

# “INHIBIDORES DE CORROSIÓN EFICIENTES A TEMPERATURAS POR ENCIMA DE LA AMBIENTE”



MONOGRAFIA PARA OBTENER EL TITULO DE ESPECIALISTA EN GESTIÓN DE  
LA INTEGRIDAD Y CORROSIÓN

PRESENTA:

ING. OMAR CAMILO VERGARA ESTUPIÑÁN

---

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA

BOGOTA

2018

INHIBIDORES DE CORROSIÓN EFICIENTES A TEMPERATURAS POR ENCIMA DE LA  
AMBIENTE

OMAR CAMILO VERGARA ESTUPIÑÁN

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA  
FACULTAD DE INGENIERIA  
ESCUELA DE POSGRADOS  
TUNJA  
2019

---

## INDICE

### TABLA DE CONTENIDO

|   |    |
|---|----|
| MONOGRAFIA PARA OBTENER EL TITULO DE ESPECIALISTA EN GESTIÓN DE LA INTEGRIDAD Y CORROSIÓN ..... | 1  |
| RESUMEN .....   | 9  |
| INTRODUCCIÓN.....   | 10 |
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....  | 11 |
| FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....   | 11 |
| DESCRIPCIÓN DE PROBLEMA.....  | 11 |
| JUSTIFICACIÓN .....   | 12 |
| OBJETIVOS.....  | 13 |
| OBJETIVO GENERAL .....  | 13 |
| OBJETIVOS ESPECIFICOS .....   | 13 |
| CAPITULO I - MARCO DE REFERENCIA.....   | 14 |
| 1. PRINCIPIO DE LA CORROSIÓN.....   | 14 |
| 1.1. ELECTROQUÍMICA.....  | 14 |
| 1.2. TERMODINÁMICA.....   | 16 |
| 2. TIPOS DE CORROSIÓN.....  | 33 |
| 2.1. ATAQUE GENERAL O UNIFORME.....   | 37 |
| 2.2. CORROSIÓN POR PICADURA.....  | 37 |
| 2.3. CORROSIÓN POR GRIETAS.....   | 39 |
| 2.4. CORROSIÓN GALVÁNICA .....  | 39 |
| 2.5. CORROSIÓN INTERGRANULAR.....   | 40 |
| 2.6. DES-ALEACIÓN.....  | 41 |
| 2.7. AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO .....   | 41 |
| 2.7. AMPOLLAS DE HIDRÓGENO.....   | 42 |
| 3. CORROSIÓN INDUCIDA POR LA VELOCIDAD.....   | 42 |

|  |    |
|--|----|
| 3.1. EROSIÓN - CORROSIÓN .....                         | 42 |
| 3.2. CAVITACIÓN.....                                   | 43 |
| 4. CORROSIÓN ASISTIDA MECÁNICAMENTE.....               | 43 |
| 4.1. AGRIETAMIENTO POR CORROSIÓN BAJO TENSIÓN .....    | 44 |
| 4.2. FATIGA POR CORROSIÓN .....                        | 45 |
| 4.3. CORROSIÓN POR FRICCIÓN .....                      | 45 |
| 5. CORROSIÓN INTERNA EN DUCTOS DE GAS Y PETROLEO ..... | 46 |
| 5.1. FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN INTERNA.....    | 46 |
| 5.2. MÉTODOS DE CONTROL DE LA CORROSIÓN INTERNA .....  | 51 |
| CAPITULO II - MARCO METODOLÓGICO .....                 | 68 |
| 1. METODOLOGÍA.....                                    | 68 |
| CAPITULO III - DESARROLLO.....                         | 69 |
| 1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....                         | 69 |
| CAPITULO IV - CONCLUSIONES.....                        | 81 |
| BIBLIOGRAFIA .....                                     | 82 |

## LISTA DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| TABLA 1. POTENCIALES DE MEDIO DE CELDA DE REDUCCIÓN DE ESTADO ESTÁNDAR EN ORDEN ALFABÉTICO [9] .....  | 19 |
| TABLA 2. DENSIDAD DE CORRIENTE DE INTERCAMBIO APROXIMADA (I <sub>0</sub> ) PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DEL HIDRÓGENO EN DIFERENTES METALES A 25 ° C.....                                      | 25 |
| TABLA 3. SOLUBILIDAD DEL OXÍGENO EN AGUA SATURADA DE AIRE.....  | 29 |
| TABLA 4. COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE IONES SELECCIONADOS A DILUCIÓN INFINITA EN AGUA A 25 ° C [20].....   | 31 |
| TABLA 5. CLASIFICACIÓN DE LAS FORMAS DE CORROSIÓN SEGÚN LAS NACE.....   | 34 |
| TABLA 6. PRINCIPALES RIESGOS DE CORROSIÓN EN DUCTOS (ET.AL M. ASKARI [42]) ...  | 46 |
| TABLA 7. DISTRIBUCIÓN DEL FLUJO DE AGUA EN EL FLUJO DE AGUA-ACEITE-GAS.....   | 50 |
| TABLA 8. RIESGOS DE CORROSIÓN/EROSIÓN INTERNA EN TUBERÍAS DE GAS ÁCIDO M.ASKARI.OP.CIT., P.96.....  | 57 |
| TABLA 9. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN (JEVREMOVIĆ ET AL., 2013).....   | 70 |
| TABLA 10. PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS A PARTIR DE CURVAS DE POLARIZACIÓN (ORTEGA-TOLEDO ET AL., 2011).....   | 76 |
| TABLA 11. MEDICIONES DE PÉRDIDA DE PESO Y EFICIENCIA PARA EL ACERO Q235 EN EL CAMPO PETROLÍFERO SIMULADO CON AGUA DE PRODUCCIÓN CON DIVERSAS CONCENTRACIONES DE INHIBIDORES A 80° C [94]. ..... | 79 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1. ACOPLAMIENTO GALVÁNICO CAUSADO POR REMACHADO CON DIFERENTES METALES A) REMACHES DE ACERO EN LAS PLACAS DE COBRE, (B) REMACHES DE COBRE EN LAS PLACAS DE ACERO [3][4]. .....  | 16 |
| FIGURA 2. CELDA DE DANIELL PARA DETERMINAR LEER POTENCIAL DE EQUILIBRIO [6].<br>.....  | 17 |
| FIGURA 3. INSTRUMENTACIÓN ELECTROQUÍMICA PARA REALIZAR MEDICIONES POTENCIODINÁMICAS EN LAS QUE SE UTILIZA UN CONTROLADOR DE POTENCIA DE POTENSTIOSTAT / GALVANOSTATO PARA PASAR CORRIENTE A TRAVÉS DE LA MUESTRA O ELECTRODO DE TRABAJO (W) Y UN ELECTRODO AUXILIAR (AUX), MIENTRAS SE MONITOREA EL POTENCIAL DEL ELECTRODO DE TRABAJO CON UN ELECTRODO DE REFERENCIA [17]...... | 26 |
| FIGURA 4. DIAGRAMA DE POLARIZACIÓN DE LA CORRIENTE FRENTE AL SOBREPOTENCIAL DE LA REACCIÓN DEL IÓN FÉRRICO / FERROSO EN PALADIO QUE MUESTRA LOS ESTANCIAS ANÓDICAS Y CATÓDICAS DEL COMPORTAMIENTO DE LA CORRIENTE RESULTANTE [17]......  | 27 |
| FIGURA 5. LINEA DE $\eta$ CONTRA REGISTRO $ i $ O LA GRÁFICA DE TAFEL QUE MUESTRA EL CAMBIO DE DENSIDAD DE CORRIENTE QUE SE PUEDE OBTENER CON LA INTERSECCIÓN.....   | 28 |
| FIGURA 6. CAMBIOS DE CONCENTRACIÓN EN LAS PROXIMIDADES DE UN ELECTRODO QUE CAUSAN UN EFECTO DE POLARIZACIÓN DE CONCENTRACIÓN [19]......  | 29 |
| FIGURA 7. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS PROCESOS QUE OCURREN EN UNA INTERFAZ ELECTROQUÍMICA [19]......   | 30 |
| FIGURA 8. CAPA DE DIFUSIÓN DE NERNST PARA UNA SITUACIÓN ACTUAL LIMITANTE [12]......  | 32 |
| FIGURA 9. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS FORMAS DE CORROSIÓN.....   | 35 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 10. ESTADÍSTICAS DE FALLAS DE UNA GRAN PLANTA DE PROCESO QUÍMICO EN ALEMANIA (A) Y EN LOS ESTADOS UNIDOS (B). (ET. AL PIERRE R).....   | 36 |
| FIGURA 11. VARIACIONES TÍPICAS EN LA FORMA DE LA SECCIÓN TRANSVERSAL DE LAS FOSAS.....  | 38 |
| FIGURA 12. ESQUEMA DE CORROSIÓN GALVÁNICA EN INTERFACES DE DIFERENTES METALES .....   | 39 |
| FIGURA 13. ATAQUE DE LÍMITE DE GRANO DE CORROSIÓN INTERGRANULAR Y GRANOS CAÍDOS. TOMADO DE: <a href="http://www.ssina.com/corrosion/IGC.html">HTTP://WWW.SSINA.COM/CORROSION/IGC.HTML</a> .....   | 40 |
| FIGURA 14. TIPOS DE AGRIETAMIENTO TRANSGRANULAR E INTERGRANULAR.....  | 44 |
| FIGURA 15. DIFERENTES MOLÉCULAS DE IMIDAZOLINA UTILIZADAS EN FORMULACIONES DE INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN. (A) HIDROXIETIL IMIDAZOLINAS, (B) AMINOETIL IMIDAZOLINAS, (C) AMIDOETIL IMIDAZOLINAS [81] .....  | 63 |
| FIGURA 16. ESTRUCTURA DE LAS AMIDOAMINAS.....   | 64 |
| FIGURA 17. LA ESTRUCTURA DE LAS AMINAS ALIFÁTICAS Y EL AMONIACO.....  | 64 |
| FIGURA 18. SÍNTESIS DE AMINA POR ETOXILACIÓN.....   | 66 |
| FIGURA 19. CATIÓN DE AMONIO CUATERNARIO.....  | 67 |
| FIGURA 20. ESTRUCTURA QUÍMICA DEL ÁCIDO MERCAPTOACÉTICO.....  | 67 |
| FIGURA 21. COMPARACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INHIBICIÓN DE A DIFERENTES TEMPERATURAS DE LOS INHIBIDORES EN MUESTRAS DE ACERO SUAVE, EN 3 % W/W DE NACL A PH=5 Y FLUJO DE 100 RPM (A) TOFA/DETA IMIDAZOLINA. (F) DIETILENTETRAMINA DERIVADA DE IMIDAZOLINA. (G) TETRAETILENPENTAMINA DERIVADA DE IMIDAZOLINA. (H) N-[2-[(2-AMINOETIL)AMINO] ETILL]- 9-OCTADECENAMIDA (AAOA). (I) BIS-IMIDAZOLINA. (L) AMINO-AMINA ALIFÁTICA... | 69 |
| FIGURA 22. <i>ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA TOFA / DETA IMIDAZOLINA</i> .....  | 71 |
| FIGURA 23. <i>ESTRUCTURA GENERAL DE LA MOLÉCULA INHIBIDORA DE LA CORROSIÓN DE HIDROXIETIL IMIDAZOLINA (LUCIO-GARCIA ET AL., 2010).</i> .....  | 72 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 24. LA ESTRUCTURA GENERAL DE LA MOLÉCULA DE INHIBIDORES DE LA<br>CORROSIÓN DE CARBOXIETILIMIDAZOLINA (DIAZ ET AL., 2010).....   | 73 |
| FIGURA 25. EFICIENCIA DE LA CARBOXIETIL-IMIDAZOLINA EN ACERO API X120 EN<br>MEDIO CORROSIVO DE 3 %W NaCl + H <sub>2</sub> S Y 3 %W NaCl + CO <sub>2</sub> CON<br>CONCENTRACIONES DE INHIBIDOR VARIABLES..... | 74 |
| FIGURA 26. <i>EFFECTO DE LA ROTACIÓN EN LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN (ORTEGA-<br/>TOLEDO ET AL., 2011)</i> .....   | 75 |
| FIGURA 27. ESTRUCTURA MOLECULAR DE DBA Y TIOUREA (TU).....   | 78 |

---



---

## RESUMEN

En el actual documento se realizó un informe de los principales inhibidores de corrosión orgánicos formadores de película consignados en la literatura, que pueden ser aplicados a temperaturas superiores a 25 °C en ductos de transporte de petróleo y gas. Comenzando la temática echando un vistazo a la teoría necesaria para entender los procesos de corrosión, estudiando el principio termodinámico, electroquímico y familiarizándonos con conceptos como potencial electrodo estándar, ecuación de Nernst, potencial de corrosión, entre otros. Clasificando los tipos de corrosión según la NACE y estableciendo los factores que influyen en la corrosión interna tales como temperatura, pH, tipo de flujo, concentración de cloruros, partículas erosivas, contenidos de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, entre otros. Mencionando los mecanismos de control de la corrosión interna tales como control del pH, aplicación de biocidas, secado y aplicación de inhibidores orgánicos formadores de capa. La recopilación de la información se realizó haciendo uso de las bases de datos de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia; desarrollando la investigación en una matriz de marco lógico para facilitar la conceptualización, diseño y ejecución de proyecto. Los resultados obtenidos de la búsqueda bibliográfica determinaron que la dietilentiamina imidazolina (TOFA/DETA imidazolina) y el compuesto de amonio bis-cuaternario disimétrico a base de imidazolina y tiourea son los compuestos que presentaron mayor eficiencia de corrosión,  $\eta = 90\%$  y  $93\%$  respectivamente, a temperaturas de 70°C y 80°C en condiciones experimentales específicas, haciéndolos prometedores candidatos para ser aplicados en ductos de petróleo y gas.

## INTRODUCCIÓN

Control de la corrosión en la industria del petróleo y el gas El efecto de la corrosión en la industria del petróleo provoca el fallo de las piezas. Esta falla da como resultado el cierre de la planta para limpiar la instalación. Solo el costo anual de la corrosión para la industria del petróleo y el gas en los Estados Unidos es de \$ 27 mil millones (según NACE International), por lo que algunos estiman que el costo anual global para la industria del petróleo y el gas supera los \$ 60 mil millones. Además, la corrosión suele causar problemas ambientales graves, como derrames y derrames. Un recurso esencial para todos aquellos que participan en la gestión de la corrosión de la infraestructura del petróleo y el gas, el Control de la corrosión en la industria del petróleo y el gas proporciona a los ingenieros y diseñadores las herramientas y los métodos para diseñar e implementar programas integrales de gestión de la corrosión para las infraestructuras del petróleo y el gas [1].

Los fenómenos de corrosión tanto en los sistemas de producción de derivados del petróleo y tuberías de transporte se clasifican según el tipo en corrosión por sulfuración, corrosión por picado, corrosión general, corrosión por grietas, corrosión bajo tensión (Stress corrosión cracking-SSC), corrosión por corrientes parásitas, corrosión microbiológica, erosión-corrosión, por efectos de flujos lentos y aguas estancadas y daño por hidrogeno; los cuales están influenciados por factores como oxígeno, H<sub>2</sub>S, polisulfuros, azufre, CO<sub>2</sub> y concentración de iones orgánicos e inorgánicos en salmueras [2].

El principio químico de la corrosión son reacciones de óxido-reducción en donde la cinética de la reacción aumenta a medida que se incrementan variables termodinámicas como presión y temperatura respecto a la Ley de Arrhenius, estableciendo la temperatura como variable de mayor interés ya que se relaciona como la variable crítica en procesos desactivación de inhibidores de protección contra la corrosión interna, el presente documento plantea un estudio del efecto de la temperatura en sistemas de protección de corrosión interna mediante inhibidores de corrosión para estructuras de producción y transporte de derivados de hidrocarburos, haciendo una revisión de los inhibidores más eficientes a temperaturas entre los 20 y 70<sup>0</sup>C utilizados en la actualidad.

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

### **FORMULACIÓN DEL PROBLEMA**

¿Es posible determinar inhibidores de corrosión eficientes que no se degraden a temperaturas superiores a la ambiente?

### **DESCRIPCIÓN DE PROBLEMA**

Uno de los procedimientos más eficaz para el control de la corrosión externa es el uso de recubrimientos formadores de capa, los cuales tiene como objetivo impedir el contacto entre la superficie metálica de la estructura y el medio corrosivo que actúa como electrolito, interrumpiendo así el proceso electroquímico y finalmente la pérdida de iones del metal.

En la corrosión interna el uso de recubrimientos se condiciona por la geometría de la estructura y el grado de limpieza requerido, lo que puede generar problemas técnicos de adherencia al aplicar en superficies con determinado grado de corrosión o con residuos de productos derivados del petróleo, generando sobre costos y controles poco eficientes. Una de las soluciones eficientes y rentables para mitigar este problema es la aplicación de inhibidores de corrosión, pese a ello este tipo de materiales tienden a inactivarse por efectos del flujo y de la variabilidad de temperaturas, por lo tanto, existe una necesidad urgente e inmediata de estudiar más a fondo las condiciones operacionales de evaluación de inhibidores de corrosión.

## **JUSTIFICACIÓN**

Un gran número de procesos industriales y productos derivados del petróleo operan en ambientes muy agresivos caracterizados por un diferencial de temperatura, alta presión, flujos turbulentos, entre otros. Por lo general los productos derivados de procesos de transformación están a temperaturas superiores a la ambiente lo que causa daño significativo en las superficies internas de los contenedores y tuberías aumentando la velocidad de corrosión.

En sistemas de protección interna en tanques y tuberías comparados con los sistemas de protección externa se presenta un mayor grado de complejidad dada la geometría, dimensiones y accesibilidad, imposibilitando abarcar todos los espacios internos, por este motivo los inhibidores eficientes estables a temperaturas como sistemas de protección interna tienen gran importancia en el control de la corrosión.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Hacer una revisión de los diferentes tipos de inhibidores de corrosión entre los cuales se resalten los más eficientes a temperaturas superiores a la ambiente y las condiciones operacionales de evaluación en la evaluación.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Determinar la naturaleza química de los diferentes tipos de inhibidores de corrosión interna usados en la actualidad.
  - Especificar las técnicas instrumentales de monitoreo de eficiencia de inhibidores.
  - Referenciar inhibidores de corrosión estables a temperaturas superiores a la ambiente, usados en la actualidad.
-

## CAPITULO I - MARCO DE REFERENCIA

### 1. PRINCIPIO DE LA CORROSIÓN

Los principios teóricos en los que se fundamenta los fenómenos de corrosión son en base a la termodinámica y a la electroquímica.

#### 1.1. ELECTROQUÍMICA

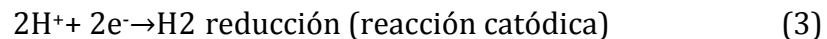
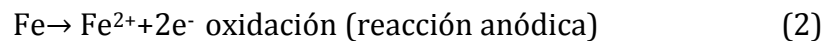
Los principios electroquímicos se utilizan ampliamente para determinar el comportamiento de corrosión de los materiales. La reacción de corrosión puede representarse por reacciones parciales, como la oxidación de metales y la reducción de algunas especies reducibles del medio ambiente, ambas ocurren simultáneamente a velocidades iguales al potencial mixto de la reacción. La reacción de corrosión ocurre principalmente en la interfaz metal-ambiente.

La naturaleza electroquímica de la corrosión se puede ilustrar con el ataque del hierro en el ácido clorhídrico. Cuando el hierro se sumerge en ácido, se produce una acción vigorosa; como resultado, se desprende gas hidrógeno y el hierro se disuelve [2],[3].

Por lo tanto la reacción es:



La reacción anterior se puede dividir en dos reacciones parciales:



##### 1.1.1 Efecto de la superficie

Cuando una pieza de metal se corroe libremente, los electrones generados en las áreas anódicas fluyen a través del metal para reaccionar en áreas catódicas expuestas de manera similar al entorno donde restauran el equilibrio eléctrico del sistema. El hecho de que no haya acumulación neta de cargas en una superficie corrosiva es muy importante para

comprender la mayoría de los procesos de corrosión y las formas de mitigarlos. Sin embargo, la igualdad absoluta entre las corrientes anódica y catódica expresada en la ecuación (4) no significa que las densidades de corriente para estas corrientes sean iguales [3][4].

$$I_{\text{anódica}} = I_{\text{catódica}} \quad (4)$$

Cuando la ecuación (1) se expresa en términos de densidades de corriente en la ecuación (5) al considerar las áreas de superficie anódica ( $S_a$ ) y catódica ( $S_c$ ) relativas y sus densidades de corriente asociadas  $i_a$  e  $i_c$  expresadas en unidades de mA cm<sup>-2</sup>, por ejemplo, resulta evidente que existe una diferencia en las áreas de superficie ocupadas por cada reacción tendrá que ser compensada por las desigualdades en las densidades actuales expresadas en la ecuación (6).

$$I_{\text{anódica}} = i_a \times S_a = I_{\text{catódica}} = i_c \times S_c \quad (5)$$

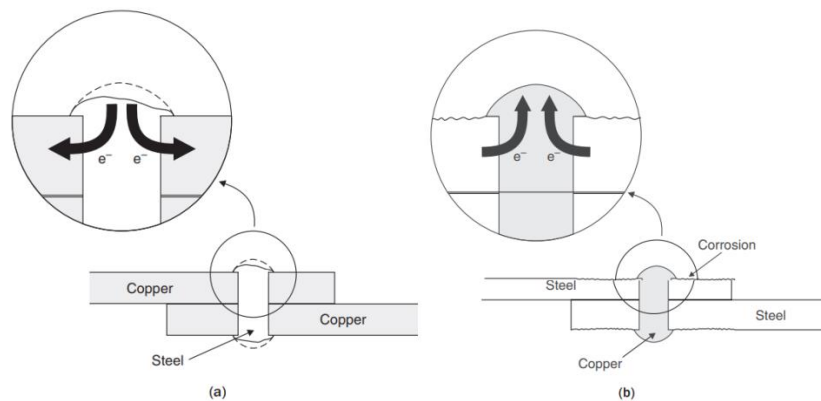
$$i_a = i_c \frac{S_c}{S_a} \quad (6)$$

Las implicaciones de la relación de área de superficie  $S_c/S_a$  en la ecuación (6) son particularmente importantes en asociación con varias formas de corrosión de celdas locales, tales como corrosión por agrietamiento y corrosión por picadura, para las cuales una gran proporción de área de superficie es un factor agravante. Es fácil comprender que el efecto de una cierta cantidad de corriente anódica concentrada en un área pequeña de la superficie del metal será mucho mayor que cuando el efecto de la misma cantidad de corriente se disipe en un área mucho más grande. Este factor se expresa en la ecuación (6) expresa que la relación de superficies catódicas a anódicas es un importante factor de amplificación de la corriente anódica cuando es  $S_c/S_a \gg 1$  y un factor suprimido cuando es  $\ll 1$  [3][4].

Este efecto de área en términos de densidad de corriente se ilustra mediante combinaciones de acero – cobre como placas y los remaches utilizados para unirlos sumergiéndolos en una solución corrosiva. Si se usan remaches de acero para unir las placas de cobre, la densidad de corriente en las placas catódicas de cobre será baja, la polarización catódica del cobre será leve y la tensión del par galvánico mantendrá un valor cercano al potencial de circuito abierto. Al mismo tiempo, la densidad de corriente en los remaches pequeños de acero anódico será alta y la consecuente corrosión será bastante

severa, lo que dará lugar a la corrosión galvánica *Figura 1 a*. Con la disposición opuesta de remaches de cobre que se unen a las placas de acero, la densidad de corriente en los cátodos de cobre será alta, con la consiguiente polarización catódica considerable del cobre, lo que reduce el potencial del circuito abierto por debajo de su valor inicial. La corriente anódica disminuida se extenderá sobre las placas de acero relativamente grandes y el indeseable efecto galvánico apenas se notará *Figura 1 b*. Las mediciones de potencial de circuito abierto son sumamente inadecuadas para predecir la magnitud de los efectos galvánicos, ya que no tienen en cuenta los efectos de área y polarización. Son confiables solo para predecir la dirección de tales efectos [3][4].

Figura 1. Acoplamiento galvánico causado por remachado con diferentes metales a) remaches de acero en las placas de cobre, (b) remaches de cobre en las placas de acero [3][4].



Así como se explica en la *Figura 1 a y b*; la corrosión también se puede presentar en la superficie de un mismo un mismo material en donde existen zonas anódicas y catódicas en los límites de grano que generan micro celdas galvánicas en donde los electrones liberados de las zonas anódicas se depositan en las zonas catódicas hasta que alcanzan el equilibrio o potencial cero.

## 1.2 TERMODINÁMICA

En los procesos eléctricos y electroquímicos, el trabajo eléctrico se define como el producto de cargas movidas ( $Q$ ) por el potencial  $\epsilon$  a través del cual se mueve. Si este trabajo se realiza en una celda electroquímica en la que la diferencia de potencial entre sus dos medias celdas es  $E$ , y la carga es la de 1 mol de reactante en la que se transfieren  $n$  mol



de electrones, entonces se realiza el trabajo eléctrico ( $w$ ) por la celda debe ser  $-nE$ . En esta relación, la constante de Faraday  $F^*$  se requiere para convertir coulombs de moles de electrones. En una celda electroquímica en equilibrio, no hay flujos de corriente y el cambio de energía que ocurre en una reacción se expresa en la ecuación (7) [3][4][5].

$$w = \Delta G = -nFE \quad (7)$$

En condiciones estándar, la energía libre estándar de la reacción celular  $\Delta G^0$  está directamente relacionada con la diferencia de potencial estándar en la celda,  $E^0$ .

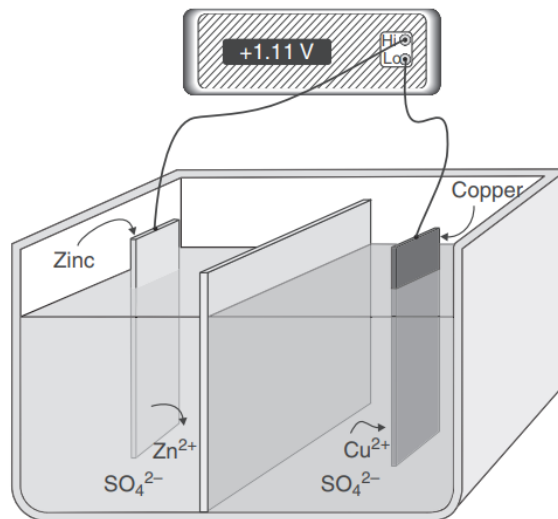
$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (8)$$

Para sólidos, compuestos líquidos o elementos, la condición estándar es el compuesto o elemento puro; para gases es 100 kPa de presión; y para los solutos es la concentración ideal de 1 M (mol / L).

Los potenciales de electrodo se pueden combinar algebraicamente para dar potencial de celda. Para una celda galvánica, como la celda Daniell mostrada en la *Figura 2*, se obtendrá un voltaje de celda positivo si la diferencia se toma de la manera descrita en la ecuación (9) y en la *Figura 2* [6].

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad (9)$$

Figura 2. Celda de Daniell para determinar leer potencial de equilibrio [6].



El cambio de energía libre en una celda galvánica, o en una celda espontánea es negativo y el voltaje de celda positivo lo que es una medida de la energía disponible. Lo contrario ocurre en una celda electrolítica que requiere la aplicación de un potencial externo para impulsar la reacción de electrólisis, en cuyo caso  $E_{celda}$  será negativo.

Otras cantidades termodinámicas pueden derivarse de mediciones electroquímicas. Por ejemplo, el cambio de entropía ( $\Delta S$ ) en una reacción de celda viene dado por la dependencia de la temperatura de  $\Delta G$ :

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

Por lo tanto:

$$\Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

Y

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = nF \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] \quad (12)$$

Donde  $\Delta H$  es el cambio de entalpía y  $T$  la temperatura absoluta en grados Kelvin (K). La constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) para la misma reacción puede ser obtenida con la ecuación (13):

$$RT \ln K_{eq} = \Delta G^0 = nFE^0 \quad (13)$$

### 1.2.1. Potencial electrodo estándar

La diferencia de potencial a través de una celda electroquímica es la diferencia en el potencial medido entre dos conductores electrónicos conectados a los electrodos. En el circuito externo, los electrones fluirán desde el punto más negativo hasta el punto más positivo y, por convención, la corriente fluirá en la dirección opuesta. Dado que el potencial del electrodo puede ser positivo o negativo, también se puede decir que los electrones en el circuito externo fluyen desde el electrodo menos positivo al electrodo más positivo. Se puede usar un voltímetro para medir las diferencias de potencial entre las celdas electroquímicas, pero no puede medir directamente el potencial real de un solo electrodo.

Sin embargo, es conveniente asignar parte del potencial de la celda a un electrodo y parte al otro [7][8].

Existen varios puntos de referencia potenciales en el uso común, pero el más antiguo es la semi celda en la que se burbujea gas hidrógeno sobre un electrodo de platino sumergido en una solución que tiene una concentración conocida de iones de hidrógeno. Esta referencia de importancia histórica. El electrodo se llama un electrodo de hidrógeno estándar (SHE) si se usa una solución estándar de ácido. Por definición, el potencial de equilibrio de este electrodo es cero a cualquier temperatura. Sin embargo, el SHE puede ser algo incómodo de usar debido a la necesidad de suministrar gas de hidrógeno. Por lo tanto, otros electrodos de referencia son altamente preferidos por consideraciones prácticas [8].

La diferencia de potencial a través de una celda reversible formada por cualquier electrodo y un SHE se denomina potencial reversible de ese electrodo  $E$ . Si este otro electrodo también se opera bajo condiciones estándar de presión y concentración, entonces la diferencia de potencial reversible en la celda es la Potencial de electrodo estándar  $E^0$  de ese electrodo [8].

Las tablas de potencial de electrodos estándar, como la *Tabla 1*, pueden obtenerse si alguno de los electrodos, operados en condiciones estándar, se designa como un electrodo estándar o electrodo de referencia con el que se pueden comparar otros electrodos.

Dado que una reacción electroquímica se puede escribir como una oxidación o reducción que causa confusión en relación con el signo del potencial de esa reacción, se adoptó una convención en Estocolmo en 1953 para escribir el potencial estándar de una reacción en referencia a su reducción ( $E^0_{\text{red}}$ ) como se muestra en la *Tabla 1* [9].

Tabla 1. Potenciales de medio de celda de reducción de estado estándar en orden alfabético [9]

| SEMIRREACCIÓN  | $E^0_{\text{red}}$ |
|--|--------------------|
| · $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$                 | · 0.7996           |
| · $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$             | · -1.706           |
| · $\text{Au}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$                 | · 1.6              |
| · $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$ | · 1.3583           |
| · $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}$             | · -0.28            |
| · $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$             | · -0.74            |
| · $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$                 | · 0.522            |

|  |           |
|--|-----------|
| · $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$  | · 0.3402  |
| · $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$  | · -0.409  |
| · $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$  | · -0.036  |
| · $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$   | · 0.0000  |
| · $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{OH}^-$  | · 0.88    |
| · $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$                          | · 1.776   |
| · $\text{Hg}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}$  | · 0.851   |
| · $\text{Hg}_2^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}$  | · 0.7961  |
| · $\text{K}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{K}$   | · -2.924  |
| · $\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$  | · -2.375  |
| · $\text{Mn}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}$  | · -1.04   |
| · $\text{Na}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}$   | · -2.7109 |
| · $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$  | · -0.23   |
| · $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \leftrightarrow 4 \text{OH}^-$                                   | · 0.401   |
| · $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$                                    | · 1.229   |
| · $\text{O}_{3(\text{g})} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$ | · 2.07    |
| · $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$  | · -0.1263 |
| · $\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$                 | · 1.467   |
| · $\text{Pt}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}$  | · 1.2     |
| · $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}$  | · -0.1364 |
| · $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$  | · -0.7628 |

### 1.2.2. Ecuación de Nernst

La ecuación de Nernst lleva el nombre del químico alemán Walther Nernst, quien estableció relaciones muy útiles entre la energía y el potencial de una celda para las concentraciones de iones participantes y otras especies químicas. La ecuación (14) se puede derivar de la ecuación que vincula los cambios de energía libre al cociente de reacción ( $Q_{\text{reacción}}$ ) [10]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q_{\text{reacción}} \quad (14)$$

Donde  $Q_{\text{reacción}}$  se define en la ecuación (16) para una ecuación generalizada de la forma



Las letras mayúsculas A, B, M y N en la ecuación (15) representan respectivamente los reactivos y productos de una reacción dada, mientras que las letras pequeñas representan los coeficientes requeridos para equilibrar la reacción [10].

$$Q_{reacción} = \frac{a_M^m \cdot a_N^n}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (16)$$

En el equilibrio,  $\Delta G = 0$  y  $Q_{reacción}$  corresponde a la constante de equilibrio ( $Keq$ ) descrita anteriormente en la ecuación (13).

En el caso de una reacción electroquímica, la sustitución de las relaciones  $\Delta G = -nFE$  y  $\Delta G^0 = -nFE^0$  en la expresión de una energía libre de reacción y la división de ambos lados por  $-nF$  da la expresión de Nernst para una reacción de electrodo descrita en la ecuación (17):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q_{reacción} \quad (17)$$

La combinación de constantes a 25 ° C (298.15 K) da la forma más simple de la ecuación de Nernst para una reacción de electrodo a esta temperatura:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q_{reacción} \quad (18)$$

En la ecuación (18), el potencial del electrodo  $\epsilon$  sería la diferencia de potencial real a través de una celda que contiene este electrodo como media celda y un electrodo de hidrógeno estándar como la otra media celda.

Alternativamente, la relación en la ecuación (9) se puede usar para combinar dos ecuaciones de Nernst correspondientes a dos reacciones de media celda, la ecuación de Nernst para este caso sería:

$$E_{celda} = (E^0_{cátodo} - E^0_{ánodo}) - \frac{0.059}{n} \log_{10} Q_{reacción} \quad (19)$$

Algunas de las especies que participan en estas reacciones de electrodos son compuestos sólidos puros y compuestos líquidos puros. En soluciones acuosas diluidas, el agua puede tratarse como un líquido puro. Para compuestos sólidos puros o compuestos líquidos puros, las actividades son constantes y sus valores se consideran unidad. Las actividades de los gases se toman generalmente como sus presiones parciales y las actividades ( $a_i$ ) de solutos como los iones son el producto de la concentración molar y el coeficiente de actividad de cada especie química ( $i$ ) [10][11][12]:

$$a_i = \gamma_i [i]_i \approx [i]_i \quad (20)$$

El coeficiente de actividad ( $\gamma_i$ ) en la ecuación (20) puede ser una función compleja que depende en gran medida de una multitud de variables a menudo difíciles de estimar. Por esta razón, generalmente es conveniente ignorar ( $\gamma_i$ ) y usar el término de concentración  $[i]$  como una aproximación de  $a_i$  [10][11][12].

### 1.2.3. Potencial de corrosión

Los principios termodinámicos pueden explicar una situación de corrosión en términos de la estabilidad de las especies químicas y las reacciones asociadas con los procesos de corrosión. Sin embargo, los principios termodinámicos no pueden usarse para predecir las corrientes de corrosión o las velocidades de corrosión. En realidad, los efectos de polarización controlan las corrientes catódicas y anódicas que son componentes integrales de los procesos de corrosión [13][14].

Cuando dos o más procesos complementarios, como los ilustrados en la *Figura 1* ocurren sobre una superficie metálica única, el potencial de corrosión que resulta de tales situaciones compromete los diversos potenciales de equilibrio de “todas las reacciones anódicas y catódicas involucradas”, caso particular que ocurre en superficies de tuberías o tanques en donde la superficie de un mismo un mismo material metálico existen zonas anódicas y catódicas dada la microestructura diferencial del metal generando  $n$  cantidad de micro celdas galvánicas [13][14].

La diferencia entre el potencial resultante  $\epsilon$  y cada potencial de equilibrio de reacción individual ( $E_{eq}$ ) se denomina polarización y se cuantifica en términos del sobrepotencial ( $\eta$ ) descrito en la ecuación (21):

$$\eta = E - E_{eq} \quad (21)$$

Se dice que la polarización es anódica cuando los procesos anódicos en el electrodo se aceleran moviendo el potencial en la dirección positiva (noble) o catódica cuando los procesos catódicos se aceleran moviendo el potencial en la dirección negativa (activa). Hay tres tipos distintos de polarización y estos son aditivos, como se expresa en la ecuación (22) [15]:

$$\eta_{Total} = \eta_{act} + \eta_{con} + iR \quad (22)$$

Donde  $\eta_{act}$ : Es el sobrepotencial de activación, una función compleja que describe la cinética de transferencia de carga de una reacción electroquímica,  $\eta_{act}$  está siempre presente y el componente principal de polarización en pequeñas corrientes de polarización o voltajes.

$\eta_{con}$ : Es la concentración de sobrepotencial, una función que describe las limitaciones de transporte de masa asociadas con los procesos electroquímicos. G es dominante a mayores corrientes de polarización o voltajes.

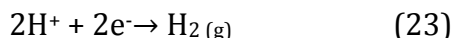
$iR$ : Es la caída óhmica. Esta función tiene en cuenta la resistividad electrolítica de un entorno cuando los elementos anódicos y catódicos de una reacción de corrosión están separados por este entorno mientras están acoplados eléctricamente.

La polarización de la activación suele ser el factor de control durante la corrosión en ácidos fuertes, ya que tanto  $\eta_{conc}$  como  $iR$  son relativamente pequeños. La polarización de la concentración suele predominar cuando la concentración de la especie activa es baja; por ejemplo, en ácidos diluidos o en aguas aireadas donde el componente activo, el oxígeno disuelto, solo está presente en niveles muy bajos. La caída óhmica se convertirá en un factor extremadamente importante al estudiar los fenómenos de corrosión para los cuales existe una clara separación de los sitios de corrosión anódica y catódica, por ejemplo, la corrosión por fisuras. La caída óhmica también es una variable importante en la aplicación de métodos de protección tales como la protección anódica y catódica que fuerza un cambio potencial de la estructura protegida al pasar una corriente en el ambiente [13][14][15].

Saber el tipo de polarización que está ocurriendo puede ser muy útil, ya que permite una evaluación de las características determinantes de un sistema de corrosión. Por ejemplo, si la corrosión se controla mediante la polarización de la concentración, cualquier cambio que aumente la velocidad de difusión de la especie activa (por ejemplo, el oxígeno) también aumentará la velocidad de corrosión. En tal sistema, se esperaría, por lo tanto, que agitar el líquido o agitarlo tendería a aumentar la velocidad de corrosión del metal. Sin embargo, si se controla la activación de la reacción de corrosión, la agitación o el aumento de la agitación no tendrán ningún efecto en la velocidad de corrosión [15].

### 1.2.3. Polarización de activación

La polarización de la activación se debe a factores retardadores que son una parte inherente de la cinética de todas las reacciones electroquímicas. Por ejemplo, considerando la evolución del gas hidrógeno descrito por la ecuación (23) [16].



Si bien esta reacción parece ser relativamente simple, la velocidad a la que los iones de hidrógeno se transforman en gas hidrógeno es en realidad una función de varios factores, incluida la velocidad de transferencia de electrones de un metal a los iones de hidrógeno. De hecho, existe una gran variabilidad en esta velocidad de transferencia de electrones en varios metales y, como resultado, la velocidad de evolución del hidrógeno desde diferentes superficies metálicas puede variar mucho.

La densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) es seguramente la variable más importante que explica las grandes diferencias en la velocidad de producción de hidrógeno en superficies metálicas. La Tabla 2 contiene la densidad de corriente de intercambio aproximada para la reducción de iones de hidrógeno en una gama de materiales. Tenga en cuenta que el valor de la densidad de corriente de intercambio de la evolución del hidrógeno en platino es aproximadamente  $10^{-2}$  A /  $\text{cm}^2$ , mientras que en mercurio y plomo es  $10^{-13}$  A /  $\text{cm}^2$ , once órdenes de diferencia de magnitud para la velocidad de esta reacción particular, cien mil millones de veces más en platino que en mercurio o plomo. Esta es la razón por la que a menudo se agrega mercurio a las celdas de energía, como las populares celdas primarias alcalinas, para sofocar la producción termodinámica del hidrógeno



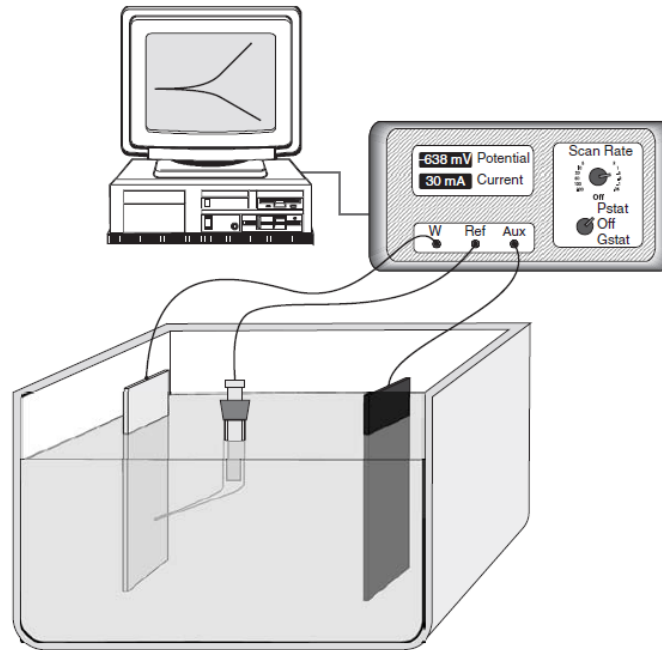
gaseoso y evitar incidentes desagradables. Esta es también la razón por la que las baterías de plomo ácido (baterías de automóvil) pueden proporcionar energía en un ambiente altamente ácido de una manera relativamente segura, a menos que se utilicen corrientes de carga excesivas [16].

Aun así, la densidad de la corriente de intercambio sigue siendo un parámetro difícil de alcanzar que puede cambiar rápidamente con las condiciones cambiantes en una superficie metálica que se modifica naturalmente durante su exposición en un entorno determinado. Un problema es que no existe un método simple para estimar la densidad de la corriente de intercambio para un sistema específico. La densidad de la corriente de intercambio debe determinarse experimentalmente explorando el potencial con una configuración de laboratorio como se muestra en la *Figura 3*. En esta disposición experimental, se utiliza un controlador de potencia de potenstioestado/galvanostato para pasar la corriente a través de la muestra o electrodo de trabajo (*W*), y un electrodo auxiliar (*AUX*) sumergido en solución mientras se monitorea el potencial del electrodo de trabajo con un electrodo de referencia y un electrodo de referencia. Capilar de luggin [17].

Tabla 2. Densidad de corriente de intercambio aproximada ( $i_0$ ) para la reacción de oxidación del hidrógeno en diferentes metales a 25 ° C.

| METAL            | $\log_{10} i_0$ (A/cm <sup>2</sup> ) |
|------------------|--------------------------------------|
| · Pb, Hg         | · -13                                |
| · Zn             | · -11                                |
| · Sn, Al, Be     | · -10                                |
| · Ni, Ag, Cu, Cd | · -7                                 |
| · Fe, Au, Mo     | · -6                                 |
| · W, Co, Ta      | · -5                                 |
| · Pd, Rh         | · -4                                 |
| · Pt             | · -2                                 |

Figura 3. Instrumentación electroquímica para realizar mediciones potenciodinámicas en las que se utiliza un controlador de potencia de potestostat / galvanostato para pasar corriente a través de la muestra o electrodo de trabajo (W) y un electrodo auxiliar (AUX), mientras se monitorea el potencial del electrodo de trabajo con un electrodo de referencia [17].



La siguiente teoría explica las matemáticas básicas que pueden ser utilizadas para extraer la densidad de corriente de intercambio de los resultados obtenidos. Una representación general de la polarización de un electrodo que soporta una reacción específica se proporciona en la ecuación de Butler-Volmer (24):

$$i_{reacción} = i_0 \left[ \exp\left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{reacción}\right) \exp\left((1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta_{reacción}\right) \right] \quad (24)$$

Dónde

$i_0$  Es la corriente anódica o catódica

$\beta$  Es la barrera de transferencia de carga (coeficiente de simetría) para la reacción anódica o catódica, generalmente cerca de 0.5

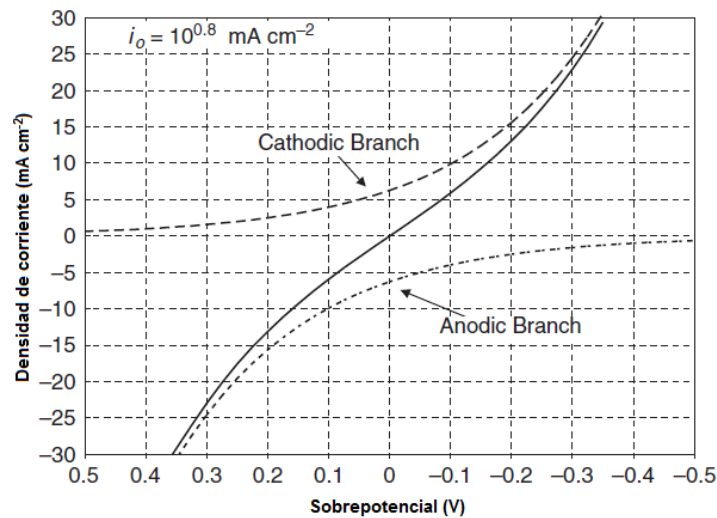
$\eta$  Es el número de electrones participantes

$R$  Es la constante de gas, es decir,  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$T$  Es la temperatura absoluta (K)

$F$  Es  $96.485 \text{ C}/(\text{mol de electrones})$

Figura 4. Diagrama de polarización de la corriente frente al sobrepotencial de la reacción del ión férrico / ferroso en paladio que muestra los estancias anódicas y catódicas del comportamiento de la corriente resultante [17].



La presencia de dos ramas de polarización en una sola reacción expresada en la ecuación (24) se ilustra en la *Figura 4* para la polarización de un electrodo de paladio sumergido en una solución que contiene concentraciones similares de iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) con una reacción completamente reversible descrita en la ecuación (25):



Cuando  $\eta_{\text{catódica}}$  es catódica es decir, negativa, el segundo término en la ecuación de Butler-Volmer se vuelve despreciable y la densidad de la corriente catódica ( $i_c$ ) se puede expresar mediante una ecuación más simple ecuación (26) y su logaritmo ecuación (27):

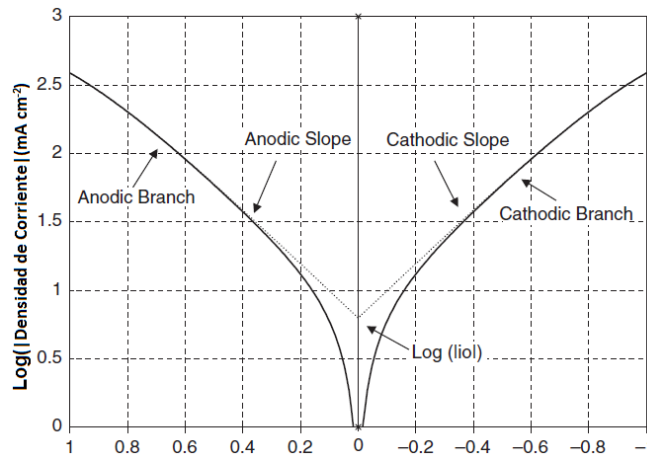
$$i_{\text{reacción}} = i_c = i_0 \exp\left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{\text{reacción}}\right) \quad (26)$$

$$\eta_{reacción} = \eta_c = b_c \log_{10} \left( \frac{i_c}{i_0} \right) \quad (27)$$

Donde  $b_c$  es el coeficiente de Tafel catódico descrito en la ecuación (28) que se puede obtener a partir de la pendiente de una gráfica de  $\eta$  contra  $\log |i|$ , con la intersección dando un valor para  $i_0$  como se muestra en la Figura 5.

$$b_c = -2.303 \frac{RT}{\beta nF} \quad (28)$$

Figura 5. Línea de  $\eta$  contra registro  $|i|$  o la gráfica de Tafel que muestra el cambio de densidad de corriente que se puede obtener con la intersección.



De manera similar, cuando  $\eta_{reacción}$  es anódica, es decir, positiva, el primer término en la ecuación de Butler-Volmer se vuelve insignificante y la densidad de la corriente anódica ( $i_a$ ) se puede expresar mediante la ecuación (29) y su logaritmo en la ecuación (30), con  $b_a$  obtenido al trazar  $\eta_{reacción}$  versus  $\log |i|$  ecuación (31) [17][18]:

$$i_{reacción} = i_c = -i_0 \exp \left( (1 - \beta) \frac{nF}{RT} \eta_{reacción} \right) \quad (29)$$

$$\eta_a = b_a \log_{10} \left( \frac{i_a}{i_0} \right) \quad (30)$$

$$b_a = 2.303 \frac{RT}{\beta nF} \quad (31)$$

#### 1.2.4. Concentración de la polarización

La polarización de concentración es el componente de polarización causado por los cambios de concentración en el entorno adyacente a la superficie, como se ilustra en la *Figura 6*. Cuando una especie química que participa en un proceso de corrosión es escasa, el transporte masivo de esa especie a la superficie corrosiva puede convertirse en control de la velocidad. Un caso frecuente de polarización de concentración ocurre cuando los procesos catódicos dependen de la reducción del oxígeno disuelto, ya que generalmente se encuentra en baja concentración, es decir, en partes por millón (ppm), como se muestra en la Tabla 3 [19].

Tabla 3. Solubilidad del oxígeno en agua saturada de aire.

| TEMPERATURA<br>(°C) | VOLUMEN<br>(cm <sup>3</sup> ) | CONCENTRACIÓN<br>(ppm) | CONCENTRACIÓN (M)<br>(μmol L <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|-------------------------------|------------------------|--|
| 0                   | 10.2                          | 14.58                  | 455.5  |
| 5                   | 8.9                           | 12.72                  | 397.4  |
| 10                  | 7.9                           | 11.29                  | 352.8  |
| 15                  | 7.0                           | 10.00                  | 312.6  |
| 20                  | 6.4                           | 9.15                   | 285.8  |
| 25                  | 5.8                           | 8.29                   | 259.0  |
| 30                  | 5.3                           | 7.57                   | 236.7  |

Como se ilustra en la *Figura 7*, el transporte de masa a una superficie se rige por tres fuerzas, es decir, difusión, migración y convección. En ausencia de un campo eléctrico, el término de migración es insignificante, ya que solo afecta a las especies iónicas cargadas, mientras que la fuerza de convección desaparece en condiciones de estancamiento. Para puramente difusión controlada.

Figura 6. Cambios de concentración en las proximidades de un electrodo que causan un efecto de polarización de concentración [19].

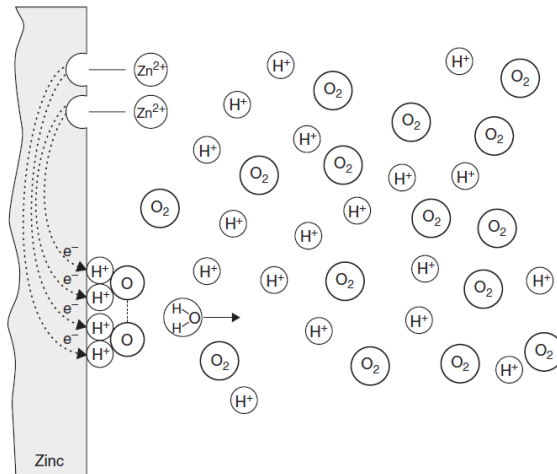
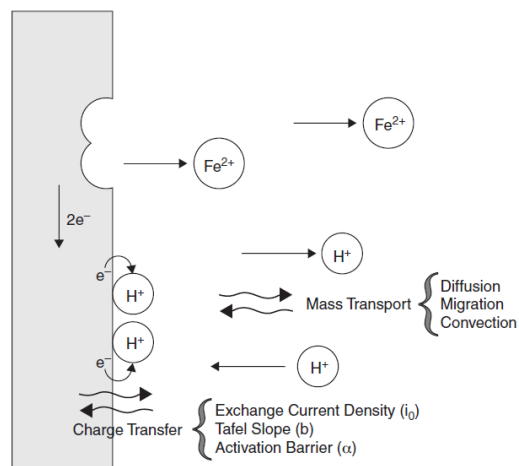


Figura 7. Representación gráfica de los procesos que ocurren en una interfaz electroquímica [19].



El transporte de masa, el flujo de una especie  $O$  a una superficie de la masa se describe con la primera ley de Fick en la ecuación (32):

$$J_O = -D_O \left( \frac{\delta C_O}{\delta x} \right) \quad (32)$$

Dónde:  $J_O$  es el flujo de la especie  $O$  ( $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )

$D_O$  es el coeficiente de difusión de la especie  $O$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )

$\delta C_0$  es el gradiente de concentración de la especie O en la interfaz entre la superficie metálica y el entorno global ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

$\delta x$  es la capa de difusión de Nernst o la capa difusa (cm)

La Tabla 4 contiene valores para  $D_0$  de algunos iones comunes. Para situaciones más prácticas, el coeficiente de difusión se puede aproximar con la ayuda de la ecuación (33) que relaciona el  $D_0$  con la viscosidad de la solución ( $\mu$ ) y la temperatura absoluta [20]:

$$D_0 = \frac{T.A}{\mu} \quad (33)$$

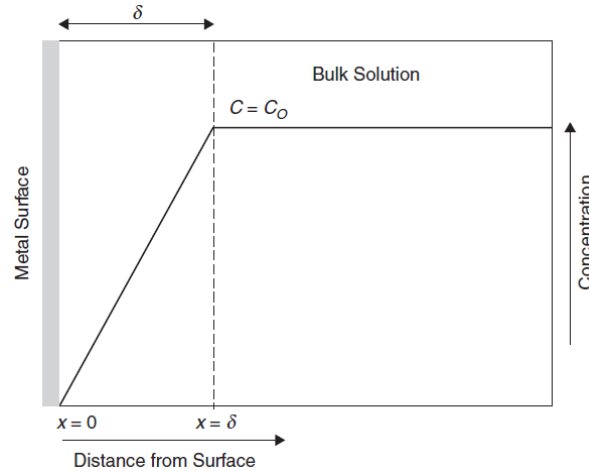
Donde A es una constante para el sistema.

Tabla 4. Coeficientes de difusión de iones seleccionados a dilución infinita en agua a 25 ° C [20]

| CATIÓN           | $D \times 10^5$<br>( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) | ANIÓN                          | $D \times 10^5$<br>( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) |
|------------------|--|--------------------------------|--|
| H <sup>+</sup>   | 9.30   | OH <sup>-</sup>                | 5.25   |
| Li <sup>+</sup>  | 1.03   | F <sup>-</sup>                 | 1.47   |
| Na <sup>+</sup>  | 1.33   | Cl <sup>-</sup>                | 2.03   |
| K <sup>+</sup>   | 1.95   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 1.90   |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.79   | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1.79   |
| Cu <sup>2+</sup> | 0.71   | SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>  | 1.06   |
| Zn <sup>2+</sup> | 0.70   | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>  | 0.92   |
| O <sub>2</sub>   | 2.26   | HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>  | 1.33   |
| H <sub>2</sub> O | 2.44   | HCO <sub>3</sub> <sup>-1</sup> | 1.11   |

La *Figura 8* ilustra el perfil de concentración-distancia en la superficie del electrodo aproximada por un gradiente simple. En este diagrama, la superficie metálica se coloca en el eje de ordenadas, mientras que el eje x expresa la distancia desde el electrodo y el eje y la concentración de las especies químicas que reaccionan. Para soluciones bien mezcladas, la concentración es constante en la región de volumen o convección.

Figura 8. Capa de difusión de Nernst para una situación actual limitante [12].



Esto está representado por la línea horizontal donde  $C=C_0$ . También hay una región donde la concentración cae a cero en la superficie del electrodo. La capa de difusión de Nernst asociada con esta caída tiene un espesor específico ( $d$ ) que depende de la naturaleza de la solución en la que se extiende. Para soluciones acuosas agitadas, el espesor de la capa de difusión varía entre 0.01 y 0.001 mm.

Para una especie química  $O$  que es consumida por la reacción catódica en la superficie de corrosión, el gradiente de concentración ( $dC/dx$ ) es mayor cuando la concentración de esa especie decae completamente en la superficie, es decir,  $C_0=0$ ; la corriente catódica está limitada en esa condición, como lo expresa la ecuación (34) [12]:

$$i_c = i_L = -nFD_0 \frac{C_0^{Bulk}}{\delta} \quad (34)$$

Para casos intermedios, es decir, cuando la corriente catódica es más pequeña que  $i_L$ , se puede evaluar  $\eta_{conc}$  usando una expresión ecuación (35) derivado de la ecuación de Nernst:

$$\eta_{conc} = -\frac{2.303*RT}{nF} \log_{10} \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (35)$$

Donde  $2.303 \times R \times T / F = 0.059$  V cuando  $T = 298.16$  K.



### **1.2.5. Caída Óhmica**

El sobrepotencial óhmico aparece en la ecuación (22) como el producto simple de una resistencia y una corriente entre los sitios anódico y catódico de un proceso de corrosión. Para muchas situaciones de corrosión, estos sitios son adyacentes entre sí y la caída óhmica es despreciable, particularmente cuando el ambiente en sí es un buen conductor electrolítico, es decir, agua de mar. Sin embargo, existen condiciones especiales en las que la separación de los sitios anódico y catódico puede ser un factor importante en el progreso de la corrosión, por ejemplo, corrosión galvánica, o incluso una parte integral de un esquema de protección particular, por ejemplo, protección anódica y catódica [20] [21].

## **2. TIPOS DE CORROSIÓN**

Es conveniente clasificar la corrosión por las formas en que se manifiesta, siendo la base de esta clasificación el aspecto del metal corroído. Cada forma puede ser identificada por simple observación visual. En la mayoría de los casos, el ojo desnudo es suficiente, pero a veces la ampliación es útil o necesaria.

La información valiosa para la solución de un problema de corrosión a menudo se puede obtener a través de la observación cuidadosa de las muestras de prueba corroídas o del equipo defectuoso. Está bien aceptado que se puede deducir mucho del examen de los materiales que han fallado en el servicio y que a menudo es posible mediante un examen visual para decidir qué mecanismos de corrosión han estado funcionando y qué medidas correctivas se requieren [22].

En otro documento la NACE ha agrupado las ocho formas de corrosión representadas gráficamente en la Figura 9 en las siguientes tres categorías indicadas en la Tabla 5:

Tabla 5. Clasificación de las formas de corrosión según las NACE.

| GRUPO |  | FORMA DE CORROSIÓN        | CARACTERISTICA  |
|-------|--|---------------------------|---|
| I     | Problemas de corrosión fácilmente identificables por examen visual                             | Corrosión uniforme        | Se caracteriza por una pérdida uniforme y regular de metal de la superficie corrosiva.  |
|       |  | Corrosión localizada      | Durante la cual toda o la mayor parte de la pérdida de metal ocurre en áreas discretas. En este esquema se encuentra la corrosión en forma de <b>grietas</b> y por <b>picaduras</b> .   |
|       |  | Corrosión galvánica       | Causada por el contacto eléctrico entre conductores disimilares en un electrolito.  |
| II    | Daño por corrosión que puede requerir medios complementarios de examen para su identificación. | Erosión-corrosión         | Una forma de ataque causada por un flujo de alta velocidad; cavitación causada a un flujo aún mayor por el colapso de burbujas formadas en áreas de baja presión en una corriente que fluye; y la fricción causada por el movimiento relativo vibratorio de dos superficies en contacto cercano bajo carga (erosión-corrosión, cavitación, fricción). |
|       |  | Corrosión intergranular   | En los límites de grano en el metal.<br>Estructura (intergranular, exfoliación).  |
|       |  | Corrosión por desaleación | Debido a la disolución selectiva de uno.<br>Componente de una aleación  |
| III   | Las muestras de  | Los fenómenos             | Fenómeno mecánico aumentado   |

|  |  |  |  |
|--|--|--|--|
|  | corrosión para estos tipos generalmente deben verificarse por microscopía de un tipo u otro. | de agrietamiento incluyen fatiga por corrosión | por ambientes corrosivos no específicos, y agrietamiento en el que se induce una falla frágil en un material dúctil bajo tensión en un entorno específico para el sistema de la aleación (agrietamiento por corrosión bajo tensión, fatiga). |
|  |  | Corrosión a alta temperatura                   | Descamación, ataque interno.   |
|  |  | Corrosión microbiana                           | Causados por ciertos tipos de bacterias o microbios cuando su metabolismo produce especies corrosivas en un entorno inocuo, o cuando producen depósitos que pueden provocar un ataque de corrosión.  |

Figura 9. Representación esquemática de las formas de corrosión.

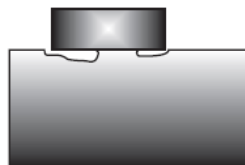
GRUPO I: Identificable por inspección visual



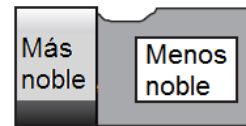
Corrosión uniforme



Picadura

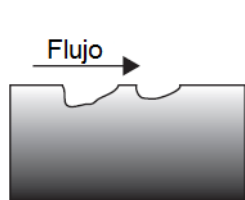


Grietas



Corrosión galvánica

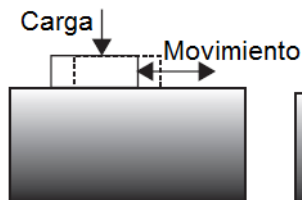
GRUPO II: Identificable con métodos especiales de inspección



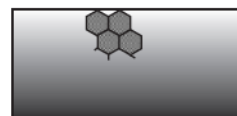
Erosión



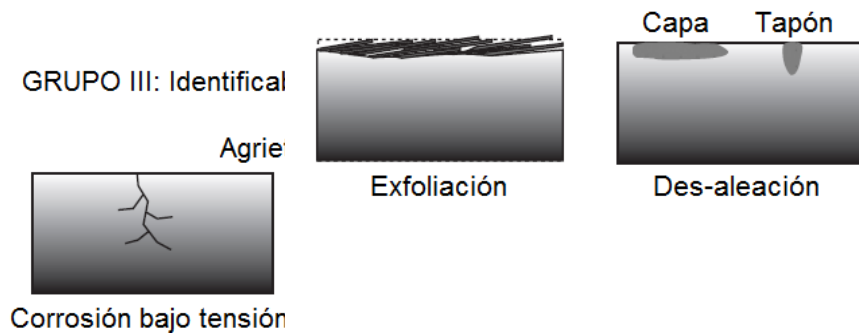
Cavitación



Desgaste



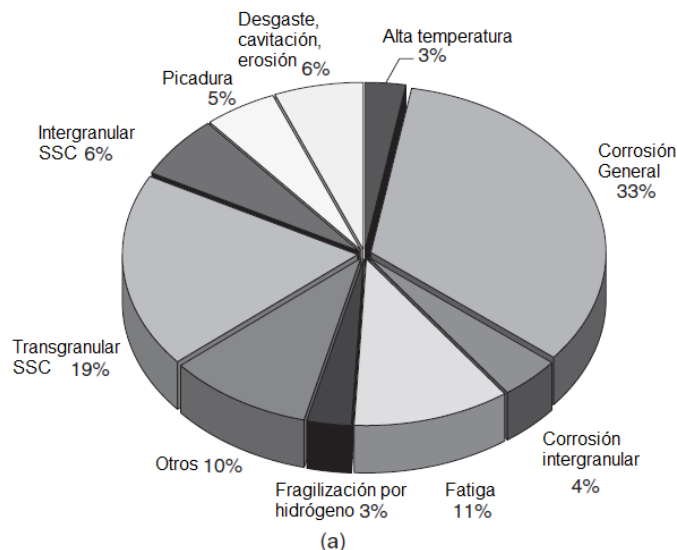
Intergranular

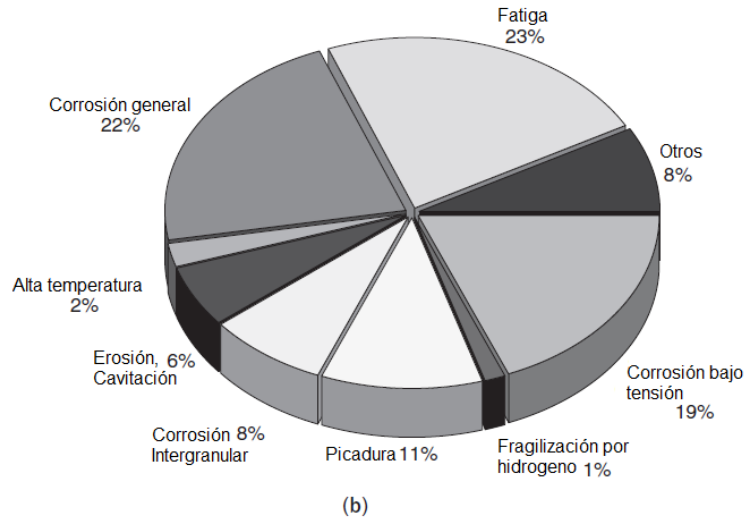


Como indicó Fontana en 1967, "Esta lista es arbitraria pero cubre prácticamente todas las fallas y problemas de corrosión". Como se reconoce claramente en esta declaración, la lista popularizada por Fontana es un intento de resumir todos los tipos de corrosión conocidos en categorías reconocibles [23].

La importancia real de cada tipo de corrosión también diferirá entre los sistemas, los entornos y otras variables operativas. Sin embargo, hay sorprendentes similitudes en las distribuciones de falla de corrosión dentro de las mismas industrias que se pueden observar al comparar las Figuras 10 (a) y (b). Ambos cuadros de distribución de fallas de corrosión representan datos de dos grandes plantas químicas en dos continentes diferentes, uno ubicado en Alemania *Figura 10 (a)* y el otro en los Estados Unidos *Figura 10 (b)* [23].

Figura 10. Estadísticas de fallas de una gran planta de proceso químico en Alemania (a) y en los Estados Unidos (b). (et. al Pierre R)





## 2.1. ATAQUE GENERAL O UNIFORME

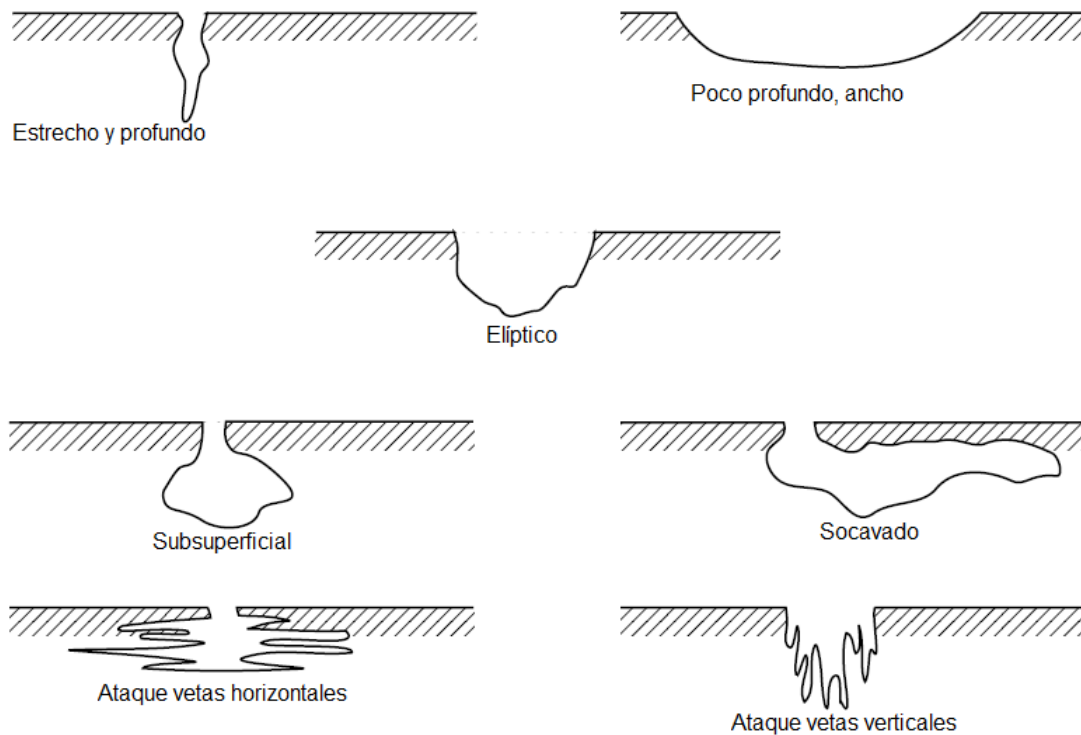
La corrosión uniforme corresponde al ataque de corrosión con la mayor pérdida de peso del metal y es una vista común donde las estructuras de acero se abandonan al óxido. Desde el punto de vista de la inspección de corrosión, el ataque uniforme es relativamente detectable y sus efectos predecibles, por lo que se considera que es menos molesto que otras formas de corrosión, a menos que el material corrosivo esté oculto a la vista. La corrosión interna de la tubería, por ejemplo, o la corrosión de los componentes ocultos y la de cualquier otra estructura enterrada o sumergida son buenos ejemplos de que incluso el proceso de corrosión más simple debe ser monitoreado [24].

## 2.2. CORROSIÓN POR PICADURA

Probablemente el tipo más común de corrosión localizada es la picadura, en la cual se eliminan pequeños volúmenes de metal por corrosión de ciertas áreas de la superficie para producir cráteres o picaduras que pueden culminar en la perforación completa de una tubería o pared del recipiente. La corrosión por picadura puede ocurrir en una superficie metálica en un líquido estancado o de movimiento lento. También puede ser el primer paso en la corrosión de grietas y muchas de las celdas de corrosión. Se considera que la picadura es más peligrosa que el daño por corrosión uniforme porque es más difícil de detectar, predecir y de controlar. Una fosa pequeña y estrecha con una pérdida total de metal mínima puede provocar el fallo de todo un sistema de ingeniería. Solo una pequeña

cantidad de metal está corroído, pero las perforaciones pueden llevar a la reparación costosa de equipos costosos. La corrosión por picadura, puede asumir diferentes formas, como se ilustra en la Figura 11 [25][26][27].

Figura 11. Variaciones típicas en la forma de la sección transversal de las fosas.



Dicha localización de los procesos de corrosión anódica y catódica se caracteriza por la relación de área de superficie ( $S_a/S_c$ ) para estos dos procesos, donde  $S_a$  y  $S_c$  son las áreas que soportan, respectivamente, las reacciones anódica y catódica. La relación  $S_a/S_c$ , o grado de localización, puede ser una fuerza impulsora importante de todos los problemas de corrosión localizados porque una situación de corrosión corresponde a corrientes absolutas anódicas y catódicas iguales. Los microentornos corrosivos, que tienden a ser muy diferentes del entorno general, a menudo desempeñan un papel en la iniciación y propagación de los pozos de corrosión [25][26][27].

Esto complica enormemente la tarea de predicción. Además de la pérdida de espesor localizada, las picaduras de corrosión también pueden ser perjudiciales al actuar como

elevadores de tensión. La fatiga y el agrietamiento por corrosión bajo tensión pueden iniciarse en la base de los pozos de corrosión [25][26][27].

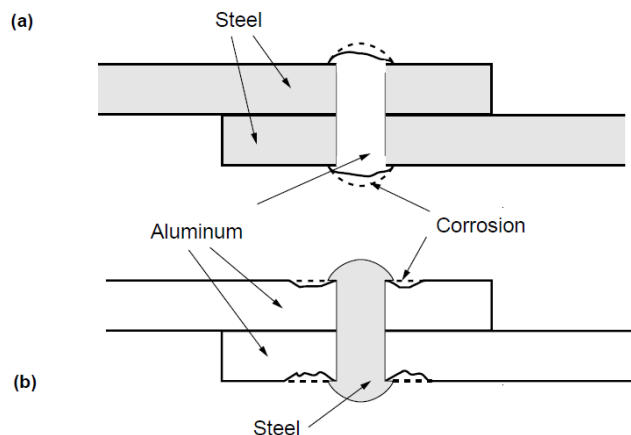
### 2.3. CORROSIÓN POR GRIETAS

La corrosión por grietas es una forma de corrosión localizada que generalmente se asocia con una solución estancada en el nivel microambiental. Dichos microentornos estancados tienden a ocurrir en grietas (áreas protegidas) como las que se forman bajo juntas, arandelas, material aislante, cabezales de sujetadores, depósitos superficiales, recubrimientos desunidos, roscas, juntas de solape y abrazaderas. Debido a que la difusión de oxígeno en la grieta está restringida, una celda de aireación diferencial tiende a instalarse entre la grieta (microambiente) y la superficie externa (ambiente a granel). La reacción de reducción de oxígeno catódico no se puede mantener en el área de la grieta, lo que le da un carácter anódico en la celda de concentración. Este desequilibrio anódico puede conducir a la creación de condiciones microambientales altamente corrosivas en la grieta, lo que conduce a una mayor disolución del metal [27].

### 2.4. CORROSIÓN GALVÁNICA

La corrosión galvánica (también llamada "corrosión por metales diferentes") se refiere al daño por corrosión inducido cuando dos materiales diferentes se acoplan en un electrolito corrosivo. En una pareja bimetalica, el material menos noble se convierte en el ánodo y tiende a corroerse a una velocidad acelerada, en comparación con la condición no acoplada y el material más noble actuará como el cátodo en la celda de corrosión [28].

Figura 12. Esquema de corrosión galvánica en interfaces de diferentes metales

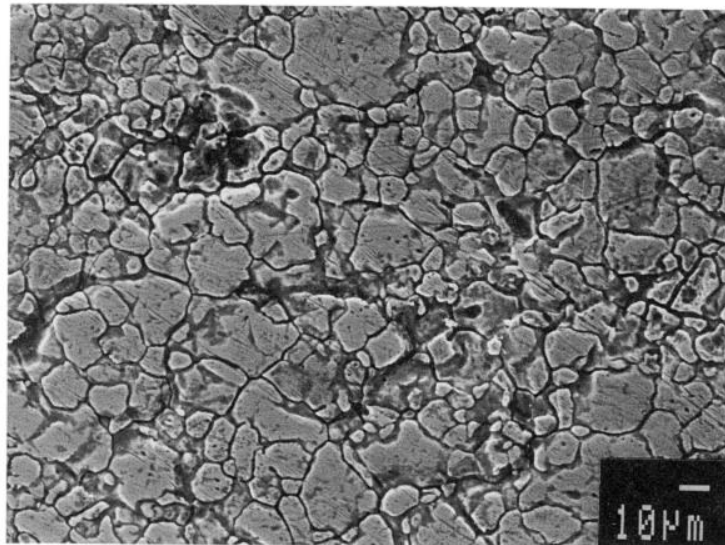


## 2.5. CORROSIÓN INTERGRANULAR

La corrosión intergranular es una forma de ataque localizado en el que un camino estrecho se corroe preferentemente a lo largo de los límites de grano de un metal. A menudo se inicia en la superficie y procede por acción de la celda local en la vecindad inmediata de un límite de grano. Aunque el mecanismo detallado de la corrosión intergranular varía con cada sistema metálico, su apariencia física a nivel microscópico es bastante similar para la mayoría de los sistemas *Figura 13*. Los efectos de esta forma de ataque sobre las propiedades mecánicas pueden ser extremadamente dañinos.

En estos casos, la fuerza motriz es una diferencia en el potencial de corrosión que se desarrolla entre el límite del grano y el material a granel en los granos adyacentes. La diferencia en el potencial puede ser causada por una diferencia en la composición química entre las dos zonas. Esto puede desarrollarse como resultado de la migración de impurezas o elementos de aleación en una aleación a los límites de grano. Si la concentración de elementos de aleación en la región del límite del grano llega a ser suficiente, una segunda fase o constituyente puede separarse o precipitar. Esto puede tener un potencial de corrosión diferente al de los granos (o matriz) y causar la formación de una celda local [29].

Figura 13. Ataque de límite de grano de corrosión intergranular y granos caídos. Tomado de:<http://www.ssina.com/corrosion/igc.html>



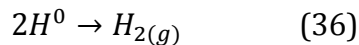


## 2.6. DES-ALEACIÓN

Otro tipo de corrosión localizada implica la eliminación selectiva por corrosión de uno de los elementos de una aleación por ataque preferencial o por disolución del material de la matriz. Los diversos tipos de disolución selectiva han sido nombrados por la familia de aleaciones que se ha visto afectada, generalmente sobre la base del elemento disuelto [30].

## 2.7. AGRIETAMIENTO INDUCIDO POR HIDRÓGENO

El hidrógeno atómico, es lo suficientemente pequeño como para difundirse fácilmente a través de una estructura metálica. Cuando la red cristalina está en contacto o está saturada con hidrógeno atómico, las propiedades mecánicas de muchos metales y aleaciones disminuyen. El hidrógeno atómico naciente puede producirse como una reacción catódica, ya sea durante los procesos de corrosión natural o forzado por la protección catódica, cuando están presentes ciertas especies químicas que actúan como catalizadores negativos (es decir, venenos) para la recombinación de hidrógeno atómico a molecular como se muestra en la ecuación (36) [31].



Si se suprime la formación de hidrógeno molecular, el hidrógeno atómico naciente puede difundirse en los intersticios del metal en lugar de evolucionar de forma inocua como un producto de reacción. Hay muchas especies químicas que envenenan esta recombinación (por ejemplo, cianuros, arsénico, antimonio o compuestos de selenio). Sin embargo, la especie más comúnmente encontrada es el sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), que se forma en muchas descomposiciones naturales y en muchos procesos petroquímicos. Los procesos o condiciones que involucran sulfuro de hidrógeno húmedo, es decir, servicios agrios y la alta incidencia de HCl inducido por sulfuro pueden dar lugar a agrietamiento por estrés de sulfuro (SSC), que ha sido una fuente continua de problemas en campos de exploración y explotación de petróleo y gas. Sin embargo, se encuentran problemas similares donde se encuentra el sulfuro de hidrógeno húmedo (por ejemplo, sistemas de lavado de gases ácidos, plantas de agua pesada y tratamiento de aguas residuales) [31][32].

## **2.7. AMPOLLAS DE HIDRÓGENO**

La formación de ampollas de hidrógeno ocurre predominantemente en aleaciones de acero de baja resistencia cuando el hidrógeno atómico se difunde a defectos internos, como laminaciones o inclusiones no metálicas, donde puede recombinarse como hidrógeno molecular ( $H_2$ ). Cuando esto sucede, se pueden generar tremendas presiones internas que causan divisiones, fisuras e incluso ampollas en la superficie del metal. Por lo general, en algunas ocasiones también se han observado ampollas de más de 1 cm de diámetro hasta ampollas de más de 1 m de diámetro. La tendencia de las aleaciones de acero a la formación de ampollas se puede prevenir mediante el uso de aceros sanos que contienen pocas inclusiones y defectos [32].

## **3. CORROSIÓN INDUCIDA POR LA VELOCIDAD**

La corrosión inducida por la velocidad se refiere a problemas causados o acelerados por el movimiento relativo del ambiente y la superficie del metal. Se caracteriza por características de superficie con un patrón direccional que son el resultado directo de los medios que fluyen.

Con la excepción de la cavitación, los problemas de corrosión inducidos por el flujo generalmente se denominan erosión-corrosión, y abarcan la disolución por el flujo y el ataque por impacto. El fluido puede ser acuoso o gaseoso, monofásico o multifase [33].

### **3.1. EROSIÓN - CORROSIÓN**

La corrosión por erosión es el daño acumulado inducido por las reacciones de corrosión electroquímica y los efectos mecánicos del movimiento relativo entre el electrolito y la superficie corrosiva. La corrosión por erosión se define como la degradación acelerada en presencia de este movimiento relativo. El movimiento suele ser de alta velocidad, con desgaste mecánico y efectos de abrasión. Las ranuras, los barrancos, los bordes redondeados y las ondas en la superficie que generalmente indican la direccionalidad caracterizan esta forma de daño. La corrosión por erosión se encuentra en sistemas como

tuberías (especialmente curvas, codos y juntas), válvulas, bombas, boquillas, intercambiadores de calor, álabes de turbina, deflectores y molinos [34].

### **3.2. CAVITACIÓN**

El daño por cavitación (a veces denominado corrosión por cavitación o erosión por cavitación) es una forma de corrosión localizada combinada con el daño mecánico que se produce en líquidos turbulentos o que se mueven rápidamente y toma la forma de áreas o parches de superficie picada o rugosa. La cavitación se ha definido como el deterioro de una superficie causado por la formación repentina y el colapso de burbujas en un líquido. Se ha definido de manera similar como el ataque localizado que resulta del colapso de huecos o cavidades debido a la turbulencia en un líquido en una superficie metálica. La cavitación también ocurre en áreas de alta vibración, como en los pistones del motor y los revestimientos de los pistones. En algunos casos, la protección catódica ha logrado reducir o prevenir el daño por cavitación, pero como el daño por cavitación generalmente involucra procesos tanto físicos como electroquímicos, no siempre se puede prevenir por este medio. En algunos casos, los inhibidores se han utilizado con éxito para limitar la corrosión por cavitación, como en el lado del agua de los revestimientos de cilindros de motores diésel [35].

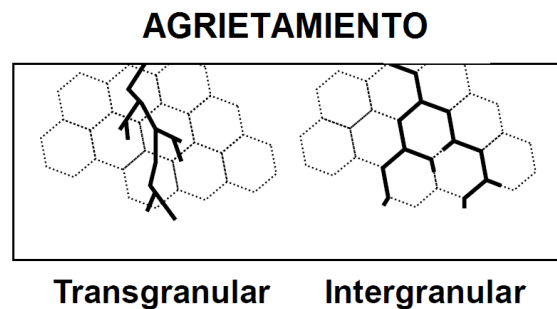
### **4. CORROSIÓN ASISTIDA MECÁNICAMENTE**

Las fuerzas mecánicas (por ejemplo, las fuerzas de tracción o de compresión) generalmente tendrán efectos mínimos sobre la corrosión general de los metales y los esfuerzos de compresión incluso reducen la susceptibilidad de los metales a agrietarse. De hecho, a menudo se usa el granallado para reducir la susceptibilidad de los materiales metálicos a la fatiga, al agrietamiento por corrosión bajo tensión (SCC) y otras formas de agrietamiento. Sin embargo, una combinación de tensiones de tracción y un entorno corrosivo específico es una de las causas más importantes de agrietamiento catastrófico de estructuras metálicas. SCC y otros tipos de agrietamiento ambiental también son las formas más insidiosas de corrosión porque las grietas ambientales son microscópicas en sus primeras etapas de desarrollo. En muchos casos, no son evidentes en la superficie expuesta mediante el examen visual normal, y solo pueden detectarse mediante examen microscópico con un

microscopio óptico o electrónico de barrido. A medida que la fisuración penetra más en el material, eventualmente reduce la sección transversal de soporte efectiva hasta el punto donde la estructura falla por sobrecarga o, en el caso de los recipientes y tuberías, se produce un escape (filtración) del líquido o gas contenido [36][37].

El agrietamiento suele ser intergranular (intercristalino) como se muestra en la figura 6.44 o transgranular (transcristalino) como se ilustra en la Figura 14, ocasionalmente, ambos tipos de agrietamiento se observan en una falla. Las grietas intergranulares siguen los límites de grano en el metal. Las grietas transgranulares atraviesan los granos sin tener en cuenta los límites de los granos. La morfología de las grietas puede cambiar cuando el mismo material se expone a diferentes ambientes [37].

Figura 14. Tipos de agrietamiento transgranular e intergranular.



#### **4.1. AGRIETAMIENTO POR CORROSIÓN BAJO TENSIÓN**

El SCC es un proceso mecánico-químico que conduce al agrietamiento de ciertas aleaciones a esfuerzos por debajo de sus resistencias a la tracción. Se requiere una aleación susceptible, el ambiente químico adecuado, más un esfuerzo de tracción duradero. Es probable que no haya sistemas de aleación completamente inmunes a SCC en todos los entornos. Por lo general, hay un período de inducción, durante el cual el craqueo se nuclea a nivel microscópico. Este período de latencia puede ser bastante largo (por ejemplo, muchos meses o años) antes de pasar a la etapa de propagación [38].

El SCC es un proceso anódico, un hecho que puede verificarse utilizando la protección catódica como una medida de remediación efectiva. SCC puede ocasionar ocasionalmente

corrosión por fatiga, o lo contrario. Por lo general, la verdadera naturaleza del agrietamiento puede identificarse por la morfología de las grietas observadas. En una falla por SCC generalmente hay poca pérdida de metal debido a la corrosión general. Por lo tanto, el fallo de un perno de tensión oxidado hasta que no puede sostener la carga aplicada no se clasifica como SCC [38][39].

## **4.2. FATIGA POR CORROSIÓN**

La fatiga es la falla de un metal por agrietamiento cuando se somete a una tensión cíclica. El caso habitual implica tensiones que fluctúan rápidamente y pueden estar muy por debajo de la resistencia a la tracción. A medida que aumenta el estrés, el número de ciclos necesarios para causar fracturas disminuye. Para los aceros, generalmente hay un nivel de estrés por debajo del cual no se producirá ninguna falla, incluso con un número infinito de ciclos, y esto se denomina límite de resistencia. En la práctica, el límite de resistencia se define como el nivel de estrés por debajo del cual no se produce ninguna falla en un millón de ciclos. Una curva de fatiga típica de la curva S-N, comúnmente conocida como curva S-N, se obtiene trazando el número de ciclos requeridos para causar fallas en contra del esfuerzo cíclico máximo aplicado [40].

## **4.3. CORROSIÓN POR FRICCIÓN**

La corrosión por fricción se refiere al daño por corrosión en las asperezas de las **superficies de contacto**. Este daño se induce bajo carga y en presencia de movimiento de superficie relativo repetido, como se induce, por ejemplo, por vibración. Las fosas o ranuras y los residuos de óxido caracterizan este daño, que generalmente se encuentra en la maquinaria, los conjuntos atornillados y los rodamientos de bolas o de rodillos. Las superficies de contacto expuestas a la vibración durante el transporte están expuestas al riesgo de corrosión por fricción. Se pueden producir daños en la interfaz de dos superficies altamente cargadas que no están diseñadas para moverse una contra otra. El tipo más común de desgaste es causado por la vibración. La película protectora sobre las superficies metálicas se elimina por la acción de frotamiento y expone el metal activo y fresco a la acción corrosiva de la atmósfera [41].

Las condiciones necesarias para la aparición de desgaste son (1) la interfaz debe estar bajo carga, y (2) el movimiento vibratorio u oscilatorio de pequeña amplitud debe hacer que las superficies se golpeen o se rocen entre sí. Los resultados del desgaste son los siguientes:

- Pérdida de metales en el área de contacto.
- Producción de residuos de óxido.
- Grietas, agarres, fatiga o agrietamiento del metal

## 5. CORROSIÓN INTERNA EN DUCTOS DE GAS Y PETROLEO

### 5.1. FACTORES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN INTERNA

M. Askari, define que los mecanismos activos de corrosión y su velocidad dependen esencialmente de la composición química del agua en el petróleo y el gas. Ya que la característica principal para que un fluido sea corrosivo depende del agua de condensación y agua de formación en las tuberías y los contenidos de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Por tal motivo el autor propone una clasificación de los principales riesgos de corrosión interna en ductos consignados en la Tabla 6 en donde relaciona el tipo de corrosión presentada con el fluido transportado y los principales factores que influyen para que este daño ocurra [42].

Tabla 6. Principales riesgos de corrosión en ductos (et.al M. Askari [42])

| TIPO DE CORROSIÓN                                | FLUIDO DE TUBERÍA                        | PRINCIPALES FACTORES QUE INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN               |
|--|--|--|
| Corrosión influenciada por microorganismos (MIC) | Petróleo y agua de producción/inyección. | Sulfato, nutrientes, tipo de bacteria, pH, caudal, salinidad, temperatura.   |
| Corrosión por CO <sub>2</sub>                    | Petróleo, gas y agua/gas de inyección    | Presión y temperatura, contenido de gas ácido, pH in situ, régimen de flujo, |

|   |   |  |
|---|---|--|
|   |   | corte de agua  |
| Corrosión por CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S | Petróleo, gas y agua/gas de inyección       | Presión y temperatura, contenido de gas ácido, pH in situ, régimen de flujo, corte de agua, relación de gas ácido, actividades microbianas |
| Corrosión de primera línea (TOLC)               | Temperatura del gas húmedo estratificado.   | Contenido de ácido orgánico, tasa de condensación del agua.  |
| Corrosión por oxígeno y otros oxidantes.        | Inyección de agua                           | Contenido de O <sub>2</sub> , temperatura y caudal, cloro residual.  |
| Corrosión bajo depósito                         | Petróleo e Inyección de agua de producción. | Sólidos, incrustaciones, caudal.   |

### 5.1.1. CO<sub>2</sub> (Corrosión dulce)

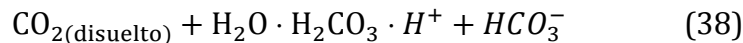
La corrosión por CO<sub>2</sub> se considera un problema común en los campos de producción de petróleo y gas. A pesar de los esfuerzos sistemáticos realizados para analizar y extraer los modelos apropiados para la predicción de este tipo de corrosión, sigue siendo un fenómeno que no todos sus aspectos son claros, y existe cierta incertidumbre con respecto al mecanismo y los parámetros efectivos. Además, los modelos de información exacta y existente no incluyen información detallada sobre los entornos con corrosividad severa. El dióxido de carbono seco no es corrosivo a temperaturas comunes de los sistemas de petróleo y gas, pero cuando se disuelve en la fase acuosa, provoca la reacción electroquímica entre el acero y los medios que se activan. El gas CO<sub>2</sub> tiene una alta solubilidad en agua, parámetro proporcional a la conductividad de la misma e implícitamente con la cantidad de iones contenidos en ella. La solubilidad de CO<sub>2</sub> comparada con la del agua es ligeramente mayor. Los fluidos de los hidrocarburos generalmente están en contacto con la fase acuosa y, en muchos casos, los depósitos de hidrocarburos contienen una cantidad significativa de CO<sub>2</sub>. Como resultado, el CO<sub>2</sub> se disuelve en la fase acuosa del producto de hidrocarburo y esta fase acuosa provoca la corrosión del acero al carbono [43][44].

El producto y esta fase acuosa provoca la corrosión del acero al carbono; los mecanismos de corrosión del dióxido de carbono son complejos. Al principio, el gas CO<sub>2</sub> se disuelve en agua para producir iones bicarbonato, ácido carbónico e iones de hidrógeno. Todos estos componentes tienen la capacidad de migrar hacia superficies metálicas y contribuir a la

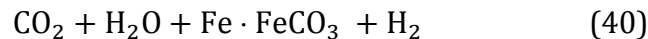
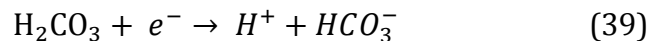
reacción de reducción. Las reacciones que incluyen bicarbonatos conducen a mayores tasas de corrosión más altas que las esperadas por la cantidad de acidez. A temperaturas inferiores a 60° C y valores de pH inferiores a 4, la corrosión se controla mediante la tasa de producción de iones de hierro con una superficie cubierta por carbonato de hierro. En muchos casos, la película semiprotectora de carbonato de hierro se forma a temperaturas superiores a 70 °C, y la reacción se controla catódicamente, lo que conduce a la disminución de la velocidad de corrosión. Esta tasa también se controla mediante la presión parcial de CO<sub>2</sub>, la temperatura, el pH (controlado por la concentración de iones de bicarbonato) y las condiciones del fluido. La tasa de corrosión más alta se ha reportado a aproximadamente 70°C [45].

Se han propuesto algunos otros mecanismos diferentes para este tipo de corrosión, y todos incluyen el ácido carbónico o el ion bicarbonato es formado por la disolución del CO<sub>2</sub> en el agua provoca tasas de corrosión más altas de lo que se esperaba de la corrosión en ácidos fuertes en el mismo pH [46].

Scmitt propone los siguientes pasos en la reacción del ácido carbónico [47]:



Otro mecanismo bien conocido se menciona a continuación [48]:



En el caso del mecanismo de corrosión del CO<sub>2</sub>, existe un debate sobre cuándo existen otros componentes disueltos en la reacción de corrosión. La velocidad de corrosión depende de la presión parcial de CO<sub>2</sub> ya que este parámetro determina el pH y la concentración de los componentes de la disolución. De hecho, toda la cadena de reacciones electroquímicas es más complicada que los casos mencionados. Dependiendo de qué paso controle la velocidad de corrosión, la dependencia de las reacciones de corrosión al pH y al CO<sub>2</sub> disuelto será diferente [46].



La corrosión localizada causada por el CO<sub>2</sub> normalmente conocida como corrosión dulce es una grave preocupación para las tuberías de petróleo y gas. Dependiendo de la condición de estancamiento del flujo y la velocidad del mismo, la corrosión localizada con CO<sub>2</sub> se divide en tres grupos ya mencionados que incluyen picaduras, ataque de mesa y corrosión localizada inducida por el flujo. La picadura ocurre a una baja velocidad del fluido y alrededor del rango de temperatura del punto de rocío. La sensibilidad a las picaduras aumenta al aumentar la temperatura y la presión parcial del CO<sub>2</sub> [46]. La corrosión por ataque de mesa es un tipo de corrosión dulce que se produce a velocidades medias o bajas del fluido, donde la película de carbonato de hierro formada en estas condiciones es inestable e incapaz de tolerar el régimen del fluido [49]. La corrosión localizada inducida por el flujo se forma en velocidades de fluido por encima del punto crítico que comienza desde los sitios de ataque con picaduras o mesa y se acelera con la turbulencia causada por cavidades, puentes alrededor de los sitios de la mesa y cualquier proyección en el camino. La turbulencia y las tensiones localizadas se generarán durante el crecimiento si la película de carbonato puede conducir a la destrucción y eliminación de las escamas protectoras. Una vez eliminada, la alta velocidad de la película fluida no permite la nueva formación de la película [46].

### **5.1.2. H<sub>2</sub>S (Corrosión ácida)**

Las reacciones de corrosión del sulfuro de hidrógeno, agua y acero son muy complejas. El H<sub>2</sub>S se disuelve en agua para formar un ácido débil, que es entonces parcialmente descompuesto para formar iones de hidrógeno y bisulfato [50]. La baja solubilidad de FeS conduce al desarrollo de productos de corrosión que protegen el acero de la corrosión, especialmente a altas concentraciones de H<sub>2</sub>S.

Dependiendo de la relación CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S en el fluido dentro de la tubería, los mecanismos de corrosión se clasifican en las siguientes tres categorías:

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S < 20: Corrosión por H<sub>2</sub>S es dominante.

20 ≤ CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S ≤ 500: Corrosión combinada de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S

CO<sub>2</sub> /H<sub>2</sub>S > 500: Corrosión de CO<sub>2</sub> dominante.

En general, las altas concentraciones de hidrógeno (superiores a 200 ppm) en la fase acuosa a alta temperatura producen una película altamente pasiva. Sin embargo, las películas conductoras de sulfuro de hierro son cátodos efectivos y, en muchos sistemas, la ruptura de la película puede causar un ataque localizado debido a la imposibilidad de la nueva formación de la película en la superficie del pozo del ánodo. A temperaturas inferiores a 40 ° C y en presencia de bajos contenidos de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, las películas a menudo están hechas de depósitos de sulfuro de hierro con una adhesión muy baja en la parte superior de la capa de carbonato de hierro gris, como se puede observar la corrosión general. El ataque localizado se puede ver en el nivel promedio de H<sub>2</sub>S [51].

### 5.1.3. Régimen de flujo y su efecto sobre la corrosión e inhibición

Hay 12 patrones de flujo en el sistema de petróleo-gas-agua, que incluyen flujo de burbujas, flujo intermitente, flujo anular, flujo estratificado y varios otros regímenes. El flujo estratificado es un régimen en el que dos fases distintas fluyen juntas, con la fase gaseosa en la parte superior y los fluidos líquidos en la parte inferior de la tubería. En bajas velocidades de gas y líquidos, se forma una interfaz plana entre ellos. Al aumentar la velocidad del gas, se forman algunas ondas en la superficie del fluido líquido, y al aumentar la velocidad del fluido líquido, se forma el flujo de lodos. Teniendo en cuenta la velocidad de los fluidos líquidos y gaseosos y las diferentes densidades de los regímenes de flujo, se puede observar cada tipo [52]. La Tabla 7 representa la ubicación vertical del agua en sistemas trifásicos. M.Askari.Op.Cit.,p.94.

Tabla 7. Distribución del flujo de agua en el flujo de agua-aceite-gas.

| PATRÓN DE FLUJO       | DISTRIBUCIÓN DE AGUA DEL AGUA Y SU UBICACIÓN. |
|-----------------------|---|
| Estratificado (ST)    | Separado, abajo                               |
| Burbuja alargada (EB) | Separado, abajo                               |
| Slug o lodos (SL)     | Dispersado / separado, en su mayoría inferior |
| Anular ondulado (WA)  | Dispersos, en su mayoría circunferenciales    |
| Niebla anular (AM)    | Dispersada, principalmente circunferencial    |

El flujo de lodos tiene cuatro regiones; película líquida nivelada junto con bolsas de aire de gas en la parte superior, región mixta, cuerpo de babosa y cola en forma de babosa. Este

flujo es el patrón más probable en tuberías que contienen petróleo, agua y gas, lo que aumenta la corrosión y disminuye el rendimiento de inhibidores de corrosión [53]. Algunas investigaciones de la década de los noventa han demostrado que debido a la alta turbulencia y al alto esfuerzo de tracción en el flujo de lodos, puede prevenir cualquier formación de la película inhibidora al separar los productos de corrosión de la superficie, aumentando la velocidad de corrosión. Por lo tanto, el conocimiento del tiempo y la ubicación de la ocurrencia del régimen de lodos son de gran importancia [54].

Otras investigaciones indican una fuerte relación entre la tasa de corrosión y los patrones de flujo en la tubería en sistemas trifásicos internos. En estas investigaciones, se define un factor constante conocido como Froude. El número de Froude representa la cantidad de turbulencia de entrada a la película colocada en la superficie de los lodos mientras pasa sobre la película líquida. Al adelgazar las capas límite y su eventual descomposición, se incrementó la tasa de corrosión. También se observó que en las trayectorias ascendentes, el número de Froude tiene un valor más alto en comparación con las trayectorias descendentes en un fluido con un régimen similar, que se debe a la disminución de la potencia de las burbujas de gas por el fluido líquido debido a la fuerza gravitacional [55][56]. Obviamente, los modelos de flujo de múltiples fases dependen en gran medida de la velocidad del fluido de gas. La investigación ha demostrado que una mayor velocidad del gas reduce la frecuencia de movimiento de los lodos, ya que la reducción del movimiento disminuye la velocidad de corrosión. La disminución de la humectabilidad del agua puede ser otra razón para la reducción de la tasa de corrosión al disminuir la frecuencia de lodos. En la región inferior de la tubería, donde la tubería está en contacto directo con el agua, existe la posibilidad de corrosión, especialmente en las soluciones salinas de agua y aceite, y para disminuir la velocidad de corrosión causada por este fenómeno, los dos fluidos deben mezclarse más [57].

## **5.2 MÉTODOS DE CONTROL DE LA CORROSIÓN INTERNA**

### **5.2.1. Pigging**

El término “pigging” se usa en el sector de tuberías para representar el proceso de uso de un dispositivo llamado “pig”. El origen del término no se conoce exactamente, pero este término se refirió originalmente a un dispositivo utilizado para medir la integridad de la

tubería, es decir, el medidor de integridad de la tubería (cerdo). El pigging implica conducir al cerdo con el fluido que fluye en la tubería a una velocidad controlada para obtener el resultado óptimo sin ninguna obstrucción en las condiciones del flujo. Dependiendo de su funcionalidad, los cerdos pueden clasificarse ampliamente en tres tipos:

- Cerdos de limpieza
- Cerdos de sellado
- Cerdos inteligentes “Inspección en línea (ILI)”

Los cerdos de limpieza se utilizan para eliminar depósitos sólidos, residuos, cera, asfaltenos, biopelículas y otros materiales extraños de la tubería. Los cerdos de sellado se utilizan para sellar, barrer líquidos (principalmente agua), aplicar inhibidores de la corrosión, recubrir la tubería y separar productos. Los cerdos de limpieza y sellado se usan normalmente en secuencia para mitigar la corrosión interna, lo que hacen limpiando la superficie y protegiéndola con inhibidores de la corrosión. Las herramientas de inspección en línea se utilizan para inspeccionar tuberías y se conocen comúnmente como cerdos inteligentes. Se realiza una operación de pigging durante la construcción, operación-mantenimiento, inspección, reparación-rehabilitación, y desmantelamiento. Los cerdos se utilizan no solo en tuberías metálicas descubiertas, sino también en tuberías metálicas con revestimientos no metálicos y en tuberías no metálicas (por ejemplo, fibra de vidrio, polietileno de alta densidad y compuestos)[58].

Los cerdos requieren instalaciones especialmente diseñadas para lanzarlos (lanzadores) y recibirlos (receptores). El lanzador y el receptor son instalaciones sofisticadas que requieren procedimientos cuidadosos para operar. El lanzador se instala aguas arriba de donde comienza la operación de pigging y el receptor se instala aguas abajo cuando se completa la operación de pigging. La distancia entre el lanzador y el receptor depende del tipo de tubería, el tipo de productos, el historial de operaciones, las ubicaciones de bombeo (en la tubería de líquido) y las estaciones de compresión (en la tubería de gas), el tipo de contaminación en la tubería y el tipo de cerdo. Normalmente, esta distancia es de 300 a 500 millas (~500 a 800 km) para un oleoducto de transmisión de petróleo, y de 100 a 200 millas (de 160 a 320 km) para un gasoducto de transmisión de gas [58].

### **5.2.2 Secado**

Si los hidrocarburos contienen agua (por ejemplo, emulsión de gas húmedo y agua en aceite), el agua se caerá durante la operación. La eliminación del agua disminuye la tendencia de la tubería a corroerse. El secado es especialmente importante después de la prueba de hidrostática y las pruebas de fugas de las tuberías de transmisión de gas. Algunas veces se asume que el aceite desplazará el agua; sin embargo, no todos los tipos de aceite tienen la tendencia a desplazar el agua. Por lo tanto, el secado también es importante para las tuberías de transmisión de aceite.

Una operación de pigging puede eliminar la mayor parte del agua pero no toda. Para eliminar completamente el agua residual del sistema, puede ser necesario un secado adicional. Algunos de los procesos de secado utilizados incluyen la inyección de glicol o metanol, secado al aire, secado al vacío y purga con nitrógeno [59].

### **5.2.3. Biocidas**

Dos métodos comunes para mitigar la corrosión influenciada microbiológicamente (MIC) son la aplicación de pigging y los biocidas. Estas dos metodologías no son mutuamente excluyentes; de hecho, un programa integrado que utilice a ambos es el mejor enfoque para controlar el MIC. La limpieza con cerdos remueve escamas, lodos y otros depósitos. De lo contrario, estos sólidos facilitan la MIC al proporcionar superficies para que sobrevivan los microbios y evitar que los biocidas alcancen la biopelícula. La limpieza también perturba, destruye y elimina físicamente las biopelículas.

La aplicación de biocidas envenena la actividad microbiana y controla efectivamente la MIC. El efecto de los biocidas depende de varios factores, como el grado de desaireación, el grado de filtración, la presencia de sólidos, la salinidad, la concentración de H<sub>2</sub>S, el pH, la temperatura, el tiempo de residencia, la fuente de agua y otros productos químicos [60].

### **5.2.4 Selección de materiales**

Se utilizan diferentes instalaciones y equipos metálicos y no metálicos en la industria del petróleo y el gas. Aunque los materiales no metálicos tienen un rendimiento notable ya veces crítico, más del 90 por ciento de los componentes usados son materiales metálicos. Sin embargo, en algunas partes clave, hay una tendencia significativa hacia el reemplazo con materiales metálicos.

En los oleoductos y gasoductos, según la corrosividad del fluido, se utilizan aceros al carbono o aleados. La mayoría de los oleoductos y gasoductos de acero al carbono se fabrican de acuerdo con la norma API 5L u otras normas similares. El grado más común de los tubos de acero al carbono es el API, X65, ya que su resistencia nominal mínima a la tracción es igual a 65 ksi. Los grados más altos, como X80, también se utilizan en aplicaciones limitadas. El craqueo de hidrógeno causado por fluidos, suelos ricos en SRB y la protección catódica se encuentran entre las características obvias de X80 y un grupo de alta resistencia de tuberías API 5L [61]. Cuando la corrosividad del fluido en la tubería es muy alta y / o el control de la corrosión mediante la adición de químicos no es técnica y operacionalmente viable, el CRA puede surgir como una opción viable. En este caso, los tubos están en una forma sólida donde el tubo está completamente hecho de CRA, o están en forma de revestimiento en el que los tubos de acero al carbono están revestidos internamente con las aleaciones de acero resistentes a la corrosión. Los tipos comunes de aleaciones CRA usadas en tuberías incluyen acero 13Cr, 316L, 625 y 825. Por ejemplo, en términos de diseño de “presión parcial de gas de sulfuro de hidrógeno igual a 1.6 bares, la temperatura de 86 ° C, altas concentraciones de cloruro y pH inferior a 3.5”, el acero al carbono con aleación de 825 revestidos es una opción adecuada. Desde un punto de vista técnico, los tubos revestidos CRA son adecuados para tales condiciones de trabajo. El costo de la aleación 825 depende en gran medida del precio de mercado del níquel y, por lo general, tiene un precio de 2,8 veces el precio del acero al carbono (que se inhibe mediante el uso de estabilizadores de pH o inhibidores de la corrosión) y las consideraciones de CAPEX y OPEX. La diferencia de CAPEX entre la elección de CRA y el acero al carbono se puede recuperar en largos períodos de tiempo. Los costos operativos son considerables y está claro que la selección del servicio de acero al carbono conduce a costos operativos más bajos que la elección de la CRA. La misma comparación se realizó utilizando el mismo diámetro y longitud de las tuberías, una operada con tuberías CRA y otra operada con acero al carbono e inhibidores de la corrosión [62].

### 5.2.5 Estabilización del pH

El control de la corrosión usando estabilizadores de pH fue estudiado en conexión con proyectos industriales durante los últimos años. Los datos también se analizaron junto con los comentarios operacionales de las empresas que utilizan esta técnica para el control de la corrosión [63]. El control de la corrosión mediante estabilizadores de pH, para sistemas de gas húmedo dulce que no producen agua, es una opción viable. En el servicio de gas húmedo dulce, el estabilizador de pH se usa una vez en el sistema (no se requiere recuperación química). Sin embargo, desde un punto de vista económico, no es tan atractivo en comparación con los inhibidores de corrosión convencionales. Los estabilizadores de pH son adecuados para los sistemas de recuperación química, donde los productos químicos estabilizadores de pH se recuperan mediante compuestos químicos inhibidores de hidratos (como el MEG).

La adición de una cantidad limitada de estabilizador de pH es suficiente para compensar la cantidad de residuos en el sistema. Este método está técnicamente justificado en tuberías donde el estabilizador de pH está en modo de recuperación y tiene un costo operativo muy bajo en relación con los sistemas inhibidores de corrosión. La técnica de estabilizador de pH no es útil en tuberías que contienen agua de formación [64].

El control de la corrosión por la estabilización del pH en el servicio ácido aún no ha sido técnicamente probado. El método de estabilización del pH está conectado con el modo de control de hidratos. Una opción seleccionada para el control de hidratos son los inhibidores de hidratos cinéticos (KHI), que pueden ser necesarios durante seis meses del año cuando la temperatura del agua es inferior a la temperatura de formación de hidratos. En el caso de la inyección de KHI, considerando que su rendimiento difiere de los inhibidores de hidratos termodinámicos como el MEG, no se recicla y, por lo tanto, se eliminará del sistema. En estas condiciones, el control de la corrosión mediante el método de estabilización del pH no es posible, y la inyección de inhibidores de corrosión es la opción de mitigación de la corrosión. En comparación, se puede afirmar que el uso del sistema KHI es mejor que el sistema MEG para reducir los gastos de capital (CAPEX) y reducir los costos en una vida útil adecuada [62][63]. El elemento clave en la estabilización del pH es alentar al sistema a formar una capa protectora de productos de corrosión en la superficie (capa de carbonato de hierro en ambientes dulces y capa de sulfuro de hierro en ambientes ácidos). Para garantizar una protección total, es esencial lograr un pH objetivo mínimo. Hay dos limitaciones para los sistemas de estabilización del pH: Composición química del agua

(presencia de las sales, que conduce a la formación de escamas de sal) y acidez alta de la solución, lo que aumenta la velocidad de inyección del producto químico estabilizador del pH. En su lugar, las principales ventajas de este método incluyen la prevención de la formación de partículas sólidas, que se forman como un producto de inhibidor de corrosión en el extremo de la tubería. Este método tiene menos efectos ambientales que la técnica de inhibidores de corrosión.

Los conceptos básicos de este método implican inyectar una sustancia química alcalina, como la metil di etanol amina (MDEA), NaOH y KOH con una concentración específica para elevar el pH del agua condensada en la línea. Si el pH aumenta a un cierto nivel (pH objetivo), la corrosión interna de las tuberías de acero al carbono se controlará y minimizará. Como se mencionó anteriormente, la inyección de un estabilizador de pH alcalino generalmente se toma con un compuesto químico controlador de hidrato (generalmente de (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-H) (MEG)) que en este caso se ofrece con la posibilidad de recuperación en el sentido descendente, y los componentes químicos se reciclan e inyectan al punto de inicio de la tubería. El papel de MDEA (CH<sub>3</sub>-N- (CH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>) es la absorción de H y, por lo tanto, aumenta la concentración de iones bicarbonato, lo que contribuye al aumento del pH y la reducción de la corrosividad del fluido en consecuencia [65].

### **5.2.6 Inhibidor de corrosión**

El uso de inhibidores de la corrosión es la técnica más común y generalizada para controlar la corrosión interna en tuberías de petróleo y gas, ya que la inyección se realiza mediante una dosis muy baja de producto químico en el rango de 10–1000 partes por millón (ppm) en el caso de la inyección continua. En el caso de una inyección discontinua o tratamiento por lotes la dosificación puede variar entre 1 a 20 % vol en donde el tipo y la cantidad de inhibidor de corrosión están asociados con el grado de corrosividad del fluido [66].

En este método, el objetivo es reducir la velocidad de corrosión a menos de 0,1 mm por año. En donde la estrategia de selección adecuada de inhibidores de corrosión requiere un protocolo de prueba completo que cubra una amplia gama de evaluaciones de laboratorio y de campo [66]. Los posibles riesgos de corrosión interna para la corrosión de las tuberías de acero al carbono con inhibidores de la corrosión se resumen en la Tabla 9. Para comprender mejor los problemas de corrosión y la posibilidad de usar inhibidores de la corrosión, algunos riesgos mencionados en la Tabla 8 se describen con mayor detalle.



Tabla 8. Riesgos de corrosión/erosión interna en tuberías de gas ácido M.Askari.Op.Cit., p.96.

| MODOS DE FALLO                                 | MECANISMO GENERAL A LA CORROSIÓN / POSICIÓN DEL FOCO DE LA CORROSIÓN   |
|--|--|
| La corrosión general, interna                  | CO <sub>2</sub> en condiciones de flujo (para relaciones de CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S ≥ 20).<br>Flujo de retorno de los rendimientos de ácido que no han sido neutralizados (también puede conducir a la corrosión localizada)  |
| La corrosión localizada, interna.              | H <sub>2</sub> S/CO <sub>2</sub> en condiciones de estancamiento / flujo bajo H <sub>2</sub> S en condiciones de flujo y estancamiento (para relaciones de CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S ≤500)<br>Presencia de azufre elemental.<br>Corrosión bajo depósito.<br>Flujo de retorno de ácidos que no han sido neutralizados.<br>(También puede conducir a la corrosión general)<br>Flujo de vuelta de los fluidos de terminación.<br>Entrada de oxígeno: conduce a la corrosión directa, formación de azufre elemental, eliminación de escamas protectoras. El oxígeno puede ingresar directamente oa través de la inyección de fluidos oxigenados (por ejemplo, MeOH)<br>Las bacterias |
| Erosión por chorro de fluido a alta velocidad. | Enfocado en curvas, tees, aguas abajo de reductores y válvulas de control, boquillas de entrada y salida de recipientes.   |
| Erosión por arena arrastrada                   | Enfocado en curvas, tees, aguas abajo de reductores y válvulas de control, boquillas de entrada y salida de recipientes  |

El reflujo ácido de los pozos en la operación de acidificación puede destruir directamente la película protectora de sulfuro de hierro. Por lo tanto, para la evaluación del inhibidor de corrosión, se debe tener en cuenta el contenido de cloruro (igual a la concentración en el agua de producción). En el caso de la producción de agua desde el reservorio, se predice que la concentración de cloruro en el reservorio será alta, que luego se reducirá durante el servicio, y el agua se condensará más. En una perspectiva práctica, se requieren métodos de control de la corrosión más estrictos cuando la concentración de cloruro es superior a

1000 ppm. Los requisitos de control de corrosión relacionados con el retorno del ácido varían según el tipo de agua formada [67].

Si solo se forma el agua condensada:

- Los pozos deben limpiarse para alcanzar un  $\text{pH} \geq 4$  y un contenido de cloruro menor que el valor diseñado. Durante el proceso de limpieza, el fluido no debe fluir en las tuberías.
- El control de la corrosión es más estricto cuando el nivel de cloruro está por encima de 10000 ppm y el control de corrosión es aplicable, como lo que ocurre cuando existe la formación de agua.
- Por debajo de 10000 ppm de contenido de cloruro, el uso de los métodos de control de corrosión depende de lo que se aplica para el agua condensada.

Si se forma agua condensada y el agua de formación:

- Los pozos deben limpiarse para alcanzar un contenido de cloruro de  $\text{pH} \geq 4$  y menos que el valor diseñado.
- Durante la limpieza, el fluido no debe fluir en las tuberías.
- Se debe utilizar el método de control de corrosión que sea aplicable a la formación de agua.

Vale la pena señalar que incluso después de que el fluido alcanzó el  $\text{pH}$  y el contenido de cloruro deseados, existía la posibilidad de una producción intermitente de lodos en el retorno del ácido. Por lo tanto, es necesario controlar el valor de  $\text{pH}$  y el contenido de cloruro. La cantidad de cloruro tiene un efecto significativo en la velocidad de corrosión del sistema, ya que destruye la película protectora de sulfuro de hierro [67].

El inhibidor de corrosión se utiliza para controlar la corrosión uniforme. Los sistemas dulces a menudo sufren ataques de picadura, especialmente en presencia de ácidos orgánicos. Los sistemas amargos también tienden a tener picaduras localizadas. Una serie de fluidos de producción conducen a la formación de sedimentos de escamas o lodos, lo que lleva a la aparición de picaduras o grietas. En estos casos, el control de la corrosión a

menudo requiere una dosis adecuada del inhibidor de la corrosión en combinación con otros tratamientos como la inhibición de incrustaciones y el tratamiento con biocidas, además de la limpieza de la tubería [59][60].

API RP 14E define la velocidad de desgaste máxima para el flujo de gas y líquido en función de la densidad del fluido (API, 1991). Sin embargo, varios sistemas dulces, debido a la alta velocidad multifase o al régimen de flujo de lodos, han experimentado la corrosión por ataque de Mesa que se controló con éxito aplicando los requisitos de diseño, el inhibidor de corrosión adecuado y el monitoreo adecuado [68]. La corrosión por ataque de mesa depende de la estructura de los productos de corrosión, así como del estado del fluido que conduce a la descomposición de las incrustaciones de carbonato de hierro mediante el mecanismo de fatiga [69]. Las moléculas inhibidoras de la corrosión no solo brindan protección, sino que también disminuyen la cantidad de líquido relacionada con la tensión de corte de la pared y, por lo tanto, disminuyen el proceso de transferencia de energía que conduce a la fatiga de la película. No se ha recomendado el uso de inhibidores de corrosión para controlar el agrietamiento (grietas por corrosión por tensión y grietas por tensión de sulfuro). Sin embargo, hay un número significativo de tuberías susceptibles a daños inducidos por hidrógeno (craqueo y formación de ampollas inducidos por hidrógeno) en servicio ácido, pero hasta el momento no se observaron problemas a través del uso de inhibidores de corrosión durante la operación. Los riesgos relacionados con el uso de inhibidores de la corrosión en la difusión del hidrógeno y la sensibilidad al daño del hidrógeno pueden evaluarse utilizando la prueba de anillo completo en condiciones simuladas [70]. El uso de inhibidores de la corrosión para reducir el daño del hidrógeno es una estrategia de alto riesgo, y necesita una gestión bien organizada de los sistemas de control de la corrosión e inyección. Cabe señalar que este enfoque contrasta con las recomendaciones de la NACE (NACE MR0175 / ISO 15156-2, 2015) [71]. Pero sigue el principio de que la grieta es una función de la difusión del hidrógeno en la microestructura de acero. La difusión y la concentración de hidrógeno en un metal pueden controlarse mediante la velocidad de corrosión / producción de hidrógeno. Para el control de agrietamiento en servicio ácido, la única opción confiable es la selección de material resistente a la fisuración de acuerdo con NACE MR0175. Desde el punto de vista de la gestión de la corrosión, el mecanismo de corrosión que puede conducir a la destrucción puede controlarse si los métodos y procedimientos de mitigación están bien organizados. La razón principal de muchos de los daños relacionados con la corrosión es la mala gestión y los errores humanos [71].

El mecanismo de protección con inhibidores de corrosión se da mediante la formación de una capa orgánica protectora que actúa como una película humectante oleosa, las características de estos inhibidores depende en gran medida de la química de la molécula orgánica, grupos funcionales, estructura tridimensional, entre otros. Pese a que existe poca información de las estructuras y tipos de inhibidores los más utilizados en la industria son los inhibidores de corrosión formadores de película orgánica, la pregunta frecuente que se discute en este caso es que los inhibidores de corrosión formadores de película se refieren a qué grupo de inhibidores de corrosión [72]. Básicamente, la mayoría de los inhibidores utilizados en los campos petrolíferos son tipos de películas anteriores, ya que las películas pueden ser delgadas (de una sola capa) o gruesas. El mecanismo de inhibición de la corrosión puede ser como la formación de una capa protectora, como una película humectante aceitosa. Los siguientes son algunos de los inhibidores de la formación de películas más comunes son: alquil morfolina, amida, amida/imidazolina, amida /imidazolina + sales trimestrales, aminas, sales de aminas, etoxilatos, ácidos carboxílicos de cadena larga, polímeros multifuncionales con bajo peso molecular, fosfonatos y ésteres de fosfonatos, sal de piridina, sales de amonio cuaternario y sulfonatos [72].

Se han realizado muchos esfuerzos para mejorar la eficiencia y el rendimiento de los inhibidores de la corrosión formadores de película en los últimos años, pero todavía hay algunas ambigüedades que deben abordarse. Debido a la naturaleza comercial y patentada de la mayoría de los inhibidores de corrosión, los fabricantes mantienen la confidencialidad de las formulaciones químicas y, por lo tanto, los artículos e informes presentados en las últimas dos décadas en el caso de los inhibidores de corrosión formadores de película son limitados. Jenkins (2011) declaró que el rendimiento de la mayoría de los inhibidores biodegradables generalmente se limita a temperaturas inferiores a 90 °C. La industria química busca desarrollar inhibidores de corrosión aplicables en ambientes corrosivos a temperaturas de hasta 120°C en circunstancias casi similares [73].

Desempeño de inhibidores de corrosión basados en ésteres de fosfato para las industrias de petróleo y gas. Los artículos publicados están relacionados principalmente con las aplicaciones de campo, incluidos el programa de control de corrosión, filosofías de diseño, programas de gestión química, monitoreo de corrosión e inyección y distribución de inhibidores de corrosión en la línea. Bonis et al. 1998 ha estudiado a fondo la mayoría de los aspectos del control de la corrosión utilizando inhibidores de la corrosión en tuberías [74]. Chen et al. 1999 utilizaron un circuito de flujo para mostrar que los inhibidores de

corrosión basados en imidazolina no tienen un rendimiento adecuado para reducir la corrosión en un sistema de dos fases (que incluye agua salada y dióxido de carbono) a altos niveles de cizallamiento estrés [75]. Kolts et al. 1995 ha demostrado que los inhibidores de corrosión pueden verse afectados por la existencia y el flujo de líquidos de hidrocarburos, y para seleccionar un inhibidor de corrosión adecuado en la condición de tres fases, es esencial realizar las pruebas de campo a altas y bajas velocidades [76].

La velocidad de corrosión en presencia de inhibidores de corrosión probados se eleva al aumentar la velocidad del fluido. Tajallipour et al. 2011 ha descrito que los inhibidores de corrosión pueden disminuir la fuerza de tensión de la superficie y, por lo tanto, reducir la tensión de corte para mejorar la inhibición de la corrosión. El control de la corrosión de las doce en punto por medio de inhibidores de corrosión se estudia ampliamente en los últimos años, y los desafíos como el de llegar a la parte superior de la línea, el efecto del tipo de inyección y el régimen de flujo fueron de gran interés para los investigadores. . El uso del control de corrosión y la medición del inhibidor de corrosión residual se ha discutido para evaluar el rendimiento de los inhibidores de corrosión. Las aminas formadoras de película, también conocidas como aminas grasas, son derivados de ácidos grasos. Estos componentes que tienen propiedades alcalinas pobres, han sido neutralizados debido a la utilización de ácidos orgánicos en la formulación del inhibidor de la corrosión o neutralizado por el efecto de los gases ácidos de fluido que finalmente ellos se convierten en componentes catiónicos con cargas positivas [76]. Dado que el electrón se libera en el cátodo debido a la corrosión, estos componentes catiónicos están unidos al cátodo y forman una capa aceitosa en la superficie del metal que evita el contacto de los gases ácidos, mientras que libera hidrógeno en el cátodo. Los inhibidores de la corrosión tienen diferentes grupos funcionales que regularmente tienen una cabeza polar que incluye ácidos grasos, aminas, imidazolina, aminas oxialquiladas y componentes como oxígeno, azufre o fósforo y sales de aminas cuaternarias. Además, los inhibidores de la corrosión que tienen una larga cadena de hidrocarburos (normalmente C14-C18) se adhieren fuertemente a la superficie [77].

#### **5.2.6.1. Imidazolina**

Las imidazolinas se usan ampliamente en la industria del petróleo y el gas, pero sus propiedades y comportamiento aún no se conocen bien. Se clasifican como surfactantes catiónicos cargados negativamente en los núcleos de imidazolina que no cambian por el

cambio de pH, y por lo tanto pueden adsorberse fácilmente en la superficie metálica cargada negativamente [78]. Para conocer el mecanismo exacto de la inhibición de la corrosión, es esencial determinar qué grupos funcionales están unidos a la superficie del metal.

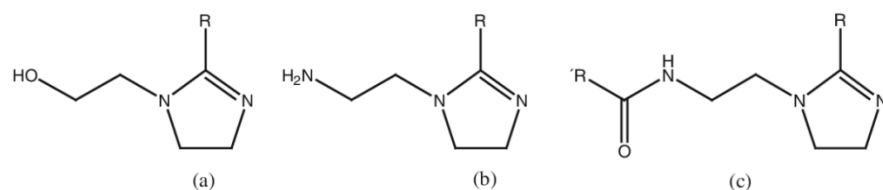
Las imidazolinas son compuestos orgánicos con dos átomos de nitrógeno en el heterociclo, y tres ubicaciones de unión apropiadas diferentes, incluidos los átomos de nitrógeno similares a la piridina de N3, pirrol como el átomo de nitrógeno N1 y el anillo aromático. Algunos de los estudios han proporcionado el modelado de la cabeza y los grupos funcionales afiliados a la adhesión de las moléculas inhibidoras de la corrosión a la superficie del metal, mientras que la cola de hidrocarburo limita la migración de agentes corrosivos de la solución a la superficie del metal y forma una monocapa [78].

En general, se cree que estos tipos de inhibidores de corrosión forman una capa autoensamblada y protegen la superficie contra la corrosión. Los sistemas autoensamblados son un conjunto de moléculas reguladas que se forman simultáneamente a través de la adsorción superficial de moléculas de surfactante activas en una superficie sólida como resultado de la interacción entre las moléculas, el sustrato-molécula y el disolvente de la molécula. Debido a las propiedades surfactantes de los inhibidores de corrosión, mientras se disuelve en una solución, la energía libre del sistema aumenta, lo que resulta en un aumento de la concentración de inhibidor de corrosión en la interfaz de la solución [79]. Las moléculas de tensioactivos se ubican preferiblemente en la interfaz solución/aire que conduce a la reducción de la tensión superficial. La reducción de la tensión superficial continúa hasta que aumenta la concentración de surfactante hasta la concentración crítica de micelas (CMC). La forma y el tamaño de las micelas se definen por la naturaleza del surfactante, la temperatura, el pH, la concentración y la fuerza iónica de la solución. La cobertura total de la superficie por la película se toma generalmente después de la saturación de las moléculas de surfactante en la solución. Las investigaciones han demostrado que los inhibidores de la corrosión con concentraciones más altas de CMC tienen más eficiencia en comparación con los inhibidores de la corrosión con concentraciones más bajas de CMC [80].

La imidazolina es una de las combinaciones formadoras de película más efectivas que se considera como un punto de partida de formulaciones en muchas patentes. En condiciones naturales, tienen baja solubilidad en agua, entonces, para generar inhibidores de la corrosión, son neutralizados por los ácidos orgánicos para aumentar su efectividad y

obtener propiedades catiónicas. La Figura 15 muestra diferentes moléculas de imidazolinas utilizadas en formulaciones de inhibidores de la corrosión [81].

Figura 15. Diferentes moléculas de imidazolinas utilizadas en formulaciones de inhibidores de la corrosión. (a) hidroxietil imidazolinas, (b) aminoetil imidazolinas, (c) amidoetil imidazolinas [81]

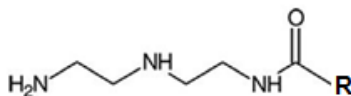


### 5.2.6.2. Amido aminas

Hoy en día, el éxito del uso de inhibidores de la corrosión de bases nitrogenadas orgánicas, tales como imidazolinas, amidas, aminas y amidoaminas y sus sales, ha sido conocido en la industria del petróleo. Debido a las diferentes estructuras y las propiedades relevantes, las amidoaminas son superiores a las alquilaminas y sus derivados, así como a la imidazolinas. Además, en comparación con las alquilaminas, estos materiales tienen mayor capacidad para recibir más nitrógeno, mayor cobertura catiónica, mayor actividad superficial y mayor capacidad para neutralizar la mayoría de los ácidos [82].

Las amidoaminas simples como monoetil o monopalmitilamida de EDA se utilizan como aditivos antioxidantes en aceites lubricantes o componentes electrónicos. La diamida de soja se puede utilizar como agente anticorrosivo de etoxilato, aunque también se recomienda la diamida DPTA. Las formulaciones que contienen N- (dimetilaminopropil) oleilamida y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> conducen a un aumento de la resistencia a la corrosión y la lubricación de la superficie del acero. Se han confirmado las aplicaciones de inhibición de la corrosión de monoamidas como la 1,3-propanodiamina o DMAPA en equipos de campos petroleros [82]. La reacción entre cantidades iguales de N-oleypropanediamine y anhídrido maleico conduce a la producción de un inhibidor de la corrosión vigoroso. La naturaleza exacta del componente sigue siendo desconocida, aunque la imida se debe considerar como el producto principal con un anhídrido de diamina como un subproducto [82], la estructura general de las amidoaminas se muestra en la Figura 16.

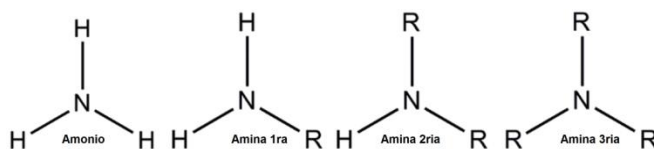
Figura 16. Estructura de las amidoaminas



### 5.2.6.3. Aminas alifáticas

En las aminas alifáticas, el nitrógeno solo está directamente conectado a los átomos de hidrógeno y los grupos alquilo. El número de grupos alquilo varía entre uno y tres, y en función del número de grupos alquilo unidos, estas aminas se dividen en aminas primarias, aminas secundarias y aminas terciarias. En la estructura de estas aminas, ningún benceno o anillo aromático está unido al átomo de nitrógeno. La alcalinidad de estas aminas es más que el amoniaco y con la adición del grupo alquilo, la alcalinidad aumenta aún más. Por lo tanto, las aminas terciarias son más alcalinas en comparación con las aminas primarias y secundarias. Las estructuras de estas aminas se muestran en la Figura 17.

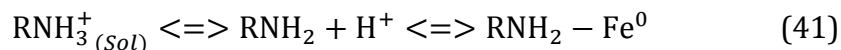
Figura 17. La estructura de las aminas alifáticas y el amoniaco.



En términos de estructura química, las aminas alifáticas son más simples que las amidoaminas y la imidazolina, que contiene cadenas de hidrocarburos con 12-18 átomos de carbono y un agente amino (-NH<sub>2</sub>) unido. Debido a las aplicaciones en diferentes industrias, usarlas como formador de películas es más barato y más económico que otros compuestos. Uno de los problemas de las aminas alifáticas, especialmente los tipos que contienen de 14 a 18 carbonos, es que son sólidas a temperatura ambiente (punto de fusión de 25–50 ° C) con usualmente poca solubilidad en solventes orgánicos, por lo tanto, su formulación para la síntesis de Los inhibidores de corrosión son difíciles [83]. Por supuesto, las aminas alifáticas de 12 cadenas derivadas del aceite de coco tienen un punto de fusión más bajo. Hay dos formas de reducir el punto de fusión de estos compuestos, incluida la metilación y la etoxilación. Por ejemplo, mientras que el punto de fusión de la dodecil amina es de 24 ° C, el punto de fusión de su derivado metilizado (dimetilamina



dodecil) es de  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La inhibición de la corrosión por las aminas alifáticas tiene lugar mediante la siguiente fórmula:

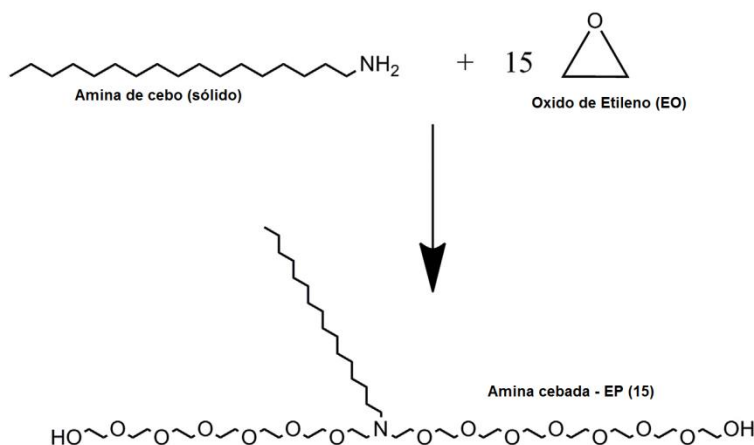


En el que  $\text{RNH}_2\text{-Fe}^0$  es un reactivo de amina que se adsorbe químicamente. El grado de absorción química depende de la resistencia de las bandas de amina-metal. La alta eficiencia de la protección en presencia de aminas alifáticas puede estar relacionada con la presencia de átomos de nitrógeno en el grupo funcional amino ( $-\text{NH}_2$ ). Debido a la alta densidad electrónica, el átomo de nitrógeno en las aminas alifáticas actúa como un centro de reacción. En presencia de etanolamina, se observó una inhibición de corrosión relativamente alta en el ácido clorhídrico. Este comportamiento puede deberse a que el grupo  $-\text{OH}$  actúa como un repelente de electrones y proporciona una alta densidad de electrones para el nitrógeno, lo que conduce a una mayor protección. El enlace de Lewis-ácido-base con inhibidor de corrosión como donador de electrones y la superficie metálica como aceptador de electrones desempeña un papel importante en la reducción de la velocidad de corrosión [83].

#### 5.2.6.4. Aminas etoxiladas

El cuarto grupo de aminas formadoras de película son las aminas etoxiladas, formadas a través de la reacción de aminas alifáticas y el óxido de etileno. Debido a su buena solubilidad en agua, desempeñan el papel del formador de película y el surfactante en la formulación de inhibidores de la corrosión. Normalmente, estas películas se utilizan como formadores de película auxiliares y tensioactivos junto con otros agentes formadores de película. Al igual que otras aminas grasas, estos compuestos también tienen propiedades alcalinas y deben ser neutralizados por los ácidos orgánicos para alcanzar su estado catiónico. Las aminas alifáticas derivadas de grasas animales tales como las aminas derivadas del sebo son un material adecuado para la reacción de etoxilación. La amina de sebo es un compuesto de dieciocho carbonos que es sólido a temperatura ambiente y apenas es soluble en solventes orgánicos. Además, debido a la etoxilación, se convierte en un líquido con alta solubilidad en disolventes acuosos y orgánicos. Cuanto mayor sea el grado de etoxilación, mayor será la solubilidad del componente en el agua [84]. La reacción de síntesis de la amina en el proceso de etoxilación se muestra en la Figura 18.

Figura 18. Síntesis de amina por etoxilación.



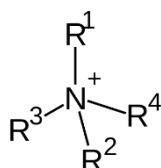
#### 5.2.6.5. Compuestos de amonio cuaternario

Los inhibidores de corrosión comerciales son en su mayoría compuestos orgánicos que contienen átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo, en los cuales las moléculas inhibidoras de la corrosión en ambientes ácidos se adsorben en la superficie del metal. La película inhibidora de la superficie separa el metal del ambiente. Uno de los miembros de los inhibidores de corrosión orgánicos son las sales de amonio cuaternario (QAS), que han encontrado aplicaciones generalizadas en diversas industrias debido a su rentabilidad, se aplican con el fin de prevenir la corrosión del hierro y el acero en ambientes ácidos [85].

Los compuestos de amonio cuaternario con la fórmula general de  $R_4-N - X$ , en la que R puede ser el mismo grupo o grupos diferentes de alquilo o heterociclos con cadena larga (12-20 átomos de carbono), X es un anión haluro, como los cloruros y bromuros. El átomo de nitrógeno está cargado positivamente y cuatro carbonos están unidos a él. Las sales de amonio cuaternario son los principales grupos tensioactivos catiónicos con propiedades anticorrosivas y suavizantes. Dado que la mayoría de las superficies sólidas y metálicas están normalmente cargadas negativamente, estos compuestos tienen una fuerte tendencia a adherirse a la superficie de los metales e inhibir la corrosión debido a su carga positiva. Teniendo en cuenta que hay una gran cantidad de  $H^+$  en el medio ambiente ácido, podría atacar la superficie metálica cargada negativamente y causar una corrosión severa. Los compuestos de amonio cuaternario cargados positivamente compiten con  $H^+$  para unirse a la superficie del metal, y cuando se unen a la superficie del metal, inhiben el contacto con materiales corrosivos formando una capa aceitosa. Por supuesto, todos los compuestos de amonio cuaternario no son adecuados para este propósito y deben contener al menos un

anillo aromático para establecer un enlace fuerte con la superficie del metal. A diferencia de las aminas grasas, los compuestos de amonio cuaternario tienen naturaleza catiónica y no necesitan ser neutralizados por el ácido. Debido a su alta solubilidad en agua, sus capacidades de formación de película no son tan fuertes como la imidazolina y la amina-poliámina, pero también pueden actuar como surfactantes [85].

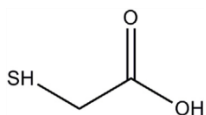
Figura 19. Catión de amonio cuaternario.



#### 5.2.6.6. Compuestos de azufre

Algunos de los componentes de azufre tienen poco efecto individual en la reducción de la corrosión, pero en combinación con las aminas formadoras de película, son capaces de mejorar su eficiencia. El ácido mercaptoacético es uno de estos componentes que se utiliza en la formulación de algunos de los productos comerciales. La estructura química del ácido mercaptoacético se muestra en la Figura 20. Se patentó la eficacia de varios derivados de tiourea para disminuir la corrosión dulce. El compuesto se obtuvo por reacción de condensación de tiourea con dietilentríamina, y dado que tiene tanto nitrógeno como azufre en su estructura, forma un enlace fuerte con la superficie del metal capaz de reducir sustancialmente la corrosión [86].

Figura 20. Estructura química del ácido mercaptoacético



---

## **CAPITULO II - MARCO METODOLÓGICO**

### **1. METODOLOGÍA**

Se realizó una revisión del estado del arte de algunos tipos de inhibidores de corrosión orgánicos comparando y discutiendo la eficiencia de inhibición a las condiciones experimentales realizadas por los autores. En este caso se resalta las temperaturas de operación para posibles mejoras en control de la corrosión interna en tuberías de transporte y ductos de petróleo y gas.

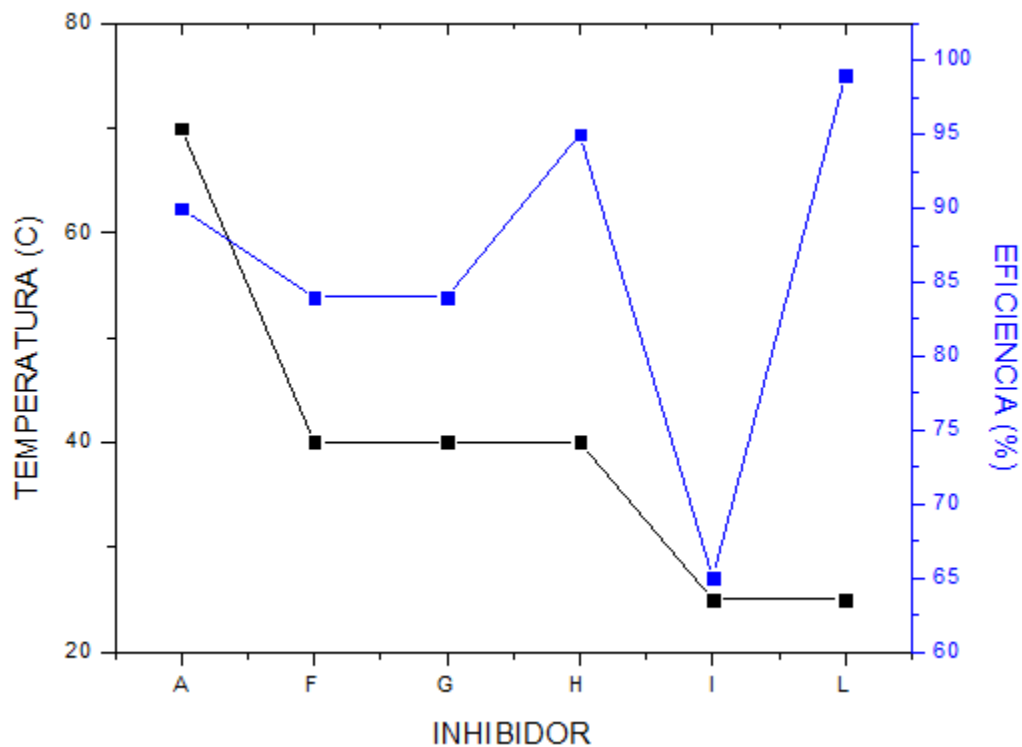
La recopilación de la información se realizó haciendo uso de las bases de datos de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia; desarrollando la investigación en una matriz de marco lógico para facilitar la conceptualización, diseño y ejecución de proyecto. En torno a la información recopilada se realizó una agrupación de inhibidores de corrosión de naturaleza orgánica formadores de película los cuales serán discutidos en el capítulo III.

## CAPITULO III - DESARROLLO

### 1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los estudios comparativos de siete tipos de inhibidores de corrosión se realizó con el fin de evidenciar las eficiencias a las diferentes temperaturas de prueba interpuestas por los autores, los inhibidores de corrosión concuerdan en el mismo tipo de acero utilizado y el medio de prueba. El medio utilizado en las siete pruebas fue 3 % w/w de NaCl como medio corrosivo, pH = 5 y simulación de flujo a 100 rpm. Los resultados de la comparación se evidencian en la figura 21.

Figura 21. Comparación de la eficiencia de inhibición de a diferentes temperaturas de los inhibidores en muestras de acero suave, en 3 % w/w de NaCl a pH=5 y flujo de 100 rpm  
(A) TOFA/DETA Imidazolina. (F) Dietilentetramina derivada de imidazolina. (G) Tetraetilenpentamina derivada de imidazolina. (H) N-[2-[(2-aminoetil)amino] etil]- 9-octadecenamida (AAOA). (I) Bis-imidazolina. (L) Amino-amina alifática



La figura 21 muestra que los mejores rendimientos de inhibición de la corrosión a una mayor temperatura la presenta el inhibidor de la familia de la imidazolina (A) TOFA/DETA, Aproximadamente 90% de eficiencia a una temperatura de 70°C. Valores aceptables por encima de los obtenidos de las familias del (L) amino-amina alifática, las cuales pese a que presentan un alto grado de eficiencia tienen un rango de temperatura de trabajo limitado. También se puede evidenciar que la (F) Dietilentetramina derivada de imidazolina y la (G) Tetraetilenpentamina derivada de imidazolina no varían significativamente su 85% de eficiencia a una temperatura de 40°C.

En caso de la dietilentriamina imidazolina (TOFA / DETA imidazolina) este tipo de inhibidor fue probado sobre acero al carbono en medio de NaCl al 3% en peso, que estaba saturado con dióxido de carbono a 20 y 70°C y pH=5 en 70 ppmv de inhibidores de la corrosión imidazolina TOFA / DETA. Los resultados indicaron que a 20 ° C, la velocidad de corrosión se redujo con la adición de 70 ppmv de inhibidor de 1 mm/año (en el caso sin inhibidor de corrosión) a 0,1 mm/año. Además, a 70 ° C, la velocidad de corrosión se redujo con la adición de 70 ppmv de inhibidor de corrosión de 4 mm/año (en el caso sin inhibidor de corrosión) a 0,2 mm / año evidenciando la eficiencia de aproximadamente el 90% [87]. En otro estudio los mismos autores Jevremovic et al., 2013 estudio el comportamiento de inhibición de la corrosión de la imidazolina TOFA / DETA en acero al carbono en medios de NaCl al 3% en peso en estado saturado de CO<sub>2</sub> a través del método de pérdida de peso. La superficie de las muestras de prueba, en presencia y en ausencia de inhibidores de corrosión, se estudió mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Su investigación se centró en la cinética y el mecanismo de adsorción del inhibidor de la corrosión (TOFA/DETA imidazolina) en oro en una solución de NaCl al 3% en peso saturado con dióxido de carbono [88]. Las condiciones de la prueba de evaluación de la corrosión se muestran en la Tabla 9 [88].

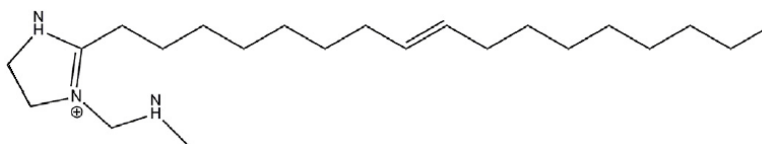
Tabla 9. Condiciones experimentales de la evaluación de la corrosión (Jevremović et al., 2013).

| Condición                               | Parámetros              |
|---|-------------------------|
| Presión total (bar)                     | 1                       |
| Solución de prueba                      | 3% en peso de NaCl      |
| Volumen de la solución, dm <sup>3</sup> | 1.8                     |
| Inhibidor de la corrosión               | TOFA / DETA imidazolina |

|                                    |                 |
|------------------------------------|-----------------|
| Concentración del inhibidor (ppmv) | 0,70            |
| Temperatura del líquido (°C)       | 20,70           |
| pH                                 | 5               |
| Mediciones                         | Pérdida de peso |

La estructura molecular de la imidazolina TOFA / DETA se muestra en la Figura 25. Como se puede ver la estructura está compuesta por un agente tensioactivo de nitrógeno de cadena larga, y sus propiedades en la interfaz de solución / aire se evaluaron midiendo la tensión mediante un método de conteo. Se llevaron a cabo estudios adicionales mediante la comparación de las ecuaciones analíticas y de laboratorio para describir los datos de isoterma de adsorción y determinar los parámetros termodinámicos. Para determinar el CMC para el inhibidor de la corrosión con imidazolina TOFA / DETA, se midió la tensión superficial en el rango de concentración de 10–90 ppm<sub>v</sub>.

Figura 22. Estructura molecular de la TOFA / DETA imidazolina



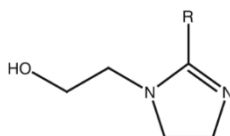
Sobre la base de los resultados de los experimentos de pérdida de peso con la adición de inhibidor de la corrosión imidazolina TOFA / DETA, la velocidad de corrosión se redujo significativamente, mientras que la eficiencia de inhibición de la corrosión fue del 95%. Las evaluaciones realizadas por AFM mostraron que el inhibidor de la corrosión TOFA / DETA imidazolina había reducido la rugosidad de la superficie y, como resultado de la formación de una película inhibidora de la corrosión, protege efectivamente la superficie del acero al carbono común contra la corrosión.

Las mediciones de micro-balanza de cristal de cuarzo (QCM) confirman que el inhibidor de la corrosión con imidazolina TOFA / DETA forma una monocapa autoensamblada en cristales recubiertos con oro. Las superficies de oro se conocen como modelos para evaluar la adsorción del inhibidor de la corrosión de imidazolina TOFA / DETA. También se ha demostrado que la cinética de absorción de los sistemas de autoensamblaje puede describirse mediante la isoterma de adsorción de Langmuir [88].

Los inhibidores de la corrosión de imidazolina TOFA / DETA, a través de las interacciones electrostáticas entre los grupos de cabeza imidazolina TOFA / DETA o los sitios activos de la superficie de oro, se adsorben en la superficie hidrofílica de oro que tiene carga opuesta, que se acompaña de repeler las pequeñas moléculas o iones, como el  $H_2O$  y  $Cl^-$  [89].

La inhibición de la corrosión del  $H_2S$  por los inhibidores de la corrosión de hidroxietil imidazolina en la tuberías se ha evaluado utilizando LPR, EIS y EN. Se han realizado evaluaciones con diferentes concentraciones de inhibidores de la corrosión, incluidos 5, 10, 25, 50 y 100 ppm en un 3% en peso de solución de NaCl que contiene  $H_2S$ . Según estas evaluaciones, se encontró que la concentración más efectiva de inhibidor era de 5 y 10 ppm, pero el rendimiento de inhibición de la corrosión se redujo después de 8 h. Además, los resultados EN indicaron que las muestras de acero analizadas a una concentración de menos de 10 ppm de inhibidor de corrosión son altamente susceptibles a la corrosión localizada debido a la formación de una película porosa de inhibidor de corrosión. En concentraciones de 50 o 100 ppm, el acero es susceptible a una combinación de corrosión general y corrosión localizada. En la existencia del inhibidor de corrosión, el exponente de Hurst fue mayor en períodos de tiempo de menos de 8 h, lo que indica el corto tiempo de retención del inhibidor de corrosión. Los datos obtenidos no fueron aplicables a ninguno de los modelos de isoterma de adsorción que representan la extrema debilidad en la adsorción del inhibidor de corrosión en la superficie del metal [90].

Figura 23. Estructura general de la molécula inhibidora de la corrosión de hidroxietil imidazolina (Lucio-Garcia et al., 2010).



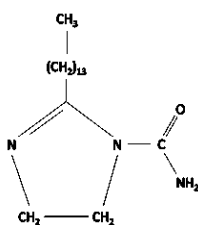
Diaz et al. (2010) estudió el control de la corrosión por  $H_2S$  en una tubería de acero al carbono de alta resistencia (API X120) con inhibidor de la corrosión carboxietil-imidazolina. Para este propósito se emplearon diversas técnicas electroquímicas, como las curvas de polarización, los métodos LPR, EIS y EN. Se utilizó una solución de NaCl al 3% en peso que contenía  $H_2S$  con y sin diésel. Las pruebas se realizaron a una temperatura de  $50^\circ C$  con diferentes dosis de inhibidor de corrosión. Para producir  $H_2S$ , se aplicó la reacción de sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ) y ácido acético. La estructura general del inhibidor de la corrosión de carboxietilimidazolina se muestra en la Figura 24, donde un anillo que



contiene nitrógeno, grupos hidrófobos C-14 saturados y grupos dependientes y grupos carboxiamido hidrófilos se unieron a uno de los átomos de nitrógeno. Se utilizó 2-propanol puro para diluir el inhibidor de la corrosión [91].

El estudio mencionado anteriormente mostró que en ausencia de diesel en la solución de prueba, la mejor condición de control de corrosión ocurrió con la dosis de 50 ppm con un IE del 98%, ya que la eficiencia tiende a disminuir con el tiempo. Esto se debe al bajo tiempo de residencia del inhibidor de corrosión. En la solución de 3% en peso de NaCl + diesel que contiene 50 ppm de inhibidores de la corrosión de carboxietilimidazolina, se observaron tres semicírculos en el gráfico de Nyquist. El semicírculo de la alta frecuencia se atribuyó al fenómeno de transferencia de carga de la superficie del metal a la solución, mientras que el segundo semicírculo en las frecuencias medias se atribuyó al desarrollo de películas de fase aceitosa. Finalmente, el último semicírculo a frecuencias más bajas indicó la formación de películas inhibidoras de corrosión en la superficie. Se observó que con la adición de diesel, la velocidad de corrosión es menor que en las condiciones no diesel. Dado que el inhibidor de corrosión probado era soluble en aceite, parecería que el diesel exhibió un efecto de co-adsorción, lo que aumenta el rendimiento del inhibidor de corrosión (Diaz et al., 2010).

Figura 24. La estructura general de la molécula de inhibidores de la corrosión de carboxietilimidazolina (Diaz et al., 2010).



Ortega-Toledo et al. (2011) investigaron exhaustivamente la corrosión con dióxido de carbono de la tubería API X120 utilizando el inhibidor de corrosión de imidazolina optimizado realizado en condiciones de flujo. En este estudio se utilizó una carboxietilimidazolina comercial producida en los laboratorios de Lakeland. Este inhibidor de la corrosión se disolvió primero en una solución de 2-propanol puro y se usó sin aditivos adicionales. La concentración del inhibidor de la corrosión, según las recomendaciones del fabricante a una temperatura constante de 50 ° C, se consideró que era de  $8,1 \times 10^{-5}$  M. La

solución de prueba se preparó con la adición de un 3% en peso de NaCl y purgando el gas dióxido de carbono, Desaireación durante 2h continuas de inyección de burbujas. Dos horas después de la corrosión previa de las muestras, se añadió el inhibidor a la solución que contenía CO<sub>2</sub> y las mediciones comenzaron después de una hora.

De acuerdo con las curvas de polarización para soluciones que contienen CO<sub>2</sub> y sin inhibidor de corrosión en un estado de fluido estático y rotativo Figura 26, se ha observado un comportamiento activo en el ánodo que al aumentar el potencial aplicado, la corriente también se incrementó sin formación de la capa pasiva. La densidad de la corriente del ánodo permanece constante, libre de la velocidad de rotación. En la otra palabra, la rama catódica muestra una corriente limitante que también se incrementa con el aumento de rpm, que se debe a la hidratación del CO<sub>2</sub> para la formación de ácido carbónico (Ortega-Toledo et al., 2011) [92].

La Figura 25 muestra la comparación entre los resultados obtenidos por Diaz et al., 2010 y Ortega-Toledo et al., 2011 respecto a las eficiencias obtenidas a 50°C y pH=5 en muestras de acero API X120 para los diferentes medios corrosivos mencionados anteriormente, en donde se corrobora el efecto corrosivo predominante por CO<sub>2</sub> y su relación con una menor eficiencia en inhibidores tipo carboxietil-imidazolina.

Figura 25. Eficiencia de la carboxietil-imidazolina en acero API X120 en medio corrosivo de 3 %w NaCl + H<sub>2</sub>S y 3 %w NaCl + CO<sub>2</sub> con concentraciones de inhibidor variables.

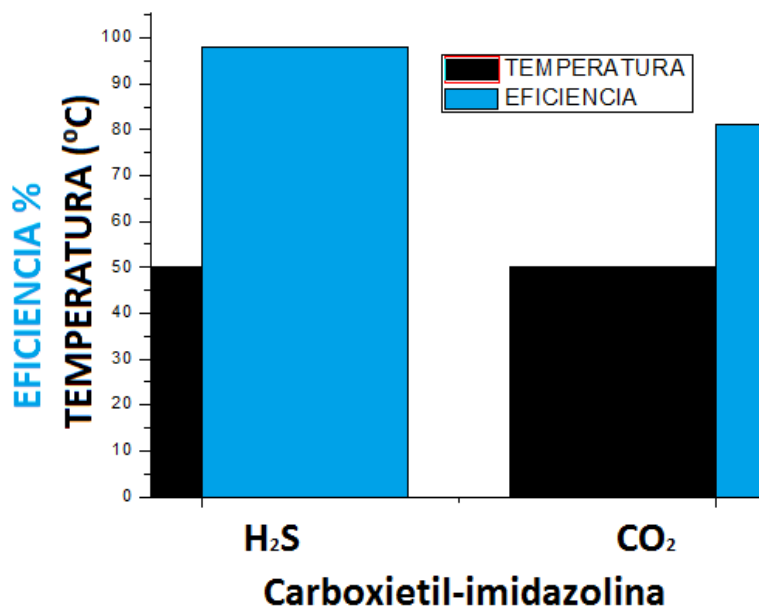
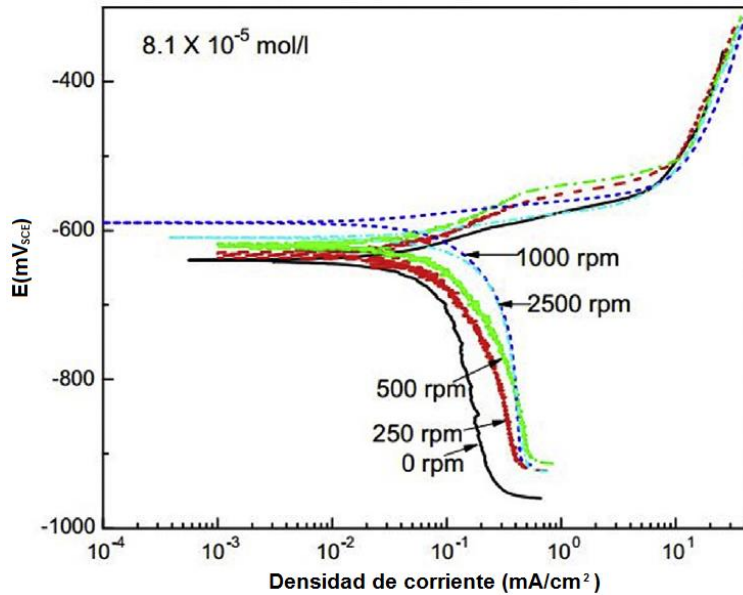
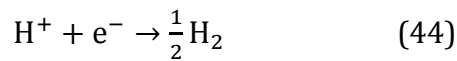
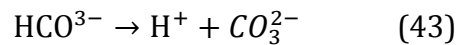
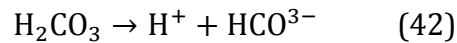


Figura 26. Efecto de la rotación en las curvas de polarización (Ortega-Toledo et al., 2011).



La menor eficiencia del inhibidor se puede deber a la des-aireación de la solución. La reducción de los iones  $H^+$  es la reacción catódica preferida que se produce a través de la descomposición del ácido carbónico descrita a continuación:



De acuerdo con las curvas de polarización,  $E_{corr}$  se vuelve más noble e  $i_{corr}$  también se eleva junto con la velocidad de rotación, y después de la velocidad de 500 rpm, alcanza una velocidad casi constante. En presencia de inhibidores de la corrosión, cuando el potencial de polarización está cerca de valores relativamente positivos, a excepción de la velocidad de rotación de 1000 y 2500 rpm, es visible un aumento repentino en el contenido de la rama anódica. Esto representaría un proceso de desorción (Hong et al., 2002)[93].

La cobertura superficial de los componentes adsorbidos con propiedad de inhibición ( $\theta$ ) generalmente disminuye al aumentar el potencial anódico. El aumento del potencial de polarización aumenta la disolución del metal, no solo en las superficies sin componentes inhibidores de la corrosión, sino también en las superficies que poseen componentes inhibidores de la corrosión, ya que los componentes se vuelven estables a altos potenciales. Este proceso de desorción termina en los potenciales cerrados a  $-530$  mV / SCE a velocidades cercanas a 0, 250 y 500 rpm. Pero a velocidades de 1000 o 2500 rpm, este proceso no está presente, lo que indica que la película es inestable a estas velocidades. En todos los casos, se detecta una densidad de corriente anódica limitada que puede ser debida a la influencia de la difusión del electrolito a través del inhibidor de corrosión formador de película. En la rama catódica, se observa una densidad de corriente de cátodo limitada que es el resultado de la hidratación de  $\text{CO}_2$ . La Tabla 10 muestra el resumen de los resultados. Según la tabla, al aumentar la velocidad de rotación, se ha observado un aumento aproximado en la eficiencia y el porcentaje de cobertura para los inhibidores de la corrosión.

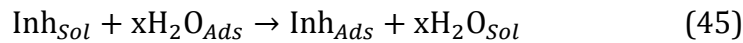
Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de curvas de polarización (Ortega-Toledo et al., 2011).

| Concentración de carboxietilimidazolina (mol / L) |   | 0 rpm | 250 rpm | 500 rpm | 1000 rpm | 2500 rpm |
|---|---|-------|---------|---------|----------|----------|
| 0   | $E_{\text{corr}}$ (mVSCE)               | -700  | -668    | -686    | -670     | -647     |
|   | $i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | 0.15  | 0.30    | 0.35    | 0.40     | 0.60     |
| $8.1 \times 10^{-5}$                              | $E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)              | -640  | -627    | -610    | -590     | -610     |
|   | $i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | 0.07  | 0.08    | 0.1     | 0.12     | 0.11     |
| $\eta(\%)$  | ----                                    | 53.3  | 73.3    | 71.4    | 70       | 81.6     |

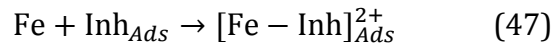
También se demostró que para la solución sin inhibidores de corrosión, la mayor resistencia de polarización ( $R_p$ ) y, por lo tanto, la menor velocidad de corrosión se logra en condiciones estáticas. Al aumentar la velocidad de rotación, la resistencia disminuye, lo que se debe al aumento de la transferencia de masa. La cantidad más baja de  $R_p$  fue siempre 2500 rpm durante la prueba. Los valores de  $R_p$  disminuyeron con el tiempo y la cantidad fue casi constante. En otras palabras, para la solución que contiene inhibidor de corrosión,  $R_p$  disminuyó en 250 rpm y alcanzó su valor máximo (más del doble) a 500 rpm. Con un aumento adicional de la velocidad de rotación, se observó una reducción en  $R_p$  que, en el

caso de una solución que contenga una solución inhibidora de la corrosión, la velocidad de corrosión mínima ocurrió a 500 rpm [93].

La opinión general es que la etapa inicial de la adsorción de inhibidores orgánicos de corrosión en la superficie de un metal, es su reemplazo por moléculas de agua adsorbidas en la superficie:



Además, los inhibidores de la corrosión se combinan con los iones  $\text{Fe}^{2+}$  recién producidos y forman complejos metálicos inhibidores:



Dependiendo de la solubilidad racional, los complejos obtenidos pueden inhibir la disolución adicional del metal o acelerarlo. La carboxietilimidazolina en bajas concentraciones no posee la capacidad de formar complejos compactos, y el complejo adsorbido en una solución ácida se disuelve fácilmente. Sin embargo, a concentraciones relativamente altas, suficientes moléculas de carboxietilimidazolina son proporcionados para formar un complejo, y por lo tanto la disolución de la capa superficial se reduce y aumenta la inhibición de la corrosión.

En las condiciones de flujo, varios efectos de la función del inhibidor de corrosión se pueden observar de la siguiente manera:

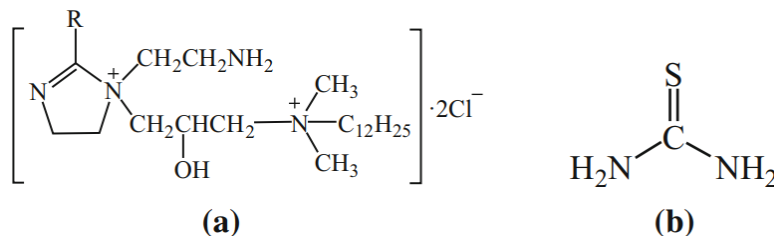
- 1) El flujo aumenta la transferencia de masa de las moléculas inhibidoras de corrosión y también aumenta la presencia de inhibidor de corrosión en la superficie del metal, lo que aumenta la función del inhibidor de corrosión.
- 2) La hidrodinámica provoca un aumento de la transferencia de masa de iones de hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) durante la disolución del metal en el volumen del electrolito, lo que lleva a una reducción en la presencia de complejos de  $[\text{Fe} - \text{Inh}]^{2+}$  en el electrodo, y como resultado, tendrá un efecto negativo en el rendimiento del inhibidor de corrosión.

- 3) El alto esfuerzo de corte causado por la alta velocidad de flujo conduce a la desconexión de una película de  $[\text{Fe-Inh}]^{2+}$  en la superficie del electrodo, causando la pérdida del rendimiento del inhibidor de corrosión.

Zhang et al. (2015) han estudiado el efecto sinérgico de las sales de amonio bis-cuaternario disimétrico a base de imidazolina y la tiourea para la inhibición de la corrosión de la corrosión del  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas. Las sales de amonio cuaternario de imidazolina ya se usan ampliamente para el control de la corrosión de  $\text{CO}_2$ . En el laboratorio se ha sintetizado una sal de amonio bis-cuaternario (DBA) a base de imidazolina, y se ha demostrado su efectividad ecológica y eficacia en el control de la corrosión del  $\text{CO}_2$ . El DBA ha sido relativamente efectivo en condiciones normales, pero a altas temperaturas, se requiere aumentar la dosis para conservar su capacidad de protección. Por otro lado, la tiourea (TU) es un inhibidor de la corrosión con una excelente función de inhibición, fácil producción y bajo precio para los metales. La desventaja de este inhibidor de corrosión es su pequeño rango de concentración para la aplicación en ambientes ácidos [94].

Se utilizó acero Q235 para las mediciones de corrosión. La composición del agua del campo petrolífero simulado se compone principalmente de cloruros de sodio y magnesio. Los inhibidores utilizados en el estudio fueron DBA, TU y DBA-TU con una relación de masa de 1: 1. La estructura de la sal de amonio bis-cuaternario disimétrica basada en imidazolina (DBA) y tiourea (TU) se muestra en la Figura 27. La concentración micelar crítica de DBA en solución salina saturada de  $\text{CO}_2$  fue de 150 mg/L [94].

Figura 27. Estructura molecular de DBA y tiourea (TU)



Como puede verse en la Tabla 16, DBA, TU y DBA - TU pueden proteger el acero Q235 contra la corrosión por  $\text{CO}_2$  a 80 C. La eficiencia de inhibición aumenta al aumentar la concentración de DBA. Cuando la concentración de DBA es mayor que 300 mg/L, la eficiencia de inhibición cambió un poco, pero la eficiencia de inhibición general no es alta.

TU muestra un estrecho rango de concentración de inhibición, el efecto inhibitor es mejor a una concentración de 50 mg/L, pero el efecto inhibitor general es pobre. El efecto sinérgico entre DBA y TU es obvio, la eficiencia de inhibición aumenta rápidamente al aumentar la concentración. Una vez que la concentración del inhibidor alcanza los 100 mg/L, la eficiencia de inhibición aumenta gradualmente a medida que aumenta la concentración del inhibidor. A 80°C, DBA-TU muestra una buena inhibición de la corrosión de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica.

Con el fin de explorar más a fondo el efecto de DBA-TU en condiciones de alta temperatura y presión, que están cerca de las condiciones reales de campo, se realizaron experimentos de pérdida de peso a 90 °C y 0,5 MPa. Como se puede ver en la Tabla 11, el efecto de inhibición de DBA-TU en solución saturada de CO<sub>2</sub> sigue siendo bueno a 90°C y 0.5 MPa. La eficiencia de inhibición aumenta con la concentración de inhibidor de corrosión.

Tabla 11. Mediciones de pérdida de peso y eficiencia para el acero Q235 en el campo petrolífero simulado con agua de producción con diversas concentraciones de inhibidores a 80° C [94].

| DBA         |             |            | TU          |             |            | DBA-TU      |             |            |
|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
| C<br>(mg/L) | V<br>(mm/a) | $\eta$ (%) | C<br>(mg/L) | V<br>(mm/a) | $\eta$ (%) | C<br>(mg/L) | V<br>(mm/a) | $\eta$ (%) |
| Blanco      | 0.084       | /          | Blanco      | 0.085       | /          | Blanco      | 0.084       | /          |
| 25          | 0.072       | 14.64      | 10          | 0.034       | 59.68      | 10          | 0.033       | 61.09      |
| 50          | 0.069       | 18.28      | 20          | 0.032       | 62.46      | 30          | 0.026       | 69.19      |
| 100         | 0.055       | 34.06      | 30          | 0.029       | 66.59      | 50          | 0.019       | 77.02      |
| 150         | 0.049       | 41.33      | 50          | 0.015       | 82.8       | 100         | 0.008       | 89.91      |
| 200         | 0.045       | 46.15      | 100         | 0.034       | 60.75      | 150         | 0.007       | 92.06      |
| 300         | 0.036       | 56.72      | 200         | 0.033       | 61.69      | 200         | 0.004       | 94.92      |
| 400         | 0.039       | 53.45      | 300         | 0.030       | 65.23      | 300         | 0.006       | 93.36      |

Cuando la concentración alcanza los 150 mg/L, la eficacia de inhibición es superior al 90% y la velocidad de corrosión disminuye significativamente. Los resultados de la pérdida de peso muestran que a 80 ° C cuando se usan DBA y TU solos, no se puede lograr un efecto inhibitor ideal contra la corrosión del CO<sub>2</sub>. El inhibidor compuesto DBA-TU puede inhibir eficazmente la corrosión del CO<sub>2</sub>, y la eficiencia de inhibición aumenta al aumentar la

concentración del inhibidor. Cuando la concentración del inhibidor de corrosión alcanzó 150 mg/L, la eficiencia de inhibición fue superior al 90%, y continúa aumentando gradualmente con la concentración del inhibidor. A 90°C y 0,5 MPa, cuando la concentración de DBA-TU alcanzó 150 mg/L, la eficacia de inhibición fue aún mayor al 90%.



## CAPITULO IV - CONCLUSIONES

Se estudiaron los factores que influyen en la eficiencia de inhibidores orgánicos formadores de película tales como concentración, tipo de flujo, medio corrosivo, pH, concentración y temperatura, haciendo énfasis en este último parámetro. Realizando una revisión del estado del arte se estudiaron aquellos inhibidores que resaltaban sus eficiencias frente a la corrosión a temperaturas por encima de la ambiente contrastando los más sobresalientes con el fin de realizar una comparación, en donde se obtuvo que la dietilentiamina imidazolina (TOFA/DETA imidazolina) y el compuesto de amonio bis-cuaternario disimétrico a base de imidazolina y tiourea son los compuestos que presentaron mayor eficiencia de corrosión,  $\eta = 90\%$  y  $93\%$  respectivamente, a temperaturas de  $70^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$  en condiciones experimentales específicas.

Se determinó que inhibidores de la familia de la imidazolina presentan mayores eficiencias de inhibición (mayor al 30%) a comparación de compuestos como amido aminas, aminas alifáticas, aminas etoxiladas, compuestos de amonio cuaternario y compuestos de azufre.

Es importante continuar en estudio de inhibidores de corrosión ya que la información suministrada por los fabricantes sobre la naturaleza química es limitada, además los inhibidores orgánicos formadores de película son una buena alternativa en el control de la corrosión interna debido los relativos bajos costos de operación y altas eficiencias obtenidas. Adicionalmente se plantea que a futuro las investigaciones en inhibidores buscan producir inhibidores biodegradables aplicables en ambientes corrosivos a temperaturas de hasta  $120^{\circ}\text{C}$ , en donde polímeros manométricos autoensamblados prometen ser una buena alternativa en este campo.

---

## BIBLIOGRAFIA

- [1] PAPA VINASAM, Sankara. Corrosion control in the oil and gas industry. Elsevier, 2013.
- [2] FANUN, Monzer (ed.). *The role of colloidal systems in environmental protection*. Elsevier, 2014.
- [3] ROBERGE, Pierre R. *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill, 2000.
- [4] ROBERGE, Pierre R. Corrosion engineering. New York, NY, USA.: McGraw-Hill, 2008.
- [5] MAKHLOUF, Abdel Salam Hamdy; HERRERA, V.; MUÑOZ, E. Handbook of Materials Failure Analysis. 2018.
- [6] CASTELLAN, Gilbert W. Fisicoquímica. Pearson Educación, 1987.
- [7] SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James. Fundamentos de química analítica. Reverté, 1997.
- [8] MINGUILLÓN, Jesús, et al. Módulos plat-eeq para medidas laplacianas con electrodo seco. En 8º Simposio CEA de Bioingeniería. 2016.
- [10] REINMUTH, William H. Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography. Journal of the American Chemical Society, 1957, vol. 79, no 24, p. 6358-6360.
- [11] WALCZAK, Mary M., et al. ph dependent redox couple: An illustration of the nernst equation. Journal of chemical education, 1997, vol. 74, no 10, p. 1195.
- [12] AOKI, Koichi. Nernst equation complicated by electric random percolation at conducting polymer-coated electrodes. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1991, vol. 310, no 1-2, p. 1-12.
- [13] FERNÁNDEZ, Jose A. Gonzalez. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Editorial CSIC-CSIC Press, 1984.
- [14] DE LEÓN HIJES, Félix Cesáreo Gómez; LORENTE, Diego J. Alcaraz. Manual básico de corrosión para ingenieros. Editum, 2004.

- [15] ALTER, Lluís Bilurbina; MESTRES, Francisco Liesa. Corrosión y protección. Univ. Politèc. de Catalunya, 2004.
- [16] PLETCHER, Derek; WALSH, Frank C. Industrial electrochemistry. Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] MORRISON, Stanley Roy. Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes. 1980.
- [18] BRUCE, Peter G. (ed.). Solid state electrochemistry. Cambridge university press, 1997.
- [19] MORENO, Iveth, et al. La nariz electrónica: Estado del arte. Revista Iberoamericana de Automática e Informática Industrial RIAI, 2009, vol. 6, no 3, p. 76-91.
- [20] GUSTAVSSON, B., et al. Rise and fall of electron temperatures: Ohmic heating of ionospheric electrons from underdense HF radio wave pumping. Journal of Geophysical Research: Space Physics, 2010, vol. 115, no A12.
- [30] NEWMAN, R. C., et al. Alloy corrosion. Mrs Bulletin, 1999, vol. 24, no 7, p. 24-28.
- [21] VAN BEEK, L. K. H.; VAN PUL, B. I. C. F. Non-ohmic behavior of carbon black-loaded rubbers. Carbon, 1964, vol. 2, no 2, p. 121-126.
- [22] API, R. P. 571-Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. April 2011, 2011.
- [23] HAQUE, M. Merajul, et al. Corrosion comparison of galvanized steel and aluminum in aqueous environments. International Journal of Automotive and Mechanical Engineering, 2014, vol. 9, p. 1758.
- [24] CHEN, Jian-Feng; BOGAERTS, W. F. Electrochemical emission spectroscopy for monitoring uniform and localized corrosion. Corrosion, 1996, vol. 52, no 10, p. 753-759.
- [25] KOLOTYRKIN, Ja M. Pitting corrosion of metals. Corrosion, 1963, vol. 19, no 8, p. 261t-268t.
- [26] SHIBATA, Toshio; TAKEYAMA, T. Stochastic theory of pitting corrosion. Corrosion, 1977, vol. 33, no 7, p. 243-251.
- [27] SEDRIKS, A. John. Corrosion of stainless steel, 2. 1996.

- [28] MANSFELD, Florian. Area relationships in galvanic corrosion. *Corrosion*, 1971, vol. 27, no 10, p. 436-442.
- [29] GALVELE, J. R.; DE DE MICHELI, S. M. Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys. *Corrosion Science*, 1970, vol. 10, no 11, p. 795-807.
- [30] NEWMAN, R. C., et al. Alloy corrosion. *Mrs Bulletin*, 1999, vol. 24, no 7, p. 24-28.
- [31] ORIANI, R. A.; JOSEPHIC, P. H. Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels. *Acta metallurgica*, 1974, vol. 22, no 9, p. 1065-1074.
- [32] PARK, Gyu Tae, et al. Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel. *Corrosion science*, 2008, vol. 50, no 7, p. 1865-1871.
- [33] SAMIMI, Amir. Studying Corrosion Electrochemical Mechanism in Tube Line and Gas Wells. *International Journal of science and investigations*, France, 2012.
- [34] LEVY, Alan V. Solid particle erosion and erosion-corrosion of materials. *Asm International*, 1995.
- [35] ALTER, Lluís Bilurbina; MESTRES, Francisco Liesa. *Corrosión y protección*. Univ. Politèc. de Catalunya, 2004.
- [36] GILBERT, Jeremy L.; JACOBS, Joshua J. The mechanical and electrochemical processes associated with taper fretting crevice corrosion: a review. En *Modularity of orthopedic implants*. ASTM International, 1997.
- [37] ARNHOLT, Christina M., et al. Mechanically assisted taper corrosion in modular TKA. *The Journal of arthroplasty*, 2014, vol. 29, no 9, p. 205-208.
- [38] WAS, G. S., et al. Corrosion and stress corrosion cracking in supercritical water. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, vol. 371, no 1-3, p. 176-201.
- [39] SPEIDEL, Markus O. Stress corrosion cracking of aluminum alloys. *Metallurgical Transactions A*, 1975, vol. 6, no 4, p. 631.
- [40] ROKHLIN, S. I., et al. Effect of pitting corrosion on fatigue crack initiation and fatigue life. *Engineering Fracture Mechanics*, 1999, vol. 62, no 4-5, p. 425-444.

- [41] BOCK, E. M.; WHITLEY, J. H. Fretting corrosion in electric contacts. *Electric Contacts-1974*, 1974, vol. 128.
- [42] M. Askari, M. Aliofkhazraei\*, S. Ghaffari, A. Hajizadeh. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review. En: *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 58 (2018) 92–114
- [43] Balostro, A.R.V., Gabetta, G. Comparison of models for CO<sub>2</sub> corrosion prediction and their application to field cases. En: *Metallurgia Italiana*. 2012. 104, 37–43.
- [44] Nešić, S., Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines - a review. En: *Corrosion Sci.* 49, 2007. 4308–4338.
- [45] Papavinasam, S., The Main Environmental Factors Influencing Corrosion. En: *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*. Elsevier Science. 2013<sup>a</sup>. 179-247.
- [46] Nyborg, R. Overview of CO<sub>2</sub> Corrosion Models for Wells and Pipelines. En: *NACE International*. 2002
- [47] Schmitt, G. Fundamental aspects of CO<sub>2</sub> metal loss corrosion. Part II: influence of different parameters on CO<sub>2</sub> corrosion mechanism. En: *NACE – International Corrosion Conference Series*. 2015
- [48] De Waard, C., Lotz, U., Milliams, D.E. Predictive model for CO<sub>2</sub> corrosion engineering. En: *Wet natural gas pipelines. Corrosion*. 1991. 47, 976–985.
- [49] Kermani, L.M.S.M.B. CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production-design Considerations. En: *Institute of Materials, London, UK*. 1997
- [50] BRUNNER, E., et al. Sulfur solubility in sour gas. EN: *Journal of Petroleum Technology*, 1988, vol. 40, no 12, p. 1,587-1,592.
- [51] KVAREKVAL, Jon, et al. Corrosion Mitigation with pH Stabilization in Slightly Sour Gas/Condensate Pipelines. En *CORROSION 2006*. NACE International, 2006.
- [52] YU, Tingting, et al. A mechanistic model for gas/liquid flow in upward vertical annuli. EN: *SPE Production & Operations*, 2010, vol. 25, no 03, p. 285-295.
- [53] KEE, Kok Eng, et al. Flow patterns and water wetting in gas-oil-water three-phase flow–A flow loop study. En: *NACE International Corrosion Conference & Expo 2015*. 2015.

- [54] SUN, Jyi-Yu, et al. Slug flow characteristics and their effect on corrosion rates in horizontal oil and gas pipelines. En: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, 1992.
- [55] SRINIVASAN, Sridhar, et al. Simulación experimental de sistemas multifase CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S. EN: la corrosión 99. NACE Internacional, 1999.
- [56] SMOLARKIEWICZ, Piotr K.; ROTUNNO, Richard. Low Froude number flow past three-dimensional obstacles. Part I: Baroclinically generated lee vortices. EN: Journal of the Atmospheric Sciences, 1989, vol. 46, no 8, p. 1154-1164.
- [57] CAI, Jiyong, et al. Experimental study of water wetting in oil–water two phase flow—Horizontal flow of model oil. EN: Chemical Engineering Science, 2012, vol. 73, p. 334-344.
- [58] TIRATSOO, J. N. H. (ed.). Pipeline Pigging and Inspection Technology. Butterworth-Heinemann, 1999.
- [59] YU, Jianxing, et al. Corrosion behavior of X65 pipeline steel: Comparison of wet–Dry cycle and full immersion. Corrosion Science, 2018, vol. 133, p. 276-287.
- [60] XU, Jin, et al. Effects of D-Phenylalanine as a biocide enhancer of THPS against the microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel. Journal of Materials Science & Technology, 2019, vol. 35, no 1, p. 109-117.
- [61] KERMANI, Bijan. Recommended Practice for Corrosion Management of Pipelines in Oil & Gas Production and Transportation. CRC Press, 2017.
- [62] RIPPON, Ian, et al. Corrosion Management for an Offshore Sour Gas Pipeline System. En CORROSION 2005. NACE International, 2005
- [63] DUGSTAD, Arne, et al. pH-stabilisation, a reliable method for corrosion control of wet gas pipelines. En SPE International Symposium on Oilfield Corrosion. Society of Petroleum Engineers, 2004.
- [64] HALVORSEN, Anne Marie K., et al. pH stabilization for internal corrosion protection of pipeline carrying wet gas with CO<sub>2</sub> and acetic acid. En CORROSION 2003. NACE International, 2003.

- [65] ZHENG, Liangfu, et al. Corrosion mitigation via a pH stabilization method in monoethanolamine-based solutions for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Corrosion Science*, 2016, vol. 106, p. 281-292.
- [66] PALMER, James Wilton; HEDGES, W.; DAWSON, John Lionel (ed.). *A Working Party Report on the Use of Corrosion Inhibitors in Oil and Gas Production*. Routledge, 2004.
- [67] DAS, Jyoitsh Kumar; PRADHAN, Bulu. Effect of cation type of chloride salts on corrosion behaviour of steel in concrete powder electrolyte solution in the presence of corrosion inhibitors. *Construction and Building Materials*, 2019, vol. 208, p. 175-191.
- [68] MCLAURY, Brenton S.; SHIRAZI, Siamack A. An alternate method to API RP 14E for predicting solids erosion in multiphase flow. *Journal of Energy Resources Technology*, 2000, vol. 122, no 3, p. 115-122.
- [69] SCHMITT, Guenter, et al. Modeling the Drag Reducing Effect of CO<sub>2</sub> Corrosion Inhibitors. En *CORROSION 2000*. NACE International, 2000.
- [70] NAKAJIMA, Motoki; NOZAWA, Takashi; TANIGAWA, Hiroyasu. Effect of hydrogen on corrosion properties of reduced activation ferritic/martensitic steel, F82H. *Fusion Engineering and Design*, 2019.
- [71] MR0175, NACE Standard, et al. *Sulfide stress cracking resistant metallic materials for oilfield equipment*. Houston, TX: NACE International, 2002.
- [72] ACHOUR, Mohsen, et al. Corrosion Control by Inhibition Part I: Corrosion Control by Film Forming Inhibitors. En *CORROSION 2015*. NACE International, 2015.
- [73] Jenkins, A., 2011. In: *Performance of High-temperature, Biodegradable Corrosion Inhibitors*. NACE International.
- [74] BONIS, Michel R., et al. An inhibition policy based on laboratory and field experience. En *CORROSION 98*. NACE International, 1998.
- [75] CHEN, Y.; JEPSON, W. P. EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions. *Electrochimica Acta*, 1999, vol. 44, no 24, p. 4453-4464.
- [76] Tajallipour, N., Zhu, Z., Teevens, P.J., 2011. The Effect of Slug Liquid Front on Inhibitor Effectiveness in Petroleum Pipelines. NACE International.

[77] SASTRI, Vedula S. Green corrosion inhibitors: theory and practice. John Wiley & Sons, 2012.

[78] BAJPAI, Divya; TYAGI, V. K. Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial applications. Journal of oleo science, 2006, vol. 55, no 7, p. 319-329.

[79] NETO, Alcides de Oliveira Wanderley, et al. Preparation and application of self-assembled systems containing dodecylammonium bromide and chloride as corrosion inhibitors of carbon-steel. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, vol. 398, p. 76-83.

[80] SCHREIBER, Frank. Structure and growth of self-assembling monolayers. Progress in surface science, 2000, vol. 65, no 5-8, p. 151-257.

[81] JEVREMOVIĆ, Ivana, et al. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide. Corrosion Science, 2013, vol. 77, p. 265-272.

[82] GHUMARE, Anant K.; PAWAR, Balu V.; BHAGWAT, Sunil S. Synthesis and antibacterial activity of novel amido-amine-based cationic gemini surfactants. Journal of surfactants and detergents, 2013, vol. 16, no 1, p. 85-93.

[83] CHOI, Hana; KIM, Kyoo Young; PARK, Jong Myung. Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets. Progress in Organic Coatings, 2013, vol. 76, no 10, p. 1316-1324.

[84] DAVIOT, Jerome; REID, Christopher; HOLMES, Douglas. Aqueous phosphoric acid compositions for cleaning semiconductor devices. U.S. Patent No 7,235,188, 26 Jun. 2007.

[85] GAO, Minlan, et al. Effect of the alkyl chain of quaternary ammonium cationic surfactants on corrosion inhibition in hydrochloric acid solution. Comptes Rendus Chimie, 2019.

[86] SASTRI, Vedula S. Corrosion inhibitors: principles and applications. 1998.

[87] JEVREMOVIĆ, Ivana, et al. A novel method to mitigate the top-of-the-line corrosion in wet gas pipelines by corrosion inhibitor within a foam matrix. Corrosion, 2012, vol. 69, no 2, p. 186-192.



- [88] JEVREMOVIĆ, Ivana, et al. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide. *Corrosion Science*, 2013, vol. 77, p. 265-272.
- [89] HEYDARI, M.; JAVIDI, M. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO<sub>2</sub>-saturated solution and synergistic effect of iodide ions. *Corrosion Science*, 2012, vol. 61, p. 148-155.
- [90] LUCIO-GARCIA, M. A., et al. A study of hydroxyethyl imidazoline as H<sub>2</sub>S corrosion inhibitor using electrochemical noise and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of applied electrochemistry*, 2010, vol. 40, no 2, p. 393-399.
- [91] Diaz, E.F., Gonzalez-Rodriguez, J.G., Martinez-Villafañe, A., Gaona-Tiburcio, C., 2010. H<sub>2</sub>S corrosion inhibition of an ultra high strength pipeline by carboxyethyl-imidazoline. *J. Appl. Electrochem.* 40, 1633–1640.
- [92] ORTEGA-TOLEDO, D. M., et al. CO<sub>2</sub> corrosion inhibition of X-120 pipeline steel by a modified imidazoline under flow conditions. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no 11, p. 3780-3787.
- [93] HONG, T.; SUN, Y. H.; JEPSON, W. P. Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS. *Corrosion science*, 2002, vol. 44, no 1, p. 101-112.