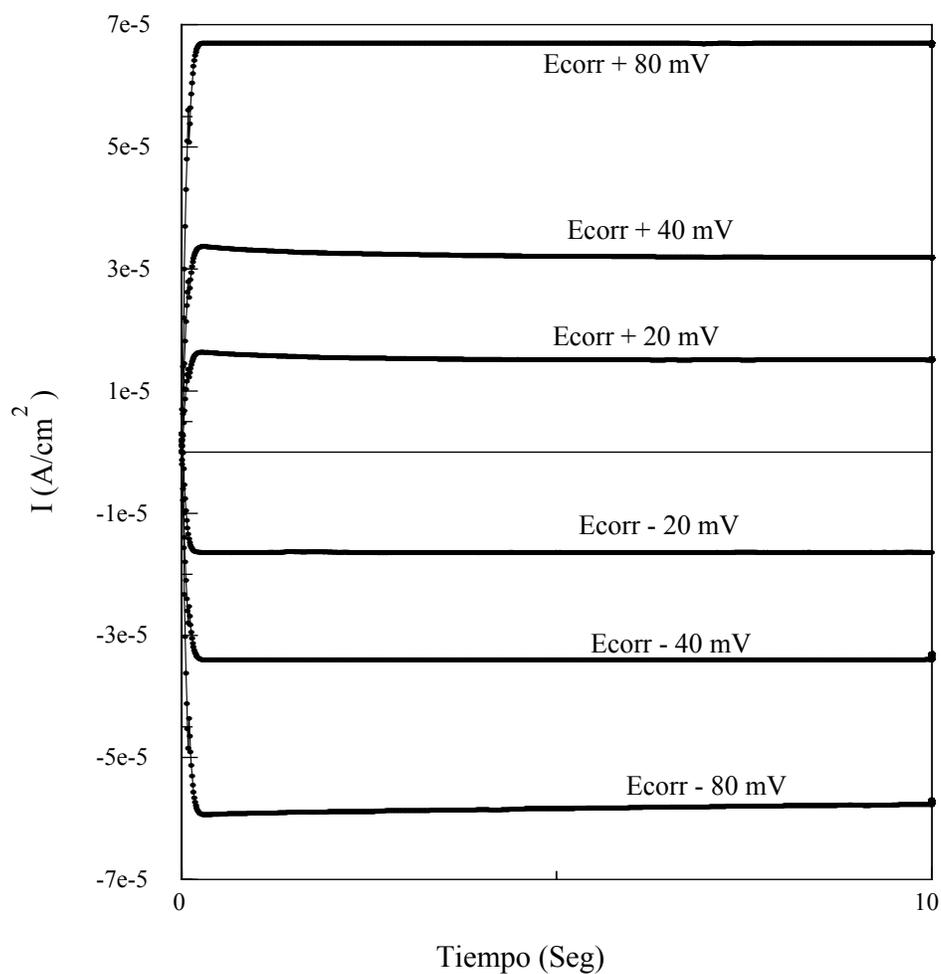


Figura 3.2 Respuestas típicas de cronoamperometrías obtenidas en el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético. En cada potencial evaluado se utilizó un electrodo con superficie recién pulida.

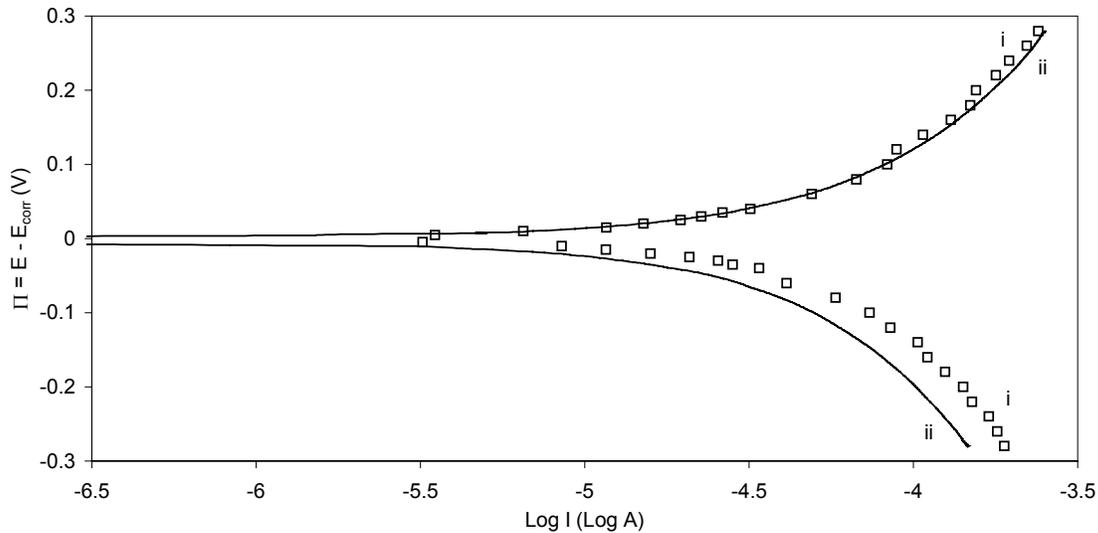


Figura 3.3 Comparación de las curvas de polarización, obtenidas por las diferentes técnicas, para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl^- . i) modo potenciodinámico, ii) modo potencioestático.

III.3.2 Solución B

Se trazaron curvas de polarización potenciodinámicas, potencioestáticas y galvanostáticas para el sistema de acero al carbono SAE 1018 en presencia de la solución B (amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de cloruros). Las curvas de polarización potenciodinámicas se trazaron a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. Para las curvas de polarización potencioestáticas y galvanostáticas, se utilizó el electrodo de referencia blindado y una superficie de acero limpia (recién pulida) para cada potencial o corriente evaluados.

III.3.2.1 Polarización potenciodinámica

La figura 3.4 muestra la curva de polarización potenciodinámica obtenida para el sistema de acero al carbono en presencia de la solución B. La presencia

de cloruros aumenta las corrientes obtenidas para el proceso anódico en uno y medio órdenes de magnitud, con respecto a la solución A (fig. 3.1); mientras que las de la parte catódica, aumentan poco menos de un orden de magnitud respecto a las de la solución A. En la rama catódica se presentan dos cambios de pendiente, uno hacia $E_{\text{corr}}-50$ mV y otro hacia $E_{\text{corr}}-130$ mV. En este intervalo de potenciales parecería que la corriente está limitada por difusión, mientras que después de $E_{\text{corr}}-130$ mV este efecto desaparece. Esto podría deberse a la evolución de hidrógeno a partir de dos fuentes diferentes, tal como suponen Hurlen et al. [7].

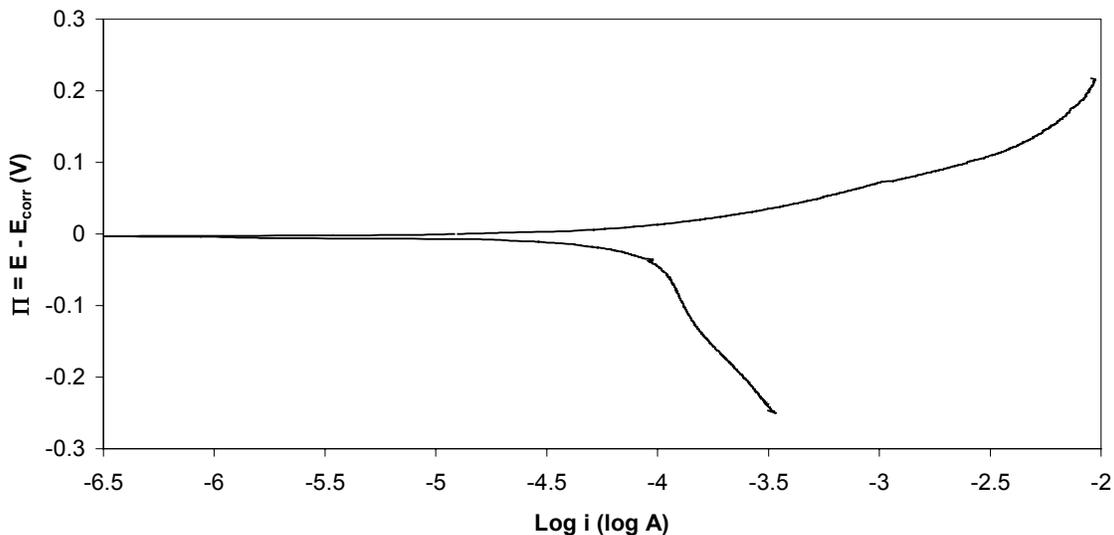


Figura 3.4 Curva de polarización potenciodinámica (0.1 mV/seg) obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl⁻. Ambos barridos se inician en el potencial de corrosión utilizando un electrodo con superficie recién pulida.

III.3.2.2 Polarización potencioestática

La figura 3.5 muestra algunas de las respuestas en corriente obtenidas para el acero en presencia de la solución B. Se tomaron los valores de corriente a 8 segundos, en donde la variación ya es mínima. A partir de estos datos se

construyó la curva E vs log I que se muestra en la figura 3.6. En ella se observa una desigualdad de las ramas anódica y catódica, siendo esta última un orden de magnitud menor en corrientes. Lo anterior indica que la reacción anódica se ve favorecida en mayor grado que la reacción de reducción, por la presencia de cloruros en el sistema.

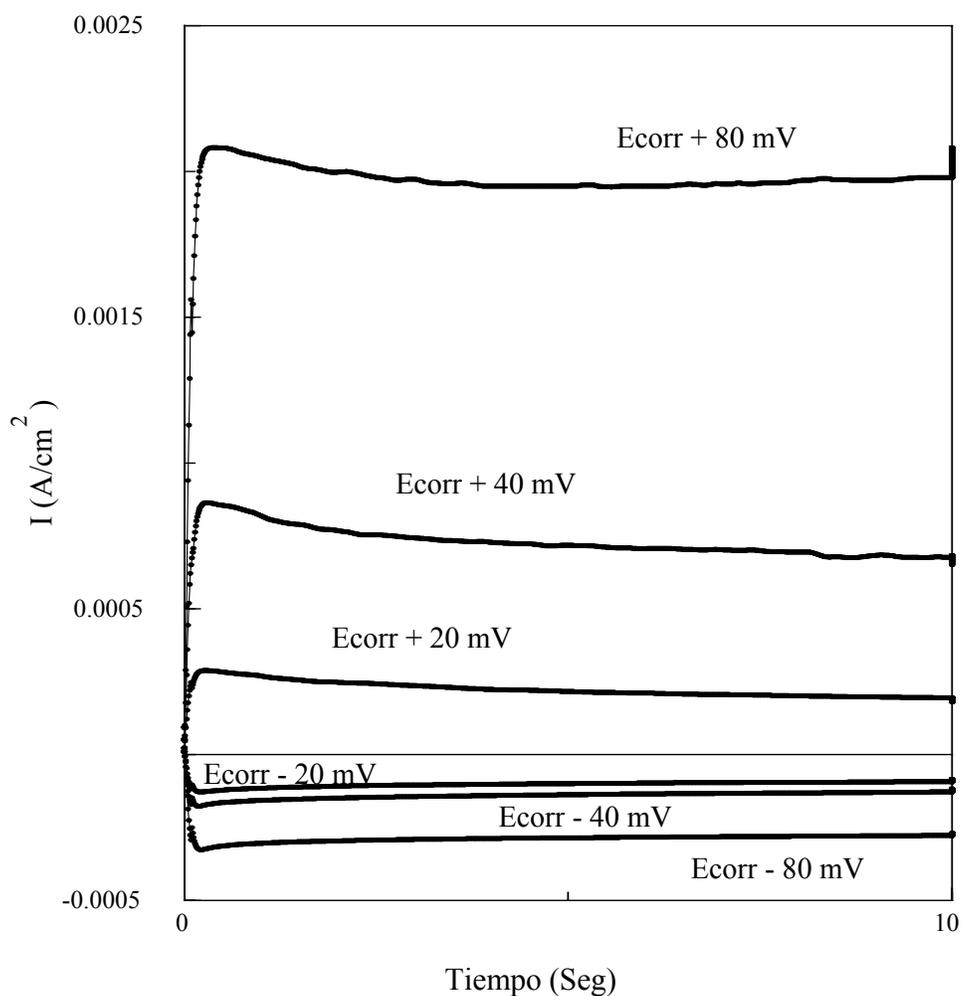


Figura 3.5 Respuestas típicas de cronoamperométricas obtenidas en el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl⁻. En cada potencial evaluado se utilizó un electrodo con superficie recién pulida.

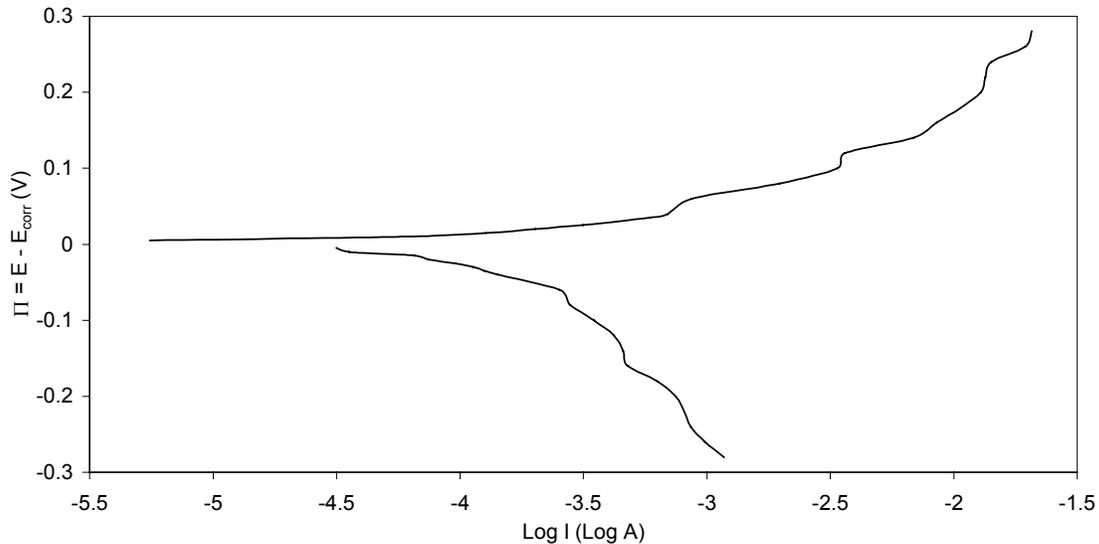


Figura 3.6 Curva de polarización potencioestática obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl^- . Esta curva se construyó a partir de las cronoamperometrías correspondientes, similares a las de la fig. 3.5.

III.3.2.3 Polarización galvanostática

Se realizaron cronopotenciometrías, imponiendo corrientes tanto de oxidación como de reducción al sistema, en presencia de la solución B. La figura 3.7 muestra las respuestas obtenidas para algunas de las corrientes impuestas. Se tomaron los valores de potencial después de transcurridos 6 segundos, en donde el potencial ya casi no varía. A partir de estos datos se construyó la curva E vs log I que se muestra en la figura 3.8.

Haciendo una comparación de las curvas de sobrepotencial en función del log I, construidas con los resultados obtenidos a partir de las tres técnicas utilizadas, figura 3.9, se observa que la técnica potenciodinámica (fig. 3.9i) es la que presenta los menores valores de corriente en la zona catódica; mientras que las técnicas potencioestática y galvanostática (figs. 3.9ii – iii, respectivamente), tienen valores muy similares y es casi imposible distinguir diferencias. Las

diferencias observadas entre las curvas potenciodinámica y la potenciostática ó galvanostática, podrían indicar que en el proceso catódico existen etapas que compiten entre ellas (p.ej. adsorción competitiva entre HAc y Cl^-), que tienen una cinética comparable a la velocidad con la que se lleva a cabo el barrido de potencial.

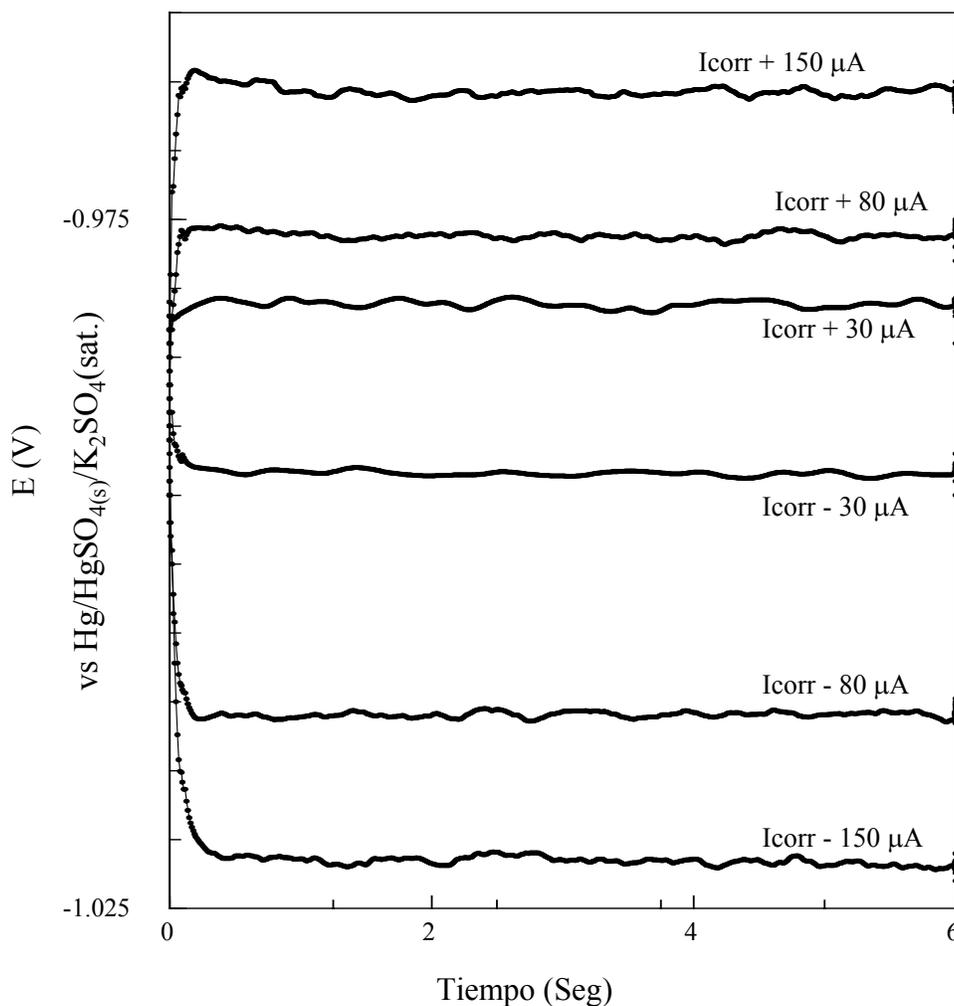


Figura 3.7 Algunas de las respuestas típicas de cronopotenciometrías realizadas al sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl^- . En cada corriente evaluada se utilizó un electrodo con superficie recién pulida.

Dicho efecto pasa desapercibido para las curvas potenciostáticas y galvanostáticas, ya que éstas fueron construidas utilizando los valores obtenidos a tiempos en los que la corriente o el potencial se encuentran en estado estacionario y después de que se ha perturbado directamente la interferencia; mientras que las

curvas potenciodinámicas van modificando poco a poco la interfase acero-medio corrosivo.

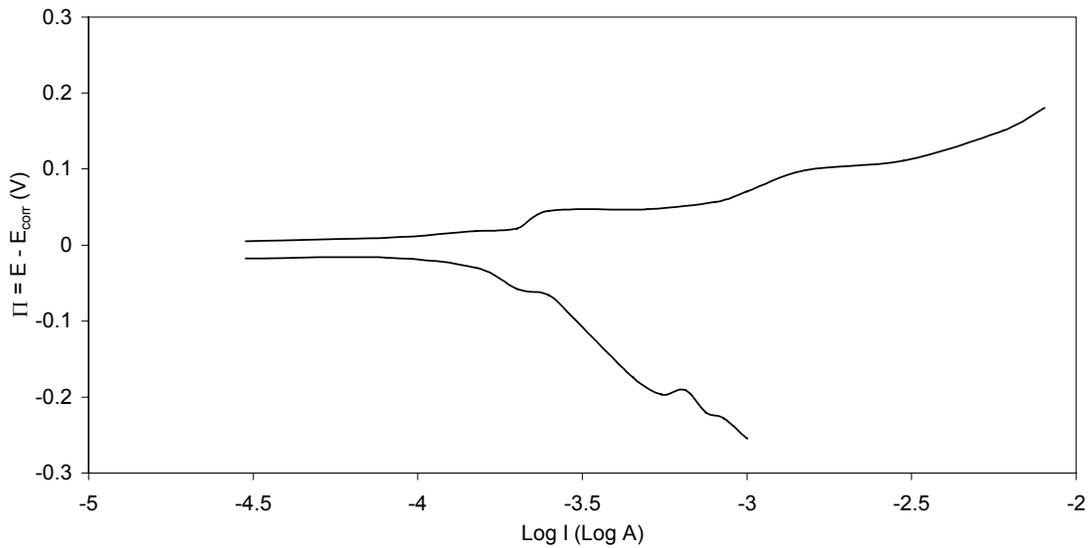


Figura 3.8 Curva de polarización galvanostática obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl^- . Esta curva se construyó a partir de las cronopotenciometrías correspondientes, similares a las de la fig. 3.7.

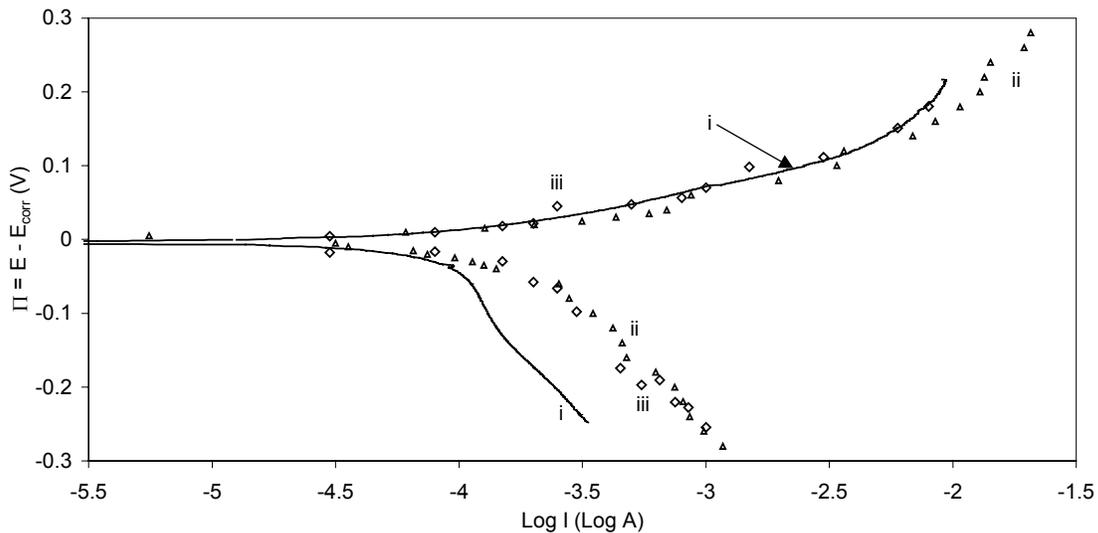


Figura 3.9 Comparación de las curvas de polarización, obtenidas por las diferentes técnicas, para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl^- . i) (-) modo potenciodinámico, ii) (Δ) modo potenciostático y iii) (\diamond) modo galvanostático.

Por otro lado, hacia la parte anódica las tres técnicas parecen describir el mismo proceso, por lo que se puede decir que las etapas involucradas en el proceso de disolución del acero no compiten con el tipo de perturbación aplicada a la interfase.

III.3.3 Solución C

Al igual que para la solución B y utilizando los mismos parámetros experimentales, se trazaron curvas de polarización potenciodinámicas, potencioestáticas y galvanostáticas para el sistema de acero al carbono SAE 1018 en presencia de la solución C (amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de cloruros y $H_2S_{(g)}$ a saturación).

2.3.3.1 Polarización potenciodinámica

La figura 3.10 muestra la curva de polarización potenciodinámica obtenida para el sistema de acero al carbono en presencia de la solución C. La presencia del H_2S hace que las reacciones, tanto de oxidación como de reducción, aumenten en las corrientes obtenidas, en un orden de magnitud, con respecto a la solución A (fig. 3.1). A diferencia de la solución B (fig. 3.4), en la solución C (fig. 3.10), ambas reacciones parecen tener velocidades similares.

III.3.3.2 Polarización potencioestática

La figura 3.11 muestra algunas de las respuestas en corriente obtenidas a partir de las cronoamperometrías realizadas para el acero en presencia de la solución C. Al igual que para la solución B, se tomaron los valores de corriente a 8 segundos para construir la curva E vs log I que se muestra en la figura 3.12.

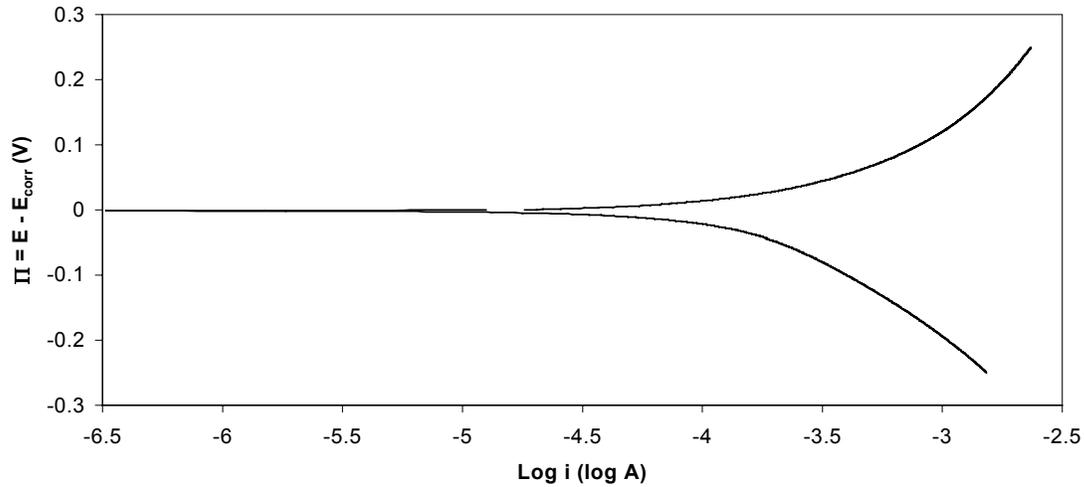


Figura 3.10 Curva de polarización potenciodinámica (0.1 mV/seg) obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de Cl^- y $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ a saturación. Ambos barridos se inician en el potencial de corrosión utilizando un electrodo con superficie recién pulida.

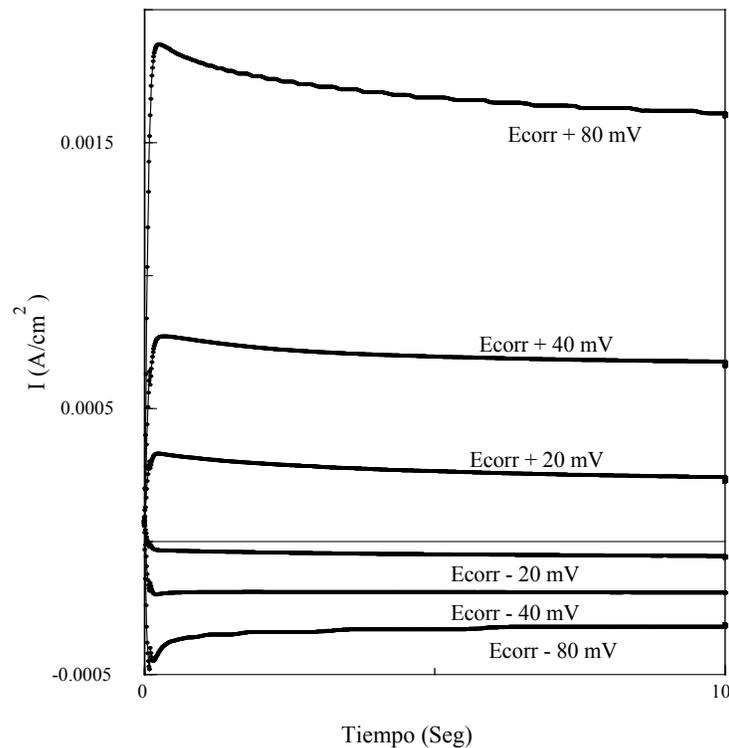


Figura 3.11 Respuestas típicas de cronoamperometrías realizadas al sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de Cl^- y $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ a saturación. En cada potencial evaluado se utilizó un electrodo con superficie recién pulida.

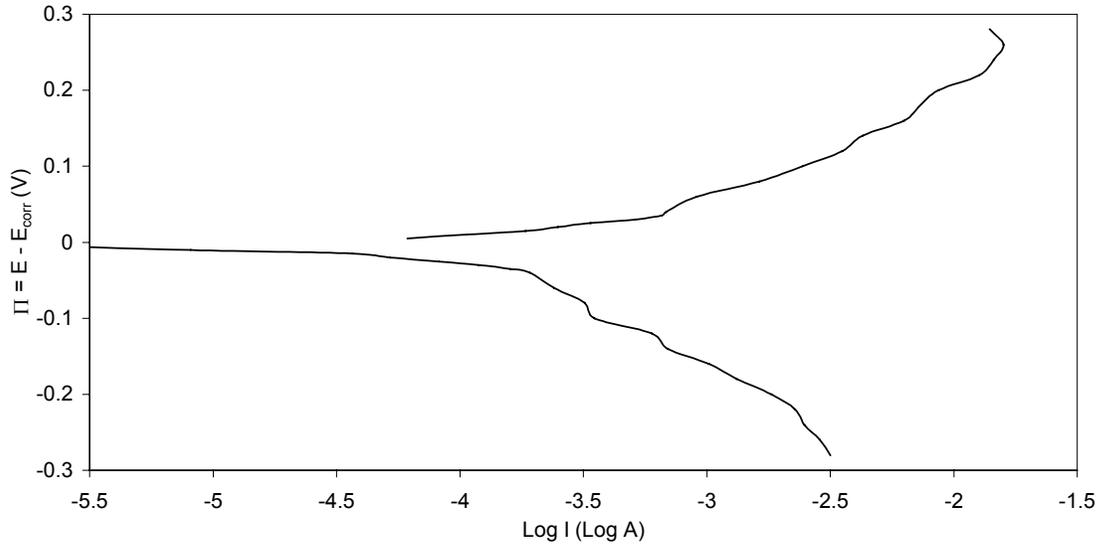


Figura 3.12 Curva de polarización potencioestática obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de Cl^- y H_2S a saturación. Esta curva se construyó a partir de las cronoamperometrías correspondientes, similares a las de la fig. 3.11.

III.3.3.3 Polarización galvanostática

De la misma forma que para la solución B, se realizaron cronopotenciometrías al sistema cuando se impone una corriente constante durante un tiempo determinado. La figura 3.13 muestra algunas de las respuestas en potencial obtenidas para el acero en presencia de la solución C. También se determinaron los valores de potencial a los 6 segundos transcurridos, para construir la curva E vs $\log I$ que se muestra en la figura 3.14.

Nuevamente se realiza una comparación de las tres técnicas utilizadas para la construcción de las curvas de polarización en la figura 3.15. En esta se observa que todas las técnicas parecen reproducir la misma respuesta a bajos sobrepotenciales (menos que $E_{\text{corr}} \pm 100$ mV). Las curvas potenciodinámicas difieren mucho más de las obtenidas galvanostática y potencioestáticamente; haciéndose más evidente, esta diferencia, en la región anódica. Esto se podría

explicar, suponiendo que la velocidad del barrido puede ser desfavorable para la adsorción de especies que aceleran la reacción.

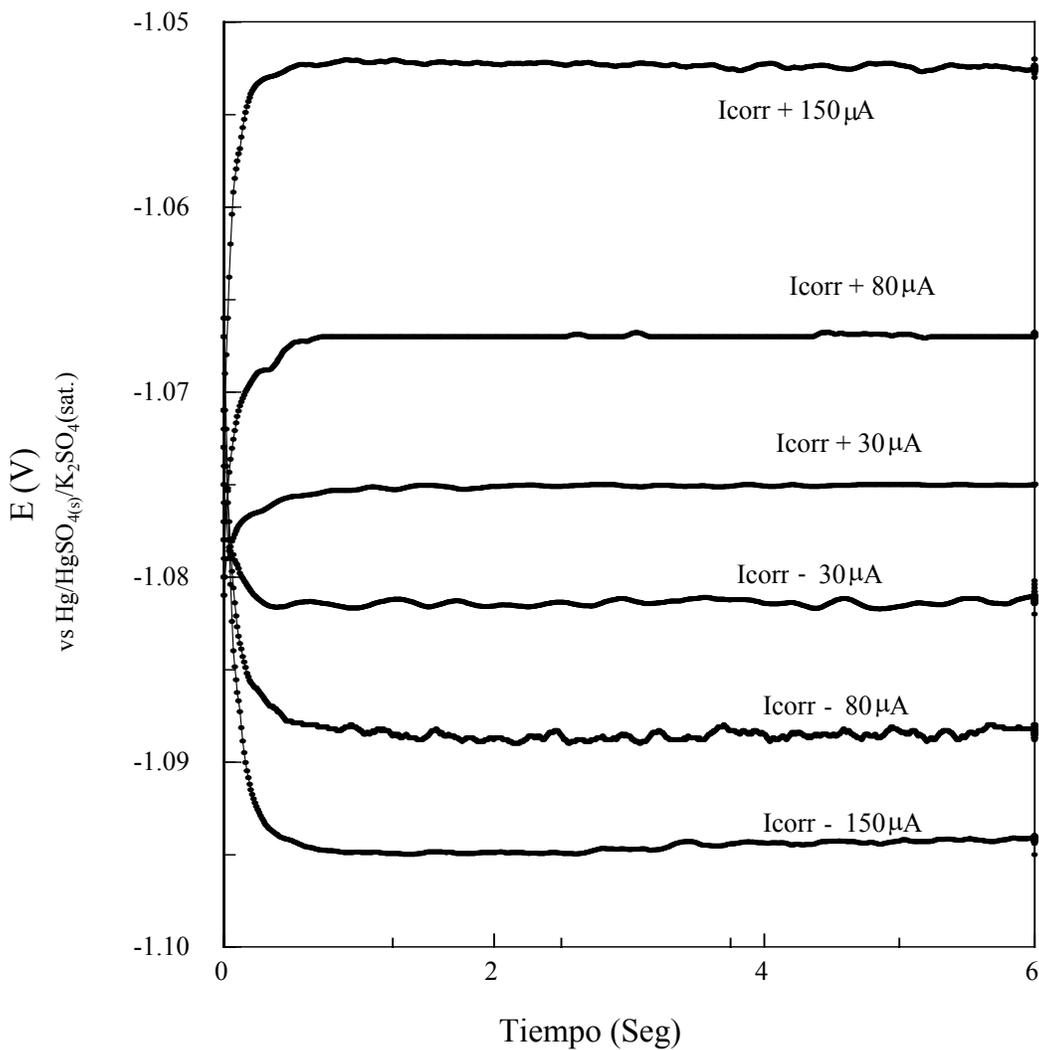


Figura 3.13 Respuestas típicas de cronopotenciometrías realizadas al sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de Cl⁻ y H₂S a saturación. En cada corriente evaluada se utilizó un electrodo con superficie recién pulida.

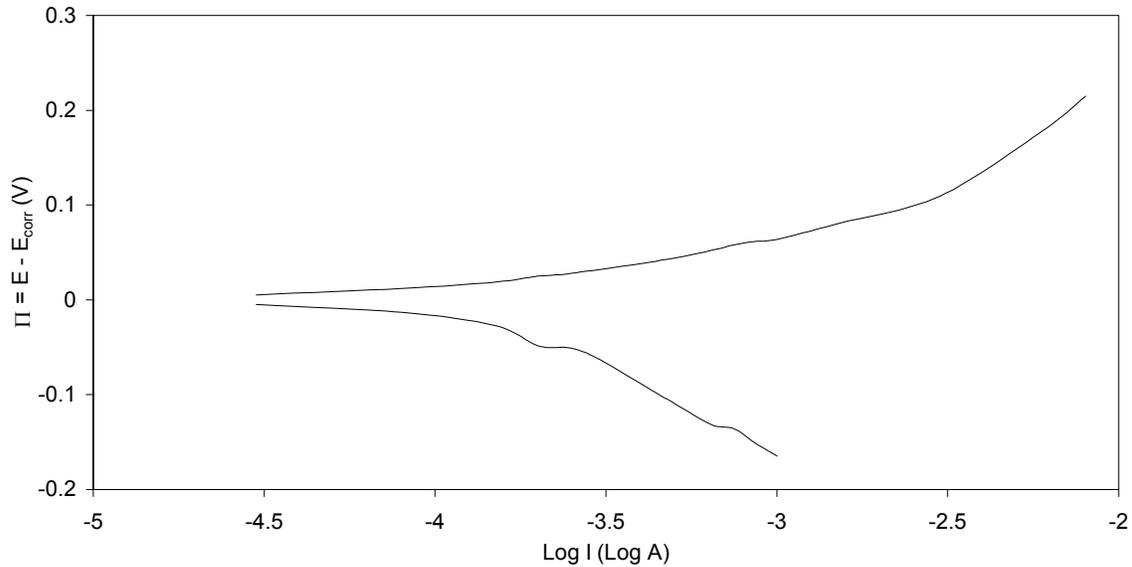


Figura 3.14 Curva de polarización galvanostática obtenida para el acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de Cl^- y $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ a saturación. Esta curva se construyó a partir de las cronopotenciometrías correspondientes, similares a las de la fig. 3.13.

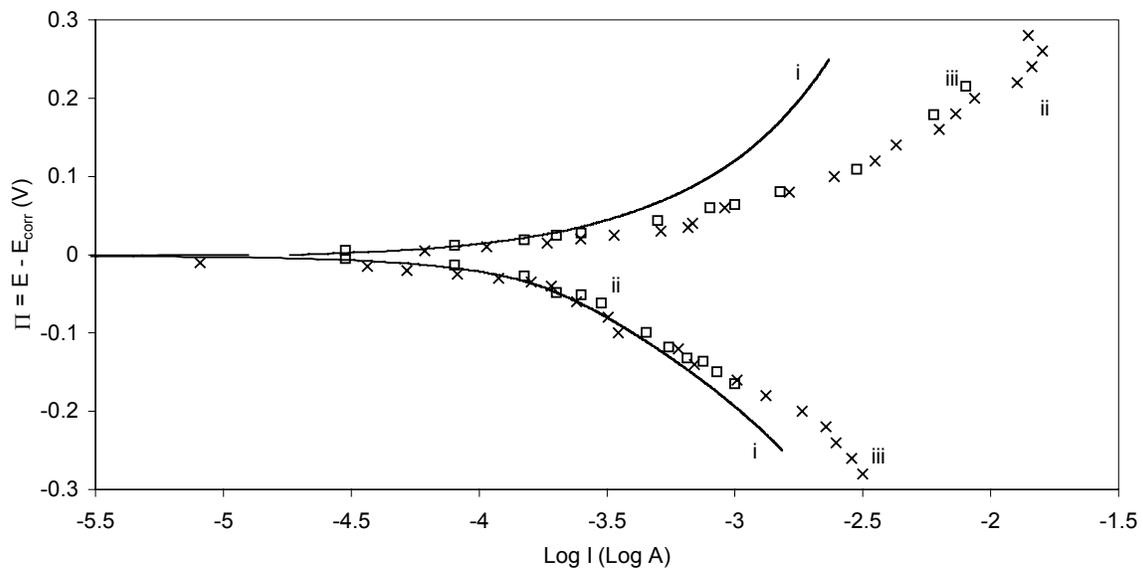


Figura 3.15 Comparación de las curvas de polarización, obtenidas por las diferentes técnicas, para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de Cl^- y $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ a saturación. i) (-) modo potenciodinámico, ii) (x) modo potencioestático y iii) (\square) modo galvanostático.

III.3.4 Discusión de los Resultados Experimentales

Gráficamente se puede realizar una comparación de los resultados I-E obtenidos para cada solución analizada y a partir de ello establecer las diferencias presentadas por la presencia de cloruros y H₂S en la solución. Por otro lado, la comparación de los parámetros de corrosión puede aportar mayor información del proceso y de la velocidad de corrosión para el sistema en estudio.

En la comparación gráfica se observa que las curvas anódicas obtenidas presentan valores muy similares en densidad de corriente, independientemente de la técnica que se utilice (ver figuras 3.3, 3.9 y 3.15, para las soluciones A, B y C, respectivamente); con excepción de la curva potenciodinámica para la solución C, en la que parece ser que la presencia de H₂S afecta el desarrollo del proceso, cuando se realiza el barrido de potencial. Por otro lado, la parte catódica presenta mayor sensibilidad al tipo de técnica utilizada, ya que las curvas potencioestáticas y galvanostáticas presentan mayores valores de densidad de corriente, que las potenciodinámicas para una misma solución.

Con el fin de realizar una comparación más adecuada entre las diferentes soluciones, en la figura 3.16 se muestran solamente las curvas de polarización obtenidas potencioestáticamente. En esta figura, se observa que la solución A presenta densidades de corriente menores, en un orden de magnitud, con respecto a las otras dos; tanto a potenciales anódicos, como catódicos. Los potenciales anódicos para las soluciones B y C muestran densidades de corriente semejantes; mientras que, en los potenciales catódicos, se observa un comportamiento similar entre las soluciones B y C, sólo en potenciales menores a $E_{\text{corr}} - 0.1 \text{ V}$, pero a potenciales más negativos, las respuestas en densidad de corriente son mayores para la solución C. Las bajas corrientes obtenidas en la solución A podrían indicar que esta solución es poco agresiva al acero o bien, que la caída óhmica de la solución es muy importante. Para discernir sobre estas dos posibilidades, la curva de polarización correspondiente se corrigió por la caída

óhmica, considerando la resistencia de la solución evaluada a través de EIS ($R_s=960 \Omega$, ver más adelante). La figura 3.16 a', presenta la curva de polarización así corregida.

Comparando las curvas a y a', de la figura 3.16, es posible establecer que efectivamente la caída óhmica es muy importante en las mediciones de potencial; sin embargo, a pesar de la corrección, parece que la solución de HAc/Ac⁻, efectivamente, es menos agresiva que las otras dos. Desgraciadamente, no se pudieron obtener sobrepotenciales más altos para comparar mejor las ramas anódica y catódica, de este sistema, con los obtenidos en presencia de Cl⁻ (fig. 3.16b) y Cl⁻ y H₂S (fig. 3.16c).

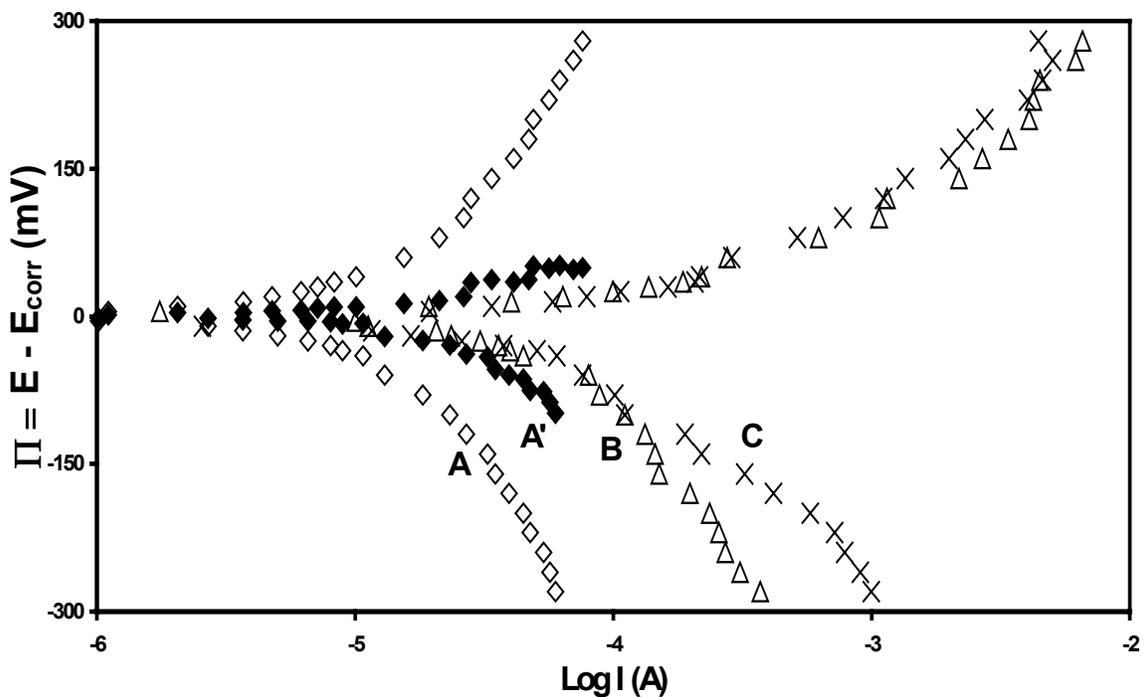


Figura 3.16 Curvas de polarización potenciostáticas obtenidas para el sistema acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5 agregando agentes corrosivos. A: blanco, B: con 30172 ppm Cl⁻, C: con 30172 ppm Cl⁻ y H₂S_(g) (sat). Cada punto se obtuvo con una superficie recién pulida.

Por otro lado, en el intervalo de potenciales de medición no se observa la formación de las películas pasivas que se han encontrado en otros estudios con ácido acético [3, 6, 11] y con H₂S [17, 18, 20], debido quizá a que el proceso de corrosión implica la formación y redisolución de los productos de corrosión, manteniendo la superficie siempre activa (ver más abajo). El hecho de que las corrientes anódicas no se modifiquen con la presencia de H₂S, podría indicar que el proceso anódico corresponde únicamente a la disolución del metal, como se ha establecido en la literatura [4, 5, 12, 49]; mientras que el proceso catódico es más complicado y depende de la cantidad de especies presentes en la solución.

Con el fin de realizar la comparación cuantitativa, se determinaron los parámetros que generalmente se usan para la evaluación de la velocidad de corrosión. Dichos parámetros son: el potencial de corrosión, la resistencia de polarización, las pendientes de Tafel y finalmente la corriente de corrosión, la cual es directamente proporcional a la velocidad de corrosión del sistema.

En la tabla 3.1 se presentan los potenciales de corrosión (E_{corr}) a partir de los cuales se realizaron las técnicas electroquímicas. También, se presentan las Resistencias de polarización (R_p), las pendientes de Tafel (b_a y b_c ; anódica y catódica, respectivamente) y las corrientes de corrosión (I_{corr}) obtenidas de las curvas I-E para las soluciones A, B y C, con las diferentes técnicas. En la tabla 3.1, se observa que, para cada solución, los potenciales de corrosión (leídos al iniciar la técnica) tienen una diferencia de ± 10 mV, lo cual muestra la reproducibilidad que se obtuvo en la preparación, tanto de la solución como de las superficies a exponer. La solución A muestra valores del potencial de corrosión muy similares para las diferentes técnicas y también similares a la solución B. No obstante, los valores de la resistencia (R_p) para la solución A, son muy altos, aún a pesar de la corrección de caída óhmica.

La solución C presenta valores de potencial de corrosión más negativos que la solución B, indicando que la presencia de H₂S acelera los procesos anódico y

catódico que se llevan a cabo en la superficie del metal, lo cual ha sido observado por Ma y colaboradores [18].

Como se mencionó anteriormente, los valores de R_p obtenidos para la solución A, son muy altos con respecto a los de las soluciones B y C; y, a pesar de presentar una conducta tafeliana (indicando la presencia de un proceso de transferencia de carga), se encuentran influenciados por la caída óhmica.

Tabla. 3.1 Parámetros de corrosión obtenidos de las curvas de polarización para el sistema acero al carbono SAE 1018 en una solución de 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ en ausencia (B) y en presencia de H₂S_(g) (C). Influencia de la técnica electroquímica utilizada.

Solución	Técnica	E _{corr} (V)	R _p (Ω/cm ²)	b _a (V/dec)	b _c (V/dec)	I _{corr} ⁽¹⁾ (A/cm ²)
A	Potenciodinámica (v = 0.1 mV/s)	-0.98	1.7E6	0.273	-0.431	1.62E-7
	Potenciostática	-0.99	1.3E6	0.388	-0.418	1.84E-6
A⁽²⁾	Potenciostática	-0.99	5.1E5	--- ⁽³⁾	--- ⁽³⁾	--- ⁽³⁾
B	Potenciodinámica (v = 0.1 mV/s)	-0.99	69	0.093	-0.262	9.13E-04
	Potenciostática	-1.00	121	0.104	-0.346	5.34E-04
	Galvanostática	-1.00	172	0.095	-0.326	3.38E-04
C	Potenciodinámica (v = 0.1 mV/s)	-1.09	180	0.135	-0.237	7.54E-04
	Potenciostática	-1.08	119	0.104	-0.201	7.86E-04
	Galvanostática	-1.08	146	0.095	-0.180	5.98E-04

⁽¹⁾
$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3 R_p (b_a + b_c)}$$

⁽²⁾ Valor corregido por la caída óhmica.

⁽³⁾ Los datos experimentales no fueron suficientes para obtener adecuadamente estos valores.

Para el caso de las soluciones B y C, los valores de R_p (cuatro órdenes de magnitud más bajos que los de la solución A), varían de acuerdo a la técnica que se utilice para construir la curva I-E. Para la solución B, en la técnica potenciodinámica, se tiene un valor de R_p que indica una superficie más activa que en la solución C, cuando se evalúa por la misma técnica; mientras que en el modo potencioestático, ambas soluciones parecen tener la misma velocidad de corrosión. Para el caso del modo galvanostático, se tiene un mayor valor de R_p para la solución B que para la solución C, indicando una superficie más activa para la primera. Lo anterior es contrastante con lo que se deduce a partir de los potenciales de corrosión, en donde parecía que la solución C era la de mayor velocidad de corrosión.

Por otro lado, la baja conductividad de la solución A no permitió obtener sobrepotenciales anódicos y catódicos suficientes para calcular las pendientes de Tafel correspondientes. Por esta razón no fue posible calcular la i_{corr} ; sin embargo por el valor de R_p obtenido, se podría inferir que ésta será menor que para las otras soluciones.

Para la solución B, las pendientes de Tafel anódicas (ba en tabla 3.1), son muy similares cuando son determinadas por cualquier técnica. Mientras que la adición de H_2S (solución C), provoca diferencias en la determinación potenciodinámica o potencioestática de dichas pendientes. Sin embargo, las pendientes anódicas para la solución C, determinadas potencioestática o galvanostáticamente, están muy cercanas entre sí. Estos comportamientos indican que probablemente, los procesos adsorptivos tengan una fuerte influencia sobre el proceso de oxidación, así como en las mediciones potenciodinámicas, por lo que se consideraron más representativos del proceso de corrosión, los valores de pendientes de Tafel obtenidos con la técnica potencioestática o galvanostática. Christiansen [4] y Nord [6] han encontrado pendientes similares (116 y 90 mV/década, respectivamente) para el proceso de oxidación de hierro, en ácido acético.

La tabla 3.1 muestra que los valores de las pendientes catódicas dependen de manera importante de la técnica utilizada para la evaluación; este hecho junto con los valores mayores de estas pendientes, respecto a las anódicas, indica que el proceso de reducción involucra un mecanismo de corrosión con más etapas. Hurlen y Sing [7, 11] han encontrado pendientes catódicas del orden de 200 mV/década, en sistemas de hierro o acero en soluciones de ácido acético. La diferencia entre los valores encontrados utilizando la técnica potenciodinámica y la potencioestática o galvanostática, se puede explicar debido a que cada técnica tiene un tiempo ventana que compite con la velocidad de los procesos que se llevan a cabo. En términos generales, la pendiente catódica para la solución B es mayor que la de la solución C, indicando con ello que la presencia de H₂S acelera de manera importante el proceso catódico.

En cuanto a la corriente de corrosión (I_{corr}) (que está ligada con la velocidad de corrosión), para la solución A no fue posible obtener los valores correspondientes, como se mencionó anteriormente. De manera contrastante, los valores de I_{corr} para las soluciones B y C, con todas las técnicas, están en el mismo orden de magnitud; aunque con cada una de ellas se obtiene un valor distinto, demostrando que, efectivamente, cada técnica está observando el predominio de una etapa diferente del proceso global; aún cuando se presenta mayor uniformidad en los valores obtenidos para la solución C, lo que en realidad indicaría que la presencia de H₂S en el sistema, hace que la etapa detectada predominantemente por las tres técnicas, sea la misma.

De los resultados presentados hasta aquí, se concluye que la evaluación de la velocidad de corrosión utilizando los parámetros de la tabla 3.1, es completamente incierta, ya que cada estrategia para obtener las curvas de polarización, proporciona un valor diferente de la corriente de corrosión.

Todo lo anterior tiene que ver con la velocidad con que se llevan a cabo las diferentes etapas presentes en el proceso global, ya que el tipo de perturbación

que se realice al sistema favorecerá en mayor o menor grado cualquiera de ellas. Esto proporciona parámetros de corrosión diferentes; y por lo tanto, diferencia en los valores de velocidad de corrosión. Es por ello que se hace necesario el desglose de dichas etapas que permita realizar una estimación más real de la corrosión del metal, en contacto con la solución en estudio.

III.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Con el fin de establecer, de manera más sencilla, el número de etapas involucradas tanto en el proceso anódico como en el catódico, se realizaron pruebas con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Esta técnica, se usa aprovechando las características de la misma de poder separar las contribuciones de diferentes fenómenos, de acuerdo al tiempo de relajación de cada una de ellas. Las mediciones se llevaron a cabo con una amplitud de 10 mV, tomando como referencia el potencial de corrosión y en el intervalo de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz. Para ello se utilizó un analizador de respuestas en frecuencia (FRA, por sus siglas en inglés) de Solartron Mod. 1260 acoplado a un potencióstato-galvanostato EG&G PAR 283 y el software de impedancia Zplot. También se trazaron diagramas de impedancia a diferentes sobrepotenciales impuestos, en las mismas condiciones señaladas. En la obtención de los diagramas de impedancia, se utilizó el mismo arreglo experimental que el usado en las técnicas potencióstática y galvanostática, es decir, con el electrodo de referencia blindado.

Inicialmente se trataron de obtener diagramas de EIS en la solución A; sin embargo, debido a la alta impedancia de la solución, se tuvieron muchos problemas para lograr espectros reproducibles. Además, los valores de impedancia a frecuencias bajas (< 100 Hz), presentaban una gran dispersión. De estos diagramas, sólo se evaluó la resistencia de la solución que resultó ser de

960 Ω . Por esta razón, a continuación sólo se presentan los resultados obtenidos para las soluciones B y C.

III.4.1 Solución B

El espectro de impedancia, en forma de diagrama de Nyquist y sus correspondientes diagramas de Bode, obtenidos para la solución B, en el potencial de corrosión, se muestran en las figuras 3.17 y 3.18, respectivamente. En la primera (fig. 3.17) se observan valores de impedancia muy pequeños, confirmando la ausencia de películas de productos de corrosión en la interfase; así mismo se presenta un espectro deformado en el que se vislumbra la presencia de, al menos, dos semicírculos achatados con valores bajos de impedancias real e imaginaria.

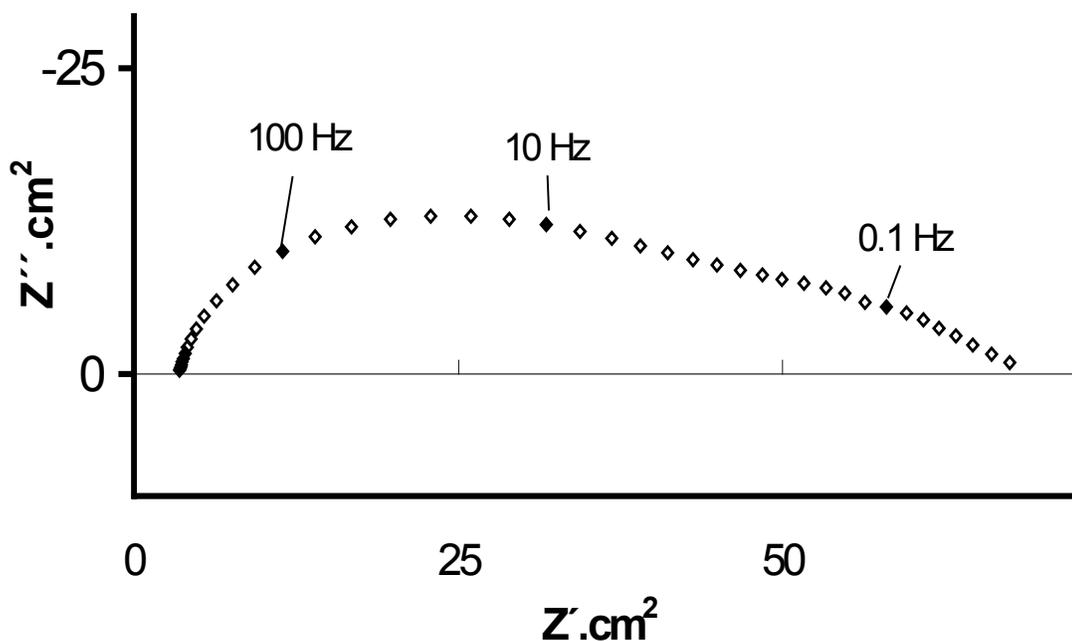


Figura 3.17 Diagrama de Nyquist típico, obtenido para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl^- . Se utiliza una amplitud de 10 mV en el intervalo de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz.

El diagrama de Bode, del módulo de la impedancia (fig. 3.18i), presenta un cambio de pendiente bien definido en frecuencias cercanas a 100 Hz. Hacia las frecuencias medias (entre 1 y 10 Hz), se observa otro cambio menos importante y a frecuencias menores que 0.1 Hz, se observa únicamente una ligera inflexión.

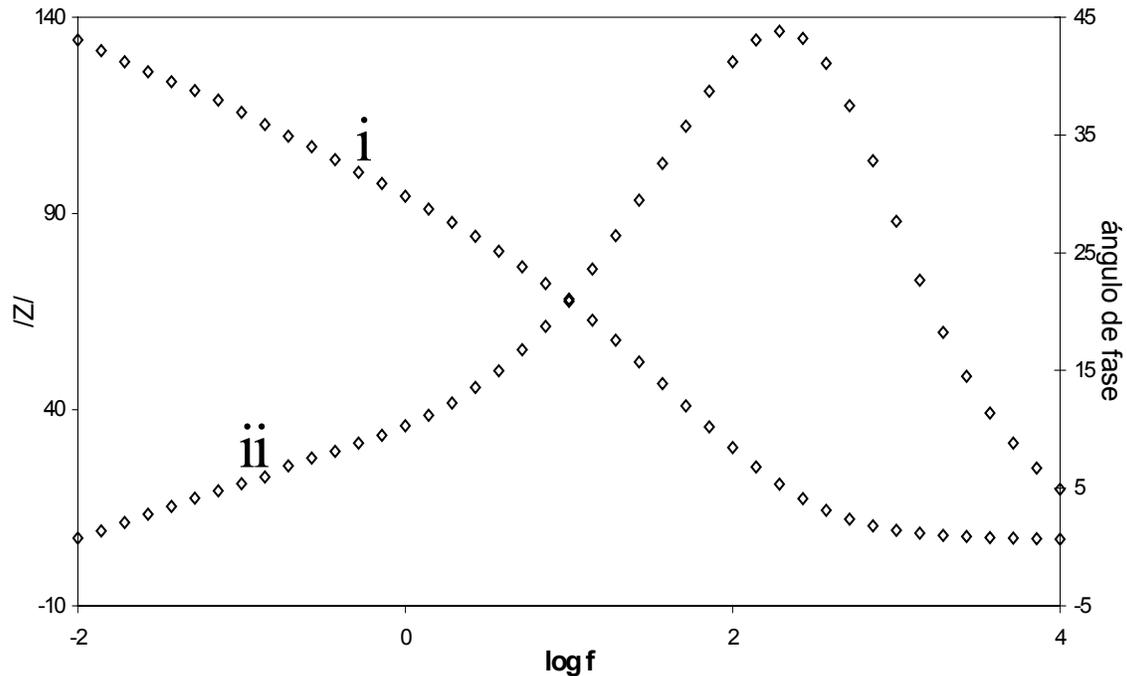


Figura 3.18 Diagramas de Bode obtenidos para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl^- . i) módulo y ii) ángulo de fase.

Por otra parte, en el diagrama de Bode del ángulo de fase (fig 3.18ii), se tiene un máximo, precisamente en el mismo intervalo de frecuencias mencionado, aunque después de esto no se puede establecer un cambio notorio del ángulo. Es por ello que se representaron los datos de impedancias, real e imaginaria (fig 3.19), en función del logaritmo de la frecuencia, con el fin de establecer la posibilidad de obtener mayor claridad en la interpretación de la cantidad de etapas involucradas en el proceso que se está llevando a cabo. Nuevamente, se vislumbran más de dos etapas, pero no es posible separarlas completamente.

Cuando se imponen pequeños potenciales, alrededor del potencial de corrosión, en ocasiones es posible observar la separación de las contribuciones de las diferentes etapas al proceso de corrosión, gracias al favorecimiento de alguna de las reacciones que se llevan a cabo. Es por ello que se obtuvieron los espectros de impedancia, en potenciales cercanos al potencial de corrosión ($E_{\text{corr}} \pm 10, 15, 20, 40 \text{ mV}$). En un estudio posterior, basado en la distribución de errores, se muestra que en estos sobrepotenciales, el sistema sigue siendo lineal y pseudoestacionario.

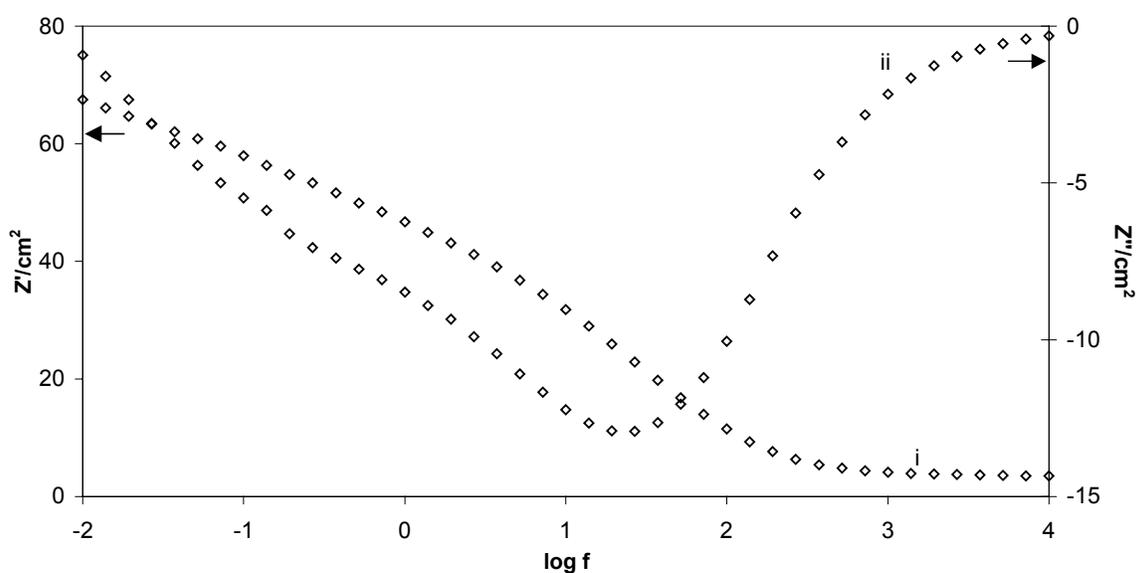


Figura 3.19 Resultados de impedancia obtenidos para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético y 30 172 ppm de Cl^- . i) Impedancia real, ii) Impedancia imaginaria.

Las figuras 3.20 y 3.21 presentan los diagramas de Nyquist, obtenidos para la solución B, mediante la imposición de los diferentes potenciales anódicos y catódicos, respectivamente. Es importante hacer notar que el bucle capacitivo cambia inmediatamente, con la imposición de un potencial anódico (ver fig. 3.20i y 3.20ii), haciéndose más definido y presentando mayores valores de impedancia real e imaginaria.

Los espectros obtenidos, mediante la imposición de potenciales anódicos (fig. 3.20), presentan una conducta similar entre sí hacia las altas frecuencias; pero a medida que el sobrepotencial impuesto es mayor, se observa únicamente una disminución en las magnitudes de las impedancias totales (ver fig. 3.20ii-3.20v), indicando una disminución de la resistencia de polarización. Los espectros obtenidos (fig. 3.20), exhiben un bucle inductivo en las bajas frecuencias, que no se presentó en el potencial de corrosión y que podría indicar la adsorción y desorción de especies sobre la superficie del electrodo, provocadas por la diferencia

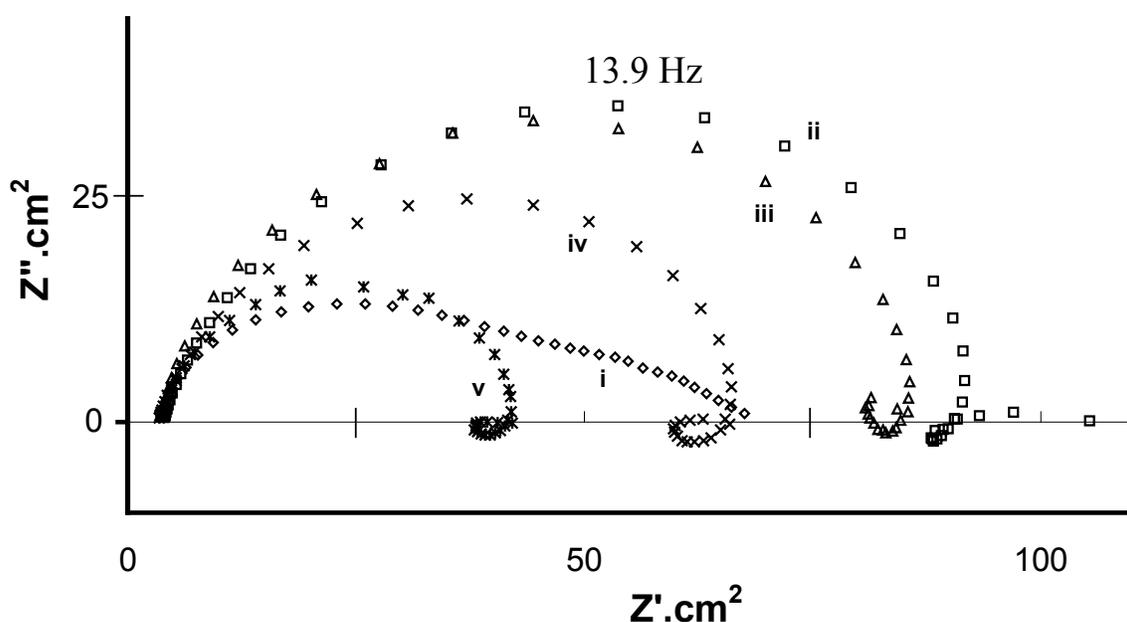


Figura 3.20 Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻, mediante la imposición de i) 0 mV, ii) 10 mV, iii) 15 mV, iv) 20 mV y v) 40 mV anódicos, respecto al potencial de corrosión. Los diagramas se obtuvieron utilizando una amplitud de 10 mV, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

de potencial. Kedam y colaboradores [50] encontraron este tipo de bucles inductivos, en la disolución anódica de hierro en medio ácido, atribuyéndolos principalmente al número de especies adsorbidas y su proceso de relajación, cuando se impone el potencial.

Por otra parte, para sobrepotenciales negativos (fig. 3.21), se observa nuevamente el cambio en la forma del bucle capacitivo (ver fig. 3.21i y 3.21ii), aumentando considerablemente la impedancia total y mostrando mucha similitud de comportamiento en las altas frecuencias. La serie de puntos que aparece en las bajas frecuencias, diferente a la que se presenta en los potenciales anódicos, podría indicar una competencia en la adsorción de las especies presentes, o que el efecto inductivo es cada vez menos importante. Aquí, se consideró que estos puntos no podrían estar asociados a procesos difusivos ya que el electrodo se está rotando a 1000 r.p.m.; velocidad suficiente para acelerar esta etapa.

Cuando se incrementa la diferencia de potencial impuesta (ver fig. 3.21ii a 3.21v), los valores de impedancia real e imaginaria se incrementan, a diferencia de lo observado cuando se imponen potenciales más positivos. Lo anterior podría indicar que el proceso catódico está generando productos que hacen más lenta la transferencia de carga; y que, probablemente, esté asociado a una adsorción competitiva entre el HAc y Cl^- .

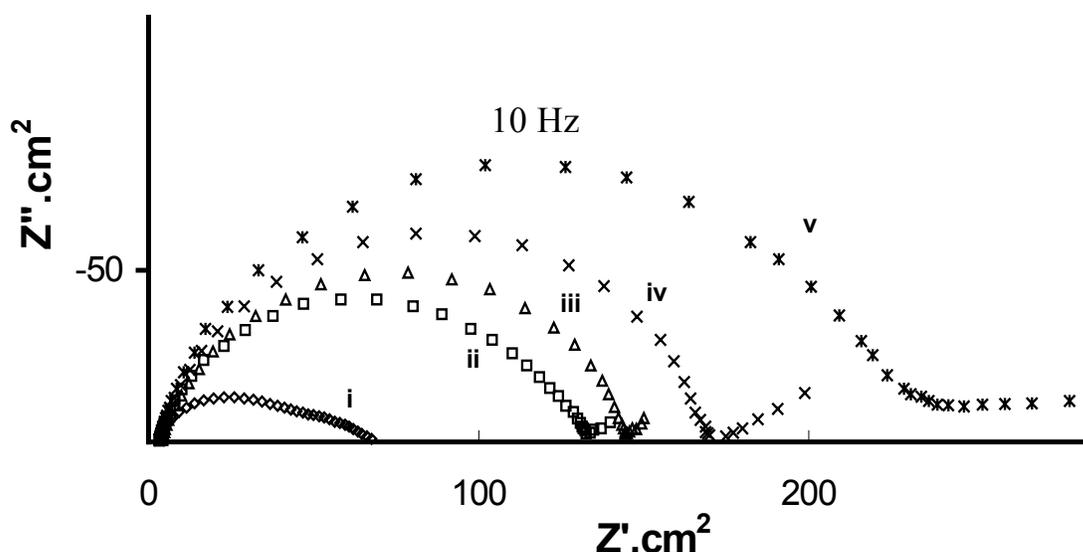


Figura 3.21 Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para el sistema acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en la solución 0.04M HAc/ Ac^- , pH = 3.5, 30172 ppm Cl^- , cuando se imponen i) 0 , ii) 10, iii) 15, iv) 20 y v) 40 mV catódicos, respecto al potencial de corrosión. Los diagramas se obtuvieron utilizando una amplitud de 10 mV, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

III.4.2 Solución C

Los espectros de impedancia, para el sistema en presencia de la solución C, se determinaron bajo las mismas condiciones que para la solución B. En las figuras 3.22 y 3.23, se muestran los diagramas de Nyquist y Bode (módulo y ángulo de fase), respectivamente, obtenidos para esta solución, en el potencial de corrosión. En el primero (fig. 3.22) se observa que la presencia del H_2S en la solución C, parece modificar el proceso observado en la solución B, debido a que los valores de las impedancias, real e imaginaria, aumentan y la separación de los semicírculos desaparece (respecto a la solución B); mientras que en las bajas frecuencias (menores a 0.1 Hz), aparece una serie de puntos con impedancias inductivas que podrían atribuirse a especies adsorbidas o procesos de disolución [50].

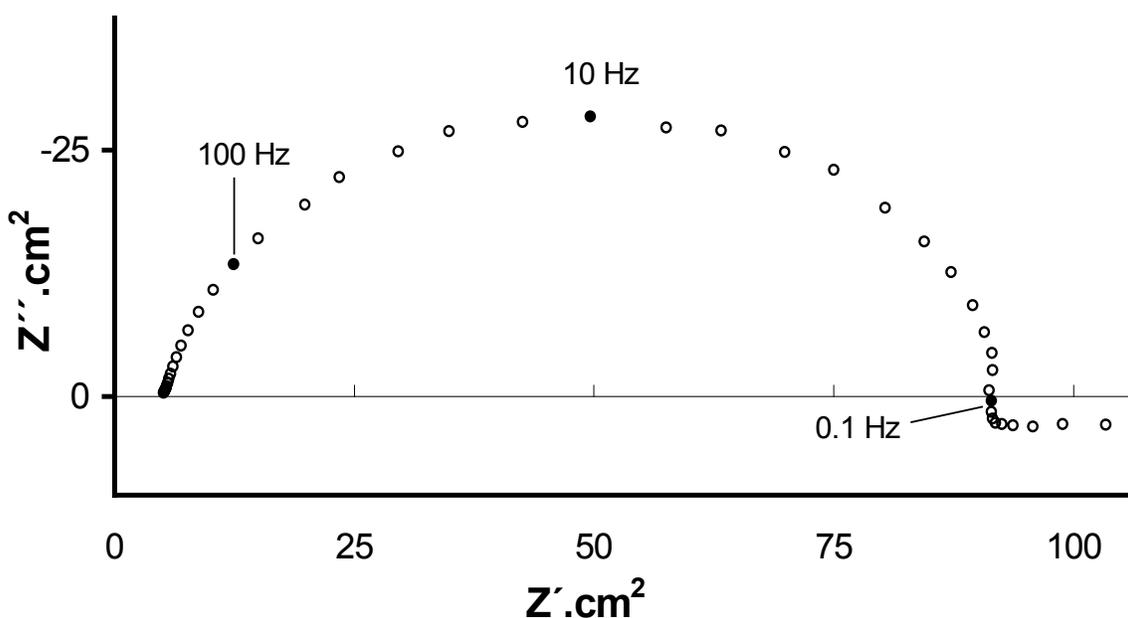


Figura 3.22 Diagrama típico de Nyquist obtenido para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de Cl^- y $H_2S_{(g)}$ a saturación. Se utiliza una amplitud de 10 mV en el intervalo de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz.

El diagrama de Bode, del módulo de la impedancia (fig. 3.23i), presenta un cambio de pendiente bien definido en frecuencias cercanas a 100 Hz, otro en frecuencias cercanas a 1 Hz y uno más hacia las frecuencias más bajas (0.1 Hz). Estos cambios de pendiente están ligados con las etapas que existen en el sistema y se van desglosando conforme se cambia la frecuencia de la señal impuesta.

Por otra parte, en el diagrama de Bode del ángulo de fase (fig. 3.23ii), se tiene un máximo, con altos valores del ángulo, para el intervalo de frecuencias menores a 100 Hz. Si se representan los datos de impedancias, real e imaginaria (fig. 3.24), en función del logaritmo de la frecuencia, las etapas involucradas en el proceso que se está llevando a cabo parecen ser más de dos, dados los cambios de pendiente presentados en éstos. Particularmente, en la componente real de la impedancia (fig. 3.24i).

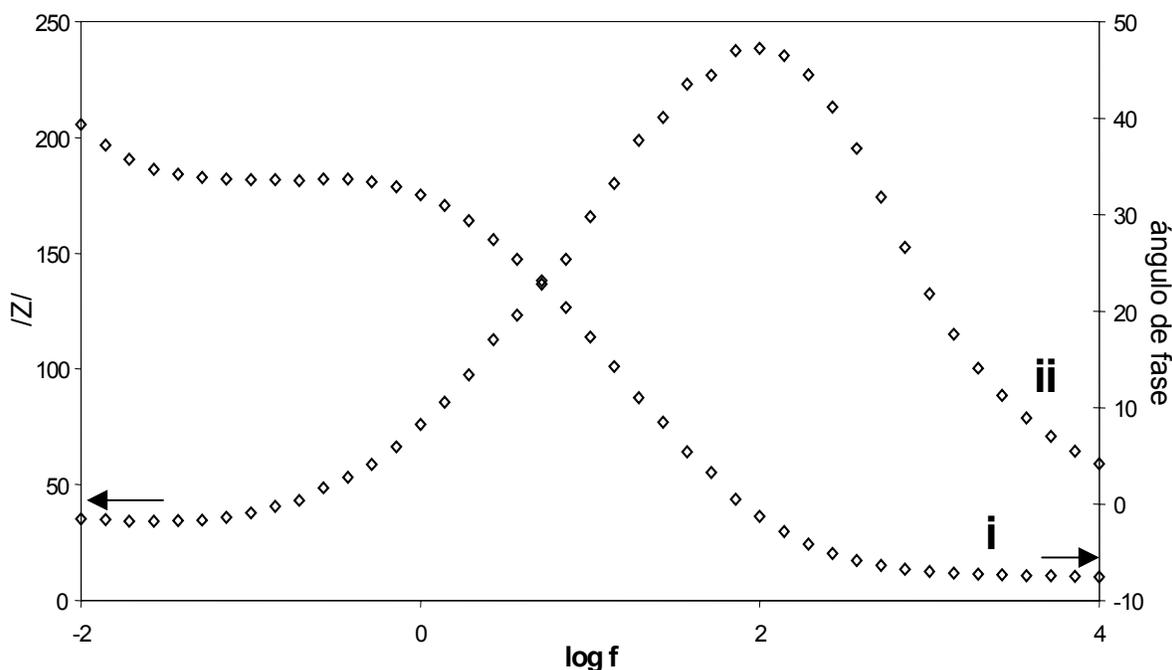


Figura 3.23 Diagramas de Bode obtenidos para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de Cl^- y $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ a saturación: i) módulo y ii) ángulo de fase. Se utiliza una amplitud de 10 mV en el intervalo de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz.

Cuando se hace el estudio de la imposición de diferentes potenciales cercanos al potencial de corrosión (bajo las mismas condiciones, fig. 3.25ii a 3.25v), se observa que la imposición de potencial no cambia radicalmente la forma del bucle capacitivo; sin embargo, a potenciales más positivos que E_{corr} , aparece el mismo comportamiento que en la solución B; es decir, hay una disminución de la impedancia total conforme se incrementa el potencial impuesto. En lo que corresponde a la serie de puntos en las frecuencias más bajas, se observa que el bucle inductivo es diferente al presentado por la solución B.

Hacia potenciales más negativos que E_{corr} (fig. 3.26), hay una variación aleatoria de los bucles capacitivos conforme la diferencia con el potencial de corrosión es mayor, señalando probablemente la competencia de las especies presentes en el mecanismo. Además, el bucle inductivo, presentado en las bajas frecuencias, se muestra con un efecto menos importante conforme se incrementa la diferencia de potencial.

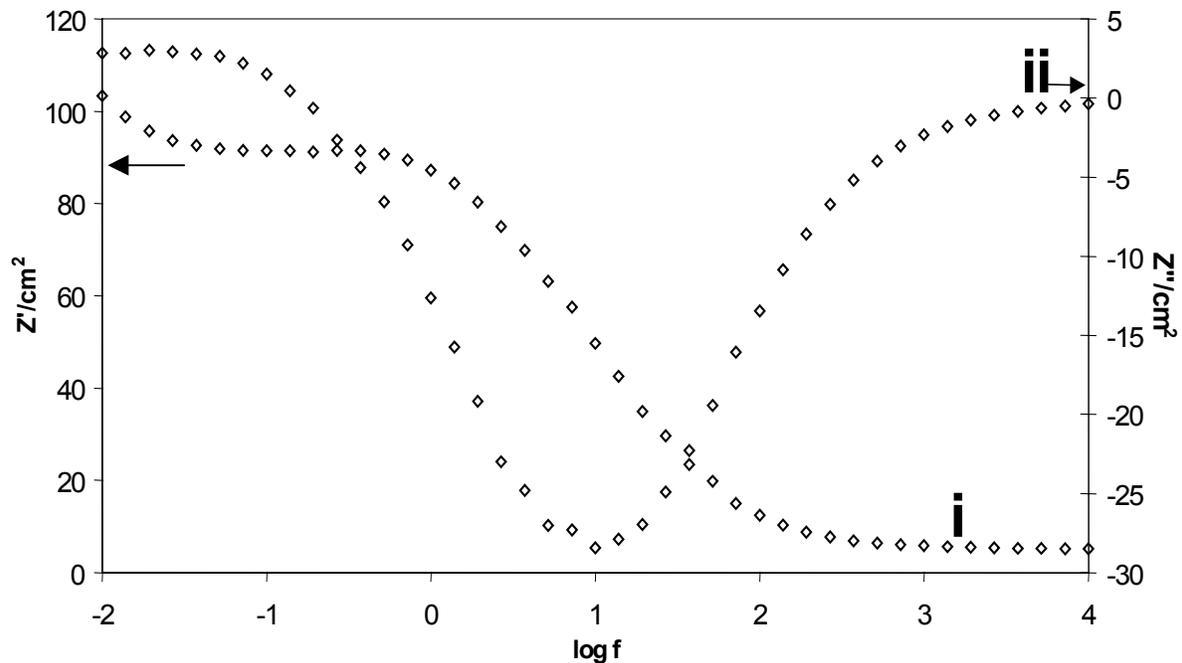


Figura 3.24 Resultados de impedancia obtenidos para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en la solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, 30 172 ppm de Cl^- y $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ a saturación: i) Impedancia real, ii) Impedancia imaginaria.

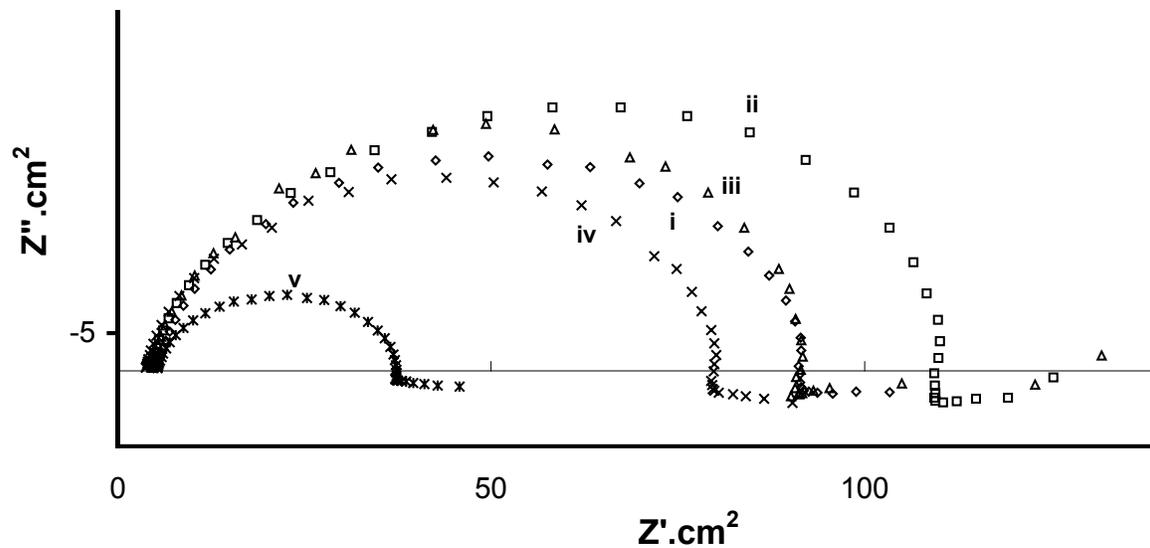


Figura 3.25 Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ y H₂S_(g) a saturación, mediante la imposición de i) 0 mV, ii) 10 mV, iii) 15 mV, iv) 20 mV y v) 40 mV anódicos, respecto al potencial de corrosión. Los diagramas se obtuvieron utilizando una amplitud de 10 mV, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

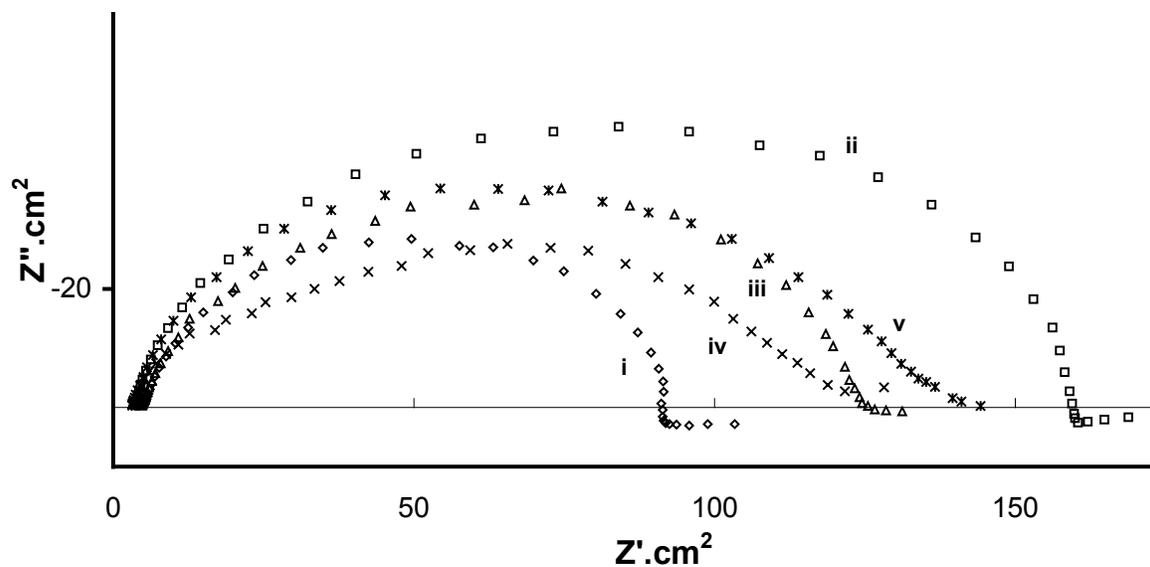


Figura 3.26 Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ y H₂S_(g) a saturación, mediante la imposición de i) 0 mV, ii) 10 mV, iii) 15 mV, iv) 20 mV y v) 40 mV catódicos, respecto al potencial de corrosión. Los diagramas se obtuvieron utilizando una amplitud de 10 mV, en un intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

III.4.3 Discusión de los Resultados Experimentales

Para llevar a cabo un análisis cuantitativo, de los resultados de impedancia, los espectros obtenidos para ambas soluciones se simularon con el circuito equivalente mostrado en la figura 3.27. Algunos autores [18, 51], han usado un circuito similar al de la figura 3.27, para discutir el proceso de corrosión en medios ácidos en presencia de H_2S , permitiéndoles considerar únicamente la parte no inductiva de los espectros EIS. A diferencia de estos trabajos, aquí se agrega el arreglo R_2 - CPE_2 (fig. 3.27).

En esta parte del trabajo, se realiza la interpretación de algunos parámetros obtenidos mediante el ajuste de los espectros, utilizando el programa Ftengine proporcionado con el Zview (Versión 2.3f), y utilizando la interpretación física propuesta por otros autores [18, 51], a los elementos del circuito equivalente propuesto. El circuito utilizado (fig. 3.27) permite identificar tanto la resistencia de la solución (R_s) como la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}); sin embargo, la capacitancia de la doble capa se ve afectada por las imperfecciones de la superficie, la cual se simula usando un elemento de fase constante (CPE_{dl}). También se obtienen los elementos correspondientes a las características adsorptivas del sistema (CPE_1 , CPE_2 , R_1 y R_2). Cabe mencionar que estos elementos constituyen el mejor ajuste a los resultados experimentales; y que sin embargo, no se logra una reproducción total de los mismos, ya que hacia las frecuencias menores a 0.1 Hz se tienen desviaciones muy altas. Este ajuste se realizó también mediante el uso de otros elementos, tales como los inductores, que hasta el momento no tienen una interpretación física clara y aunque mejoró la calidad del mismo, en general, no se tuvo éxito en la simulación del juego completo de datos.

Es importante hacer notar que los diagramas de impedancia obtenidos para el potencial de corrosión y en los diferentes potenciales, se encuentran en condiciones pseudoestacionarias (es decir, el sistema no evoluciona durante el

tiempo requerido para el experimento). Esto se comprueba cuando se obtiene la distribución de errores del ajuste de los diagramas de impedancia experimentales (utilizando el programa de equivalent circuit de Bouckamp), al circuito eléctrico característico. Esta distribución de errores debe ser aleatoria y con bajos valores, para corroborar que el sistema cumple las condiciones de estabilidad requeridas. En las figuras 3.28, 3.29 y 3.30, se muestran las distribuciones de errores para el potencial de corrosión, 40 mV anódicos y 40 mV catódicos, respectivamente, para la solución B. En las figuras 3.31, 3.32 y 3.33 se presentan los correspondientes para la solución C. En todas estas figuras, se observa que, hacia frecuencias mayores de 0.1 Hz, se tiene una distribución aleatoria de los errores obtenidos, mientras que hacia frecuencias menores de 0.1 Hz, existe una tendencia sistemática de los mismos, debida principalmente a la pobre exactitud que, para esta parte, se tiene en el ajuste, como se mencionó anteriormente.

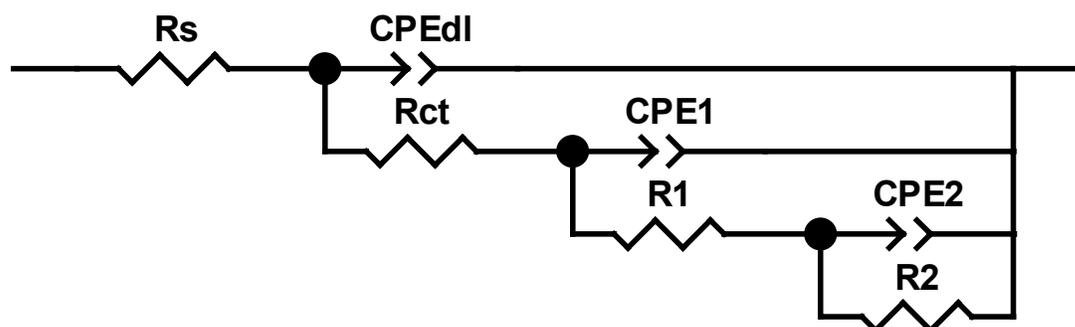


Figura 3.27 Circuito equivalente utilizado para simular los diagramas de impedancia obtenidos para un sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ en ausencia y presencia de H₂S_(g).

La tabla 3.2 muestra los valores representativos para las resistencias (resistencia de la solución, R_s ; resistencia de transferencia de carga, R_{ct} y las resistencias asociadas con los procesos adsorptivos, R_1 y R_2) obtenidas del ajuste a los datos experimentales, utilizando el circuito de la figura 3.27. Las resistencias para la solución B (R_s en la tabla 3.2) calculadas, presentan mucha uniformidad. Para el caso de las resistencias de la solución C, en los diferentes

sobrepotenciales, se observa un ligero cambio, sobre todo hacia sobrepotenciales positivos, indicando únicamente pequeñas variaciones en el ajuste de los espectros de impedancia.

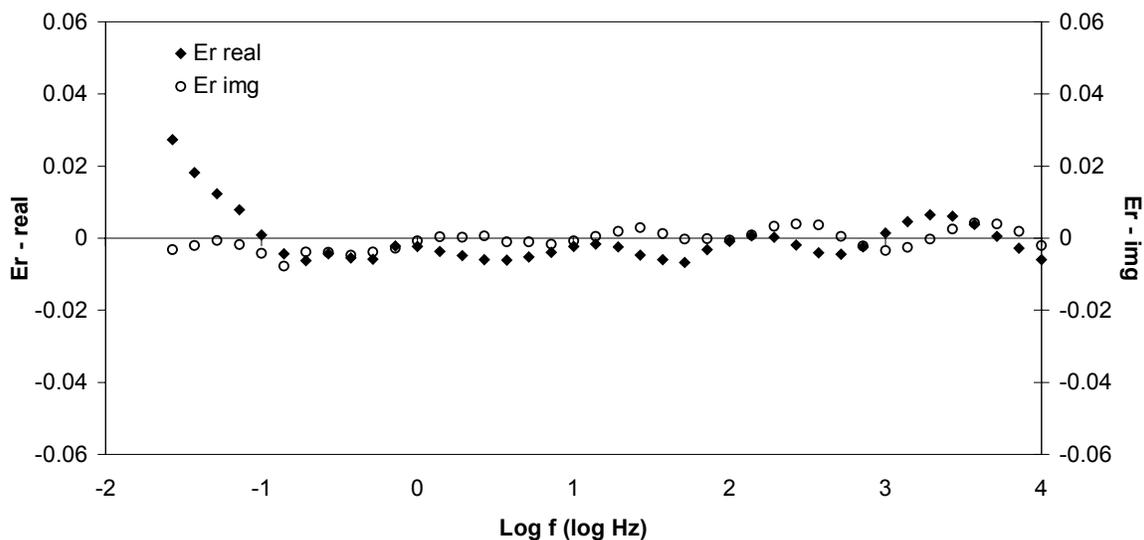


Figura 3.28 Distribución de errores obtenida para el ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la figura 3.27. Solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻, en el potencial de corrosión.

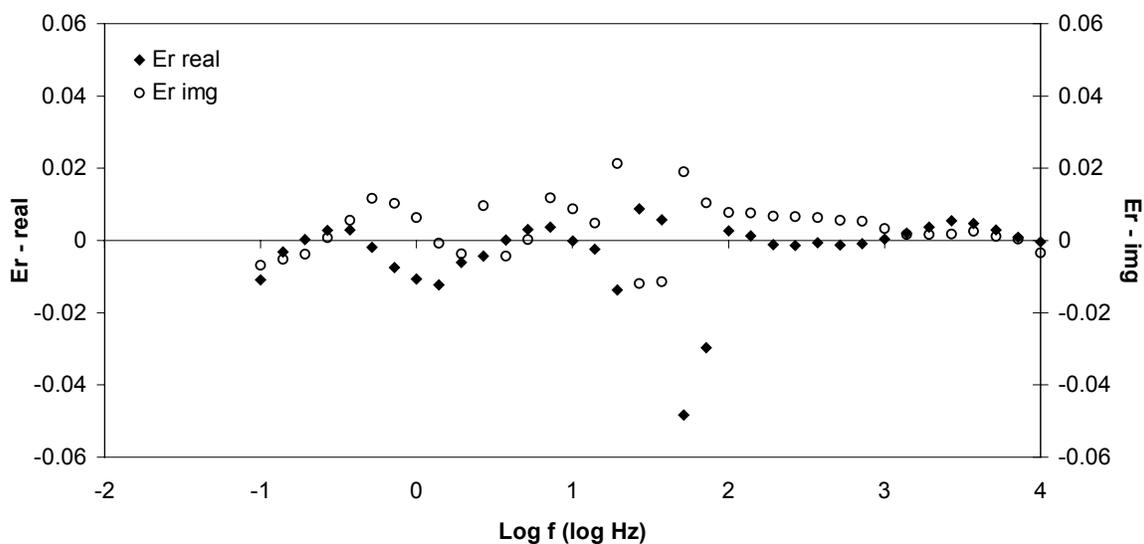


Figura 3.29 Distribución de errores obtenida para el ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la figura 3.27. Solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻, en $E_{corr} + 40$ mV.

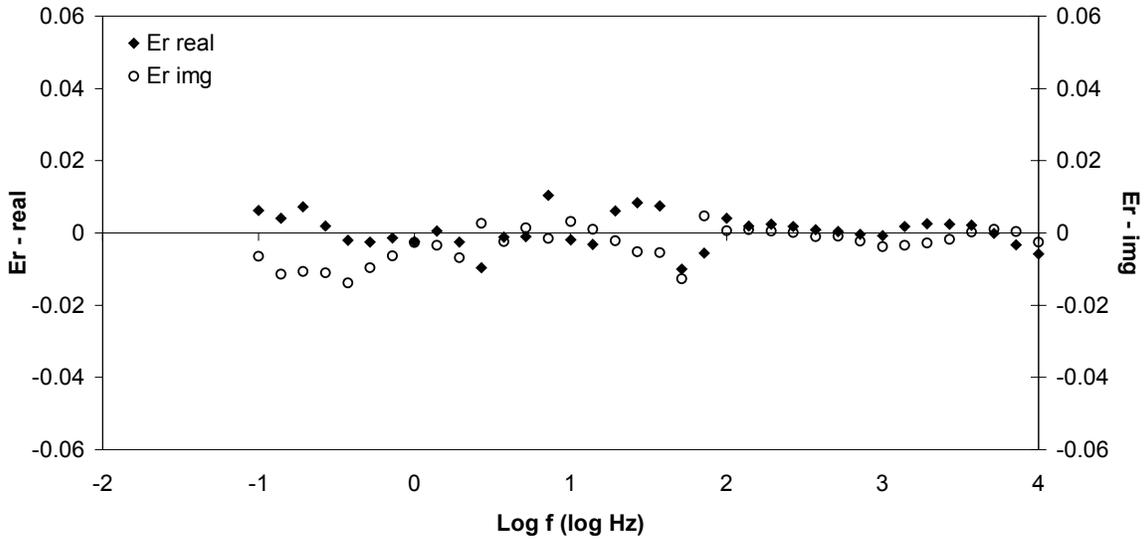


Figura 3.30 Distribución de errores obtenida para el ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la figura 3.27. Solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻, en E_{corr} - 40 mV.

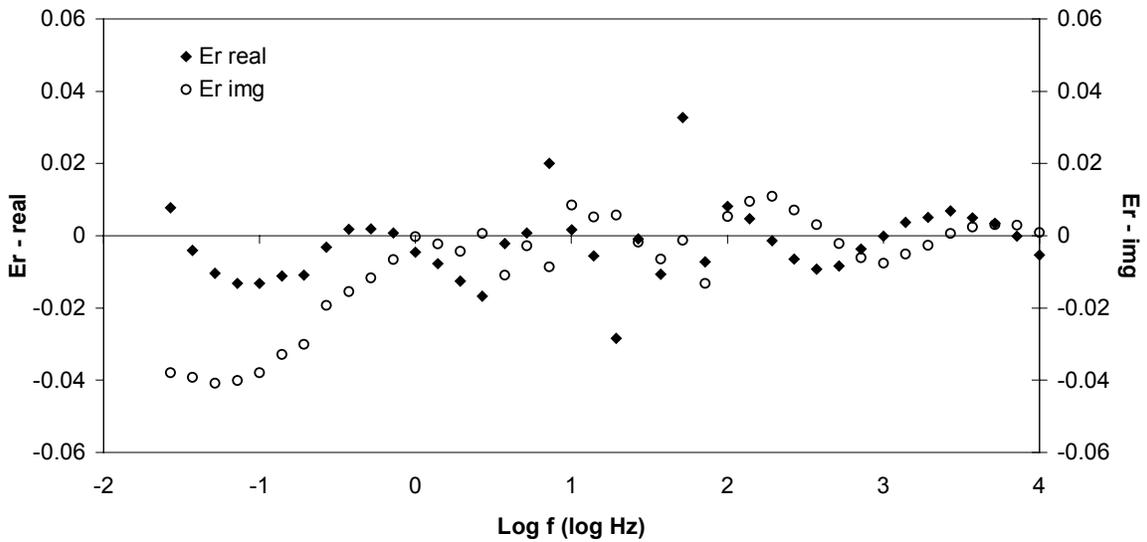


Figura 3.31 Distribución de errores obtenida para el ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la figura 3.27. Solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ y H₂S a saturación, en el potencial de corrosión.

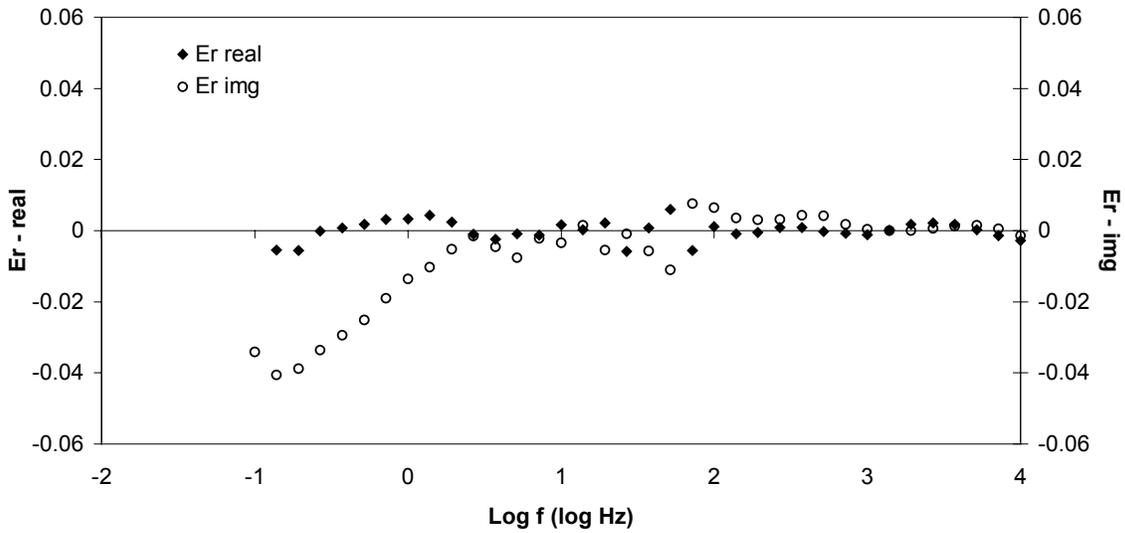


Figura 3.32 Distribución de errores obtenida para el ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la figura 3.27. Solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ y H₂S a saturación, en E_{corr} + 40 mV.

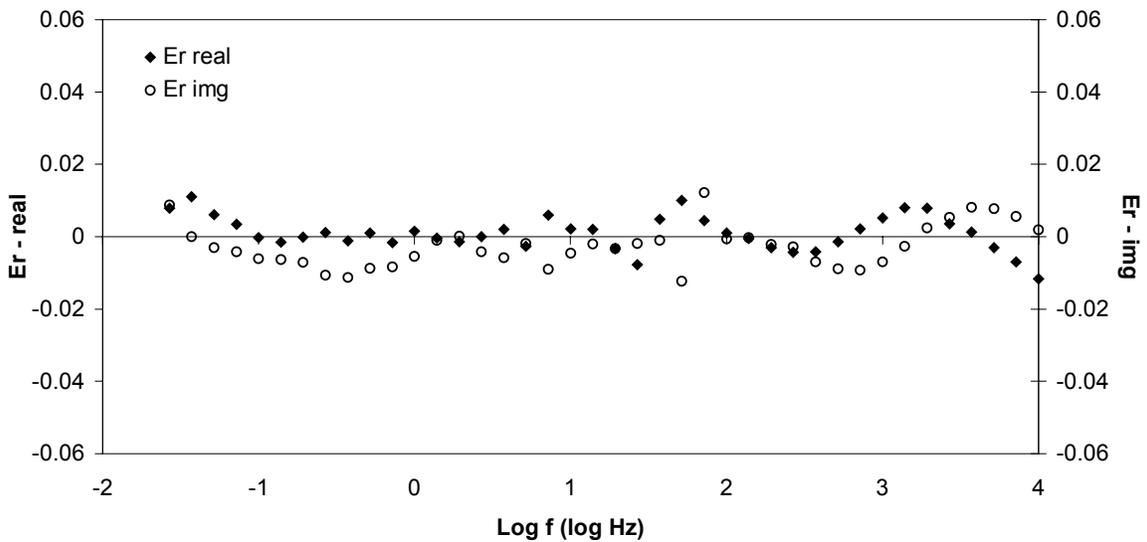


Figura 3.33 Distribución de errores obtenida para el ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la figura 3.27. Solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ y H₂S a saturación, en E_{corr} - 40 mV.

Tabla 3.2 Resistencias calculadas para los datos de EIS mediante el mejor ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la figura 3.27.

$\Pi = E - E_{\text{corr}}$ (mV)	Resistencias (Ω)				
	R_s	R_{ct}	R_1	R_2	R_{pol}^*
Solución B					
-40	7	281	60	145	282
-20	7	201	83	45	268
-15	7	132	119	44	230
-10	7	116	35	83	281
0	7	48	41	32	---
10	7	146	52	17	164
15	7	127	8	9	118
20	7	79	33	15	97
40	7	69	10	---	58
Solución C					
-40	7	146	40	77	209
-20	7	61	30	136	384
-15	9	130	68	37	41
-10	7	163	75	75	123
0	11	145	31	---	---
10	9	109	67	34	94
15	8	107	43	24	81
20	7	98	42	13	80
40	10	40	17	8	59

* R_{pol} Resistencia calculada mediante la Ley de Ohm utilizando los valores de corrientes obtenidas para los pulsos potencioestáticos correspondientes.

En el caso de las R_{ct} (en tabla 3.2), obtenidas para valores diferentes al potencial de corrosión para la solución B, en general presentan un aumento con

respecto a la correspondiente al E_{corr} . Cuando se imponen potenciales más negativos que E_{corr} , hay una tendencia de R_{ct} a aumentar, conforme el potencial impuesto se hace más negativo, mientras que hacia potenciales más positivos que E_{corr} , la R_{ct} disminuye. De esta manera, se podría proponer que la etapa predominante en el proceso de corrosión, parecería ser una etapa asociada al proceso de oxidación.

Para la solución C, se observa una variación aleatoria de R_{ct} en sobrepotenciales negativos; aunque, por otro lado, hacia sobrepotenciales positivos, la R_{ct} disminuye de la misma manera que con la solución B. A este respecto, se hizo una comparación entre las resistencias obtenidas en las curvas de polarización potencioestática (R_{pol} en la tabla 3.2) – calculadas mediante la Ley de Ohm - y las obtenidas en EIS, para los mismos sobrepotenciales evaluados.

Es importante enfatizar, la similitud que muestran los valores obtenidos, únicamente hacia sobrepotenciales positivos, para las soluciones B y C (ver las columnas de R_{ct} y R_{pol} en la tabla 3.2). Esto respalda los resultados obtenidos con las técnicas de polarización, en donde parece ser que el proceso de oxidación tiene como principal actor al ácido acético, en ambas soluciones. Nuevamente, es hacia sobrepotenciales negativos, donde se encuentra una discrepancia entre los valores de las resistencias calculadas por las diferentes técnicas. A pesar de esto, se observa que es posible el uso de los circuitos equivalentes como apoyo para la interpretación del fenómeno de corrosión; manteniendo, además, la idea de que con las técnicas, se pueden distinguir algunas de las etapas del proceso global (que se manifiestan predominantemente) de acuerdo con el tiempo ventana de cada técnica. Lo anterior, confirma la complejidad del proceso de reducción, que tiene una fuerte influencia de los procesos adsorptivos, cuya interpretación se da, en este caso, a través de los valores obtenidos para los arreglos $R_1\text{-CPE}_1$ y $R_2\text{-CPE}_2$.

En el caso de las resistencias R_1 y R_2 , se observa que los valores obtenidos para ambas soluciones, generalmente son menores que los de las R_{ct} correspondientes. Esta relación entre las resistencias, permite asignar una interpretación física, al circuito equivalente de la figura 3.27, diferente a la que otros autores han propuesto para el mismo (formación de películas de productos de corrosión y difusión a través de ellas [52]).

Específicamente, para la solución B, no hay una tendencia definida en los valores de R_1 y R_2 , excepto que hacia sobrepotenciales positivos, los valores de éstas son generalmente menores que los valores de R , obtenidos en el potencial de corrosión; y son mayores, hacia sobrepotenciales negativos. Lo anterior podría indicar una competencia en la adsorción de especies más fuerte hacia los potenciales catódicos (ver más adelante).

Por otra parte, para la solución C, si existe una tendencia hacia sobrepotenciales positivos, en donde se observa que R_1 y R_2 tienen un valor mayor que las del potencial de corrosión, pero van disminuyendo conforme se incrementa la diferencia de potenciales respecto al potencial de corrosión. Hacia sobrepotenciales negativos se tiene, prácticamente, el mismo comportamiento, lo que indicaría que el potencial impuesto provoca una disminución de las especies adsorbidas. Sin embargo se hace necesario el análisis de los elementos de fase constante asociados a estas resistencias; y sobre todo, las constantes de tiempo asociadas a los arreglos R_1 -CPE₁ y R_2 -CPE₂.

En la tabla 3.3 se presentan los valores de los elementos de fase constante obtenidos, para el mejor ajuste de los datos experimentales, al circuito equivalente de la figura 3.27. En ella se observa que los valores de n_{dl} , correspondientes al CPE_{dl}, obtenidos para ambas soluciones, en los diferentes potenciales impuestos, son muy similares (alrededor de 0.86) y se pueden atribuir principalmente a la rugosidad de la superficie del electrodo; mientras que los valores de Y_0 son mayores, para la solución en presencia de H_2S (solución C), lo que indica la

modificación de la interfase acero – medio electrolítico. Aunque hacia potenciales menos negativos, se tiene una alta similitud entre ambas soluciones.

Tabla 3.3 Elementos de fase constante calculados mediante el mejor ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la figura 3.27.

$\Pi = E - E_{\text{corr}}$ (mV)	CPE _{dl}		CPE ₁		CPE ₂	
	$Y_0 \times 10^5$ ($\Omega^{-1}\text{s}^n$)	n_{dl} (0 – 1)	$Y_0 \times 10^5$ ($\Omega^{-1}\text{s}^n$)	n_1 (0 – 1)	$Y_0 \times 10^5$ ($\Omega^{-1}\text{s}^n$)	n_2 (0 – 1)
Solución B						
-40	6.4	0.87	2.4	1	190	0.41
-20	7.9	0.86	3.7	1	84	0.88
-15	8	0.85	1.8	1	24.3	1
-10	8.5	0.84	5	1	180	0.5
0	11	0.87	1.6	0.65	2100	0.63
10	8.4	0.84	5.5	1	52	1
15	7.1	0.87	27	1	5.9	1
20	7.7	0.85	3.3	1	29	1
40	10	0.84	15	1	---	---
Solución C						
-40	14	0.87	23	1	330	0.65
-20	12	0.86	21	1	230	0.63
-15	17	0.82	35	1	250	1
-10	9.4	0.86	14	1	150	0.86
0	15.8	0.81	61.6	1	---	---
10	7.7	0.87	12	1	84	1
15	9.4	0.87	9.6	1	64	1
20	9.4	0.86	21	1	230	1
40	12.4	0.85	24	1	220	1

En el caso de los CPE₁, es importante hacer notar que para ambas soluciones (excepto la solución B en el potencial de corrosión), todos los n calculados son iguales a 1, validando la suposición de que estos elementos están asociados a la adsorción de especies. Por otro lado, los parámetros correspondientes a CPE₂, presentan mayor uniformidad para la solución C que

para la solución B, mostrando valores de n iguales a 1, en los sobrepotenciales positivos; mientras que hacia sobrepotenciales negativos, hay una variación casi aleatoria alejando a estos elementos de la idealidad de un capacitor.

Las capacitancias asociadas a los elementos de fase constante CPE_{dl} , CPE_1 y CPE_2 se calcularon mediante:

$$C = (Y_0 R^{1-n})^{1/n} \quad (3.1)$$

Aquí, Y_0 y n describen la conducta de los datos de impedancia a través de un limitado intervalo de frecuencias. Un valor de n igual a 1 describe un capacitor ideal y $n=0$ es una resistencia ideal. Los valores calculados se presentan en la tabla 3.4.

La C_{dl} calculada para la solución B, en todos los casos, se encuentra en el orden de los valores establecidos para la capacitancia en medios ácidos para hierro metálico (alrededor de $50 \mu F/cm^2$) [13] o bien para acero al carbono ($\sim 100 \mu F/cm^2$) [15], de manera que no se tiene evidencia real de la formación de una película de productos de corrosión como lo indican algunos autores [4, 6, 11]; aunque quizá haya una formación y redisolución de la misma. Para la solución C, los valores de C_{dl} , son mayores que los obtenidos para la solución B, indicando que la presencia del H_2S modifica ligeramente la superficie metálica, aunque no precisamente con la formación de sulfuros de hierro, ya que en un análisis de la superficie a través rayos X (ver apéndice D), no se observa la presencia de éstos.

La figura 3.34, muestra la variación de las C_{dl} presentadas en la tabla 3.4, como una función del sobrepotencial impuesto. En esta se puede observar que la presencia de H_2S , incrementa los valores de C_{dl} ; además, parecería que a sobrepotenciales negativos, la modificación de la C_{dl} es mayor (fig. 3.34ii). Esto podría indicar un intercambio de moléculas de H_2S por moléculas de agua y HAc adsorbidas previamente.

Tabla 3.4 Capacitancias calculadas con los valores de Y_0 , n y R_{ct} obtenidos de los circuitos equivalentes (tabla 3.2) para el sistema de acero al carbono SAE 1018 en la solución amortiguada de ácido acético y cloruros en ausencia (solución B) y en presencia (solución C) de H_2S .

$\Pi = E - E_{corr}$ (mV)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	C_1 ($\mu F/cm^2$)	C_2 ($\mu F/cm^2$)
Solución B			
-40	70	48	594
-20	80	74	1074
-15	72	36	486
-10	70	100	538
0	100	0.6	33200
10	72	110	1040
15	70	540	118
20	62	66	580
40	78	300	---
Solución C			
-40	156	460	3160
-20	108	420	2320
-15	148	700	5000
-10	96	280	2100
0	130	1232	---
10	76	240	1680
15	94	192	1280
20	88	420	4600
40	94	480	4400

Para ambas soluciones, las capacitancias, C_1 y C_2 , atribuidas a los procesos de adsorción, en el potencial de corrosión, muestran una diferencia muy grande con respecto a la de la doble capa.

Específicamente, para la solución B, se observa que cuando se imponen sobrepotenciales, ya sea anódicos o catódicos, C_1 presenta una menor diferencia con respecto a la C_{dl} . También, las C_1 en los diferentes potenciales, disminuyen conforme el sobrepotencial negativo impuesto es mayor, mientras que hacia los sobrepotenciales positivos, no hay una tendencia clara, indicando la posible

adsorción y desorción de especies. La C_2 , por el contrario, muestra valores mayores en términos generales y aumenta conforme los sobrepotenciales se incrementan (ya sea anódica o catódicamente).

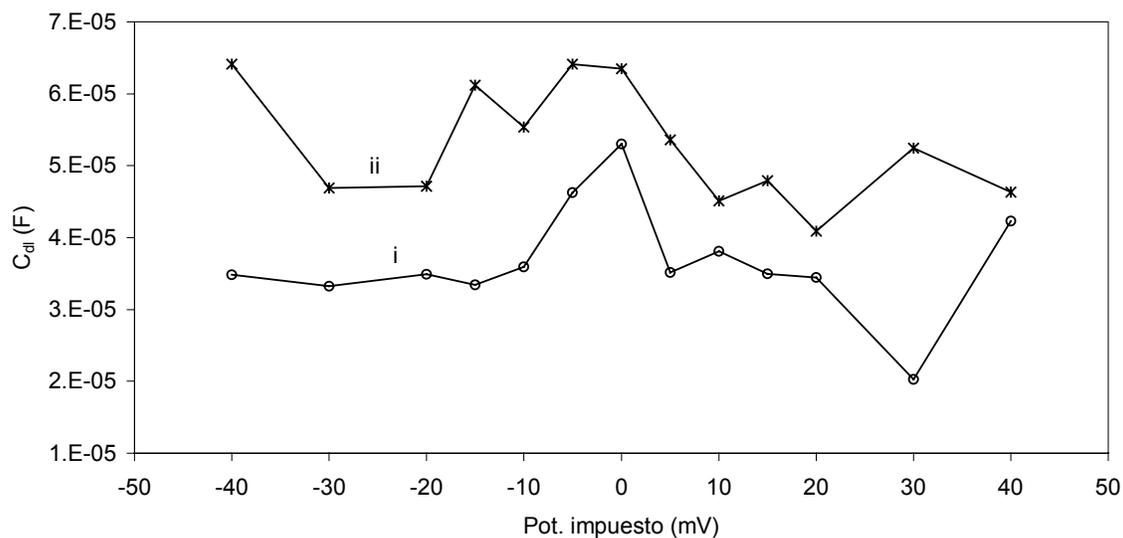


Figura 3.34 Distribución de las C_{dl} , obtenidas, para diferentes sobrepotenciales, mediante el ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la fig. 3.27 y la ec. 3.1; para los sistemas de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución i) 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5 y 30172 ppm Cl⁻ y ii) 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ y H₂S a saturación.

En el caso de la solución C, se observa que el valor de la capacitancia C_1 en el potencial de corrosión, es casi diez veces mayor que el de la doble capa, verificando que esta capacitancia está asociada a las especies adsorbidas; aunque, parece ser que el potencial impuesto modifica sensiblemente la adsorción de las mismas, puesto que los valores obtenidos de C_1 , para $E \neq E_{corr}$, son menores al del potencial de corrosión.

Es importante mencionar que hasta aquí, se ha tratado, de manera cualitativa, de asociar los procesos adsorptivos ya sea a las resistencias, R_1 y R_2 ; o bien, a las capacitancias C_1 y C_2 . Sin embargo, esto no tiene una interpretación física directa y, en realidad, lo que es necesario enfatizar, es que los arreglos R_1 -

CPE_1 y R_2-CPE_2 son los que modifican el diagrama de impedancia y que pueden estar asociados a la presencia de fenómenos adsorptivos.

Como una alternativa, para respaldar el significado físico de estos arreglos eléctricos, se decidió evaluar las constantes de tiempo, asociadas a ambos arreglos, utilizando la siguiente expresión:

$$\tau_i = R_i C_i \quad (3.2)$$

donde τ_i es la constante de tiempo asociada al arreglo i , R_i y C_i son la resistencia y la capacitancia para el arreglo i .

Las figuras 3.35 y 3.36, representan la variación de las constantes de tiempo para los arreglos R_1-CPE_1 y R_2-CPE_2 , respectivamente. Lo primero que llama la atención, al comparar las figuras 3.35 y 3.36, es que la constante de tiempo τ_3 es mucho mayor que τ_2 , sustentando, una vez más, que ésta está asociada con los procesos adsorptivos. Por otra parte, se observa que la adición de H_2S , a la solución de HAc/Ac^- (figs. 3.35ii y 3.36ii), modifica de manera más importante la τ_3 que la τ_2 , a sobrepotenciales negativos, indicando que el arreglo R_3-CPE_3 , podría estar asociado con la adsorción de H_2S . Por otro lado, a sobrepotenciales positivos, con la adición de H_2S , se observa una modificación menos importante, respecto a la solución B, de ambas constantes de tiempo. Dichas constantes decrecen, conforme el sobrepotencial se hace más positivo (figs. 3.35ii y 3.36 ii), indicando que el proceso de oxidación se da de manera similar, en ambas soluciones.

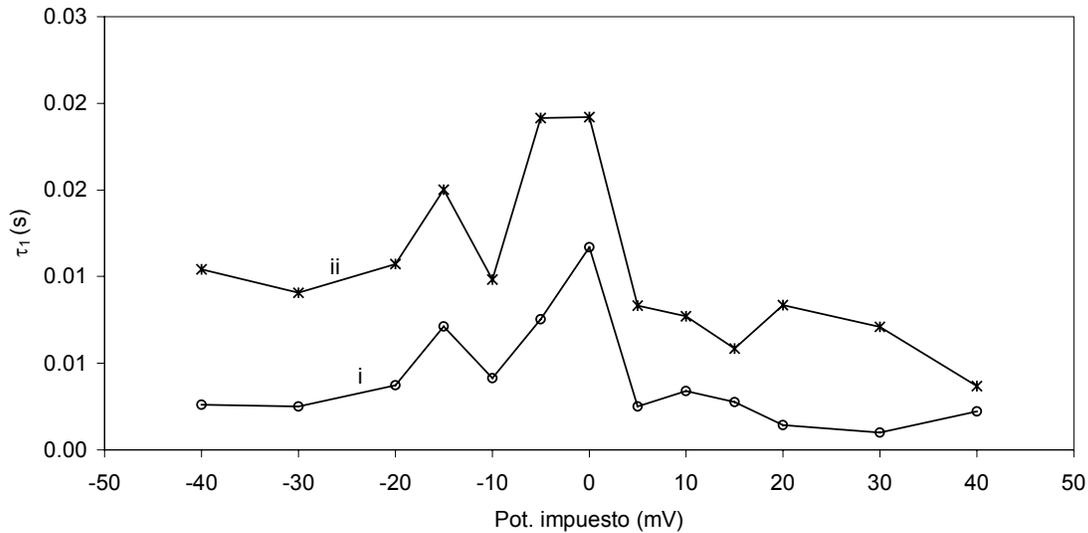


Figura 3.35 Distribución de las τ_1 , obtenidas, para diferentes sobrepotenciales, mediante el ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la fig. 3.27 y la ec. 3.2; para los sistemas de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución i) 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5 y 30172 ppm Cl⁻ y ii) 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ y H₂S a saturación.

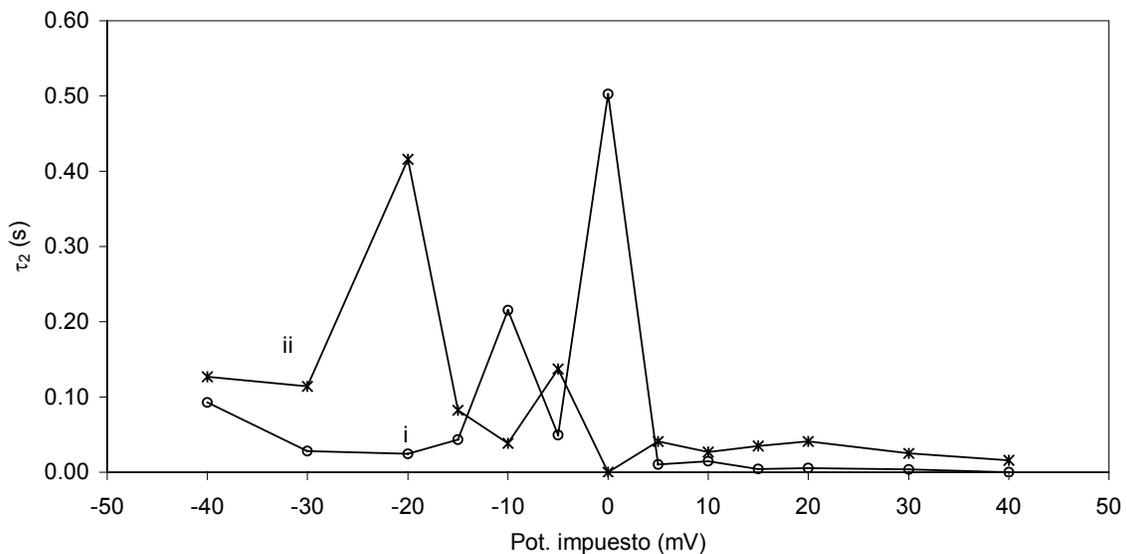


Figura 3.36 Distribución de las τ_2 , obtenidas, para diferentes sobrepotenciales, mediante el ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente de la fig. 3.27 y la ec. 3.2; para los sistemas de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución i) 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5 y 30172 ppm Cl⁻ y ii) 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻ y H₂S a saturación.

III.5 Hipótesis

Los resultados presentados anteriormente podrían ser interpretados mediante el uso de alguna de las siguientes suposiciones, tanto para el proceso anódico como el catódico, acerca del mecanismo de corrosión en la interfase acero SAE 1018 / solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, cloruros y H₂S:

1.- Reacción anódica:

a) El proceso de oxidación se da a través de la adsorción de cloruros y ácido acético en el caso de la solución B; y mediante la formación de sulfuros cuando se encuentra presente el H₂S (solución C). De ser esto cierto, la reacción complementaria sería la 2a.

Ó

b) El proceso de oxidación se da a través de la formación de óxidos y su disolución por la presencia de ácido acético. En este caso, la reacción complementaria sería la 2c.

O bien,

c) El proceso de oxidación se da a través de la adsorción del ácido acético únicamente, el cual forma complejos solubles en la interfase. La reacción complementaria sería la 2b o 2d.

2.- Reacción catódica:

a) El proceso de reducción se da únicamente por la adsorción específica de los iones Cl⁻ (para la solución B) y la competencia por los sitios de adsorción con el H₂S (solución C).

Ó

- b) El proceso de reducción se da a través de la adsorción del ácido acético y cloruros (solución B), en competencia con el H_2S (solución C).

Ó

- c) El proceso de reducción se da a través de la descomposición del agua en la interfase y la formación de H y OH^- , con la correspondiente disolución del metal, que se ve favorecida en presencia de H_2S (solución C).

O bien,

- d) El proceso de reducción se da únicamente por la adsorción del ácido acético (solución B) - dando como resultado la evolución de hidrógeno - y la competencia de éste con el H_2S (solución C), acelerando la formación de hidrógeno atómico y su posterior evolución.

Para discernir cuál de estos argumentos es el más viable para proponer un mecanismo de corrosión del acero en el medio corrosivo tipo NACE TM 0177, se llevó a cabo una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo, con los encontrados en la literatura.

Los resultados de este capítulo así como el posterior, se encuentran resumidos en la siguiente referencia:

M.A. Veloz, I. González, “*Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H_2S* ”, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 135.

CAPÍTULO IV

PROPUESTA DEL MECANISMO DE CORROSIÓN

**“No hay nada repartido de modo más equitativo
que la razón: todo el mundo está convencido de
tener suficiente”**

René Descartes

CAPÍTULO IV

PROPUESTA DEL MECANISMO DE CORROSIÓN

IV.1 Introducción

En el capítulo anterior se propusieron algunas hipótesis, para facilitar la propuesta del mecanismo de corrosión del acero SAE 1018, en una solución amortiguada a pH 3.5 de ácido acético, cloruros y H₂S. En este capítulo se hace una revisión de los datos encontrados en la literatura, con el fin de validar o descartar las suposiciones hechas; y finalmente, proponer un mecanismo de corrosión acorde al sistema.

IV.2 Proceso de Oxidación

En estudios realizados en sistemas conteniendo HAc/Ac⁻ [4, 6, 11] se ha propuesto que el mecanismo de corrosión se lleva a cabo mediante la adsorción del HAc, en la superficie metálica; sin embargo, los valores de las pendientes anódicas informados en estos trabajos, se ven afectados, tanto por la conductividad de la solución, como por la presencia de otros iones y en general por las condiciones experimentales. Por ejemplo Christiansen et al. [4] encuentran pendientes de Tafel anódicas de 116 mV/década y atribuyen la diferencia de pendientes encontradas por otros trabajos (29 mV/década [53, 54]), al tratamiento que se proporciona a los electrodos antes de realizar los experimentos, con lo que cambiaría el mecanismo.

Por otro lado, las pendientes anódicas de la tabla 2.1, son similares a las obtenidas por Nord y Bech-Nielsen [6]; en donde se propone que, dada la presencia inicial de una capa de iones férricos en la superficie del metal, y dado el

número de coordinación de éstos, el número de iones Ac^- adsorbidos sobre un átomo de hierro, en su estado activo, no deben ser más de dos; obteniendo de esta manera una pendiente de 90 mV/década.

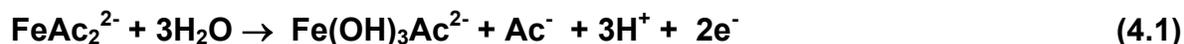
Todos los autores concuerdan en que la salida de un protón del ácido acético adsorbido gobierna la velocidad de corrosión; y, dado que la adsorción de cloruros sobre la superficie metálica es más lenta que la de los iones acetato [13, 55], es factible pensar que en las condiciones anódicas, el mecanismo se realiza mediante la adsorción de estos últimos. Esto se observa en la tendencia que tienen las constantes de tiempo con sobrepotenciales positivos (fig. 3.35i y 3.36i). Sin embargo, los cloruros podrían participar en la reacción, con los intermediarios en su estado disuelto, modificando de alguna manera las pendientes anódicas. El papel que juegan los cloruros en el sistema, puede ser mediante dos mecanismos: el de promoción del proceso de corrosión o el de inhibición [12, 56]. Por otro lado, las curvas de polarización, no muestran en ningún caso procesos de pasivación y activación como los mostrados por otros autores [4, 6, 11], lo que implicaría que los cloruros presentes en la solución tienen un papel muy importante en el proceso de disolución.

Para el caso de la solución C (con H_2S), la inmediata interacción del H_2S con la superficie metálica, acelera tanto el proceso anódico como el catódico [18]; lo que se observa en el aumento de las constantes de tiempo, τ_2 y τ_3 , tanto a sobrepotenciales positivos como negativos (figs. 3.35ii y 3.36ii). Por lo tanto, es de esperarse que el mecanismo de corrosión se vea afectado por la presencia de éste. Además, se sabe que la presencia de H_2S contribuye no sólo a la corrosión y formación de películas de sulfuro de hierro, sino también al envenenamiento de la reacción de recombinación de hidrógeno atómico a hidrógeno molecular, promoviendo así la absorción de H atómico en el acero [57]. De esta manera, es posible proponer que la constante de tiempo τ_3 , corresponde efectivamente al proceso de relajación del hidrógeno atómico.

Vedage et al. [20], observan la formación de películas de sulfuros de hierro de diferentes estequiometrías, en un ambiente de cloruros y H₂S, lo que los lleva a proponer un mecanismo de crecimiento de una capa de pirrotita, con la difusión de iones Fe²⁺ a través de esta película y la subsecuente disolución de los sulfuros en la interfase con la solución acuosa. Dado que, en el presente trabajo, ni las curvas de polarización, ni los espectros de impedancia mostraban la formación de alguna película pasiva, se realizaron estudios de difracción de rayos X de bajo ángulo (ver Apéndice D) para establecer y/o comprobar la presencia de los sulfuros mencionados por Vedage. Sin embargo, dichos estudios muestran la ausencia de productos de corrosión, sea sulfuros u óxidos, en el intervalo de detección de los Rayos X utilizados.

Por otra parte, en un estudio que considera el efecto de los cloruros sobre la disolución anódica de hierro, en un medio ácido con H₂S [58], se observa la ausencia de productos de corrosión sobre la superficie de hierro. Esto se debe a que los cloruros pueden evitar la formación de sulfuros, debido a que se adsorben competitivamente con los HS⁻, disminuyendo el proceso anódico. Este hecho explica por qué no se detectó una modificación de la pendiente anódica en la solución de HAc/Ac⁻/Cl⁻ (solución B) cuando se agrega H₂S (solución C); sin embargo la competencia entre los Cl⁻ adsorbidos y el HAc, se manifestó al comparar las constantes de tiempo τ_2 y τ_3 , hacia sobrepotenciales positivos.

De esta manera, se puede establecer que el mecanismo general del proceso anódico para el sistema en estudio es similar al propuesto por Nord y Bech-Nielsen [6] (ver figura 3.37):



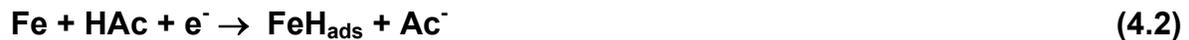
Lo anterior, concuerda con el hecho de que se observan valores de pendientes anódicas muy similares para las soluciones B y C; así como con el comportamiento anódico de los diagramas de impedancia, cuya diferencia se

observa únicamente en la parte adsorptiva (lo cual no es visible a través de las curvas de polarización potencioestáticas, pero sí con las constantes de tiempo τ_2 y τ_3).

En la figura 3.37 se resume en un esquema el mecanismo de corrosión, propuesto en este trabajo, para el sistema de acero al carbono en el medio corrosivo tipo NACE TM 0177.

IV.3 Proceso de Reducción

En el caso del proceso catódico, Sing y Gupta [11] encontraron pendientes catódicas alrededor de 200 mV/década, informando que la conducta de las curvas de polarización en un sistema HAc/Ac⁻, es muy similar cuando se cambia la concentración o la temperatura, indicando que la reacción catódica y su mecanismo son los mismos, para lo que proponen lo siguiente:



El incremento en la velocidad de reacción catódica puede explicarse en términos del incremento de la concentración molecular de HAc siguiendo el mecanismo propuesto.

Se ha propuesto que la presencia del H₂S, en la solución, aumenta considerablemente las reacciones de descarga y recombinación de átomos de hidrógeno, aunque sin cambio del mecanismo [19, 57]. El H₂S adsorbido en el acero, actúa como un ligando formador de puentes, para la descarga de protones y una pequeña cantidad afectará la reacción catódica.

Ya que el estado superficial del metal, en el potencial de corrosión en una solución ácida deaerada, es fuertemente dependiente de los protones adsorbidos, es probable que la presencia de la serie de puntos inductivos observados a bajas frecuencias, sea atribuida a la relajación de protones adsorbidos sobre la superficie del electrodo. La adsorción de especies como H₂S, HS⁻ y S²⁻ también puede contribuir a dicho bucle inductivo [59].

De esta manera, se podría proponer que las principales reacciones que se llevan a cabo durante el proceso catódico para el sistema en estudio, son la descarga de protones y la recombinación de átomos de hidrógeno a través de la adsorción de HAc, en el caso de la solución B, y en conjunto con el H₂S para la solución C; es decir, el mecanismo que se propone es:



En el diagrama de la figura 3.37 se resumen, en forma esquemática, esta serie de reacciones.

Las reacciones 4.4 y 4.5 y las asociadas a ellas, se llevan a cabo en forma paralela (es decir, son simultáneas). Sin embargo, el paso determinante sería la

reacción 4.4, de acuerdo con el valor de la pendiente de Tafel catódica obtenida en este trabajo.

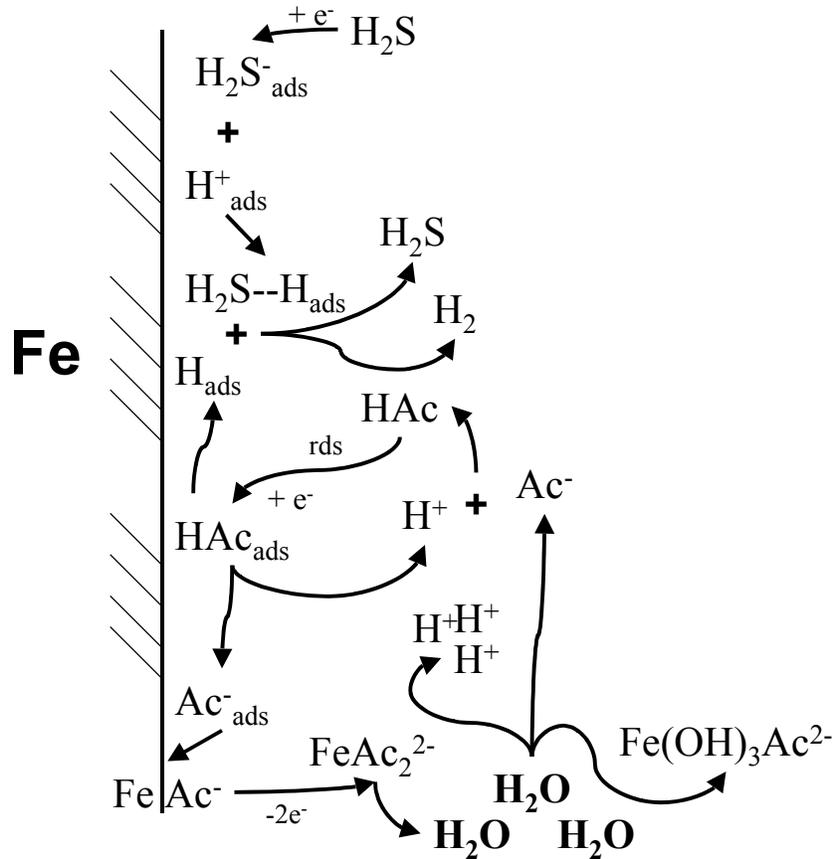


Figura 3.37 Diagrama esquemático del mecanismo de corrosión propuesto en este trabajo, para el sistema de acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución tipo NACE TM 0177.

En soluciones acuosas ácidas, la reacción de evolución de hidrógeno generalmente se lleva a cabo con los protones y las moléculas de agua como los principales reactivos; mientras que en soluciones amortiguadas, también participa el componente ácido del amortiguador, haciendo más complejo el mecanismo.

La conducta observada, tanto en las curvas de polarización como con la técnica de impedancia, indica que, a bajos sobrepotenciales, el proceso de corrosión se da mediante la adsorción de ácido acético; mientras que la

competitividad de especies es observada hacia sobrepotenciales mayores. Esto puede proponerse ya que la curva de polarización, para el sistema en presencia de H_2S , muestra cambio de pendientes en el intervalo de potenciales $E_{corr}-40$ a $E_{corr}-120$ mV. Lo anterior también se observa en el comportamiento de la R_{ct} (Tabla 2.2) para la solución B hacia potenciales catódicos, donde la reacción anódica parece ser el proceso más importante, aún para el sobrepotencial más catódico utilizado ($E_{corr} - 40$ mV).

CAPÍTULO V

INFLUENCIA DE COMPUESTOS PIRIDÍNICOS SOBRE EL MECANISMO DE CORROSIÓN

**“Aquella teoría que no encuentre aplicación
práctica en la vida, es una acrobacia del
pensamiento”**

Swami Vivekananda

CAPÍTULO V

INFLUENCIA DE COMPUESTOS PIRIDÍNICOS SOBRE EL MECANISMO DE CORROSIÓN.

V.1 Introducción

Los problemas de corrosión presentes en la industria son debidos, principalmente, a la variación en las condiciones de las corrientes de entrada a los procesos, así como a la falta de un conocimiento profundo del fenómeno de la corrosión, en los ambientes agresivos para el metal. Esto ha ocasionado que los inhibidores de corrosión, diseñados para eliminar o disminuir las pérdidas económicas causadas por la misma, provoquen - ocasionalmente - problemas de corrosión más graves.

Quizá, la mejor forma de evitar la corrosión, sería eliminar totalmente los agentes corrosivos de los fluidos, que se encuentran en contacto con el equipo metálico; sin embargo, hasta ahora, la eliminación total no es posible; pero por otro lado, se ha logrado disminuir dicha corrosión mediante el uso de inhibidores específicos para cada medio corrosivo.

En la industria del petróleo, el uso de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión tiene una gran aceptación; sin embargo, la forma en la que actúan dichos compuestos no ha sido estudiada con detalle. Se cree que la eficiencia de inhibición de la corrosión, de este tipo de compuestos, está relacionada con sus propiedades de adsorción y que depende del grado de solubilidad y dispersión del inhibidor. Así mismo, se ha establecido que la densidad electrónica del átomo donador, en las moléculas inhibidoras, la geometría y el tamaño molecular, así como la presencia de heteroátomos [60],

inducen mejores propiedades de adsorción a las moléculas del inhibidor, sobre la superficie metálica [61, 62, 42].

La piridina y sus metil derivados, se consideran compuestos orgánicos con características de inhibición a la corrosión y han sido de los más estudiados; debido a la disponibilidad de sus electrones π y a que existe una gran cantidad de datos estructurales en la literatura. En estudios recientes, se han propuesto correlaciones muy aceptables entre el grado de inhibición, determinado experimentalmente, y algunas propiedades electrónicas, tales como las energías de orbitales (HOMO, LUMO) [42], energías de ionización, densidad electrónica del átomo donador o la afinidad protónica ligada a éste [60]; calculadas con métodos semiempíricos de química cuántica.

De la misma manera, la gran mayoría de los inhibidores comerciales tienen como principio activo a la imidazolina y sus derivados; por lo tanto, es relativamente sencillo conseguir un inhibidor a base de compuestos imidazolínicos. Por otro lado, se sabe que la nube electrónica sobre el anillo aromático de estos compuestos, induce a una mayor adsorción de los mismos, sobre la superficie metálica. Al respecto, se han encontrado suficientes trabajos en la literatura, que involucran estudios electroquímicos para determinar la conducta de inhibición de compuestos imidazolínicos, en ambientes ácidos sobre hierro [63, 64].

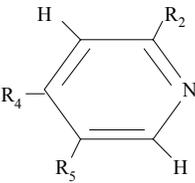
Sin embargo, las técnicas experimentales utilizadas para la evaluación del porcentaje de inhibición, en muchas ocasiones, se ven afectadas por el medio utilizado y la etapa predominante en el mecanismo global de corrosión, que se lleva a cabo en el sistema en estudio; de manera que los resultados obtenidos, son enmascarados por las contribuciones de tal etapa y la complejidad del medio.

Sólo con el fin de mostrar, rápidamente, las conclusiones erróneas cuando se evalúa la eficiencia de inhibición de compuestos en procesos de corrosión complejos, como el aquí estudiado, en esta parte del trabajo se presentan,

inicialmente las evaluaciones realizadas comúnmente para probar la eficiencia de inhibición de diferentes compuestos. La discusión de los resultados obtenidos, muestra la necesidad de estudiar con mayor detalle, el efecto provocado sobre el mecanismo de corrosión.

Teniendo esto como antecedente, en este capítulo se estudia la modificación que sufre el mecanismo de corrosión, propuesto en el capítulo anterior (ver capítulo IV), debido a la interacción de la piridina y algunos de sus metil derivados (ver tabla 5.1), para el sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en un ambiente amortiguado de ácido acético (HAc), Cloruros y H₂S.

Tabla 5.1. Compuestos piridínicos utilizados para este trabajo.

			
COMPUESTO	R ₂	R ₄	R ₆
Py	H	H	H
2 mPy	CH ₃	H	H
4 mPy	H	CH ₃	H
2-6 dmPy	CH ₃	H	CH ₃

V.2 Experimental

El arreglo experimental utilizado para la preparación de la solución sin aditivos es el mismo que se describió en el capítulo II, al igual que el arreglo electroquímico.

En esta parte del trabajo, se evaluó el efecto de los compuestos piridínicos sobre el sistema de acero al carbono SAE 1018 / solución amortiguada a pH 3.5

de ácido acético y cloruros (como NaCl), en presencia de H₂S. La adición de los compuestos piridínicos sobre el sistema se hizo en concentraciones de 50, 200 y 500 ppm, para lo cual se prepararon soluciones concentradas en agua deionizada utilizando Piridina, 2 metil Piridina, 4 metil Piridina ó 2-6 dimetil- Piridina (Py, 2mPy, 4mPy y 2-6dmPy en tabla 5.1, respectivamente) de Baker con 99.9 % de pureza.

Las curvas de polarización potenciodinámicas se trazaron a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. Los barridos, anódico y catódico, se hicieron por separado con un electrodo recién pulido cada vez. Se utilizó un Potenciostato EG&G PAR 273A con el software M270 de la misma compañía.

Los espectros de impedancia electroquímica fueron obtenidos utilizando el mismo intervalo de frecuencias que para el estudio de la interfase acero- medio corrosivo (capítulo III), utilizando un FRA de Solartron Mod. 1260 acoplado a un potenciostato-galvanostato EG&G PAR 283 y el software de impedancia Zplot.

Las pruebas de botella (ver apéndice B) se realizaron a 25 °C. Todos los experimentos electroquímicos se obtuvieron a una temperatura de 25°C, con una velocidad de rotación del electrodo de 1000 r.p.m. y después de 10 minutos de inmersión del mismo, tiempo en el que el potencial de corrosión se mostró estable. Durante las pruebas se hizo pasar una corriente de N₂, a través del cuerpo del electrodo de disco rotatorio.

V.2 Resultados

V.2.1 Evaluación preliminar de la eficiencia de inhibición

En primera instancia y sólo para probar las propiedades inhibitorias de los compuestos piridínicos, se realizaron pruebas para obtener los porcentajes de eficiencia de inhibición de las moléculas en estudio, utilizando las técnicas de

pérdida de peso y polarización lineal. Dichas pruebas se realizaron únicamente en concentraciones de 50 y 200 ppm de los compuestos piridínicos.

La velocidad de corrosión del sistema en presencia de los compuestos piridínicos, por pérdida de peso, fue evaluada utilizando el método técnico de la rueda dinámica [48]; mientras que para la polarización lineal se utilizó el arreglo experimental descrito en el capítulo II.

En el caso de la pérdida de peso, se determina la velocidad de corrosión del elemento metálico en el medio corrosivo sin inhibidor y con inhibidor. El porcentaje de eficiencia se obtiene con la siguiente relación:

$$\% \text{Eficiencia} = \frac{V_B - V_I}{V_B} \times 100 \quad (5.1)$$

donde V_B representa la velocidad de corrosión del sistema “blanco” y V_I la del sistema con inhibidor.

Para la técnica de polarización lineal, se hizo un barrido de potenciales en el intervalo de $E_{\text{corr}} \pm 50$ mV, iniciándolo en $E_{\text{corr}} - 50$ mV. La resistencia de polarización se determinó, tanto para el sistema sin inhibidor, como con inhibidor; utilizando, únicamente, los datos de los potenciales entre $E_{\text{corr}} \pm 20$ mV, que fue donde ambos sistemas presentaron el mejor ajuste a una línea recta. Tomando en cuenta que la resistencia de polarización es inversamente proporcional a la corriente de corrosión; y ésta, a su vez, es proporcional a la velocidad de corrosión, se hace una aproximación para obtener la eficiencia, utilizando la siguiente relación:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{1/R_{pB} - 1/R_{pI}}{1/R_{pB}} \times 100 \quad (5.2)$$

donde R_{pB} es la resistencia de polarización del sistema “blanco” y R_{pI} es la resistencia de polarización del sistema con inhibidor.

En la tabla 5.2, se observa que las eficiencias determinadas por polarización lineal (PL) y por pérdida de peso (PP), concuerdan bien para la Piridina (Py), en las dos concentraciones manejadas; sin embargo, los resultados obtenidos por polarización lineal, para las metil piridinas, son menores que los obtenidos por pérdida de peso, excepto para la 2-6 dimetil piridina (26dmPy), en donde los valores de la eficiencia de ambas concentraciones, por polarización lineal, son mayores que los determinados por pérdida de peso. También, a partir de los resultados de polarización lineal, se observa que la 2 metil piridina, tiene mayor eficiencia que la 4 metil piridina, mientras que los valores determinados por pérdida de peso son muy similares para ambas estructuras.

Por otro lado, los valores de eficiencia obtenidos por pérdida de peso, no presentan una tendencia relacionada con la presencia de metilos en el anillo piridínico; sin embargo, la eficiencia obtenida por polarización lineal si muestra cambios para las estructuras consideradas.

Tabla 5.2 Eficiencias de inhibición a la corrosión de los compuestos piridínicos, evaluadas por pérdida de peso (PP) y polarización lineal (PL) para el sistema de acero al carbono en la solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H₂S.

COMPUESTO	DOSIFICACIÓN (ppm)	% EFICIENCIA (PP)	% EFICIENCIA (PL)
Py	50	8.6	3.9
	200	30.9	25.2
4 mPy	50	20.9	7.2
	200	51.1	30.0
2 mPy	50	20.9	9.2
	200	49.4	36.0
2-6 dmPy	50	23.3	24.0
	200	38.4	55.5

Tomando en cuenta únicamente los valores de eficiencia de inhibición, obtenidos por la técnica de polarización lineal, se puede ver un incremento en ésta conforme aumenta la dosificación. Así también, hay una tendencia general a aumentar la eficiencia mientras se aumenta el número de metilos en el compuesto piridínico. Cabe hacer notar que se obtiene una mayor eficiencia para la estructura 2 mPy, que para la 4 mPy, aún cuando en ambas se tiene sólo un grupo metilo. En términos teórico-cuánticos, de acuerdo con la distribución de cargas [45], se puede decir que el efecto inductivo en la primera estructura, es mayor que en la segunda y esto hace parecer que la protección aumenta.

A la luz de estos resultados y con el objetivo de determinar la posibilidad de observar el cambio en el mecanismo de corrosión provocado por la presencia de los compuestos piridínicos, se propuso llevar a cabo el estudio electroquímico tanto para el sistema libre de aditivos como en la presencia de diferentes concentraciones de cada uno de ellos. Los compuestos utilizados (mostrados en la tabla 5.1) tienen 99.9 % de pureza, por lo que se supone que el efecto percibido se deberá únicamente a la presencia de éstos.

V.2.2 Estudio electroquímico del sistema en presencia de los compuestos piridínicos

V.2.2.1 Potencial de corrosión

En primera instancia, se observó que la adición de dichos compuestos al medio corrosivo, provoca un cambio del potencial de corrosión hacia potenciales menos negativos (ver tabla 5.3, en la página 103), lo que indicaría una posible protección. Esto es más evidente, para la 2 metil piridina, a 200 ppm de concentración, seguida por la 2-6 dimetil piridina, a 200 y a 500 ppm, cuyos potenciales de corrosión son menos negativos que para el sistema sin aditivos en 49, 39 y 37 mV respectivamente.

V.2.2.2 Curvas de polarización

La figura 5.1 muestra las curvas de polarización potenciodinámica para el sistema en estudio, en función del sobrepotencial, en ausencia y presencia de 50, 200 y 500 ppm de piridina (fig. 5.1a), 4 metil Piridina (fig. 5.1b), 2 metil piridina (fig. 5.1c) y 2-6 dimetil piridina (fig. 5.1d). Todos los compuestos piridínicos provocan una activación del proceso de oxidación y una disminución en el proceso de reducción, aunque de manera diferente. La piridina (fig. 5.1a), presenta un efecto creciente en la reacción de oxidación, conforme se incrementa la concentración; mientras que el efecto hacia la reducción es casi imperceptible. Para la 4 metil piridina (fig. 5.1b), se observa que la presencia del compuesto afecta tanto la parte anódica como la catódica, mostrando mayor efecto en presencia de 500 ppm del compuesto, que es donde se tiene un posible cambio del mecanismo. La 2 metil piridina (fig. 5.1c), a 50 y 200 ppm, modifica muy poco la parte de reducción y ofrece, al parecer, una protección que depende del potencial impuesto, debido a que antes de $E_{\text{corr}} + 95 \text{ mV}$ (a 500 ppm), las corrientes anódicas son menores que para el sistema sin aditivos. Para el caso de la 2-6 dimetil piridina (fig. 5.1d), se observa que la presencia de ésta parece cambiar el mecanismo de reducción, aunque hacia la parte anódica, al igual que en los otros compuestos, se observa una activación del proceso de oxidación.

Se hizo el análisis de las curvas de polarización, a través de la determinación de los valores de R_p (en el intervalo de $E_{\text{corr}} \pm 20 \text{ mV}$), i_a , i_c (haciéndolas coincidir en el potencial de corrosión, como se muestra en el apéndice B) y la corriente de corrosión, i_{corr} . Estos valores se muestran en la tabla 5.3.

Las resistencias obtenidas, para el sistema en presencia de los compuestos piridínicos, muestran en general, valores mayores que la del sistema libre de aditivos. Nuevamente, estos valores indicarían un efecto de inhibición, por parte de los compuestos evaluados. Por otro lado, las pendientes de Tafel anódicas, para el sistema con los compuestos piridínicos, muestran una disminución, con

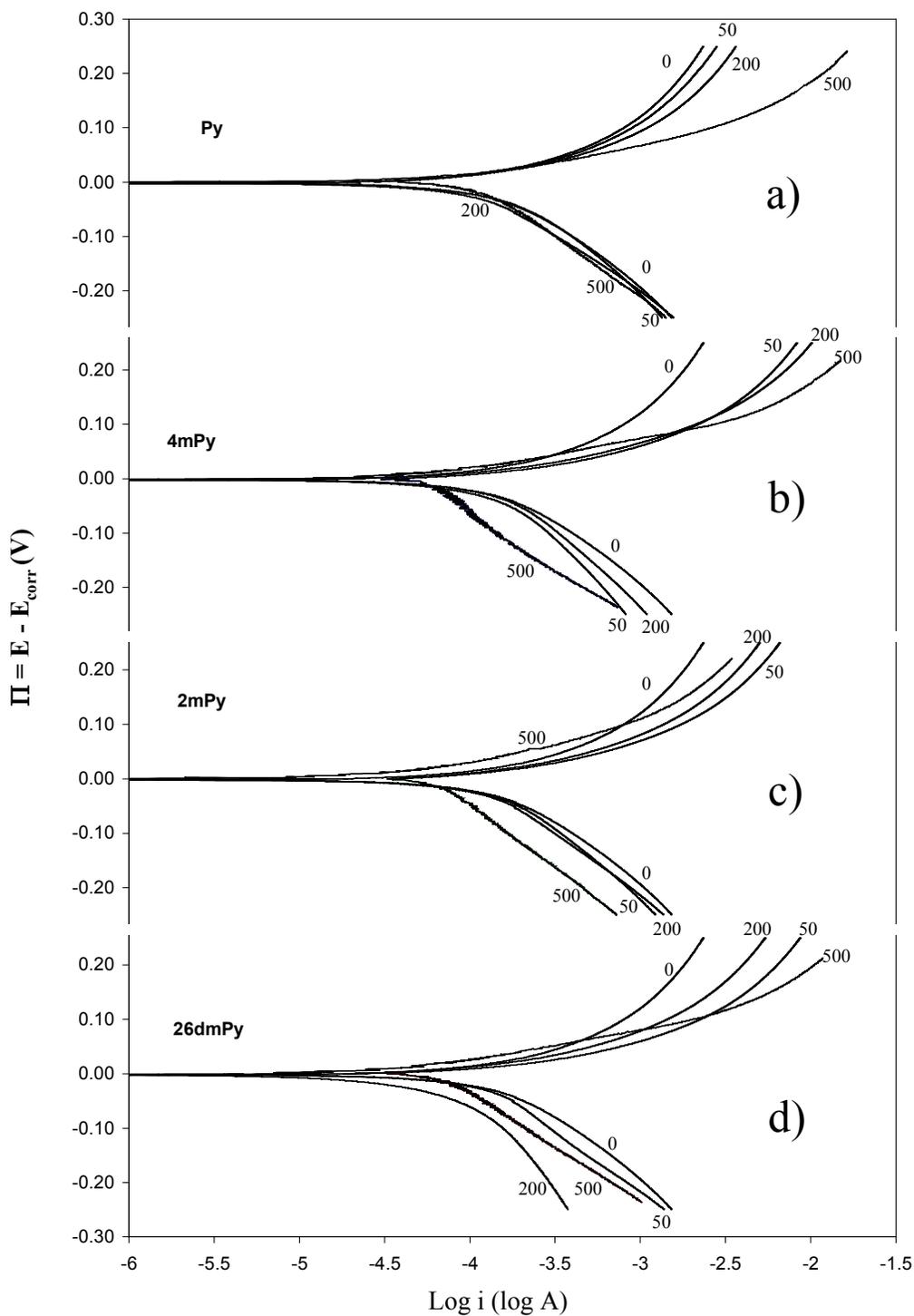


Figura 5.1 Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas con una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, sobre acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución amortiguada de Ac/Ac^- $\text{pH} = 3.5$, 30172 ppm Cl^- y $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$ (sat) (0). con concentraciones de 50, 200 and 500 ppm (marcadas, respectivamente, como 50, 200 y 500 en la figura) de a) Piridina, b) 4-metil piridina, c) 2-metil piridina y d) 2-6 dimetil piridina.

respecto al sistema sin aditivos; mientras que en los valores de las pendientes catódicas, se observa en ocasiones un incremento y en ocasiones una disminución, con respecto al sistema sin aditivos.

Con los valores anteriores se determinó la corriente de corrosión, tanto para el sistema sin compuestos piridínicos, como en presencia de ellos. Este valor muestra, en general, una disminución, con respecto al sistema sin aditivos, y nuevamente, se supone un efecto de inhibición de la corrosión, por parte de los compuestos piridínicos hacia el metal.

Tabla 5.3 Parámetros de corrosión obtenidos a partir de las curvas de polarización.

Solución	Conc. (ppm)	E_{corr} (V)	R_pcp (Ω)	b_a (V/déc.)	b_c (V/déc.)	I_{corr} (A)
Sin aditivos		-1.083	180	0.135	-0.237	7.54 E-04
Py	50	-1.063	198	0.136	-0.262	6.15 E-04
	200	-1.061	193	0.093	-0.203	3.87 E-04
	500	-1.061	493	0.078	-0.222	1.05 E-04
4 mPy	50	-1.061	146	0.073	-0.313	2.83 E-04
	200	-1.053	214	0.086	-0.274	2.54 E-04
	500	-1.050	404	0.072	-0.202	1.19 E-04
2 mPy	50	-1.061	229	0.083	-0.253	2.34 E-04
	200	-1.034	326	0.087	-0.222	1.91 E-04
	500	-1.066	429	0.107	-0.231	2.02 E-04
2-6 dmPy	50	-1.056	139	0.060	-0.219	2.57 E-04
	200	-1.044	178	0.076	-0.367	2.32 E-04
	500	-1.046	335	0.088	-0.199	2.02 E-04

No obstante, en las curvas de polarización, se observa que la presencia de los compuestos piridínicos, afecta principalmente el proceso de oxidación, que está relacionado directamente con la disolución del metal y que tiene asociada la

etapa determinante del proceso de corrosión en este sistema (como se ha establecido en el capítulo anterior). De esta manera, hay una contradicción en el análisis de las técnicas aplicadas; y es necesario conocer en qué etapa, del proceso global, está actuando el compuesto adicionado.

Debido a que el medio utilizado es ácido (pH 3.5), los compuestos piridínicos, cuando se agregan a la solución, se encuentran en su forma protonada porque son bases débiles [45]. Entonces, los compuestos piridínicos se encuentran en la solución en la forma -NH^+ . La carga de la superficie metálica se ve afectada por la adsorción de estos cationes. La adsorción del H^+ en la superficie del electrodo, disminuye debido a la fuerte interacción entre el átomo de N de la molécula piridínica y el H^+ libre en solución. Este efecto se observa en la parte catódica de las curvas de polarización. Este proceso podría estar interfiriendo y ser responsable de las modificaciones en la rama catódica de las curvas de polarización en la figura 5.1.

La adsorción específica de los iones de acetato y Cl^- , parece ser modificada sustancialmente por los compuestos piridínicos protonados; ya que, siendo la disolución del metal un proceso con etapas que involucran intermediarios adsorbidos, es posible que, bajo la adición del compuesto orgánico, se forme un complejo de la forma $\{\text{FeOH.I}\}_{\text{ads}}$ (donde I es el compuesto piridínico). Este hecho, modifica el mecanismo de reacción, manifestándose en el incremento de la pendiente de Tafel anódica (ver tabla 5.3). El inhibidor adsorbido no puede cubrir completamente la superficie metálica, pero disminuye significativamente los sitios de la reacción catódica. Cuando no existen cambios en las pendientes de Tafel, obtenidas, antes y después de la adición de los compuestos inhibidores, pero si en los valores de las corrientes, se dice que el inhibidor actúa sin cambio en el mecanismo.

V.2.2.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la figura 5.2 se muestran los diagramas típicos de Nyquist obtenidos para el sistema en presencia de los diferentes compuestos piridínicos a las concentraciones utilizadas (fig. 5.2i para sistema sin aditivos; figs. 5.2ii, iii y iv para 50, 200 y 500 ppm, respectivamente). En todos los casos, se observa que los valores de impedancia, real e imaginaria, son pequeños indicando que la superficie se encuentra activa, aún en presencia de los compuestos piridínicos; así mismo, se observa que la presencia de los aditivos afecta principalmente los fenómenos de adsorción que se llevan a cabo hacia las bajas frecuencias, haciendo que el bucle inductivo que presenta el sistema libre de aditivos, desaparezca (excepto para la piridina a 500 ppm, fig. 5.2aiv) y que el bucle capacitivo se vuelva más achatado en forma general. Esto se debe a que se incrementan en mayor proporción las componentes reales que las imaginarias, indicando la aparición de procesos de tipo resistivo, cuando se agregan los compuestos piridínicos a la solución.

En la figura 5.3 se grafican las impedancias imaginarias en función del logaritmo de la frecuencia (fig. 5.3i para sistema sin aditivos; figs. 5.3ii, iii y iv para 50, 200 y 500 ppm, respectivamente), con el fin de determinar la cantidad de constantes de tiempo que presenta el proceso de corrosión, para el sistema en estudio. En esta figura se observa que la etapa del proceso, que se lleva a cabo en las altas frecuencias ($f > 10^3$ Hz), parece ser la misma para todos los compuestos, en todas las concentraciones utilizadas, y para el sistema en ausencia de éstos.

Para el sistema sin aditivos (fig. 5.3i) se tienen tres cambios de pendiente bien definidos que podrían estar asociados a tres etapas del proceso global; sin embargo, la presencia de los compuestos piridínicos provoca que el cambio de pendiente que se observa en las frecuencias medias (menores de 100 Hz) se modifique considerablemente (fenómenos adsorptivos y de disolución).

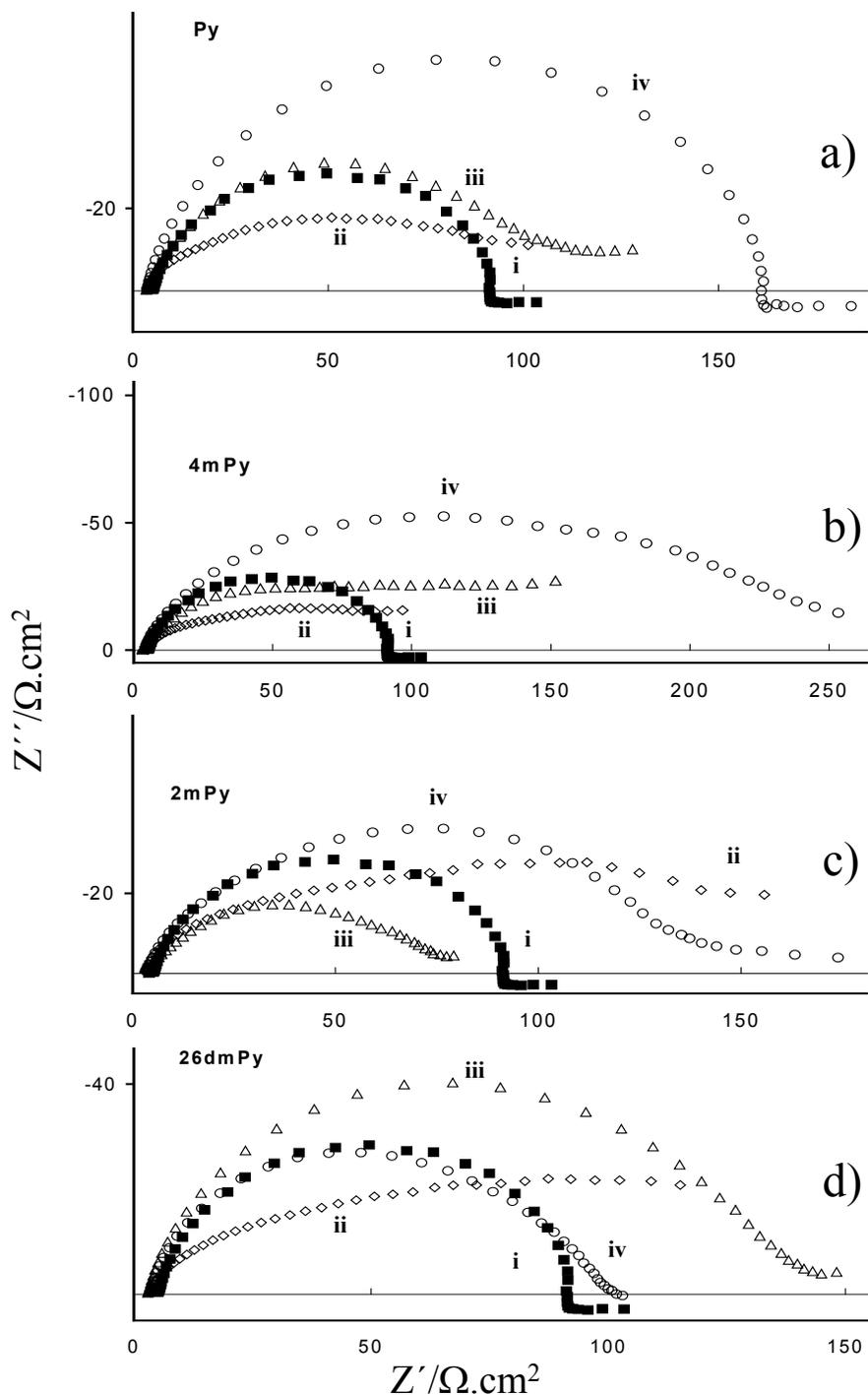


Figura 5.2 Diagramas típicos de Nyquist obtenidos para acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución i) 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻, H₂S_(g) (sat), con ii) 50 ppm, iii) 200 ppm y iv) 500 ppm de los compuestos piridínicos: a) Piridina, b) 4-metil piridina, c) 2-metil piridina y d) 2-6 dimetil piridina. Los diagramas se obtuvieron con 10 mV de amplitud en el intervalo de frecuencias de 10 mHz – 10kHz.

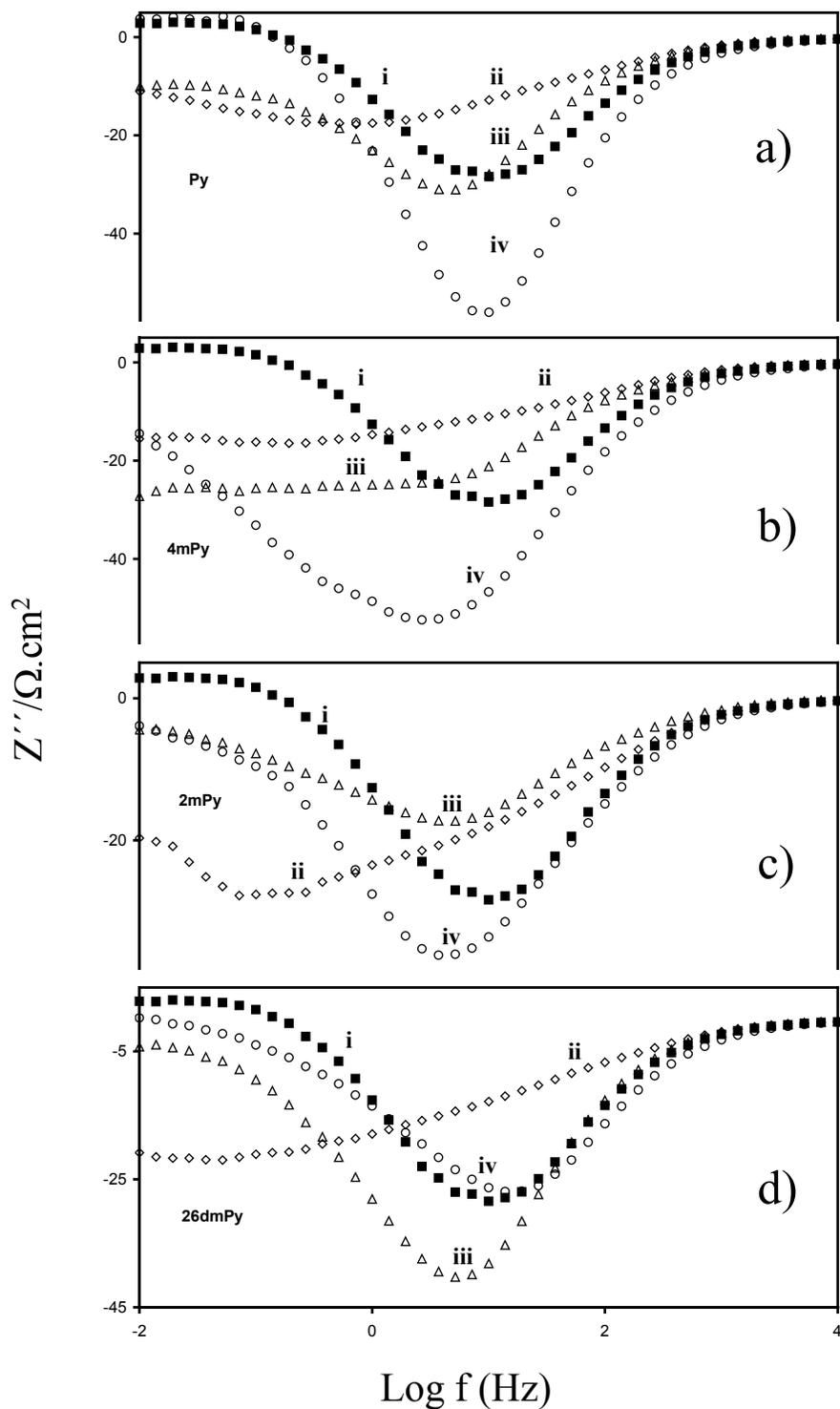


Figura 5.3 Impedancia imaginaria en función de la frecuencia correspondientes a los de la fig. 4.2, para acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución i) 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻, H₂S_(g) (sat), con ii) 50 ppm, iii) 200 ppm y iv) 500 ppm de los compuestos piridínicos: a) Piridina, b) 4-metil piridina, c) 2-metil piridina y d) 2-6 dimetil piridina.

Generalmente, la carga y descarga de la doble capa es un proceso muy rápido que se asocia al primer bucle capacitivo, obtenido experimentalmente, hacia el intervalo de las altas frecuencias. La constante de tiempo, causada por los procesos de relajación de una especie adsorbida sobre la superficie del electrodo, es mucho más grande que la de la doble capa, por lo que las diferencias observadas en los espectros de impedancia, se pueden atribuir a la diferencia en adsorción de los iones acetatos, cloruros, el H_2S y las moléculas de los compuestos piridínicos.

En la figuras 5.4 y 5.5, se presentan los diagramas de Bode para el módulo y el ángulo de fase correspondientes a los de la figura 5.2. Para el módulo (fig. 5.4), se observa que, no se distinguen claramente las constantes de tiempo involucradas en el proceso global, ya que los cambios de pendientes son muy ligeros y en ocasiones se muestran con mucha continuidad. Sin embargo, lo que si es bastante claro, es que, en el intervalo de frecuencias de 10 KHz a 100 Hz, hay un proceso que es muy similar para todos los compuestos piridínicos y para el sistema sin aditivos. Por otro lado, en frecuencias cercanas a 100 Hz, y hacia las frecuencias bajas, se observa ya una clara separación para la Piridina - en las tres concentraciones utilizadas -; mientras que esta separación es gradual en el sentido de $4\text{mpy} > 2\text{mPy} > 26\text{dmpy}$, siendo esta última en la que se observan menos cambios con respecto al sistema libre de aditivos (en el intervalo de frecuencias de 10 kHz a 1 Hz), especialmente en la concentración de 500 ppm (fig 5.4div).

En el caso de los diagramas del ángulo de fase (fig. 5.5), se observa que todos los compuestos piridínicos muestran un máximo, en el mismo intervalo de frecuencias, el cual es bastante amplio. Cabe hacer notar que los diagramas para todos los compuestos presentan valores de ángulos máximos, menores o iguales a 45° ; en algunos casos, este valor alcanza los 15° . Lo anterior, haría suponer, en primera instancia, que la presencia de los compuestos piridínicos en la solución, provoca un reacomodo importante de la interfase acero-medio corrosivo.

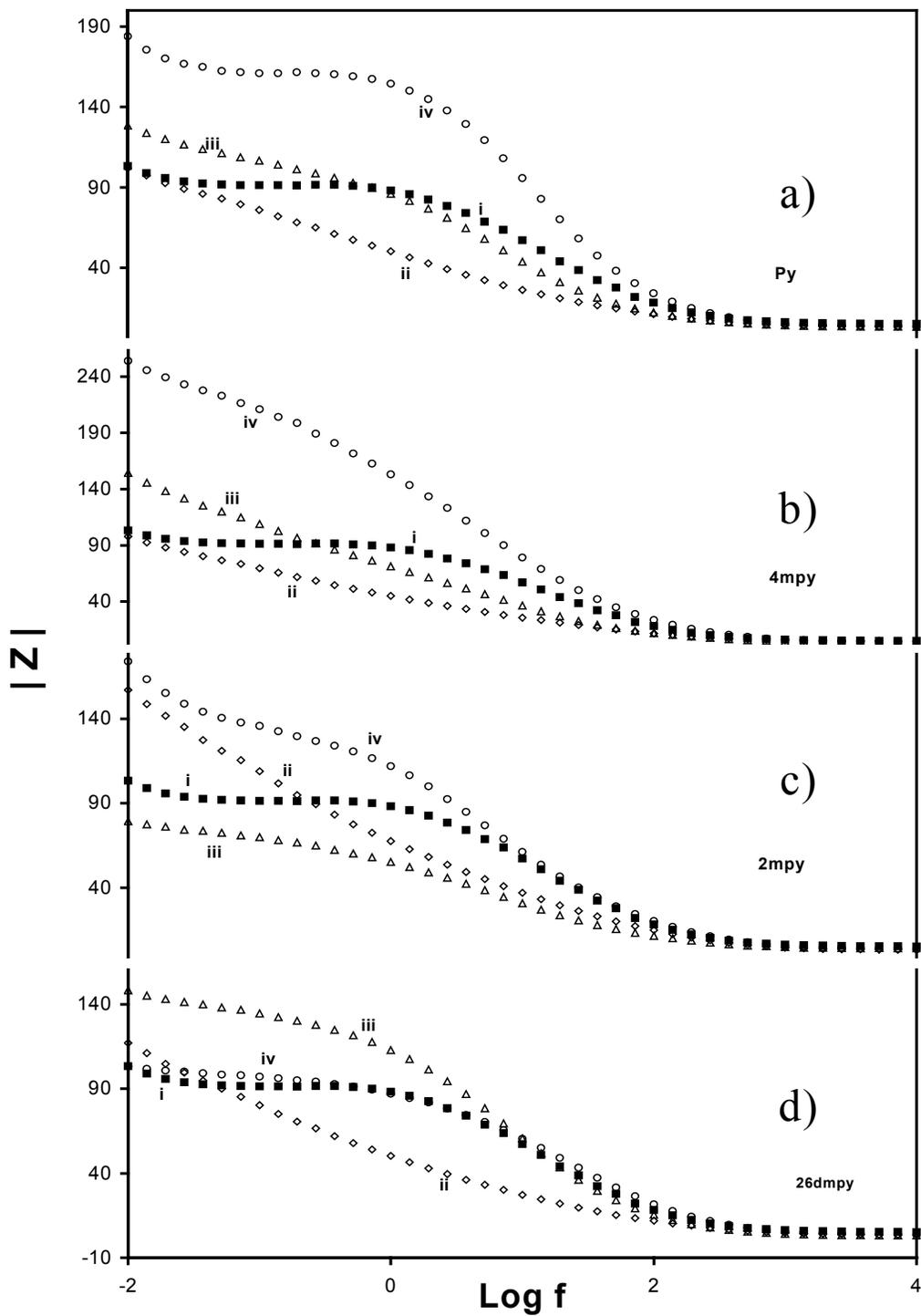


Figura 5.4 Diagramas de Bode del módulo de la impedancia correspondientes a los presentados en la figura 5.2, para acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución i) 0.04M HAC/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻, H₂S_(g) (sat), con ii) 50 ppm, iii) 200 ppm y iv) 500 ppm de los compuestos piridínicos: a) Piridina, b) 4-metil piridina, c) 2-metil piridina y d) 2-6 dimetil piridina.

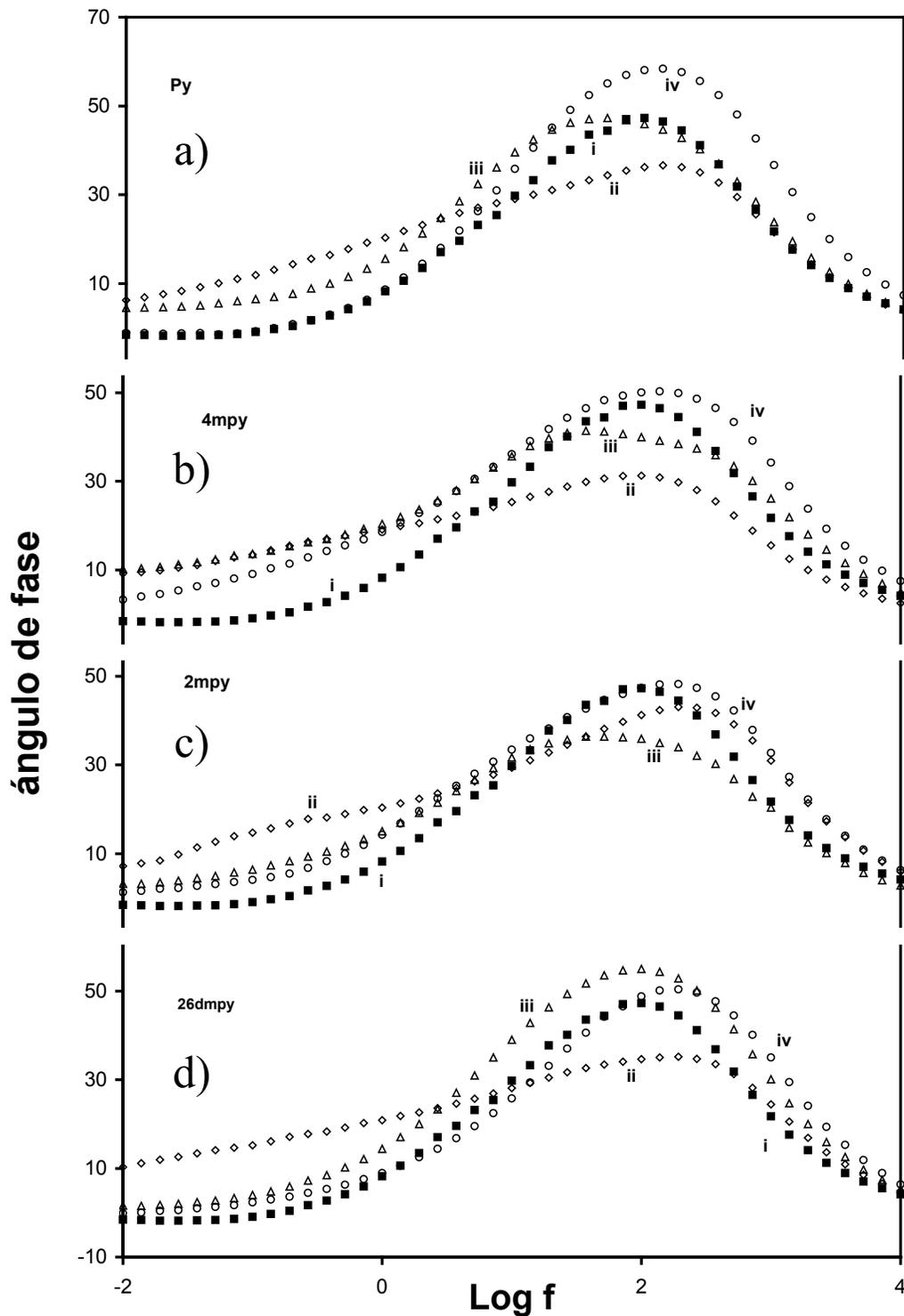


Figura 5.5 Diagramas de Bode del ángulo de fase correspondientes a los presentados en la figura 5.2, para acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución i) 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻, H₂S_(g) (sat), con ii) 50 ppm, iii) 200 ppm y iv) 500 ppm de los compuestos pirídnicos: a) Piridina, b) 4-metil piridina, c) 2-metil piridina y d) 2-6 dimetil piridina.

V.2.2.3.1 Análisis preliminar

Haciendo un evaluación preliminar de la resistencia de polarización ($R_{p_{aprox}}$ en la tabla 5.4, página 113) a partir de los resultados experimentales de impedancia, mediante el ajuste de los mismos a un semicírculo (ver apéndice B, fig. B12), se encuentra que la presencia de los compuestos piridínicos, provoca un aumento en el valor de la resistencia de polarización (con excepción de la 4 mPy a 200 ppm), indicando un posible efecto de inhibición del proceso de corrosión, aunque no se observa una tendencia en particular. Por otro lado, entre cada compuesto, y con la concentración, no se encuentra una relación funcional con la concentración, a excepción de los valores de $R_{p_{aprox}}$ para la 2 mPy que tienden a aumentar conforme la concentración aumenta; mientras que, para la 2-6 dmPy, la $R_{p_{aprox}}$, disminuye cuando la dosificación aumenta (tabla 5.4).

Sin embargo, este tipo de ajuste no es lo más adecuado para la obtención de la resistencia de transferencia, dado que el ángulo de depresión que presentan los espectros de impedancia, mediante el ajuste con un solo semicírculo (ver apéndice B), es relativamente alto ($> 35^\circ$). Además, la desviación que se obtiene con este ajuste, señala la presencia de más de un semicírculo, lo que indica que se llevan a cabo un mayor número de procesos.

V.2.2.3.2 Análisis con circuitos equivalentes

Ahora bien, con el fin de determinar el número y tipo de procesos que se llevan a cabo, en los sistemas en estudio, se usa el análisis de los datos a través de circuitos equivalentes. Se realizó el ajuste de los datos experimentales a los circuitos equivalentes mostrados en la figura 5.6. Para el sistema libre de aditivos se utiliza el circuito de la figura 4.6a, mientras que para el sistema en presencia de los compuestos piridínicos, se utiliza el circuito de la figura 5.6b.

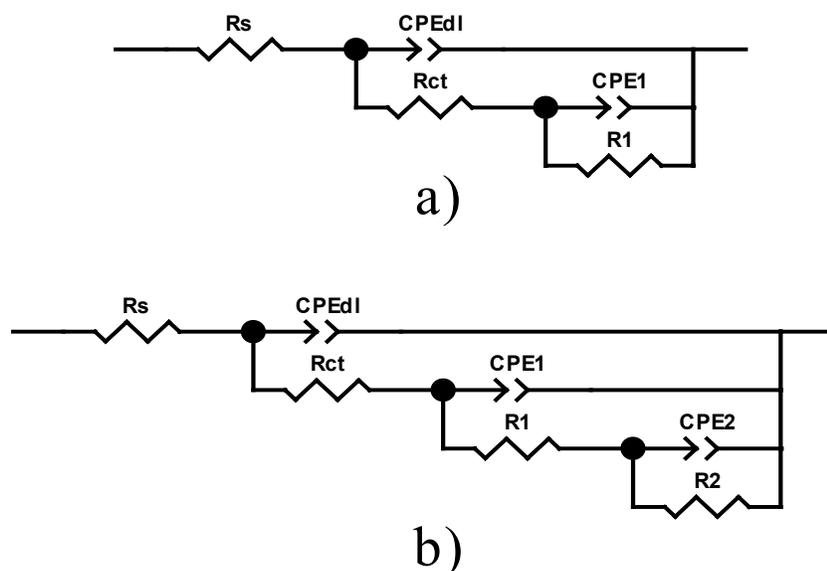


Figura 5.6 Circuitos equivalentes utilizados para simular los resultados de Impedancia electroquímica para acero al carbono SAE 1018 (velocidad de rotación de 1000 r.p.m.) en una solución 0.04M HAc/Ac⁻, pH = 3.5, 30172 ppm Cl⁻, H₂S_(g) (sat) sin (a) y con (b) compuestos piridínicos.

En el capítulo III se propuso que los arreglos R_1CPE_1 y R_2CPE_2 , en la figura 5.6b, corresponden a los procesos adsorptivos que muestra el sistema por la presencia de acético, cloruros y H₂S.

En la tabla 5.4 se muestran los valores de resistencias obtenidos para el mejor ajuste de los elementos del circuito, a los datos experimentales. La resistencia de la solución presentada en esta tabla, es prácticamente la misma con excepción de las soluciones que contienen 200 ppm de Piridina y 50 ppm de 4 metil Piridina, en donde se tienen valores ligeramente mayores. Por otro lado, la resistencia asociada a la transferencia de carga, R_{ct} , se ve fuertemente modificada por la presencia de los compuestos piridínicos, ésta es menor en un orden de magnitud para el sistema con aditivos, indicando una fuerte activación de la superficie metálica, cuando se agregan los compuestos. En el caso de la solución que contiene 200 ppm de 2-6 dimetilpiridina, la R_{ct} sufre sólo un ligero decremento por la presencia del compuesto, con lo que se puede decir que es válida la

suposición, que se hizo anteriormente con los resultados de polarización, a propósito del cambio en el mecanismo de acción entre los compuestos piridínicos.

Tabla 5.4. Resistencias obtenidas ajustando los resultados de impedancia para el sistema de acero al carbono SAE 1018 / solución amortiguada de acético, cloruros y H₂S. $R_{p_{aprox}}$ es la resistencia de polarización determinada mediante el ajuste de los resultados de impedancia a un semicírculo. R_s , R_{ct} , R_1 y R_2 son las resistencias obtenidas a partir del mejor ajuste de los datos experimentales a los circuitos equivalentes de la fig. 5.6.

Solución	Conc. (ppm)	$R_{p_{aprox}}$ (Ω)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)
Sin aditivos		175	7	146	40	
Py	50	226	7	29	120	42 *
	200	211	12	44	130	72 *
	500	317	7	13	55	254
4 mPy	50	378	10	20	75	105
	200	153	7	35	27	344
	500	270	8	91	179	240
2 mPy	50	245	6	33	136	141
	200	416	8	20	91	40 *
	500	498	8	58	200	11 *
2-6 dmPy	50	320	7	30	5	275
	200	282	6	111	44	129
	500	190	7	75	82	33 *

Una vez que se tienen los valores de las resistencias asociadas con el proceso de corrosión del sistema, se hizo el cálculo de la velocidad de corrosión (ver apéndice C) para cada resistencia calculada, ya sea mediante las curvas de polarización ($R_{p_{cp}}$, tabla 5.3), el ajuste con el semicírculo ($R_{p_{aprox}}$, tabla 5.4) o el ajuste con el circuito equivalente (R_{ct} , tabla 5.4). Los valores se muestran en la tabla 5.5. Cabe hacer mención, que los valores determinados mediante las curvas

de polarización ($V_{\text{corr}}^{\text{§}}$) y el ajuste con el semicírculo (V_{corr}^*), presentan mucha similitud entre ellos; mientras que, los valores que se obtienen utilizando la R_{ct} (calculada con el ajuste al circuito equivalente de la fig. 5.6), en general, son mayores en un orden de magnitud.

Estos resultados son diferentes a los obtenidos en ausencia de inhibidores, donde la velocidad de corrosión evaluada con R_{ct} o con R_{pol} (ver capítulo III), son muy similares. La diferencia del comportamiento obtenido indica que los compuestos piridínicos modifican la etapa determinante del proceso de corrosión provocando que la Resistencia de transferencia de carga sea diferente de la Resistencia de polarización.

Por otra parte, es importante hacer notar que en el sistema sin aditivos, la resistencia que se ha asociado a los procesos adsorptivos [66], R_1 y R_2 son casi siempre menores que la R_{ct} correspondiente, así como en los sistemas en donde se impone potencial (tabla 3.2). Sin embargo, en presencia de los compuestos piridínicos (Tabla 5.4) las resistencias R_1 y R_2 , generalmente son mayores que la R_{ct} . Esta relación no podría ser asociada a la formación de productos de corrosión y difusión de especies químicas a través de una película, ya que experimentalmente no se observó la presencia de alguna película. Entonces, esta relación de resistencias indica que los compuestos piridínicos modifican sustancialmente los procesos adsorptivos (ver más adelante).

Lo anterior implica que los procesos adsorptivos tienen una fuerte influencia en la determinación de las velocidades de corrosión y por lo tanto en las eficiencias que se calculan para los inhibidores de corrosión, en este tipo de ambiente corrosivo. De esta manera, se puede decir que el ajuste con los circuitos equivalentes permite observar, con mayor confianza, el efecto que tienen los compuestos piridínicos, sobre el mecanismo de corrosión del sistema de acero al carbono SAE 1018 / solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H_2S . Por

otra parte, se obtuvieron, también, todos los elementos involucrados en el ajuste del circuito equivalente de la figura 5.6.

Tabla 5.5. Velocidades de corrosión del sistema de acero al carbono SAE 1018 / solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H₂S sin aditivos y en presencia de las diferentes concentraciones de los compuestos piridínicos.

Solución	Conc. (ppm)	V_{corr}[§] (mpy)	V_{corr}[*] (mpy)	V_{corr}^{ceq} (mpy)
Sin aditivos	-	346.3	356.8	427.0
Py	50	282.7	248.0	1929.9
	200	177.6	162.2	778.9
	500	48.4	75.3	1837.3
4mPy	50	130.0	50.2	949.4
	200	116.8	163.7	714.1
	500	54.7	81.7	242.7
2mPy	50	107.6	100.5	746.4
	200	87.4	68.6	1426.6
	500	93.0	80.1	687.5
2-6dmPy	50	118.2	51.3	547.2
	200	106.7	67.4	171.1
	500	92.8	163.6	414.7

§ Velocidad de corrosión calculada con la R_{p_{cp}} de las curvas de polarización.

* Velocidad de corrosión calculada con la R_{p_{aprox}} del ajuste a un semicírculo.

ceq Velocidad de corrosión calculada con la R_{ct} del ajuste al circuito equivalente de la fig 5.6.

En la tabla 5.6 se muestran los elementos de fase constante que se utilizaron para el ajuste. Los valores correspondientes a los elementos de la doble capa (CPE_{dl} en tabla 5.6) muestran valores de n > 0.8, los cuales se asocian a la heterogeneidad de la superficie únicamente, con excepción de la solución que contiene 500 ppm de Piridina en donde se muestra un capacitor ideal. La capacitancia asociada a la doble capa (C_{dl}) se calculó utilizando la ecuación 3.1, que fue descrita en el capítulo III.

Tabla 5.6. Elementos de fase constante (CPE) obtenidos a partir del mejor ajuste de los datos experimentales a los circuitos equivalentes de la figura 5.6 para el sistema de acero al carbono SAE 1018 / solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H₂S.

Solución	Conc. (ppm)	CPE _{dl}		CPE ₁		CPE ₂	
		YoX10 ⁴ (Ω ⁻¹ s ⁿ)	n (0-1)	YoX10 ⁴ (Ω ⁻¹ s ⁿ)	n (0-1)	YoX10 ⁴ (Ω ⁻¹ s ⁿ)	n (0-1)
Sin aditivos		1.45	0.87	2.35	1.00		
Py	50	1.86	0.83	25.79	0.56	291.41	0.76
	200	1.77	0.83	3.20	0.72	173.60	0.49
	500	0.19	1.00	0.11	1.00	1.94	0.68
4mPy	50	1.69	0.85	26.60	0.50	93.05	0.50
	200	1.64	0.83	0.96	1.00	45.71	0.47
	500	0.82	0.84	2.71	0.66	28.37	0.49
2mPy	50	0.96	0.87	15.52	0.53	79.63	0.64
	200	1.23	0.88	9.03	0.65	203.77	0.52
	500	0.72	0.87	6.10	0.60	32.03	1.00
2-6dmPy	50	1.67	0.83	1.28	1.00	58.67	0.37
	200	1.41	0.85	11.36	0.46	0.36	1.00
	500	0.75	0.87	4.56	0.63	55.63	0.61

De esta manera, las C_{dl} calculadas (tabla 5.7), se encuentran en el orden de los valores establecidos para la capacitancia en medios ácidos para hierro metálico (alrededor de 50 μF/cm²) [13] o bien para acero al carbono (~100 μF/cm²) [15], lo que indica que la superficie metálica se encuentra expuesta y libre de productos de corrosión. Sin embargo, la adición de compuestos piridínicos a la solución tipo NACE TM 0177, modifica el valor de C_{dl} obtenido en ausencia de éstos. Esta modificación es una función de la estructura del compuesto piridínico, así como de su dosificación. Estos resultados indican que la adsorción de compuestos piridínicos, no sólo compite con las otras moléculas presentes en la

interfase acero-medio corrosivo; sino que provocan un reacomodo del plano interno de Helmholtz de la interfase acero-medio corrosivo.

Es importante mencionar que en los valores obtenidos del ajuste, correspondientes a los arreglos $R_1 - CPE_1$ y $R_2 - CPE_2$, asociados a los procesos de adsorción, se observa [66] que: cuando la $R < R_{ct}$, los CPE, tienen valores de n igual a 1; mientras que, cuando $R > R_{ct}$, los valores de n están cercanos a 0.5 (tablas 5.4 y 5.6). Lo anterior, confirma que estos arreglos no pueden asociarse con películas de productos de corrosión, sino más bien a los procesos adsorptivos únicamente, como ha sido establecido en la comunicación previa [66].

Tabla 5.7. Capacitancias calculadas para el sistema de acero al carbono SAE 1018 / solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H_2S .

Solución	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)		
Sin aditivos	130		
Conc. (ppm)	50	200	500
Py	132	134	38
4mPy	124	110	64
2mPy	80	110	66
2-6dmPy	108	132	68

Sólo con el objeto de relacionar procesos físicos a los arreglos R-CPE, de los circuitos equivalentes, se evalúan las constantes de tiempo asociadas a estos arreglos, de la misma manera que se hizo en el capítulo III (ver tabla 5.8). En la ecuación 3.2, es necesaria una aproximación del cálculo de las capacitancias asociadas a los elementos de fase constante CPE, la cual se hace mediante la ecuación para capacitancias escrita en el capítulo III (ec. 3.1, página 80). Como se mencionó anteriormente, esto se hace sólo con el propósito de relacionar procesos físicos a los arreglos del circuito equivalente; sin embargo, pensando

estrictamente, sería imposible calcular capacitancias reales con valores de n tan pequeños.

Tabla 5.7. Constantes de tiempo calculadas para el sistema de acero al carbono SAE 1018 / solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H₂S y en presencia de los compuestos piridínicos.

τ_1 (s) {asociada con R _{ct} y C _{dl} }				
Conc./Comp.	Py	2 mPy	4 mPy	2-6 dmPy
0	0.0092			
50	0.0017	0.0011	0.0015	0.0018
200	0.0029	0.0024	0.0027	0.0086
500	5.85 E-5	0.0024	0.0030	0.0036
τ_2 (s) {asociada con R ₁ y C ₁ }				
0	0.0192			
50	0.3183	0.0718	0.3732	0.0014
200	0.0124	0.0019	0.0072	0.0007
500	0.0021	0.0193	0.0191	0.0308
τ_3 (s) {asociada con R ₂ y C ₂ }				
0	---			
50	5.7519	5.1827	22.9754	2.9314
200	1.5824	2.5065	1.2099	0.0117
500	0.0248	1.8548	0.0984	0.1153

La tabla 5.8, muestra que, para el sistema sin aditivos, la τ_3 debe ser muy pequeña y por lo tanto puede ser despreciada; sin embargo, en presencia de los compuestos piridínicos τ_3 es mucho mayor que τ_2 , indicando que la etapa asociada al arreglo R₂-CPE₂ es la que se ve fuertemente modificada por dichos compuestos. Por otro lado, en la constante τ_1 , los valores son menores cuando se adicionan los compuestos piridínicos, indicando, como se mencionó anteriormente, que estos compuestos provocan un reacomodo de la doble capa. Respecto a la constante τ_2 , parece ser que la presencia de los compuestos piridínicos modificada

en menor grado la etapa asociada con el arreglo $R_1\text{-CPE}_1$, siendo casi imperceptible para los compuestos 2 y 4 mPy a 200 ppm. Este comportamiento indica que los compuestos piridínicos están modificando completamente la competencia entre las especies adsorbidas, específicamente en la interfase y particularmente para el caso del H_2S .

Por otro lado, con las modificaciones tan grandes que hay sobre la constante de tiempo τ_3 , parecería que el efecto sobre la recombinación de hidrógeno atómico adsorbido, directamente asociada con la presencia de H_2S se ve afectada de manera considerable. Lo anterior se corrobora en las ramas catódicas de las curvas de polarización para la 2 y 4 mPy. Por otra parte, la constante τ_2 , que ha sido implícitamente asociada, en el capítulo III, con la adsorción de especies aniónicas, muestra una ligera disminución conforme se adicionan cantidades mayores de los compuestos piridínicos. Estas disminuciones son menos importantes que para la constante τ_3 . De esta manera, se puede proponer que la adsorción de Cl^- como de Ac^- , no se ve tan fuertemente modificada como la del H_2S . Entonces, el aumento en la corriente de las curvas de polarización anódica, conforme se incrementa la concentración de los diferentes compuestos (fig. 5.1), podría estar asociado a una modificación de la coordinación de los átomos superficiales del acero, en los que los compuestos piridínicos juegan un papel determinante, reemplazando parcial o totalmente el H_2S , pero promoviendo la adsorción de Ac^- .

Los compuestos piridínicos muestran una competencia en la adsorción con el ácido acético, modificando considerablemente la velocidad de oxidación del sistema (ec. 5.3) y disminuyendo la adsorción de hidrógeno sobre la superficie metálica (ec. 5.5). Estas dos modificaciones se ven reflejadas en el favorecimiento de la reacción de oxidación (corrosión del metal), que se detecta en los bajos valores de resistencia de transferencia de carga, para el sistema en presencia de los compuestos en estudio.

Gracias al uso de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, fue posible detectar el aumento en la velocidad de oxidación metálica, ya que las técnicas que generalmente se usan para los trabajos en campo, mostraban un proceso de inhibición muy aceptable.

Los resultados de este capítulo se resumen en el artículo “Effect of Some Pyridine Derivatives on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in an Acetic Buffered Environment containing Chlorides and H₂S”, by M. Aurora Veloz and Ignacio González, sometido para publicación en la revista de Corrosion Science.

CONCLUSIONES GENERALES

"Es absolutamente imposible demostrarlo todo"

Aristóteles

CONCLUSIONES GENERALES

La complejidad del ambiente corrosivo seleccionado para llevar a cabo este estudio hizo indispensable que se buscaran las condiciones necesarias para la preparación del mismo, de manera que se pudiera tener reproducibilidad, repetibilidad y confiabilidad en los resultados obtenidos. Esto se logró al preparar volúmenes grandes de la solución sin H₂S, para posteriormente burbujear el H₂S únicamente a la solución a utilizar en el momento.

El estudio electroquímico preliminar (realizado en la búsqueda de las condiciones experimentales), no mostró la presencia de alguna película de productos de corrosión, contrariamente a lo obtenido con otros estudios que involucran medios con H₂S. Los estudios de difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido, realizados a las muestras metálicas que fueron sometidas a la solución de ácido acético, cloruros y H₂S, confirmaron la ausencia de productos de corrosión, tales como óxidos o sulfuros.

Las curvas de polarización, obtenidas mediante el uso de las diferentes técnicas electroquímicas, muestran una relación entre el tipo de perturbación electroquímica utilizada y las etapas involucradas en el proceso de corrosión; haciendo que el análisis de resultados se torne complicado. Por otro lado, la gran actividad de la superficie metálica, no permite el uso de sobrepotenciales mayores a 300 mV; impidiendo así, la obtención de mayor información hacia otras regiones (pasivación o transpasivación) del sistema. A pesar de lo anterior, se pudo determinar que la etapa que gobierna al proceso de corrosión es la de adsorción.

El uso de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) permitió realizar un análisis más detallado de las etapas involucradas en el proceso global de la corrosión del sistema; y, en combinación con los resultados obtenidos por el análisis de las curvas de polarización, se consiguió proponer un

mecanismo que representara la corrosión del acero al carbono SAE 1018 en un ambiente de ácido acético, cloruros y H₂S.

Se observó que, cuando el H₂S no está presente en el sistema, la adsorción del ácido acético es predominante, aún cuando se encuentren presentes iones tan agresivos (y en tan alta concentración) como los cloruros. Mientras que, en presencia de H₂S, se observa la aceleración del proceso de reducción, pero no se observan cambios en la parte del mecanismo referente a la oxidación. Es decir, la adsorción del ácido acético sigue siendo determinante para el proceso. Los cloruros, por su parte, parecen actuar únicamente en reacciones secundarias o con los productos de corrosión.

Con estos resultados, se propone que los procesos adsorptivos, para el sistema en estudio, tienen una mayor contribución a los valores de resistencia de polarización (R_p), haciendo que la evaluación de la velocidad de corrosión dependa de la técnica utilizada. Por otro lado, la resistencia real de transferencia de carga, es mucho menor que la resistencia de polarización, indicando que la superficie metálica se encuentra fuertemente activada. Esto permite establecer la estrategia a seguir para estudiar sistemas inhibidores de este tipo de corrosión.

A este respecto, se encontró que los compuestos piridínicos, a pesar de ser recomendados en la literatura por sus características de inhibición a la corrosión, presentan una fuerte competencia hacia las especies de acético/acetatos, cloruros y H₂S; mostrando su mayor efecto en los sitios donde se adsorbe el ácido acético. Esto provoca una mayor disolución del acero, que no se detecta a través de las mediciones del potencial de corrosión, ni tampoco con la evaluación de la resistencia de polarización (a través de las curvas de polarización); y que, sin embargo, el análisis de los espectros de EIS a través de los circuitos equivalentes (y constantes de tiempo asociadas a los arreglos R-CPE), sí logró mostrar.

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, se abren las siguientes interrogantes, como perspectivas de desarrollo a futuro de este trabajo de investigación:

¿Es posible que estos resultados expliquen lo que se obtiene en campo, cuando las velocidades de corrosión son muy bajas y los daños observados son muy grandes?, ¿Se tiene este mismo mecanismo cuando están presentes otras fases, o en su caso, cómo se ve afectado? ¿Es posible proponer que el conocimiento del mecanismo de corrosión del sistema, así como de las etapas predominantes en él, permitirán en un futuro el diseño, desarrollo y evaluación de inhibidores de corrosión que ataquen precisamente la etapa que causa más daño a los equipos metálicos, provocando fallas y paros de producción?.

BIBLIOGRAFÍA

**“Yo no procuro conocer las preguntas; procuro
conocer las respuestas”**

Confucio

BIBLIOGRAFÍA

1. Método Estándar NACE TM 0177 *“Laboratory Testing of Metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H₂S”*, National Association of Corrosion Engineers, NACE, 1996.
2. Z.A. Foroulis, *“Role of solution pH on wet H₂S cracking in hydrocarbon production”*, Corrosion Prevention & Control, August (1993) 84.
3. D. M.Sowards, N. Hackerman, *“Kinetics of surface reactions of metals. I. Iron”*, J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 297.
4. K. A. Christiansen, H. Hoeg, K. Michelsen, G. Bech-Nielsen, H. Nord, *“Anodic dissolution of iron. I. General mechanism”*, Acta Chem. Scand., 15 (1961) 300.
5. J. O’M. Bockris, D. Drazic, R. Despic, *“The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron”*, Electrochim. Acta, 4 (1961) 325.
6. H. Nord, G. Bech-Nielsen, *“The anodic dissolution of iron – III. Coverage on iron in the active and passive states in acid carboxylate solutions”*, Electrochim. Acta, 16 (1971) 849.
7. T. Hurlen, S. Gunvaldsen, F. Blaker, *“Effects of buffers on hydrogen evolution at iron electrodes”*, Electrochim. Acta, 29 (1984) 1163.
8. I. Sekine, K. Senoo, *“The corrosion behaviour of SS 41 steel in formic and acetic acids”*, Corros. Sci., 24, 5 (1984) 439.
9. I. Sekine, S. Hatakeyama, Y. Nakazawa, *“Effect of water content on the corrosion behaviour of type 430 stainless steel in formic and acetic acids”*, Electrochim. Acta, 32 (1987) 915.
10. J. L. Crolet, N. Thevenot, S. Nestic, *“Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion layers”*, Corrosion, 54 (1998) 194.
11. M. M. Singh, A. Gupta, *“Corrosion behavior of mild steel in acetic acid solutions”*, Corrosion, 56 (2000) 371.
12. E. McCafferty, N. Hackerman, *“Kinetics of iron corrosion in concentrated acidic chloride solutions”*, J. Electrochem. Soc., 119 (1972) 999.

13. Lj. Vracar, D. M. Drazic, *"Influence of chloride ion adsorption on hydrogen evolution reaction on iron"*, J. Electroanal. Chem., 339 (1992) 269.
14. A.M. Allam, B. G. Ateya, H. W. Pickering, *"Effect of chloride ions on adsorption and permeation of hydrogen in iron"*, Corrosion, 53 (1997) 284.
15. A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Kedam, B. Tribollet, *"Corrosion study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques"*, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 753
16. Y. S. Choi, J. G. Kim, *"Aqueous corrosion behavior of weathering steel and carbon steel in acid-chloride environments"*, Corrosion, 56 (2000) 1202.
17. X.L. Cheng, H. Y. Ma, J. P. Zhang, X. Chen, S. H. Chen, H. Q. Yang, *"Corrosion of iron in acid solutions with hydrogen sulfide"*, Corrosion, 54 (1998) 369.
18. H. Ma, X. Cheng, G. Li, S. Chen, Z. Quan, S. Zhao, L. Niu, *"The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions"*, Corros. Sci., 42 (2000) 1669.
19. H. H. Rehan, S. A. Salih, H. El-Daley, A.G. Gad-Allah, *"Effect of sulfide ions on the corrosion behavior of mild steel in acetate buffer"*, Collect. Czech. Chem. Commun., 58 (1993) 547.
20. H. Vedage, T. A. Ramanarayanan, J. D. Mumford, S. N. Smith, *"Electrochemical growth of iron sulfide films in H₂S-saturated chloride media"*, Corrosion, 49 (1993) 114.
21. R. D. Merrick, *"Refinery experiences with cracking in wet H₂S environments"*, Mat. Perf., January 30, (1988).
22. J. L. Robinson, *"Fluid Mechanics of copper: viscous energy dissipation in impact welding"*, Welding Inst. Res. Bull., 18 (1977) 121
23. E. M. Moore, J. Proc. SPE Middle East Oil Tech. Conf., Manama, Baharain, 14-17 Marzo (1983)
24. E. C. French, W. F. Fahey, *"HCl not sole corrosion"*, Oil Gas J. Mayo 28 (1979) 67.
25. H. U. Schutt, R. J. Horvath, *"Crude column overhead corrosion problems caused by oxidized sulfur species"*, Mat. Perf. 27, 1(1988) 44.

26. Instituto Mexicano del Petróleo, *“Desarrollo de una metodología electroquímica para identificar los agentes químicos responsables de las contingencias por corrosión que ocurren en las plantas primarias y catalíticas, así como su aplicación en la evaluación de la efectividad de inhibidores”*. No de proyecto DDA-1008 (PEMEX-Refinación).
27. B.J. Berkowitz, R.D. Kane, “The effect of impurity segregation on the hydrogen Embrittlement of a high-strength nickel base alloy in H₂S environments Corrosion”, 36, 1(1980) 24.
28. A. Chavane, M. Habashi, G.M. Pressouyre, J. Galland, *“High – strength steels with improved sulfide stress cracking resistance”*, Corrosion, 42, 1(1986) 54.
29. E.M. Riecke, B. Johnen, R. Moeller, *“The effect of phosphorus on hydrogen uptake by iron in acidic sulphate and sulphide solutions”*, Corros. Sci., 27, 10-11(1987) 1027.
30. E. R. De Schiapparelli, *“Effect of hard inclusions on susceptibility to hydrogen damage”*, Mat. Perf., 27, 2(1988) 21.
31. S.Y. Tsai, H.C. Shih, *“Correlation Between Acoustic Emission Signals and Hydrogen Permeation in High Strength, Low Alloy Steel Cracking in Wet H₂S”*, J. Electrochem. Soc., 145, 6(1988) 1968.
32. Y. Yoshino, Y. Minozaki, *“Sulfide stress cracking resistance of low – alloy nickel steels”*, Corrosion, 42, 4(1986) 222.
33. M. Kimura, N. Totsuka, T. Kurisu, K. Amano, J. Matsuyama, Y. Nakai, *“Sulfide stress corrosion cracking of line pipe”*, Corrosion, 45, 4(1989) 340.
34. R. Oltra, A. Desestret, E. Mirabal, J.P. Bizouard, *“The stress corrosion cracking of duplex stainless steels in environments containing chlorides and H₂S. Study of the ferrite phase behaviour”*, Corros. Sci., 27, 10-11(1987) 1251.
35. A. Cigada, T. Pastore, P. Pedefferri, B. Vicentini, *“The sulfide stress corrosion cracking of high alloy stainless steels for oil and natural gas wells”*, Corros. Sci., 27, 10-11(1987) 1213.

36. J.G. Erlings, H.W. de Groot, J. Nauta, *"The effect of slow plastic and elastic straining on sulphide stress cracking and hydrogen embrittlement of 3.5% Ni steel and API 5L X60 pipeline steel"*, Corros. Sci., 27, 10-11(1987) 1153.
37. C. Christensen, R.T. Hill, *"The use of fracture mechanics in sulphide stress cracking testing"*, Corros. Sci., 27, 10-11(1987) 1137.
38. Y. Kobayashi, K. Ume, T. Hyodo, T. Taira, *"The resistance of welded linepipes to sulfide stress cracking"*, Corros. Sci., 27, 10-11(1987) 1117.
39. H. Margot-Marette, G. Bardou, J.C. Charbonnier, *"The application of the slow strain rate test method for the development of linepipe steels resistant to sulphide stress cracking"*, Corros. Sci., 27, 10-11(1987) 1009.
40. Tsai S. Y., Shih H. C., *"A statistical failure distribution and lifetime assessment of the HSLA steel plates, in H₂S containing environments"*, Corros. Sci., 38, 5(1996) 705.
41. D. Wang, S. Li, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, *"Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives"*, Corros. Sci., 41, 6(1999) 1911.
42. V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, *"Selection of corrosion inhibitors for use in sour media"*, Corrosion, 50, 6(1994) 432.
43. M. Lagrenée, F. Bentiss, M. Traisnel, H. Vesin, *Substituted Triazoles as Corrosion Inhibitors of Mild Steel in Acid Solution, Correlation "Structure - Anti-corrosional Activities"* presented at Eurocorr'99, 1999.
44. V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, *"Molecular orbital theoretical studies of some organic corrosion inhibitors"*, Corrosion, 53, 8(1997) 617.
45. Y. Xiao-Ci, Z. Hong, L. Ming-Dao, R. Hong-Xuan, Y. Lu-An, *"Quantum chemical study of pyridine and its derivatives at an aluminum surface"*, Corros. Sci., 42, 2(2000) 645.
46. T. A. Ramanarayanan, S. N. Smith, *"Corrosion of iron in gaseous environments and in gas-saturated aqueous environments"*, Corrosion 46 (1990)66.
47. P. G. Stecher (Ed.); *"The Merck Index"*, Merck and Co. Inc. Rahway; 8th Ed., N. J., USA (1968).

48. Método NACE – ID – 182 “*Standard test method for evaluating corrosion test specimens (Wheel test)*”, National Association of Corrosion Engineers, NACE, 1986.
49. E. J. Kelly, “*The active iron electrode I. Iron dissolution and hydrogen evolution reactions in acidic sulfate solutions*”, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 124.
50. M. Kedam, O. R. Mattos, H. Takenouti, “*Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance I. Experimental results and reaction model*”, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 257.
51. C. Azevedo, P. S. A. Bezerra, F. Esteves, C. J. B. M. Joia, O. R. Mattos, “*Hydrogen permeation studied by electrochemical techniques*”, Electrochim. Acta, 44 (1999) 4431.
52. E. Sosa, R. Cabrera-Sierra, M.T. Oropeza, I. González, “*The influence of different surface conditions in the corrosion process of carbon steel in alkaline sour media*”, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 905.
53. K. F. Bonhoeffer, K. E. Heusler, “*Anodic solution of Iron*”, Z. Elektrochem., 61 (1957) 122.
54. K. E. Heusler, “*The Effect of hydrogen ion concentration on Electrochemical Behavior of active Iron in Acid Solution. – The mechanism of the reaction $Fe \leftrightarrow Fe^{++} + 2e^{-}$* ”, Z. Elektrochem., 62 (1958) 582.
55. D. M. Drazic in “*Modern Aspects of Electrochemistry*”, Vol. 19, Conway, Bockris and White Edirors, p. 142-160, Plenum Press, N. Y. (1990).
56. N. A. Darwish, F. Hilbert, W. J. Lorentz, H. Rosswag, “*The influence of choride ions on the kinetics of iron dissolution*”, Electrochim. Acta, 18 (1973) 421.
57. A. Kawashima, K. Hashimoto, S. Shimodaira, “*Hydrogen electrode reaction and hydrogen embrittlement of mild steel in hydrogen sulfide solutions*”, Corrosion, 32 (1976) 321.
58. L. J. Yan, L. Niu, H. C. Lin, W. T.Wu, S. Z. Liu, “*Quantum chemistry study on the effect of Cl⁻ ion on anodic dissolution of iron in H₂S – containing sulfuric acid solutions*”, Corros. Sci., 41 (1999) 2303.

59. H. H. Huang, W. T. Tsai, J. T. Lee, "*Electrochemical behavior of the simulated heat – affected zone of A516 carbon steel in H₂S Solution*", *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1191.
60. C. Ogretir, B. Mihci, G.Bereket, "*Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors*", *J. Mol. Struct. (Theochem)* 488 (1999) 223.
61. J. D. Talati, D. K. Gandhi, "*N-heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for aluminium – copper alloy in hydrochloric acid*", *Corros. Sci.* 23 (1983) 1315.
62. M. Kliskic, J. Radisevic, S. Gudic, "*Pyridine and its derivatives as inhibitors of aluminium corrosion in chloride solution*", *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 947
63. N. Pebere, H. Duprat, F. Dabosi, A. Lattes, A. De Savignac, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 225.
64. S. Muralidharan, S. Venkatakrishna Iyer, "*The influence of N-heterocyclics on corrosion inhibition and hydrogen permeation through mild steel in acidic solutions*", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 44, 2 (1997) 100.
65. M.A. Veloz, J. Cruz, A. N. Rodríguez, I. González, A. Estrada, I. García-Cruz, "*Correlación estructura-eficiencia de inhibición de la corrosión de compuestos piridínicos*", *Memorias del XV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y XIV Congreso Internacional de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE 2000, Oaxaca, Oaxaca, México, Mayo 2000.*
66. M.A. Veloz, I. González, "*Electrochemical study of carbon steel corrosion in buffered acetic acid solutions with chlorides and H₂S*", *Electrochim. Acta* 48 (2002) 135.

Los siguientes documentos, aunque no están referidos en el texto, también han servido como apoyo para realizar la interpretación de los resultados aquí obtenidos y se enumeran para servicio del lector.

67. H. A. Duarte, D. M. See, B. N. Popov, R. E. White, "Organic compounds as effective inhibitors for hydrogen permeation of type 1010 steel", *Corrosion*, 54 (1998) 187.
68. B. Mernari, H. El Attari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenee, "Inhibiting effects of 3,5-bis(n-pyridil)-4-amino-1,2,4-triazoles on the corrosion for mild steel in 1 M HCl medium" *Corr. Sci.*, 40 (1998) 391.
69. E. Stupnisek – Lisac, A. Loncaric Bazic, I. Cafuk; "Low toxicity copper corrosion inhibitors", *Corrosion*, 54 (1998) 713.
70. M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. V. Iyer; "Influence of heterocyclic anils on corrosion inhibition and hydrogen permeation through mild steel in acid chloride environments", *Corrosion*, 53 (1997) 475.
71. A. E. Stoyanova, E. I. Sokolova, S. N. Raicheva; "The inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl in the presence of linear and cyclic thiocarbamides – effect of concentration and temperature of the corrosion medium on their protective action", *Corr. Sci.*, 39 (1997) 1595.
72. R. D. Merrick, "Wet H₂S Cracking of Carbon Steels and Weldments", ed. R.D. Kane, R.J. Horvath, M. C. Cayard, NACE International, (1996) 145.
73. Consulta de red, R.D. Kane, "Effects of H₂S on the behavior of Engineering Alloys: A review of literature and experience –I", dirección: <http://www.intercorr.com/hotopics/01071998.htm>.
74. Consulta de red, "Inhibitors for the petroleum industry", dirección: <http://www.intercorr.com/inhibitors.htm>.
75. I. González, G. Guzmán, "Reportes de avance del proyecto GOD000BAADA01 O.T. DDA01008", Subdirección de Capacitación y Servicios Técnicos, Gerencia de Productos Químicos, Instituto Mexicano del Petróleo, México, 1997-98.
76. R. U. Schutt, P. R. Rhodes, "Corrosion in an aqueous hydrogen sulfide, ammonia, and oxygen system", *Corrosion* 52 (1996) 947.

77. Consulta de red, R. D. Kane, "*Effects of H₂S on the behavior of Engineering Alloys: A review of literature and experience – II*", dirección: <http://www.intercorr.com/hotopics/01081998.htm>.
78. A. H. Barreda, A.N. Pasos, G.P. Reynoso, "*Causas y efectos del ensuciamiento y corrosión en plantas hidrosulfuradoras*", Reporte Técnico, División de comercialización de productos químicos, Instituto Mexicano del Petróleo, Mayo 1998.
79. M. Pech-Canul, S. Turgoose, "*The electrochemical impedance response of film – covered mild steel in neutral aerated solutions*", Corros. Sci. 35(1993)1445.
80. V.S. Sastri, "*Corrosion Inhibitors Principles and Applications*", John Wiley & Sons, Ltd. Baffins Lane, Chinchester, England, 1998.
81. S. P. Ewing, "*Electrochemical studies of the hydrogen sulfide corrosion mechanism*", Corrosion 11(1955) 771.
82. R. H. Hausler, C. A. Stansky and A. J. Nevins, "*Process corrosion and corrosion inhibitors in the petroleum industry*", Mat. Perf. 13 (1974) 16.
83. R. H. Hausler, "*Corrosion Inhibition in the presence of Corrosion Layers*", presented at the Sixth European Symp. Corrosion Inhibition, Ferrara, Italy, Sept. 1985.

APÉNDICES

**“Nunca consideres el estudio como una obligación,
sino como una oportunidad para penetrar en el
bello y maravilloso mundo del saber”**

Albert Einstein

APÉNDICE A

INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Generalidades de los inhibidores de corrosión

El uso de inhibidores de corrosión es uno de los métodos más prácticos para proporcionar protección a los equipos metálicos y su éxito depende muchas veces de la adecuada aplicación de dichos compuestos. Los inhibidores de corrosión son materiales que, cuando están presentes en pequeñas cantidades, producen una disminución en la pérdida de metal debida a ataques de corrosión.

Los inhibidores de corrosión generalmente son utilizados en la corrosión electroquímica (en presencia de una fase acuosa), que es la más abundante; sin embargo, la tarea de selección de un inhibidor de corrosión en cualquier sistema no es sencilla. El número de diferentes inhibidores disponibles es muy grande y la elección dependerá del metal que se protegerá, de la naturaleza del ambiente corrosivo y de las condiciones de operación a las que se encuentren sometidos.

Los inhibidores de corrosión se usan ampliamente en muchas plantas industriales y la operación de las mismas depende del buen diseño y aplicación de los inhibidores. Estos inhibidores reducirán la velocidad de la reacción de oxidación en el ánodo o de reducción en el cátodo del sistema en corrosión, o bien, en ambas reacciones. Así mismo, pueden formar una barrera protectora contra los agentes corrosivos sobre el metal, ya sea adsorbiéndose sobre la superficie libre del acero, o bien combinándose con los productos de corrosión iniciales. Una descripción comúnmente aceptada es que los inhibidores se adsorben en la superficie del metal mediante una adsorción física (electrostática), la cual es el resultado de las fuerzas atractivas entre los iones orgánicos (generalmente dentro de la formulación del inhibidor) y la superficie del metal

eléctricamente cargada. A pesar de ello, la composición química de la mayoría de los inhibidores de corrosión no es del conocimiento público y se mantiene como información protegida por las compañías químicas.

Por otro lado, se sabe que los inhibidores usados en la industria del petróleo se pueden agrupar en varios tipos, de acuerdo a su forma de acción[↓]: a) Pasivantes, b) de fase vapor, c) catódicos, d) anódicos, e) filmicos, f) neutralizantes, y g) reactivos. Aunque los inhibidores más utilizados son:

Inhibidores pasivantes

Inhibidores orgánicos

Inhibidores precipitantes

Los inhibidores pasivantes son materiales oxidantes químicos tales como cromato ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$) y nitrato (NO_3^-) o sustancias tales como Na_3PO_4 . Estos materiales favorecen la absorción del oxígeno disuelto evitando que actúe sobre la superficie del metal; son los más efectivos y consecuentemente los más usados. Los inhibidores cromáticos son los menos costosos para su uso en sistemas acuosos y son ampliamente usados en los sistemas de enfriamiento y recirculación de máquinas de combustión interna, rectificadores y torres de enfriamiento. Este tipo de inhibidores puede causar picaduras y acelerar la corrosión cuando las concentraciones caen abajo de los límites mínimos. Por esta razón es esencial monitorear constantemente la concentración del inhibidor.

Los inhibidores orgánicos generan una película protectora de moléculas adsorbidas en la superficie del metal, esto provee una barrera a la disolución del metal en el electrolito. Ya que la superficie cubierta del metal es proporcional a la concentración del inhibidor, ésta es un punto crítico en el medio.

[↓] Consulta de red, "Inhibitors for the petroleum industry", dirección: <http://www.intercorr.com/inhibitors.htm>.

Los inhibidores precipitantes son compuestos que causan la formación de precipitados sobre la superficie del metal y con ello proveen una película protectora.

Para aplicación en la industria del petróleo, predominan los inhibidores orgánicos que contienen nitrógeno (aminas), por su efectividad y disponibilidad. Se cree que estos materiales generan una película de moléculas adsorbidas a la superficie del metal, que proporciona una barrera a la disolución del metal en el electrolito; sin embargo, las concentraciones usadas en campo son tan pequeñas (del orden de 5 ppm), que no parece factible el cubrimiento total de la superficie. Por otra parte, es más posible realizar un recubrimiento parcial de la superficie, modificando las reacciones de oxidación y reducción (una o ambas).

Estos inhibidores generalmente contienen tres elementos: uno o más componentes inhibidores activos; una base solvente; ciertos aditivos, tales como surfactantes, dispersantes, desemulsificantes y antiespumantes.

APÉNDICE B

TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Técnicas de evaluación tradicionales

Prueba de Herrumbre

Este tipo de evaluación de la velocidad de corrosión es más bien cualitativo y se lleva a cabo de acuerdo con el método técnico ASTM D665. Para ello se preparan soluciones agresivas y se ponen en contacto con cupones cilíndricos que se encuentran rotando (ver figura B.1a). Después de un determinado tiempo se adicionan los inhibidores de corrosión y se dejan en contacto con los testigos por otro tiempo. Una vez transcurrido éste, se sacan los cupones y se observa el avance de la herrumbre en todo el cuerpo de los mismos (ver figura B.1b). La apreciación es meramente visual y se reporta en porcentaje de recubrimiento de herrumbre.

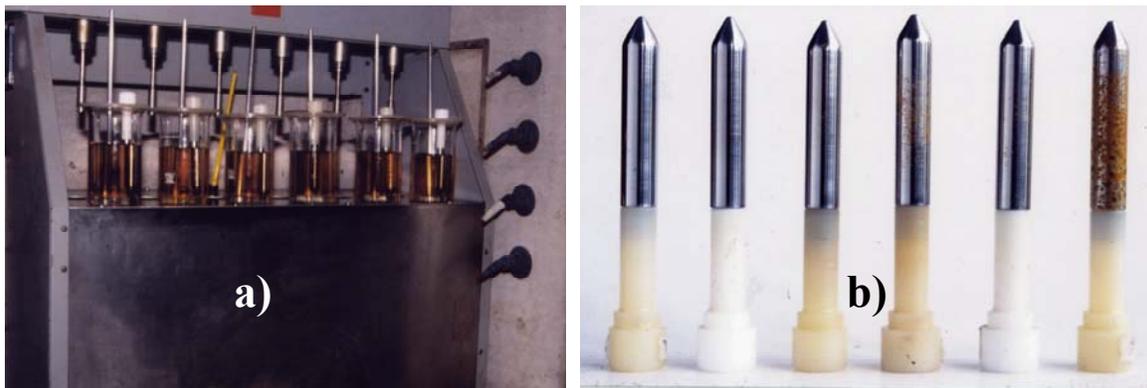


Figura B.1. Método NACE TM para la evaluación de la corrosión. a) Equipo utilizado para la prueba de herrumbre, b) testigos de corrosión.

Pérdida de peso

Esta técnica es la más utilizada tanto en laboratorio como en la industria y se lleva a cabo mediante la colocación de un testigo metálico - de dimensiones y peso conocido – en contacto con un ambiente corrosivo. En laboratorio se utiliza el método de la rueda dinámica (ver figura B.2), también conocido como pruebas de botella. El tiempo de exposición del testigo varía desde 48 hrs (en laboratorio) hasta 1 mes (en campo). La evaluación de la velocidad de corrosión se hace a través de una comparación entre el peso del testigo antes y después de su exposición, previa limpieza de los productos de corrosión.



a)

b)



c)

Figura B.2. Método de la Rueda dinámica: a) Disposición de los testigos de corrosión en botellas que contienen el medio corrosivo, b) Equipo utilizado y c) testigos de corrosión.

Resistencia Eléctrica

Esta técnica es ampliamente utilizada en campo. El equipo requerido es relativamente muy sencillo y portátil (modelo CK-3 de CORROSOMETER®, figura B.3b), lo que lo hace versátil para uso general en campo o en laboratorio. El método involucra la inserción de una probeta de resistencia eléctrica en cualquier medio corrosivo a ser estudiado, por medio de un instrumento de medición. Cualquier número de probetas corrosimétricas (fig. B.3a) puede ser usado con un simple instrumento, la conexión a la probeta se requiere únicamente al momento en que se haga la lectura.

La pérdida de metal se mide en el indicador de esfera digital directamente, en divisiones de esfera (0-1000) las cuales pueden ser convertidas a pérdida de peso directamente por comparación con una constante específica (el span) de cada probeta.

La operación del sistema de corrosómetro está basada en el hecho de que la conductividad de la mayoría de los metales es muy grande, mientras que la conductividad de los óxidos metálicos es despreciable, por comparación. Cuando el elemento sensor metálico se corroe el proceso de corrosión convierte al metal en no - metal (por ejemplo óxido metálico), el área transversal del metal decrece y consecuentemente la resistencia eléctrica del elemento sensor metálico aumenta. El circuito del corrosómetro utiliza este cambio de resistencia para indicar la pérdida de metal sobre una superficie expuesta.

La resistencia eléctrica de este elemento expuesto no es medida directamente en ohms por el circuito del corrosómetro. En lugar de esto, hay un segundo elemento de chequeo localizado cerca del elemento expuesto y hecho del mismo metal o aleación, esta conectado en serie con el primero, y los dos son parte de un circuito de puente. El segundo elemento de chequeo está protegido

del ambiente corrosivo y por lo tanto mantiene su área transversal original. La relación de la resistencia del elemento expuesto a la del elemento protegido se determina, y los cambios en esta relación de resistencias se transporta directamente a unidades de corrosión por el instrumento. Usando un circuito que mide la relación de las dos resistencias, las mediciones se hacen esencialmente independientes de la corriente usada para energizar el puente. De la misma manera, ya que los cambios de temperatura afectan la resistencia de ambos elementos (el protegido y el expuesto) de la misma manera, la relación de resistencias y la lectura del medidor son substancialmente independientes de la temperatura del ambiente.

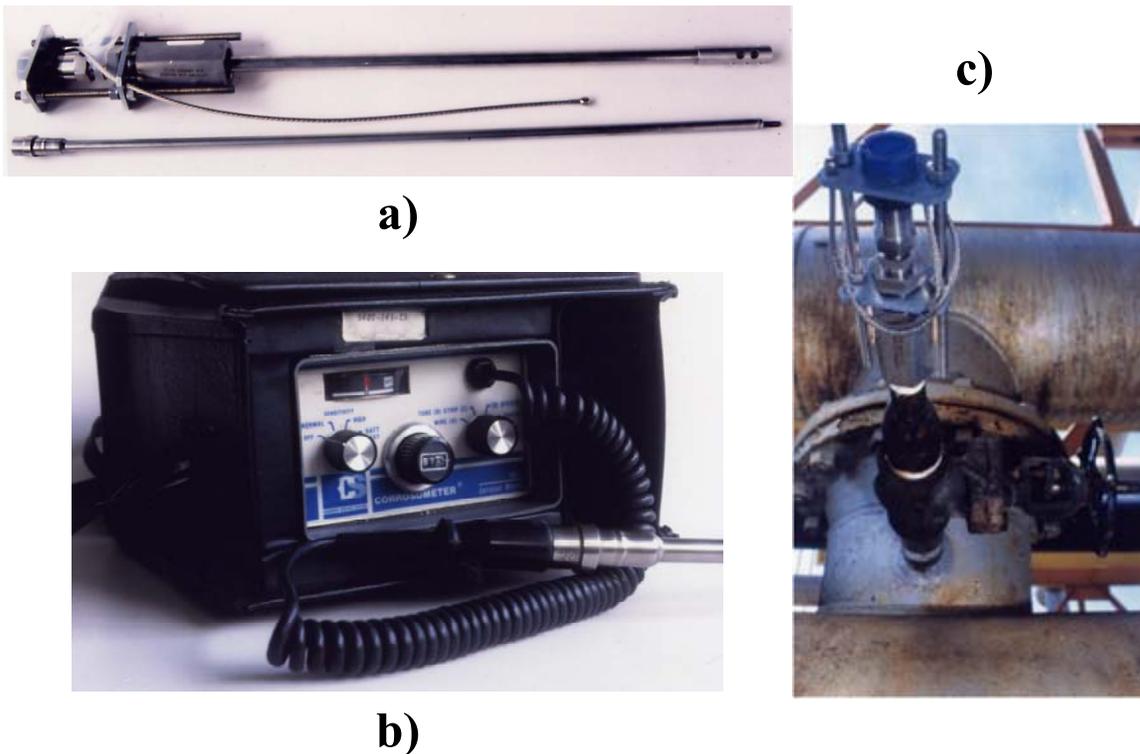


Figura B.3 Resistencia eléctrica: a) probeta corrosimétrica, b) equipo de medición y c) disposición de las probetas corrosimétricas en la industria.

A pesar de las ventajas que presenta este método de evaluación de la corrosión, la exactitud está sujeta a parámetros como el tiempo de exposición (aunque son medidas instantáneas, se requiere más de dos días y se obtienen

velocidades de corrosión promedio), el tipo de material del elemento (probeta corrosimétrica), el tipo de ambiente corrosivo y por consecuencia el tipo de productos de corrosión (si se tienen productos de corrosión conductores, entonces el principio del equipo no es válido).

Técnicas electroquímicas

Aún cuando la aplicación de técnicas electroquímicas no es un hecho comúnmente aceptado en la industria, en este trabajo de investigación se utilizaron como herramienta fundamental para determinar el mecanismo de corrosión del sistema en estudio. Las principales técnicas utilizadas son las que permiten la elaboración de curvas de polarización, adicionalmente está la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica, con el fin de observar la separación de las contribuciones de las diferentes etapas al proceso global de corrosión.

A continuación se describe brevemente cada una de las técnicas electroquímicas usadas para el estudio de la corrosión del acero al carbono SAE 1018 en un ambiente amortiguado de ácido acético, cloruros y H₂S.

Polarización potenciodinámica

En esta técnica, la perturbación utilizada es una diferencia de potencial con respecto a E_{corr} , a una velocidad dada. La respuesta que se observa es la corriente. El tamaño del escalón utilizado (velocidad de barrido) permite, en ocasiones, observar separación de los procesos involucrados. Gráficamente, se representan los valores de la corriente en función del potencial aplicado. Para un proceso que obedece la Ley de Ohm, un barrido lineal de potencial implica una respuesta lineal de corriente (ver figura B.4).

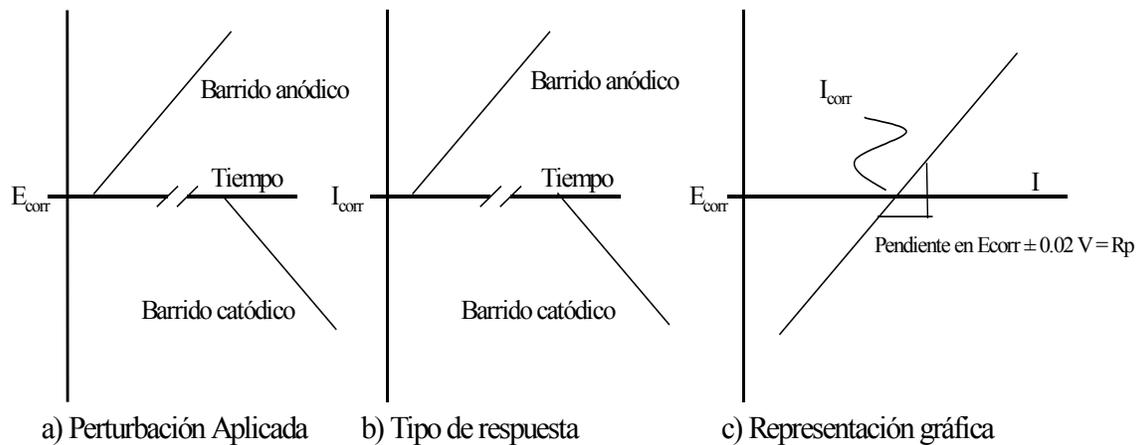


Figura B.4 Esquematación de la perturbación utilizada en la técnica de Polarización Potenciodinámica, el tipo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.

Para propósitos de este trabajo los resultados se presentan como curvas de E en función del $\log I$, de esta manera se pueden obtener parámetros de corrosión tales como la corriente de corrosión (I_{corr}) y las pendientes de Tafel, b_a y b_c (ver figura B.5). La Resistencia de polarización, R_p , se obtuvo a partir de las curvas I - E construidas con dichos resultados (figura B.6).

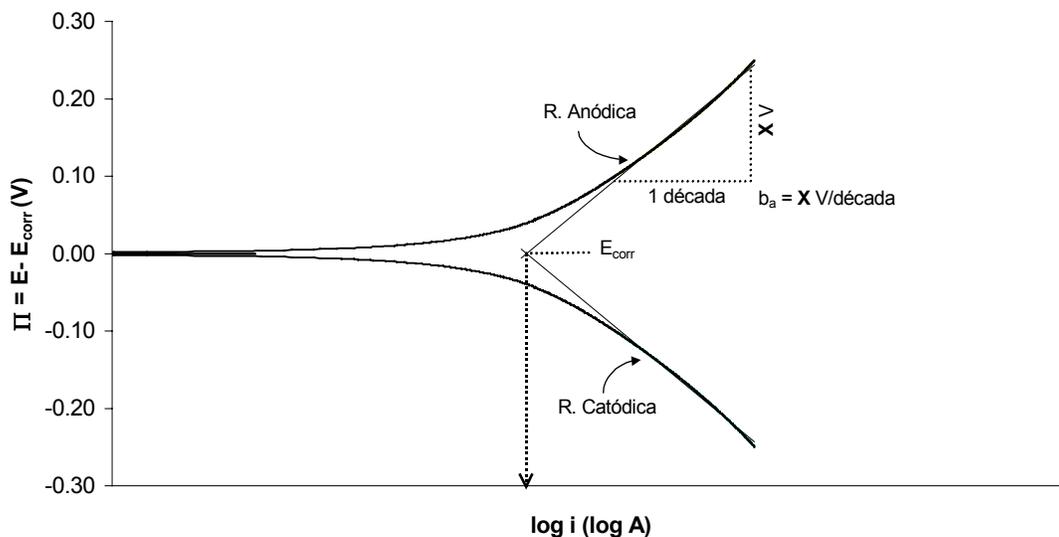


Figura B.5 Metodología para extraer las pendientes de Tafel, el potencial de corrosión y la corriente de corrosión, gráficamente.

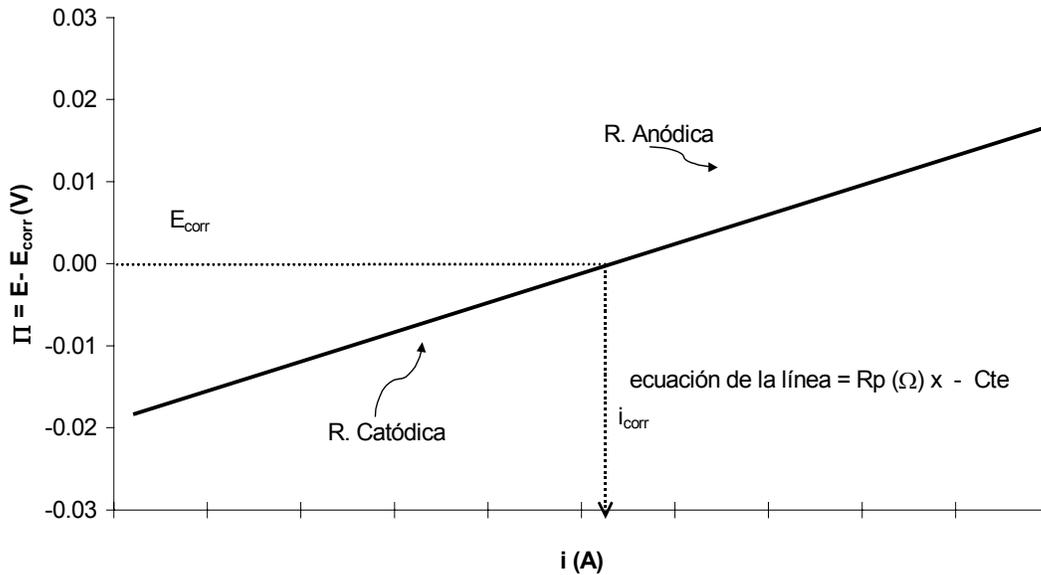


Figura B.6 Metodología para extraer la Resistencia de Polarización gráficamente.

Polarización Potenciostática

Esta técnica se realiza mediante cronoamperometrías, la perturbación utilizada es una diferencia de potencial con respecto a E_{corr} , en un tiempo dado. La respuesta que se observa es la variación de la corriente durante dicho tiempo. Como primer efecto de la imposición del potencial se observa un salto en la corriente que corresponde a la carga de la doble capa y posteriormente se observa un aumento o caída de la corriente dependiendo de los fenómenos que ocurran bajo las condiciones impuestas. Una de las representaciones gráficas es presentar los valores obtenidos de corriente (a diferentes tiempos de estabilización) para cada uno de los potenciales aplicados (ver figura B.7).

Nuevamente, para propósitos de este trabajo los resultados se presentan como curvas de E en función del $\log I$; para posteriormente obtener los parámetros de corrosión.

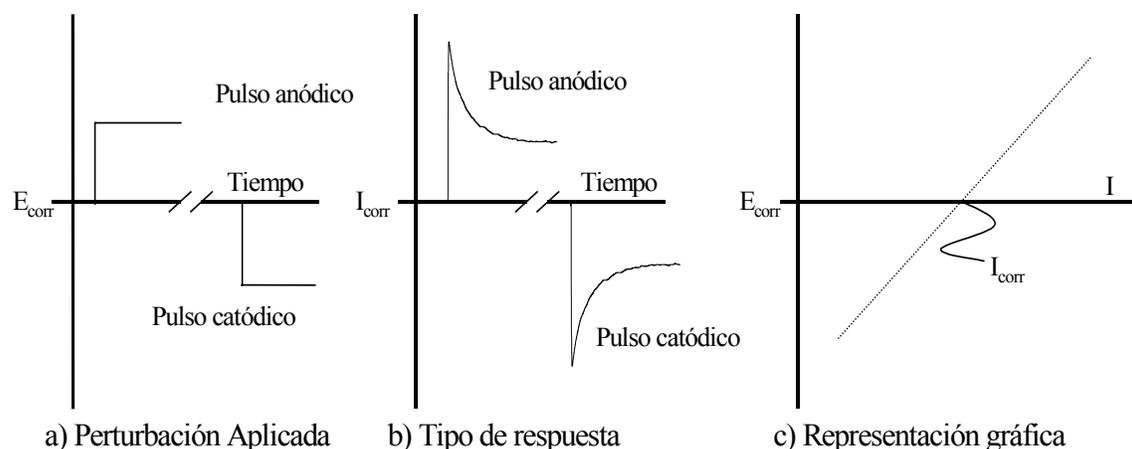


Figura B.7 Esquematación de la perturbación utilizada en la técnica de Polarización Potenciostática, el tipo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.

Polarización Galvanostática

Para esta técnica se utilizan las cronopotenciometrías; la perturbación que se utiliza es la imposición de una corriente, ya sea de oxidación o reducción, en un tiempo dado. En este caso, la respuesta observada es la variación y estabilización del potencial durante dicho tiempo. De manera similar a la técnica anterior, como primer efecto de la imposición de la corriente se observa un salto en el potencial y posteriormente una estabilización del mismo. Una de las representaciones gráficas es presentar los valores obtenidos de potencial (a diferentes tiempos de estabilización) para cada una de las corrientes aplicadas (ver figura B.8).

Como se mencionó anteriormente, para propósitos de este trabajo los resultados se presentan como curvas de E en función del $\log I$; para posteriormente obtener los parámetros de corrosión.

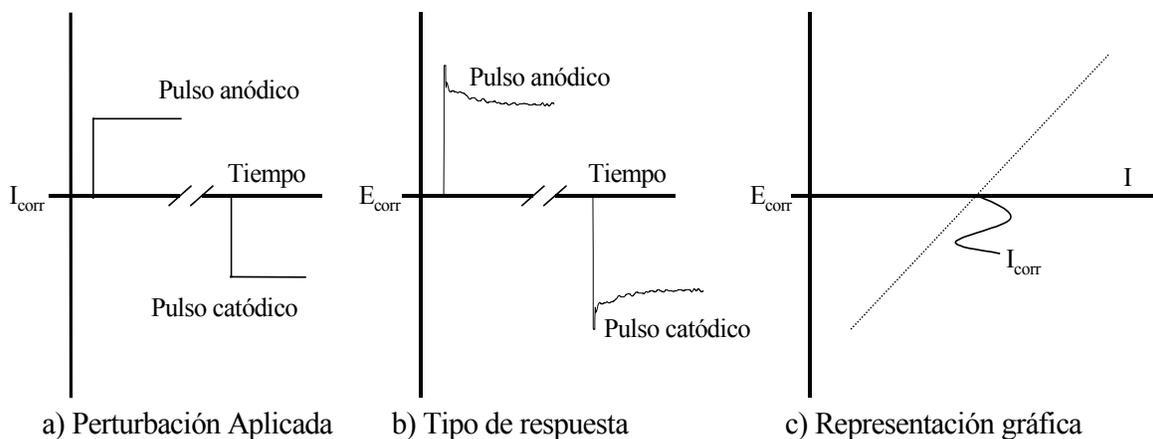


Figura B.8 Esquematización de la perturbación utilizada en la técnica de Polarización Galvanostática, el tipo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Esta técnica a.c. es una poderosa herramienta, adecuada para la caracterización *in-situ* de materiales en ambientes corrosivos ya que la perturbación utilizada puede ayudar a separar las contribuciones de las diferentes etapas involucradas en el proceso global. Para este trabajo, la perturbación impuesta (ver figura B.9) es una señal sinusoidal (con amplitud conocida) de potencial en un intervalo de frecuencias donde se llevan a cabo la mayoría de los procesos electroquímicos. Como resultado de ello, se obtiene un flujo de corriente a través del sistema cuyo valor está determinado por el mecanismo de las reacciones que se llevan a cabo en él. Puesto que se impone una señal sinusoidal, la respuesta obtenida es sinusoidal también aunque defasada de acuerdo al comportamiento del sistema al ser polarizado de esta manera. La relación entre el potencial aplicado y la corriente resultante se conoce como Impedancia (Z), la cual es similar a una relación resistencia-corriente-potencial de un circuito DC. La impedancia es una cantidad vectorial con magnitud $\Delta E/\Delta i$ y un

ángulo de fase, ϕ . A partir de estos datos es posible construir curvas complejas con coordenadas polares, cuya abscisa se denomina impedancia real y la ordenada es la impedancia imaginaria. Como representación gráfica se puede presentar los valores de la impedancia imaginaria en función de la impedancia real (diagramas de Nyquist, ver figura B.9c) obtenidos para cada frecuencia evaluada. O bien, el valor del módulo y el ángulo de fase en función del logaritmo de la frecuencia; a éstos se les denomina diagramas de Bode (ver figura B.10). El cálculo de parámetros de corrosión se puede realizar mediante el análisis de los diagramas de Nyquist obteniendo el diámetro del semicírculo y el ángulo de depresión presentado por el mismo (esta es una de las formas de análisis más simplistas, pero en ocasiones la menos adecuada, ver figura B.11). Otra forma de análisis es mediante el ajuste de los resultados experimentales a la respuesta obtenida por un circuito eléctrico equivalente, donde parámetros tales como la resistencia a la transferencia de carga estarían explícitos.

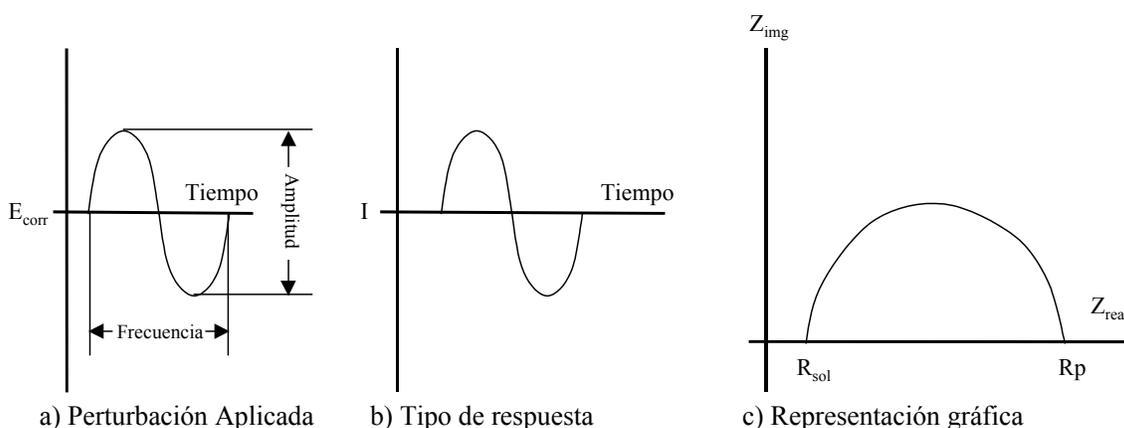
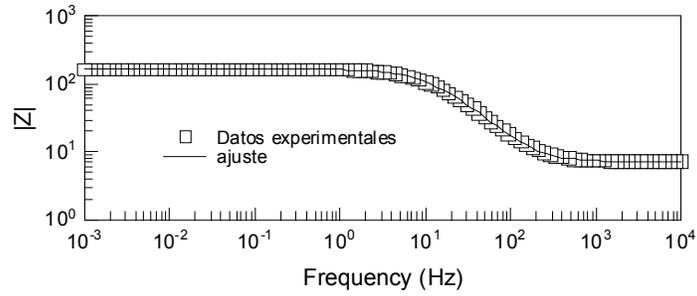
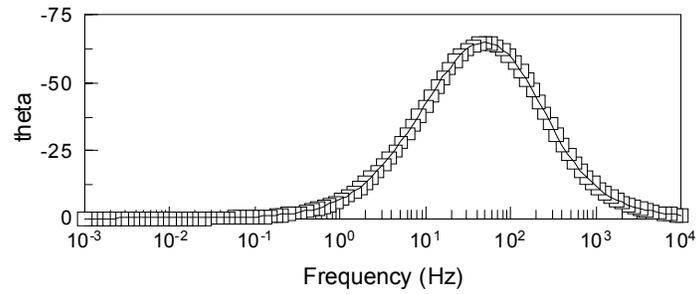


Figura B.9 Esquematación de la perturbación utilizada en la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, el tipo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas (diagrama de Nyquist) posibles para los resultados.



b)



c)

Figura B.10 Diagramas de Bode para representar los resultados experimentales a) módulo b) ángulo de fase.

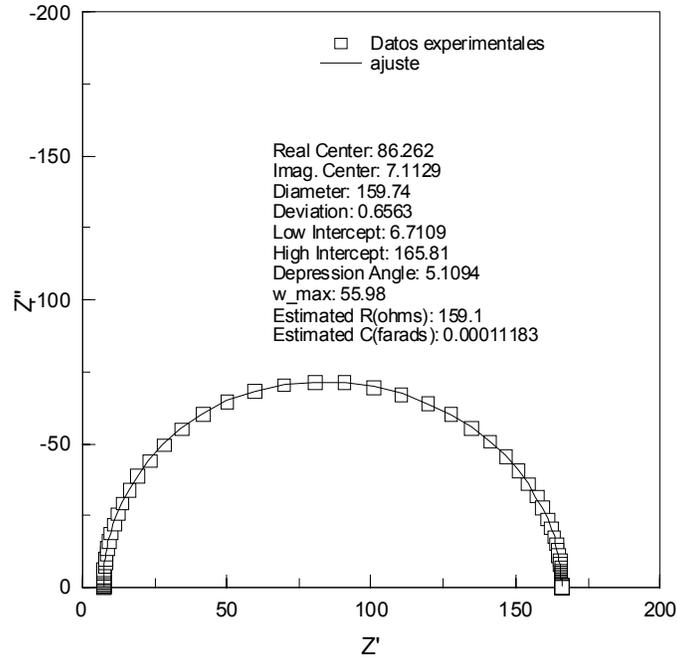


Figura B.11 Ejemplo del Ajuste de los resultados experimentales a un semicírculo, los valores estimados se indican en la figura.

APÉNDICE C

CÁLCULO DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN

El cálculo de las velocidades de corrosión se hace de acuerdo a la norma ASTM G102-89 ("Standard practice for Calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements", aprobada el 24 de febrero de 1989 y ratificada en 1999), en donde se dice que la velocidad de corrosión puede determinarse a través de la Ley de Faraday, en términos de penetración, de la siguiente manera:

$$V_{\text{corr}} = K EW i_{\text{corr}} / \rho$$

donde V_{corr} es la velocidad de corrosión, K es una constante de conversión, EW es el peso equivalente del material evaluado, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión y ρ es la densidad del material. V_{corr} está dada en mmpy (milímetros por año) cuando $K = 3.27 \times 10^{-3}$ mmpy g/ μ A cm, i_{corr} está en μ A/cm² y ρ está en g/cm³. Para que V_{corr} esté en mpy (milésimas de pulgada por año), $K = 0.1288$ mpy g/ μ A cm.

APÉNDICE D

IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

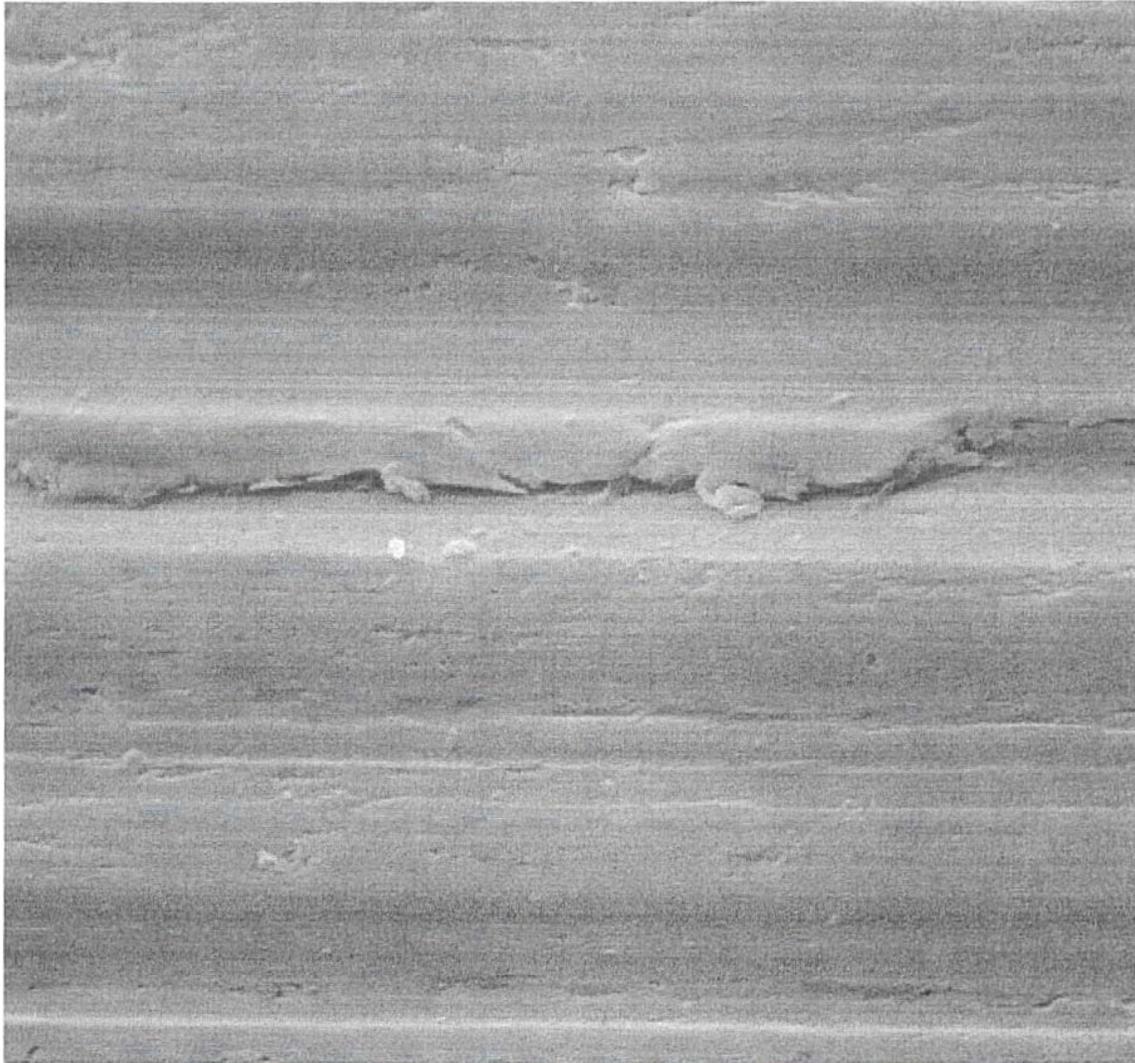
Las muestras (electrodos de acero al carbono SAE 1018) fueron preparadas de acuerdo al procedimiento descrito en el Capítulo II. Dichas muestras se pusieron en contacto con los ambientes corrosivos durante 10 minutos, con excepción del “blanco”.

BLANCO



**Electrodo recién pulido y sin exposición al medio corrosivo.
5000x. 20kV. 1.8cm=2 μ**

**SUPERFICIE RESULTANTE DE LA EXPOSICIÓN A LA SOLUCIÓN
AMORTIGUADA DE ÁCIDO ACÉTICO Y CLORUROS SIN H₂S**



**Electrodo recién pulido expuesto al medio corrosivo sin H₂S.
5000x. 20kV. 1.7cm=2μ**

**SUPERFICIE RESULTANTE DE LA EXPOSICIÓN A LA SOLUCIÓN
AMORTIGUADA DE ÁCIDO ACÉTICO Y CLORUROS CON H₂S**

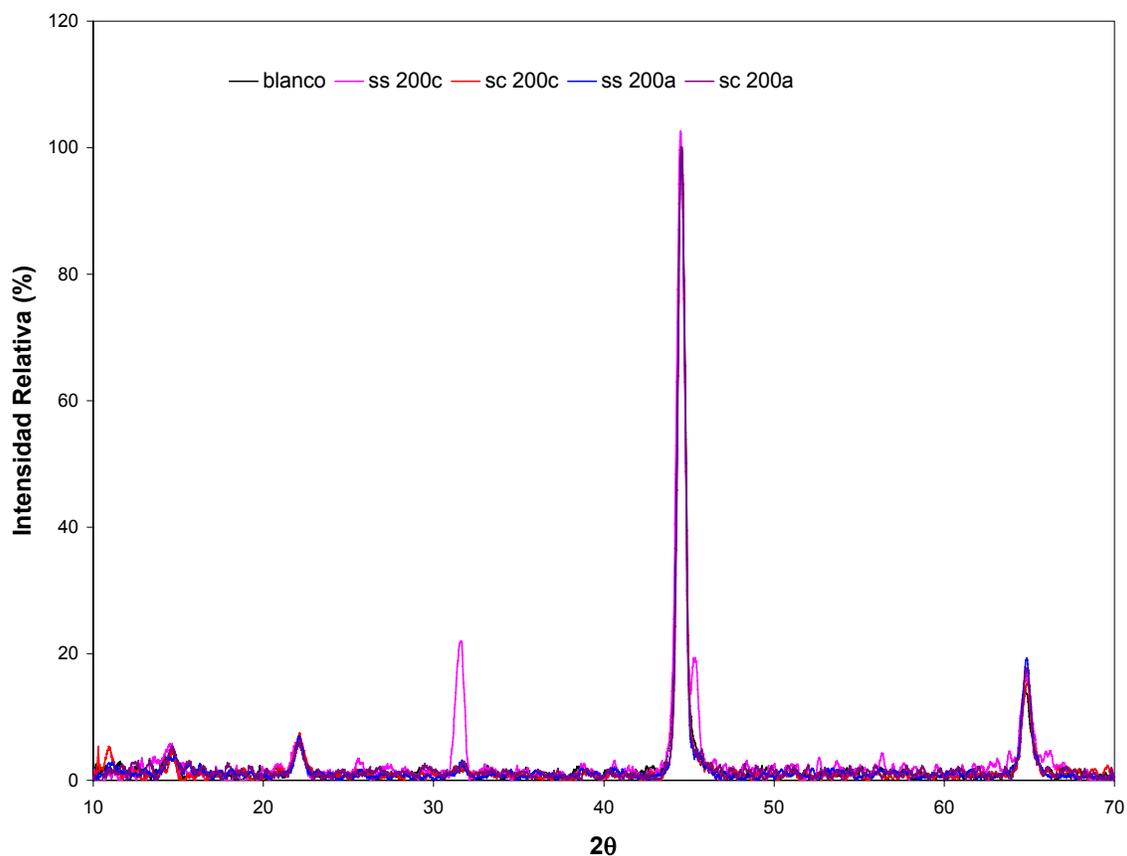


**Electrodo recién pulido expuesto al medio corrosivo con H₂S.
5000x. 20kV. 1.7cm=2μ**

RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE BAJO ÁNGULO (1.5 GRADOS)

Las muestras (electrodos) fueron preparadas de la misma forma que se indica en el capítulo II. Dichos electrodos se sumergieron en la solución sin H₂S (ss) o con H₂S (sc), según fuera el caso.

Después de 10 minutos de inmersión, se hizo pasar una corriente de 200 μ A, ya sea anódicos (200a) o catódicos (200c), durante 10 segundos, con el fin de formar suficiente cantidad de productos de corrosión, de tal manera que pudieran ser detectados por los análisis de Rayos X.



APÉNDICE E

PROPUESTA DE UNA FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA PARA LOS RESULTADOS DE IMPEDANCIA.

La respuesta de cualquier sistema físico, a una perturbación de forma arbitraria puede ser descrita por una función de transferencia. Para un sistema electroquímico, por ejemplo, si es lineal (i.e., la perturbación/respuesta del sistema se describe por una serie de leyes diferenciales lineales), obedece la causalidad (i.e., la respuesta del sistema se debe únicamente a la perturbación aplicada y no contiene componentes de otras fuentes mixtas) y la interfase es estable durante el tiempo de muestreo (i.e., regresa a su estado original después de que la perturbación ha sido eliminada), la función de transferencia se puede identificar como una impedancia ($Z(j\omega)$), de acuerdo con Macdonald*. Lo anterior, es debido a que, cuando se muestrea sobre una banda infinita, los resultados contienen toda la información que puede ser obtenida del sistema por medios puramente eléctricos.

La inferencia de una función de transferencia para un sistema electroquímico sería el primer paso para la determinación del mecanismo de reacción y los parámetros cinéticos involucrados.

Por definición, la función de transferencia de un sistema puede ser determinada dividiendo la señal de salida entre la de entrada:

$$G(j\omega) = X_s(j\omega) / X_e(j\omega) \quad (F.1)$$

* J.R. Macdonald (Ed.), IMPEDANCE SPECTROSCOPY. Emphasizing Solid Materials And Systems, John Wiley & Sons, USA, 1987.

Para el caso especial donde la señal de salida es el voltaje del sistema y la señal de entrada (o función de perturbación) es la corriente, la función de transferencia del sistema es la impedancia:

$$\mathbf{G}(\mathbf{j}\omega) = \mathbf{E}(\mathbf{j}\omega) / \mathbf{I}(\mathbf{j}\omega) = \mathbf{Z}(\mathbf{j}\omega) \quad (\text{F.2})$$

Lo anterior también es válido para el caso donde hay control por activación. Para el sistema objeto de este trabajo, se puede proponer que la función de transferencia depende tanto de la impedancia debida a las reacciones marcadas como principales en el mecanismo propuesto; es decir, la descarga y recombinación de protones (ec. 4.4, 4.5 y 4.9 en el Capítulo IV), como de una impedancia asociada con procesos difusivos no localizada[↓]. Por lo que la impedancia total del sistema quedaría como una sumatoria de las impedancias producidas por tales fenómenos, esto es:

$$\mathbf{Z}_T = \mathbf{R}_s + \mathbf{Z}_c + \mathbf{Z}_r + \mathbf{Z}_D \quad (\text{F.3})$$

donde:

Z_T Impedancia total

R_s Resistencia de la solución $\cong 7 \Omega$

Z_c Impedancia de descarga de iones H

Z_r Impedancia de recombinación de H

Z_D Impedancia de difusión (no localizada)

En el análisis de Iyer – Pickering y Zamanzadeh (IPZ) [♦] se desarrolla una serie de ecuaciones que relacionan las densidades de corriente de descarga y recombinación de hidrógeno con el sobrepotencial de carga del electrodo, η ($E - E_{HER}$). Este análisis supone que la HER procede de acuerdo con un mecanismo

[↓] es decir, no se especifica si es del seno de la solución a la superficie o de la superficie hacia el seno de la solución y pasando a través de una capa dinámica de productos de corrosión solubles, quizá más adelante se puedan tener evidencias de la existencia o falta de dicha capa.

[♦] R.N. Iyer, H.W. Pickering, M. Zamanzadeh, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 2463.

acoplado de descarga y recombinación de Volmer – Tafel. También considera condiciones de adsorción tipo Langmuir y que la densidad de corriente de descarga es la suma de las densidades de corriente de recombinación y permeación en estado estacionario. Una consideración muy importante que hacen los autores, es que la especie de hidrógeno es la única adsorbida en la superficie, con lo que se descarta implícitamente la adsorción específica de cualquier otra especie. En una investigación reciente[∇], se hace una extensión al análisis antes mencionado considerando la adsorción de una segunda especie además del hidrógeno, por lo que dicha investigación fue de mucha utilidad para el propósito de este trabajo.

Tomando como base las ecuaciones de descarga y recombinación de hidrógeno propuestas por Al-Faqeer et al. (ver nota de pie de la página anterior), se tiene que:

a) la densidad de corriente de descarga puede representarse en función del grado de recubrimiento del hidrógeno y una sumatoria de las demás especies adsorbidas, esto es:

$$i_c = F K_1 C_{H^+} (1 - \Sigma\theta - \theta_H) \exp(-F/RT \alpha \eta) \quad (F.4)$$

donde

- i_c densidad de corriente de descarga
- F constante de Faraday
- R constante de los gases
- T Temperatura absoluta
- K_1 constante de velocidad de reacción de descarga
- C_{H^+} concentración de iones H
- θ_H grado de recubrimiento de hidrógeno sobre la superficie del electrodo
- $\Sigma\theta = \theta_{HAc} + \theta_{H_2S}$ Sumatoria de los grados de recubrimiento de HAc y H₂S

[∇] E.M. Al-Faqeer, K.G. Weil, H.W. Pickering, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) B211.

α coeficiente de intercambio, en nuestro caso éste es de 0.171
 η sobrepotencial

b) por otro lado, la densidad de corriente de recombinación de hidrógeno estará sólo en función de la constante de velocidad con la que se lleva a cabo la reacción, así como del grado de recubrimiento que tenga el hidrógeno sobre la superficie del electrodo.

$$i_r = F K_2 \theta_H^2 \quad (F.5)$$

donde:

i_r densidad de corriente de recombinación
 K_2 constante de velocidad de reacción de recombinación
 θ_H grado de recubrimiento del hidrógeno sobre la superficie del electrodo.

En estos momentos se intenta establecer una ecuación matemática, que permita realizar un ajuste de los datos experimentales a un modelo.

"Protegedme de la sabiduría que no llora, de la filosofía que no ríe y de la grandeza que no se inclina ante los niños".

Gibran Khalil

Todos alguna vez fuimos niños y nos maravillaron cosas tan simples y mundanas... Ojalá y nunca perdiéramos ésa capacidad de asombro ante la naturaleza, de esta forma podríamos aprender más de nuestro entorno.