



Universidad Veracruzana
Universidad Veracruzana
Región Veracruz

Maestría en Ingeniería de Corrosión

Evaluación electroquímica de TrasarTrac I02 como
inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X65 y su
estudio teórico

Tesis para obtener el grado de Maestro en
Ingeniería de Corrosión

Presenta:
Luis Jesús Santiago Cárdenas

Directora de tesis:
Dra. Araceli Espinoza Vázquez

Codirector de tesis:
Dr. Ricardo Orozco Cruz

Asesor externo:
Dr. Alan Joel Miralrio Pineda

Mayo de 2022

“Lis de Veracruz: Arte, Ciencia, Luz”



Universidad Veracruzana

Instituto de Ingeniería
Región Veracruz

Maestría en Ingeniería de Corrosión

*Evaluación electroquímica de TrasarTracI02 como inhibidor de la
corrosión en el acero API 5L X65 y su estudio teórico*

Tesis para obtener el grado de Maestro en
Ingeniería de Corrosión

Presenta:
Luis Jesús Santiago Cárdenas

Directora de tesis:
Dra. Araceli Espinoza Vázquez

Codirector de tesis:
Dr. Ricardo Orozco Cruz

Asesor externo:
Dr. Alan Joel Miralrio Pineda

Índice

Dedicatoria o agradecimientos	¡Error! Marcador no definido.
Índice.....	2
Resumen.....	3
I. Introducción.....	4
II. Planteamiento del problema.....	6
III. Justificación.....	7
IV. Objetivos.....	8
IV.I. Objetivo general.....	8
IV.I. Objetivos específicos.....	8
V. Hipótesis.....	8
VI. Marco teórico.....	8
VI.I. Corrosión como proceso electroquímico.....	9
VI.II. Clasificación de la corrosión.....	13
VI.III. Problemas de corrosión en la industria petrolera.....	15
VI.IV. Fuentes de corrosión en la industria petrolera.....	16
VI.V. Técnicas de prevención y control de la corrosión.....	22
VI.V.I. Inhibidores de corrosión.....	23
VI.V. II. Clasificación de inhibidores de corrosión.....	23
VI.V. III. Inhibidor Trasar Trac 102.....	29
VI.VI. Aceros al Carbono.....	30
VI.VI. I. Aceros de alta aleación y baja resistencia.....	31
VI.VI. II. Ductos API.....	32
VI.VI. II.I. API 5L X65.....	32
VI.VII. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	33
VI.VIII. Curvas de Polarización.....	42
VI.IX. Mecanismos de adsorción.....	45
VI.IX.I. Adsorción física.....	48
VI.IX.II. Quimisorción.....	48
VI.X. Cálculos teóricos.....	49

VI.X.I. Orbitales moleculares fronteras.	51
VI.X.II. Electronegatividad y potencial químico electrónico.....	52
VI.X.III. Dureza y suavidad global.	53
VI.X.IV. Índice de electrofilia.	54
VI.X.V Fracción de electrones transferidos.	54
VI.XI. Microscopía Electrónica de Barrido.	55
VII. Antecedentes.....	56
VIII. Desarrollo experimental.	61
VIII.I. Preparación de soluciones.	61
VIII.I.I. Medio Electrolítico.	61
VIII.I. II. Inhibidor Trasar Trac102.....	61
VIII.II. Encapsulado de probetas.....	62
VIII.III. Preparación de la superficie metálica.	62
VIII.IV. Evaluación electroquímica.	63
VIII.V. Arreglo experimental.....	63
IX. Resultados y discusión.	64
IX.I. Potencial de Corrosión (Ecorr) vs Tiempo.	64
IX.II. Evaluación de Trasar Trac102 como inhibidor de corrosión mediante EIS en condiciones estáticas e hidrodinámicas.	67
IX.II.I. Condiciones estáticas.	67
IX.II.II. Condiciones hidrodinámicas.....	68
IX.III. Cinética de inhibición.	72
IX.IV. Curvas de polarización.....	73
IX.V. Proceso de adsorción.....	77
IX.VI. Micrografías SEM.....	79
IX.VII. Cálculos teóricos.	80
X. Conclusiones.	84
Referencias.....	86

Resumen.

Se evaluó el inhibidor de uso comercial Trasar Trac102 en condiciones estáticas e hidrodinámicas del acero API 5L X65 inmerso en medio acuoso de NaCl 3% (wt), el cual es utilizado principalmente en sistemas de recirculación de la industria nuclear, proponiéndose para su posible uso en la industria petrolera. Cabe mencionar que, este compuesto es una mezcla de moléculas orgánicas e inorgánicas (silicato, nitrito, nitrato, azol), por lo cual se va a determinar qué efecto tienen en la protección contra la corrosión. Para lo anterior, se realizaron evaluaciones electroquímicas mediante las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y Curvas de Polarización (CP), obteniéndose la mejor eficiencia de 95.4 % en condiciones estáticas a una concentración de 20 ppm. Dicha concentración se le realizó monitoreo mediante cinética de inhibición por un lapso 720 hrs. alcanzando una eficiencia de inhibición aceptable del 85%. Así mismo, los resultados obtenidos mediante CP fueron comparables con los de EIE y se detectó mediante electrodo de cilindro rotatorio que conforme se aumentaron las revoluciones por minuto de 100, 500 y 1000 rpm, la eficiencia de inhibición tendió a disminuir como resultado del proceso de adsorción-desorción de las moléculas orgánicas por la velocidad de rotación.

Los resultados mostraron que el tipo de adsorción del Trasar Trac102 al acero API 5L X65 en NaCl 3% (wt) es formar una monocapa sobre la superficie metálica de acuerdo con el modelo de ajuste con la isoterma de Langmuir.

Como caracterización superficial se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) en el que se aprecia una gran diferencia en los sistemas del blanco con productos de corrosión como resultado del deterioro ocasionado por el medio corrosivo y en presencia del inhibidor. Los resultados del análisis químico (EDX) muestran una disminución significativa de oxígeno en presencia del inhibidor, lo que sugiere que el Trasar Trac102 es adsorbido directamente en el acero.

Por último, se realizaron cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), con la finalidad de analizar relación entre la estructura molecular y el efecto inhibidor del Trasar Trac102 en el acero API 5LX65, determinando que la molécula del silicato presenta la mayor capacidad de donación de electrones y que esta es la responsable en mayor proporción para proteger la superficie del acero.

Palabras clave: Trasar Trac102, API 5L X65, NaCl 3% (wt), EIE, CP, Cálculos Teóricos

I. Introducción.

Debido a la recuperación económica mundial y la creciente escala del desarrollo económico de los países en desarrollo, la energía y el transporte de energía ha entrado en un estado de extrema tensión en todo el mundo. Para aliviar esta situación, países de todo el mundo comenzaron a desarrollar un nuevo plan para la construcción de ductos de transporte. Por lo tanto, la demanda mundial de acero para ductos está aumentando rápidamente. Al mismo tiempo, se espera que los aceros para los ductos tengan mejores propiedades, debido al aumento de la longitud de los ductos, la presión de entrega y el deterioro de las condiciones ambientales a lo largo de ellos. Por otra parte, es importante mencionar que el ducto es la forma de transporte más económica y razonable para el petróleo y el gas natural (Li, 2016). Por lo cual, el transporte seguro de hidrocarburos es de vital importancia para garantizar la disponibilidad del recurso. Para ello, se han desarrollado aceros para ductos de transporte cada vez más eficientes, como los aceros de alta resistencia, los cuales tienen una tendencia notable hacia el aumento de sus propiedades mecánicas, debido a que la aplicación de ductos de acero de alta resistencia es rentable, dado el aumento de presión del petróleo o gas transportado y la disminución del espesor de pared del ducto. Sin embargo, es sabido que la pérdida de metal debido a corrosión interna es una de las principales causas de fallas en ductos de transporte (Shabarchin y Tesfamariam, 2016).

Si bien el petróleo y el gas que se transportan por ductos de transporte se someten a diversos tratamientos para eliminar las impurezas, aún retienen algunos contaminantes que pueden afectar la integridad física de los ductos de transporte debido a procesos de corrosión tales como CO_2 , H_2S , compuestos de cloro (Ilman, 2013), microorganismos, etc. Cuando un ducto de transporte de acero transporta una mezcla de hidrocarburos y agua que contiene CO_2 o H_2S disueltos, estos gases pueden disolverse en la fase acuosa, disminuyendo el pH y aumentando su tendencia corrosiva.

Por otra parte, se sabe que, incluso con materiales avanzados resistentes a la corrosión disponibles, el acero se ha utilizado ampliamente como material de construcción para tuberías en la producción de petróleo y gas, como tubos de fondo de pozo, líneas de flujo y ductos de transporte. El acero API 5L X65 es el material más aceptado para este tipo de ductos (Danaee et al., 2016).

El acero API 5L X65 está clasificado como un acero de alta resistencia y baja aleación, presenta bajo contenido de carbono, inferior al 0,30%, buena tenacidad y soldabilidad (de Oliveria, 2018). A pesar de sus propiedades, este acero no está exento de presentar problemas de corrosión interna. Esto debido a que el agua utilizada en este proceso contiene muchos agentes corrosivos como el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno que representan un factor importante en la corrosión interna de las tuberías de acero (Meresht, 2012).

Estos problemas han llevado a la implementación de varios métodos para controlar la corrosión. Estos métodos incluyen el uso de materiales resistentes a la corrosión, la modificación del medio agresivo y el uso de inhibidores de corrosión. Debido a diversas ventajas técnicas y económicas, el método más utilizado para controlar la corrosión interna de los ductos de transporte, que transportan hidrocarburos es la adición de compuestos químicos conocidos como inhibidores de corrosión. La efectividad de estos compuestos químicos depende de diferentes parámetros, como la composición del ambiente, la temperatura, los esfuerzos cortantes generados por el movimiento del fluido, etc. En las industrias de petróleo y gas, los inhibidores de corrosión formadores de película son la principal herramienta utilizada para controlar la corrosión de tuberías de acero de transporte. Este tipo de inhibidores de corrosión son compuestos químicos orgánicos que forman una película delgada en la superficie del acero, aislándolo del ambiente corrosivo y, por lo tanto, disminuyendo la velocidad de corrosión (Olvera et al., 2015). Sin embargo, estos productos químicos son altamente tóxicos y costosos y sus propiedades de inhibición de la corrosión se han reportado en gran medida en condiciones estáticas sin mucha consideración por la condición real del campo petrolífero que generalmente involucra condiciones hidrodinámicas o de flujo turbulento. Los productos químicos más ecológicos y económicos serán, por lo tanto, excelentes alternativas si proporcionan una inhibición eficiente, especialmente en condiciones de flujo turbulento (Basse et al., 2019). Con base en ello, el objetivo de este trabajo es, analizar el posible uso del inhibidor tipo comercial Trasar Trac102, el cual tiene aplicación en sistemas de enfriamiento principalmente en la industria nuclear, como otra alternativa, para aplicarse en la industria petrolera, estudiando el efecto de la concentración y las condiciones hidrodinámicas sobre el acero API 5L X65 en medio salino.

II. Planteamiento del problema.

En la industria del petróleo y el gas, el problema de la corrosión ha sido de gran importancia, con consecuencias similares a las de un desastre natural. Dado que los ductos cumplen la función de transportar hidrocarburos desde los cabezales de pozo hasta las instalaciones de procesamiento, estos están expuestos a la amenaza continua de corrosión interna, desde la fecha de puesta en servicio hasta el desmantelamiento o abandono (Tamalmani y Husin, 2020), por lo que es un área de particular interés para la industria del petróleo; ya que al ser estos los primeros dispositivos de recolección, su operación continua es determinante para cumplir con los requerimientos de producción. Por lo que el sistema de ductos de transporte debe ser eficiente y resistente a la corrosión, ya que están sometidos a diversas condiciones provocado por el flujo de los hidrocarburos.

La corrosión interna se ha convertido en un problema cada vez mayor en la mayoría de los oleoductos y gasoductos y es la principal causa de fallas en los ductos en las industrias del petróleo y el gas. El oxígeno, que juega un papel dominante en la corrosión, normalmente está presente en la producción de agua de formación. Durante la operación de perforación, el lodo de perforación puede corroer el revestimiento del pozo, el equipo de perforación, y los ductos. El agua y el CO₂ producidos o inyectados para la recuperación secundaria pueden causar una corrosión severa de las sargas de terminación, mientras que los ácidos utilizados para reducir el daño a la formación alrededor del pozo o para eliminar las incrustaciones pueden atacar los metales. El agua de formación y el agua inyectada utilizada para la recuperación de petróleo son una fuente potencial de corrosión de los ductos durante el transporte del petróleo desde los pozos hasta las terminales de carga. Los equipos estáticos mecánicos como válvulas, tanques, recipientes, separadores, etc., son susceptibles a un tipo diferente de corrosión; sin embargo, los ductos son más propensos a la corrosión interna debido a la presencia de CO₂, H₂S, H₂O, bacterias, arena, compuestos de cloro, etc. (Ossai, 2012). Los aceros al carbono de alta resistencia y baja aleación, como el acero API 5L X65, desempeñan un papel importante en la exploración de petróleo y gas (Fatoba, 2014), se utilizan en la construcción de ductos de transporte de alta presión y largas distancias que deben mostrar la mejor combinación de resistencia y dureza para soportar altas presiones internas (Hashemi, 2010). Pese a las propiedades del acero API 5L X65, estos son vulnerables a la corrosión en la superficie interior, debido al flujo de aceite que es un sistema multifásico

y contiene sales disueltas (Bambang, 2018). Así mismo, se conoce que el principal problema asociado con este acero utilizado en el transporte de petróleo y gas son la corrosión dulce, la corrosión ácida y la corrosión inducida microbiológicamente, que conduce a la corrosión por picaduras en la superficie interna del ducto (Kolawole et al, 2018). Para ello es necesario métodos prácticos y fácil de aplicar para controlar la corrosión interna para mantener la integridad de ductos de transporte previniendo que se vea afectada por los fluidos que transporta y evitar pérdidas económicas y catástrofes medioambientales.

Las compañías de petróleo y gas de Estados Unidos destinan \$1.05 billones de dólares anualmente para prevenir la corrosión interna (Regulator, 2013). Teniendo en cuenta estos problemas, existe la urgencia de idear enfoques eficaces de prevención de la corrosión dentro del presupuesto dado de las empresas.

El método más económico es la aplicación de inhibidores de corrosión, como es el caso del inhibidor tipo comercial Trasar Trac102. Sin embargo, este inhibidor se ocupa principalmente en sistemas de recirculación cerrados y existe muy poca información como inhibidor de corrosión compuesto conjuntamente de cuatros principales constituyentes orgánicos e inorgánicos (azol, silicatos, nitritos y nitratos), sobre su comportamiento frente a la corrosión bajo condiciones estáticas y dinámicas en los sistemas de ductos de transporte de hidrocarburos en medios salinos y ácidos.

III. Justificación.

La corrosión cuesta millones de dolores por consecuencias medio ambientales, humanas y paros de planta, por lo que se requiere disminuir la corrosión interna. Para ello se necesitan estudiar nuevos inhibidores de corrosión como métodos de prevención que sean más eficientes y rentables que permitan el transporte de hidrocarburos de una manera eficiente y segura.

La investigación está referida al uso de adicionar diferentes concentraciones del inhibidor de corrosión Trasar Trac102 y en diferentes condiciones hidrodinámicas para ser utilizado en la industria petrolera para disminuir la corrosión de la superficie metálica de estudio. Cabe mencionar que las superficies metálicas del acero sufren un proceso de corrosión debido a los contaminantes existentes (iones cloruros), ocasionando que sufran picaduras.

Este trabajo es de gran relevancia porque se empleará un inhibidor de tipo comercial que tiene aplicación en sistemas de enfriamiento y con ello se propone como otra opción enfocada a la industria petrolera. Para ello se determinará la velocidad de corrosión con técnicas de corriente directa y alterna, así como su caracterización superficial. Desde el punto de vista teórico, es relevante porque se evidencia en qué condiciones son aplicables sobre la superficie del metal en un medio salino y ácido. Y desde el punto de vista práctico, abarca puntos de interés dando así un panorama para proponer estrategias para emplearlo en ductos de transporte para que éstos no tengan que ser sustituidos a corto plazo.

IV. Objetivos.

IV.I. Objetivo general.

Analizar electroquímicamente el efecto de la concentración y las condiciones hidrodinámicas de Trasar Trac102 como inhibidor de la corrosión en una superficie metálica de acero API 5L X65 en medio salino y ácido para su posible uso en la industria petrolera.

IV.I. Objetivos específicos.

- Determinar la capacidad inhibidora del Trasar Trac102 en el acero API 5L X65 en condiciones estáticas e hidrodinámicas (0, 100, 500 y 1000 rpm, respectivamente).
- Analizar el tipo de adsorción y la energía de adsorción con cada una de las condiciones hidrodinámicas.
- Realizar la caracterización superficial con y sin inhibidor relacionándola con el mecanismo de corrosión del acero API 5L X65.
- Proponer el mecanismo de adsorción del inhibidor en estudio sustentado con cálculos teóricos (interacción con la superficie).

V. Hipótesis.

El inhibidor de corrosión Trasar Trac102 presenta actividad como inhibidor de corrosión de tipo formador de película por adsorción en medio salino y en flujo turbulento.

VI. Marco teórico.

El fenómeno de corrosión es tan antiguo como la propia historia de los metales y ha sido visto como una amenaza que destruye a los metales y las estructuras. Hay un registro histórico de la observación de la corrosión por varios escritores, filósofos y científicos. Las

contribuciones más importantes fueron realizadas por Faraday (1791-1867), que establece una relación cuantitativa entre la acción química y la corriente eléctrica. La primera y segunda ley de Faraday son la base para el cálculo de las velocidades de corrosión de los metales.

La mayoría de la gente está familiarizada con la corrosión de una forma u otra, particularmente la oxidación de una cerca de hierro, degradación de pilotes de acero o botes y accesorios de botes. La tubería es otro tipo importante de equipo sujeto a corrosión. Esto incluye las tuberías de agua en el hogar, así como las tuberías subterráneas de agua, gas y petróleo que atraviesan la tierra. Por tanto, parece seguro decir que casi todo el mundo está al menos algo familiarizado con la corrosión, que se define en términos generales como la degradación de un metal, debido a una reacción con su entorno (Pierre, 2008).

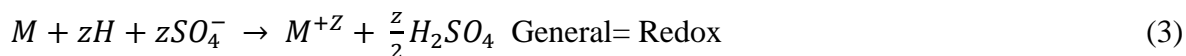
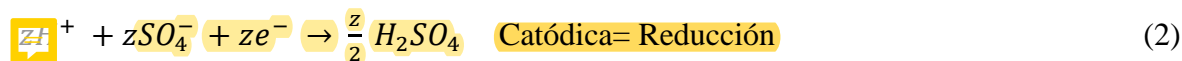
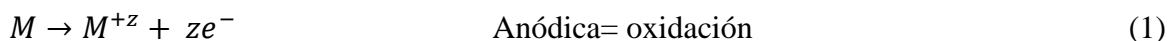
Las tres razones principales de la importancia de la corrosión son: economía, seguridad y conservación. Para reducir el impacto económico de la corrosión, los ingenieros de corrosión, con el apoyo de científicos de la corrosión, tienen como objetivo reducir las pérdidas de material, así como las pérdidas económicas que las acompañan, que resultan de la corrosión de tuberías, tanques, componentes metálicos de máquinas, barcos, puentes, estructuras marinas, etc. La corrosión puede comprometer la seguridad de los equipos operativos al causar fallas (con consecuencias catastróficas), por ejemplo, recipientes a presión, calderas, contenedores metálicos para químicos tóxicos, álabes y rotores de turbinas, puentes, componentes de aviones y mecanismos de dirección de automóviles (Reviey Uhlig, 2008).

En un estudio de costos realizado conjuntamente en Estados Unidos se menciona que el costo directo de la corrosión se estima en alrededor de 276 billones de dólares, aproximadamente el 3,1% del producto interno bruto nacional. Para los países más industrializados el costo promedio de corrosión es del 3.5 – 4.5% del PIB de cada país. Estos costos se deben a consecuencias de la corrosión como paro de la planta, pérdida de producto, pérdida de eficiencia, contaminación, riesgos nucleares, etc. (Zaki, 2006).

VI.I. Corrosión como proceso electroquímico.

Como se mencionó anteriormente la palabra corrosión significa deterioro de material o metal o daño superficial en un ambiente agresivo. Sin embargo, la corrosión es un proceso de oxidación química o electroquímica, en el que el metal transfiere electrones al medio ambiente y sufre un cambio de valencia de cero a un valor positivo “z”. El medio ambiente

puede ser un líquido, un gas o un líquido híbrido del suelo. Estos entornos se denominan electrolitos porque tienen su propia conductividad para la transferencia de electrones. Un electrolito es análogo a una solución conductora, que contiene iones cargados positiva y negativamente llamados cationes y aniones, respectivamente. Un ion es un átomo que ha perdido o ganado uno o más electrones externos y lleva una carga eléctrica. Por tanto, el proceso de corrosión que puede ser de naturaleza química o electroquímica debido a un flujo de corriente requiere al menos dos reacciones que deben ocurrir en un ambiente corrosivo particular. Estas reacciones se clasifican como reacciones anódicas y catódicas y se definen a continuación para un metal “M” sumergido en una solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄), por ejemplo. Por lo tanto, la oxidación del metal ocurre a través de una reacción anódica y la reducción es a través de una reacción catódica como se muestra a continuación.



Donde:

M= metal M^{+z}= Cation metal Z= valencia o estado de oxidación

H⁺= Cation hidrógeno SO₄⁻= Anión sulfato

La interpretación de las ecuaciones anteriores indica que una reacción anódica, que es equivalente a lo que se conoce como oxidación, pierde electrones metálicos y la reacción catódica acepta o gana electrones para reducir los iones pertinentes. En consecuencia, las reacciones anódicas y catódicas se acoplan en un proceso de corrosión. Sumando las ecuaciones (1) y (2) produce la ecuación (3). Por tanto, REDOX (RED = reducción y OX = oxidación) es la ecuación de reacción resultante, ecuación (3) y representa la reacción general en equilibrio donde las velocidades de reacción anódica y catódica son iguales. Se observa que la reacción anódica también se conoce como reacción de oxidación, ya que ha perdido electrones, que se han ganado por la reacción catódica para producir ácido sulfúrico. Por tanto, una reacción catódica es equivalente a una reacción de reducción. Además, las flechas en la ecuación (1) indican las direcciones de reacción tal como están escritas y representan reacciones irreversibles. Por otro lado, una reacción reversible se representa con

un signo igual. Por tanto, la reacción del metal puede avanzar hacia la derecha para la oxidación o hacia la izquierda para la reducción como se indica en la ecuación (4):



Esta expresión significa que la reacción procede de izquierda a derecha o viceversa en condiciones químicas o electroquímicas específicas. Los conceptos de oxidación de metales y reducción o electrodeposición de metales se muestran esquemáticamente en la figura 1. La línea oscura y gruesa en el electrodo metálico es una representación de la deposición de metal como resultado de la reducción de iones metálicos (Pérez, 2004).

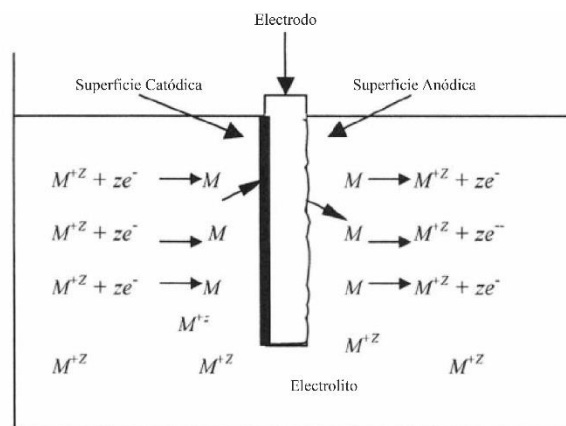


Figura 1. Esquema de una celda electroquímica

Por lo tanto, la teoría de la corrosión requiere un conocimiento profundo de los eventos electroquímicos dentro de un sistema de electrolito metálico en particular para mitigar la corrosión. Esto significa que se debe conocer la fuerza impulsora de los eventos electroquímicos para clasificar el tipo de celdas electroquímicas que se caracterizarán para recuperar metales de la solución o prevenir la corrosión. En general, las celdas electroquímicas tienen cuatro componentes básicos llamados:

- El electrolito es un fluido conductor de electricidad o suelo húmedo.
- El electrodo de ánodo es un metal en contacto con el electrolito que permite que se produzcan reacciones anódicas.
- El electrodo de cátodo es un metal en contacto con el electrolito que permite que se produzcan reacciones de reducción en la superficie.

- La fuente de alimentación que está conectada a los electrodos del ánodo y del cátodo, proporciona el potencial al sistema electroquímico para reacciones de reducción (electrólisis) o corriente a través del ánodo para proteger el cátodo de la corrosión.

Además, un sistema electroquímico puede clasificarse de acuerdo con las celdas esquemáticas que se muestran en la figura 2. Las celdas electroquímicas se describen a continuación.

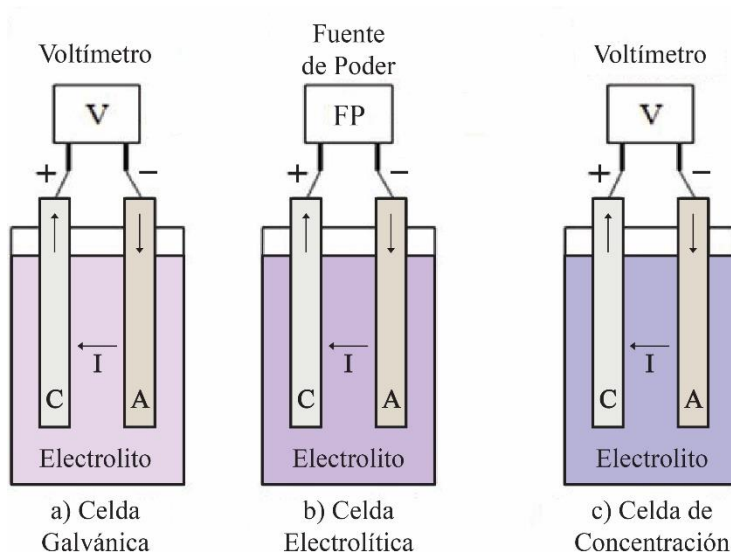


Figura 2. Tipos de celdas electroquímicas.

Celda galvánica (figura 2a). Es una celda bimetálica ya que tiene diferentes electrodos metálicos, pero la corriente fluye en el sentido de las manecillas del reloj como se indica por las flechas. Esto produce energía eléctrica a partir de la energía química almacenada en el ánodo. En consecuencia, la corriente fluye desde el cátodo al ánodo a través del circuito metálico y da energía eléctrica. La ley de Faraday de la electrólisis se cumple de modo que la reacción redox se produce de forma espontánea y sin la ayuda de una fuente de alimentación externa.

Celda electrolítica (figura 2.2b). En la que la corriente fluye en sentido horario, pero la fuente de energía es externa, fuente de poder (FP). La celda tiene electrodos bimetálicos o monometálicos. Esta celda consume energía, es muy útil en el campo electrometalurgia para la recuperación de metales a partir de minerales de óxido. Los principios de la estequiometría electroquímica se utilizan para producir reacciones electroquímicas a través del proceso de electrólisis y los iones metálicos se depositan sobre la superficie del cátodo. La electrólisis

significa un proceso electroquímico en el que se fuerza la reacción redox (no espontánea) al producirse haciendo pasar una corriente directa (CD) a través del electrolito. Por consiguiente, el **Electrolítico** > **Egalvánico**, pero la diferencia de potencial medible de la celda en una celda electrolítica o galvánica está influenciada por la ley de ohm $E = IR$. La tabla 1 enlista las comparaciones entre ambas celdas.

Tabla 1. Comparación de celdas electroquímicas	
Celda galvánica	Celda electrolítica
Produce energía química	Consume energía eléctrica
Energía Química → Eléctrica	Energía eléctrica → Química
Reacción redox espontanea	Reacción redox forzada
Cátodo positivo	Cátodo negativo
Ánodo negativo	Ánodo positivo
Baterías secas	Electrochapado y Protección catódica

Celda de concentración (figura 2c). Tiene electrodos mono-metálicos, pero el ánodo se sumerge en una región concentrada del electrolito. Esta celda tiene los electrodos hechos del mismo metal y es similar a una galvánica con respecto a la polaridad del electrodo y la dirección del flujo de corriente. Los electrodos están inmersos en un electrolito no homogéneo, pero el ánodo está dentro de la porción concentrada, donde la concentración (C) de especies(j) es C_j (ánodo) > C_j (cátodo) (Pérez, 2004).

VI.II. Clasificación de la corrosión.

Para su estudio los procesos de corrosión pueden ser clasificados según el medio en el que se desarrollan o según su morfología. Una posible clasificación es la siguiente:

Clasificación según el medio.

Corrosión química: Se estudian bajo esta denominación todos aquellos casos en que el metal reacciona con un medio no iónico (por ejemplo, oxidación en aire a alta temperatura, etc.).

Corrosión electroquímica: Considerados desde el punto de vista de la participación de iones metálicos, todos los procesos de corrosión son electroquímicos. Es usual designar la corrosión electroquímica a la que implica un transporte simultáneo de electricidad a través

de un electrolito. A este importante grupo pertenecen la corrosión en soluciones salinas y agua de mar, la corrosión atmosférica, la corrosión de suelos, etc.

Clasificación según su morfología.

La clasificación según el medio es útil cuando se estudian los mecanismos de ataque; sin embargo, si se quiere evaluar los daños producidos por la corrosión, resulta muy conveniente la clasificación según la forma.

La clasificación de según la morfología es la siguiente:

Corrosión Uniforme.

El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica, y su penetración media es igual en todos los puntos. Un ataque de este tipo permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales expuestos a él (Galvele, 1979).

Corrosión Localizada.

Corrosión durante la cual toda o la mayor parte de la pérdida de metal ocurre en áreas discretas (Pierre, 2008).

Schweitzer (2007), menciona que entre los tipos de corrosión localizada podemos encontrar: corrosión por picadura, corrosión hendidura, corrosión galvánica, corrosión por esfuerzo, corrosión intergranular, corrosión cavitación y corrosión erosión.

Corrosión galvánica: tiene lugar cuando dos metales disimilares aparecen en contacto eléctrico entre sí y en contacto con un medio agresivo en el que pueda tener lugar el mecanismo electroquímico de la corrosión (Otero, 1997).

Corrosión por picadura: El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie que no suelen superar más de 1 o 2 mm² por cada picadura y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles, que avanzan habitualmente con bastante rapidez, ya que en las zonas afectadas la velocidad de corrosión suele ser alta. Aunque esta forma de ataque favorece cuando aparecen heterogeneidades superficiales, en general el fenómeno se da preferentemente en materiales metálicos pasivables, pues suele iniciarse como consecuencia de la rotura local de la película pasiva (Otero, 1997).

Corrosión hendidura: Se presenta en uniones, intersticios, zonas de solape, zonas roscadas, y en general en aquellas regiones mal aireadas o en las cuales la renovación del medio corrosivo está acondicionada, por mecanismos de difusión y es, en general difícil. Muy a menudo el ataque en resquicio se debe a la formación de pilas de aireación diferencial originadas como

consecuencia de la presencia de distintas presiones parciales de oxígeno en diferentes zonas de la superficie metálica (Otero, 1997).

Corrosión por esfuerzo: El agrietamiento por corrosión bajo tensión es el agrietamiento de un metal o aleación por la acción combinada de la tensión y el medio ambiente. Se caracteriza por la aparición de grietas o fisuras que avanzan en la dirección normal a la de la aplicación de la tensión. El desplazamiento de la grieta puede ser a través del grano (transgranular), o a lo largo del límite de grano (intergranular), circunstancia que depende fundamentalmente de las características metalúrgicas de la aleación (Otero, 1997).

Corrosión intergranular: ataque selectivo en límites de grano que tiene lugar en aleaciones Fe-Cr, ó Ni-Cr cuando presentan determinadas características microestructurales y se sitúan en contacto con medios especialmente agresivos, fundamentalmente ácido (Otero, 1997).

Corrosión cavitación: es la eliminación mecánica de material resultante de la implosión de burbujas de vapor en el líquido. Al hacerlo, se quita la película protectora, lo que permite que tenga lugar la corrosión, principalmente en forma de picaduras (Schweitzer, 2010).

Corrosión erosión: se ha asociado con la eliminación mecánica de la película de la superficie protectora, lo que resulta en un aumento posterior de la velocidad de corrosión mediante procesos electroquímicos o químicos. A menudo se acepta que se debe superar una velocidad de fluido crítica para un material dado. El daño mecánico por el fluido impactante impone tensiones de corte disruptivas o variaciones de presión sobre la superficie del material y / o la película de la superficie protectora. La erosión-corrosión puede verse reforzada por partículas (sólidos o burbujas de gas) e impactada por flujos multifase (Pierre, 2008).

La corrosión representa un problema costoso para las industrias de manufactura, plantas químicas, industria petrolera y muchas más industrias que utilizan metales. A continuación, se describirá problemas de corrosión en la industria petrolera.

VI.III. Problemas de corrosión en la industria petrolera.

En la industria del petróleo y el gas, el problema de la corrosión siempre ha sido de gran importancia, con consecuencias similares a las de un desastre natural. La corrosión ocurre normalmente en ductos que transportan petróleo y gas. Dado que dichos cumplen la función de transportar petróleo y gas desde las cabezas de pozo hasta las instalaciones de procesamiento, están expuestos a la amenaza continua de corrosión, desde la fecha de puesta en servicio hasta el desmantelamiento o abandono. Dicha corrosión se observa como una de

las principales razones de las fallas de la infraestructura de petróleo y gas (Tamalmani y Husin, 2020).

La existencia de corrosión es consecuencia de sustancias químicas como el ácido nafténico que reaccionan con partículas de hierro o desarrollan una película superficial; esto ocurre con las partículas de azufre en la industria de hidrocarburos. Como principales impulsores de la corrosión, el azufre y el ácido nafténico existen como ácidos orgánicos en varios tipos de petróleos. Sin embargo, la velocidad de corrosión también depende de la calidad del petróleo crudo, sus constituyentes ácidos y el entorno del transporte (Mahmoodian y Qingi, 2017). Es fundamental estudiar la naturaleza de estos ácidos y la cantidad de componentes de azufre y ácido nafténico presentes en el petróleo crudo para comprender el rendimiento y la raíz de la corrosión. A pesar de los defectos en la infraestructura de petróleo y gas (por ejemplo, ductos), la propia naturaleza del petróleo crudo promueve la corrosión debido a sus impurezas nocivas como el ácido nafténico y el azufre (Wang et al., 2012).

VI.IV. Fuentes de corrosión en la industria petrolera.

En su mayoría, se cree que la corrosión ocurre en la fase acuosa, excepto cuando el agua está restringida en el medio de la corriente o rodeada de aceite, en la que no habrá corrosión.

Las principales fuentes de corrosión en las industrias petroleras son el ácido clorhídrico y sus soluciones acuosas, el sulfuro de hidrógeno, la corrosión del acero en las interfaces de hidrocarburos y electrolitos y en entornos bifásicos emulsionados, oxígeno, ácidos nafténicos, dióxido de carbono y corte de agua. A continuación se describen cada uno de ellos:

- Sulfuro de hidrógeno.

Se sabe que el sulfuro de hidrógeno es muy dañino en la corrosión de metales o aleaciones, independientemente de su aplicación en petróleo y gas. De hecho, el sulfuro de hidrógeno puede ser la raíz de la falla por corrosión bajo tensión por sulfuro (SSCC) en los ductos de transporte. Sin embargo, el sulfuro de hidrógeno solo es corrosivo cuando se disuelve en agua, donde su solubilidad es relativamente más alta que la del dióxido de carbono y el oxígeno.

Además, el sulfuro de hidrógeno puede causar peligro en los campos de petróleo y gas ácidos debido a su abundancia en el petróleo y los procesos de producción. Los problemas asociados con la corrosión por el ácido sulfhídrico son cada vez más importantes, ya que la

disponibilidad de azufre en el petróleo crudo aumenta proporcionalmente con la reducción del aceite dulce existente (Szyprowski, 2003). El sulfuro de hierro y el hidrógeno son productos de la corrosión por sulfuro. La grieta de hidrógeno es creada por las tensiones internas causadas por el hidrógeno molecular. Los resultados del agrietamiento del hidrógeno son inesperados y desastrosos la mayor parte del tiempo, ya que no se muestran signos visibles durante la fase inicial. Por lo tanto, es vital seleccionar el material óptimo para las terminaciones de pozos, particularmente en campos que contienen petróleo y gas amargo, ya que la presencia de sulfuro de hidrógeno y la resistencia a la tracción pueden posiblemente ser la raíz del agrietamiento por tensión de sulfuro (SSC) que podría resultar en la pérdida del equipo.

En la figura 3 se puede observar un ejemplo de un ducto (API 5L X52) con fractura causada por una falla por agrietamiento por sulfuro de hidrogeno. El ducto transportaba crudo amargo y corrosivo (1,2% CO₂ – 2,5% H₂S) (Masouri, 2008).

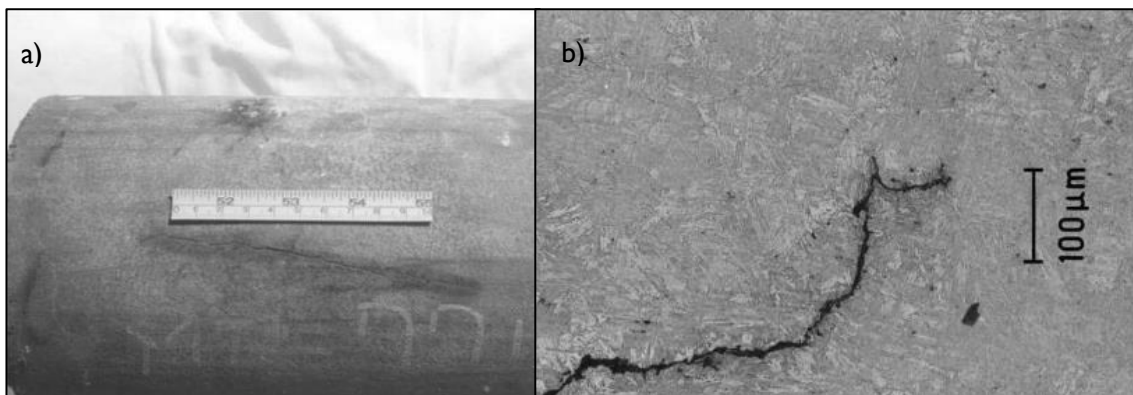


Figura 3. a) ejemplo de ducto con grieta, b) micrografía óptica de la zona fracturada
Tomada de: "Sulfide Stress Cracking of Pipeline-Case History". Paper No. 08480. Nace Corrosion Conference por Masouri D. 2008.

- Cloruros.

El cloruro, que se puede encontrar en el agua mineralizada en el fondo del pozo, se conoce como otra sustancia vital que causa una corrosión severa a altas temperaturas. Esto puede provocar fallas como resultado de la corrosión intergranular y el agrietamiento por corrosión bajo tensión por cloruro (CSCC). Se ha detectado tanto la existencia de sulfuro como de cloruro en la producción de gas ácido profundo que consiste principalmente en metano sin hidrocarburos líquidos a alta presión (Carrell, 1979). En la figura 4 se muestra un ejemplo de daño provocado por cloruros.

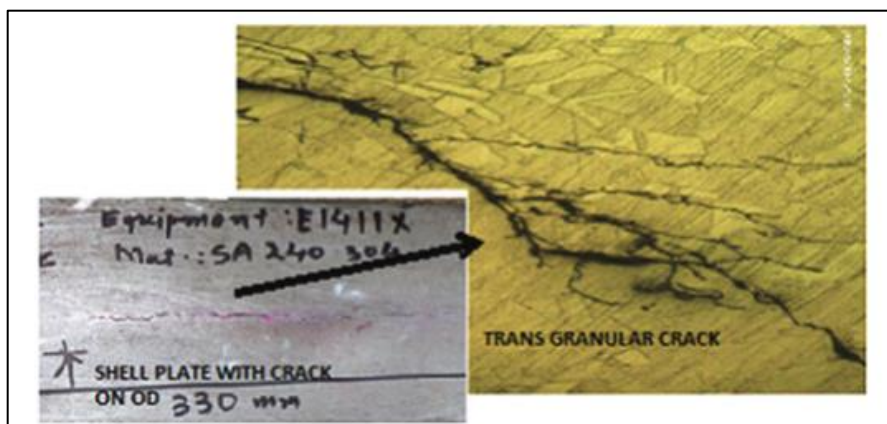


Figura 4. Agrietamiento por corrosión bajo tensión por cloruro

Tomada de: "Applied Metallurgy and Corrosion Control" por Kumar L. A. 2008, pág. 206.

- Dióxido de carbono.

Normalmente, la corrosión que resulta del dióxido de carbono se conoce como "corrosión dulce". El dióxido de carbono que se produce junto con el petróleo y el gas se disuelve en agua para procesar el ácido carbónico, lo que provoca una disminución del pH. Además, el uso de un método de inyección para mejorar la recuperación de aceite puede provocar una mayor corrosión causada por el CO_2 . Esto eventualmente conducirá a la corrosión del equipo de superficie y de fondo de pozo. Una de las características de la corrosión a base de CO_2 son las picaduras, que se representan como picaduras profundas y de bordes afilados.

En las industrias del petróleo y el gas, uno de los entornos más ácidos que se encuentra es el sistema acuoso que tiene concentraciones más altas de dióxido de carbono. La presión parcial, temperatura, velocidad y pH son ejemplos de factores que contribuyen a la corrosión en la existencia de dióxido de carbono. En la figura 5 se puede observar daños por corrosión debido a CO_2 y agua salada.



Figura 5. Daños por corrosión por CO₂ y agua salada

Tomada de: "A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines"
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.10297> por Askaria M., Aliofkhazraeia M. y Afroukhteh S. 2019.

- Oxígeno.

El oxígeno juega un papel vital como agente corrosivo en la recuperación secundaria por inundación de agua. La solubilidad del oxígeno en solución y la presión parcial de oxígeno en la superficie de la solución se adhiere a la ley de Henry, es decir, el contenido de oxígeno disuelto en una solución corrosiva es proporcional a la presión parcial de oxígeno en la superficie de la solución. Debido a la reacción de reducción catódica de O₂ en solución corrosiva, los electrones en la región catódica se consumen continuamente, lo que conduce a la disolución de electrones en la región anódica y la pérdida de electrones. Por lo tanto, incluso una pequeña cantidad de oxígeno disuelto provocará una corrosión muy grave en las tuberías de los pozos de petróleo y gas. Así mismo se sabe que la velocidad de corrosión aumenta rápidamente con el aumento del contenido de oxígeno disuelto en diferentes entornos de corrosión y existe una correlación positiva entre la velocidad de corrosión y el contenido de oxígeno disuelto (Yan, 2019). Un ejemplo es el siguiente. La corrosión por azufre generalmente se asocia con sistemas con alto contenido de H₂S, pero el azufre también se puede depositar en sistemas que contienen pequeñas cantidades de H₂S en condiciones en las que se permite que el oxígeno ingrese a la corriente de gas. El ingreso de oxígeno puede deberse al aire aspirado por elementos tales como compresores o unidades de recuperación de vapor en los tanques de aceite o puede ser arrastrado por el metanol inyectado para el control de hidratos. La solubilidad del oxígeno en el metanol es significativamente mayor que en el agua y puede haber cantidades suficientes para reaccionar con el H₂S y depositar

azufre elemental. En la figura 6 se muestra un ejemplo de falla ocasionada por oxígeno y H_2S .



Figura 6. Falla ocasionada por oxígeno y H_2S

Tomada de: "Sulfur Corrosion Due To Oxygen Ingress". Paper No. 11120 NACE Conference & Expo. Boivin J. y Oliphant S. 2011.

- Bacteria.

La actividad de los microorganismos es la raíz de la corrosión bacteriana, que puede resultar perjudicial, especialmente en los procesos de recuperación mejorada. Se sabe que las bacterias reductoras de sulfato y de hierro son las bacterias más comunes que promueven la corrosión. La corrosión influenciada microbiológicamente se ha examinado a fondo desde la perspectiva de la práctica industrial, con el fin de lograr soluciones rentables en la observación de grandes sistemas de inyección de agua (Farquhar, 1993). En la figura 7 se puede observar un ejemplo de un codo que presentó corrosión microbiológica.

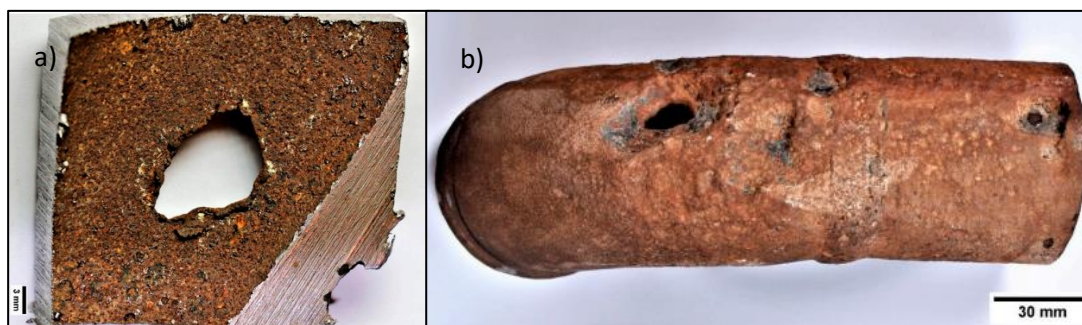


Figura 7. a) Cara interna del codo, b) falla por corrosión microbiológica

Tomada de: "Microbiologically Influenced Corrosion of a Pipeline in a Petrochemical Plant". Metals, 9, 459; doi:10.3390/met9040459 por Kiani K. M., Bahrami A., Hosseini A. A., Khandouzi M. y Taher P. 2019.

- Corte de agua.

La presencia de aceite se considera ventajosa ya que emplea un tipo de efecto de inhibición al formar una película sobre una superficie de acero para evitar la humectación por agua. Por otro lado, el gas y los condensados no emplean ningún efecto útil debido a su característica de no inhibición. En cuanto a la tubería vertical, una película de aceite producida en la superficie del acero es estable hasta aproximadamente un 20% -40% de cortes de agua. Usando el método de Waard y Milliams, se puede predecir la tasa de corrosión para cantidades más altas de agua, ya que el acero puede considerarse mojado por agua. Además, el volumen de agua no es un factor significativo para las tuberías horizontales.

Comúnmente, el agua es más pesada en comparación con el petróleo, el gas y los productos condensados, por lo que puede segregarse en las superficies más bajas en la posición de las 6 en punto para el flujo estratificado. En cuanto a este caso, se anticipa que la corrosión ocurrirá solo en las superficies mojadas por agua. Para el flujo estratificado, es probable que ocurra corrosión en el punto más alto de la línea debido a la condensación de gotas de agua del gas húmedo.

En este caso, se dice que el efecto de inhibición es pobre y se puede esperar que la tasa de corrosión en el punto más alto de la línea sea del 10% de la tasa proyectada en una condición completamente sumergida, independientemente del contenido de dióxido de carbono (Tamalmani y Husin, 2020).

- Ácidos fuertes.

En las industrias del petróleo y el gas, el método de estimulación con ácido se aplica ampliamente para mejorar la producción mejorando la permeabilidad de la formación. Los fluidos comúnmente usados para este método son el ácido fluorhídrico y los ácidos clorhídrico o acético para areniscas y carbonatos, respectivamente, que pueden causar corrosión de la tubería de producción, herramientas de fondo de pozo y revestimiento en ausencia de inhibidores de corrosión (Mahmood y Dawood, 2015).

- Salmueras.

Por lo general, las salmueras se utilizan durante la etapa de terminación de los pozos de petróleo y gas para ayudar en las operaciones finales antes de que comience la producción de

fluidos. Esto se debe a que las salmueras consisten en cloruros de zinc o bromuros de calcio y tienen la capacidad de regular el pozo sin dañar la formación.

Sin embargo, pueden ser perjudiciales para el equipo de fondo de pozo del pozo, ya que existe la presencia de oxígeno disuelto. En la figura 8 muestra un ejemplo de corrosión por salmuera en una conexión flange.

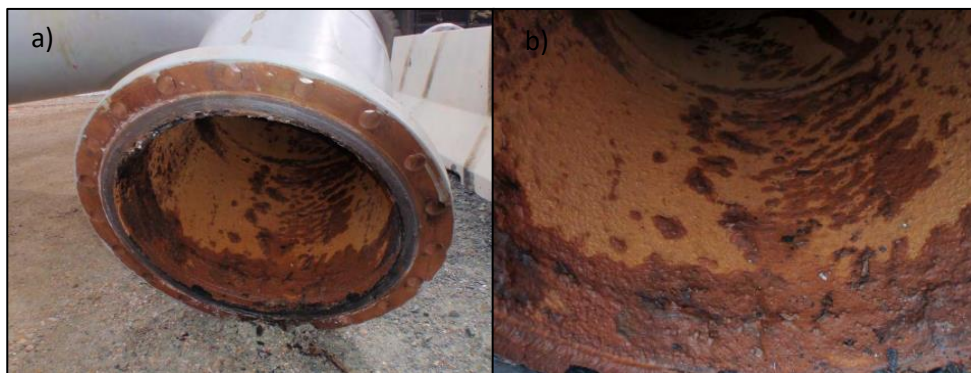


Figura 8. a) Corrosión por salmuera, b) Acercamiento al daño de la conexión
Tomada de: "API-571. Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry". 2020.

A medida que los problemas relacionados con la corrosión se han disparado, especialmente en las industrias del petróleo y el gas, los científicos de la corrosión han desarrollado varias técnicas para mitigar este problema, como inhibidores de corrosión (Umoren y Solomon, 2014), protección catódica (Abreu et al., 1999) e inhibidores de corrosión a base de pintura (Mansfeld y Tsai, 1991)

A continuación, se describirán, de forma general las técnicas de prevención y control de la corrosión y de forma particular los inhibidores de corrosión, el cual es el objeto de estudio del presente trabajo.

VI.V. Técnicas de prevención y control de la corrosión.

En la práctica, es casi imposible eliminar la corrosión. Sin embargo, se puede minimizar hasta cierto punto. Algunas de las técnicas de protección y control se pueden agrupar a grandes rasgos en:

- Eliminación de oxidante.
- Prevención de reacciones superficiales: técnicas de protección catódica y anódica.
- Inhibición de reacciones superficiales: uso de inhibidores químicos y control de determinadas variables del proceso y sistema, como el control del pH.

- Recubrimientos protectores: recubrimientos, galvanoplastia, galvanizado, rociado de metales, anodizado y conversión.
- Modificación de metales, p. ej. Aleación.
- Modificación del estado de la superficie: mantenimiento para eliminar agentes corrosivos, diseño para evitar grietas, diseño para evitar interacciones o combinaciones de metales reactivos.

VI.V.I. Inhibidores de corrosión.

La forma más económica de mitigar la corrosión se ha identificado como inhibición de la corrosión. Es un hecho bien conocido en química de superficies que la presencia o introducción de moléculas afecta fuertemente las reacciones de superficie. Por lo tanto, debido a que la corrosión es una reacción superficial, significa que puede manipularse o controlarse mediante la introducción de inhibidores moleculares. El inhibidor de corrosión es cualquier sustancia o ayuda química que puede reducir eficazmente la corrosión sin interrumpir el sistema si se introduce en un entorno de corrosión en pequeñas concentraciones (Bardal, 2003).

VI.V. II. Clasificación de inhibidores de corrosión.

En un sentido amplio, los inhibidores de la corrosión se pueden clasificar como se muestra a continuación (Fayomi et al., 2019).

Inhibidor orgánico e inorgánico.

Los inhibidores orgánicos son inhibidores de hidrocarburos de cadena larga; estos contienen heteroátomos, es decir, nitrógeno, azufre, hidrógeno y oxígeno. Son agentes filmógenos y no están anodizados ni son catódicos (Aisha, 2010). Al formar una película hidrófoba sobre una superficie metálica, los inhibidores orgánicos protegen el metal. La eficacia de estos productos depende de las composiciones químicas, la estructura molecular y las afinidades de su superficie metálica. Los inhibidores orgánicos generalmente afectan toda la superficie del metal en una concentración adecuada. Puede subdividirse en inhibidores aniónicos orgánicos, p. Ej. sulfonatos, fosfonatos o azol mercaptobenzotr (MBT) de sodio e inhibidores catiónicos orgánicos. Estos últimos pueden estar en estado líquido o en sólidos parecidos a cera cuando están en su forma concentrada.

Su parte activa suele estar formada por grandes compuestos alifáticos o aromáticos con grupos amina positivos. Los inhibidores inorgánicos implican típicamente sales químicas

cristalinas como cromato, fosfato o molibdato de sodio. Solo los iones negativos de los compuestos reducen la corrosión del metal. Además, los inhibidores también se pueden agrupar en función de su funcionalidad química o mecanismo de inhibición.

Entre los inhibidores de corrosión empleados en el área industrial, los inhibidores orgánicos son los más utilizados, los cuales se emplean principalmente en medios ácidos durante los procesos de decapado ácido, decapado y limpieza ácidos de materiales metálicos.

Estos compuestos orgánicos se caracterizan por la presencia de pares de electrones solitarios de heteroátomos (es decir, O, N, P y S), grupos funcionales (por ejemplo, alcoholes, ácidos y aminas) y/o enlaces múltiples en sus esqueletos moleculares que actúan como sitios favorables de adsorción durante las interacciones inhibidor-metal. El proceso de adsorción de los inhibidores, y por lo tanto su capacidad de protección, está relacionado con muchos factores, como la composición química y la naturaleza de la carga de la superficie del metal, las estructuras electrónicas y moleculares del inhibidor considerado, el pH de la solución, la temperatura, el tiempo de contacto entre la solución inhibida y el metal, las condiciones hidrodinámicas.

Se ha utilizado una amplia gama de moléculas orgánicas heterocíclicas como compuestos anticorrosivos para muchos sistemas de metales/medios, y varios investigadores de todo el mundo aún están explorando otras. Especialmente, las moléculas heterocíclicas que contienen átomos de nitrógeno, oxígeno y/o azufre, como los compuestos de azol, oxazol y tiazol o sus derivados, han demostrado una notable eficacia de protección contra la corrosión metálica en varios medios agresivos. Además de sus atractivas estructuras moleculares, es decir, la presencia de heteroátomos, dobles enlaces y su estructura plana, los compuestos basados en azoles son solubles en casi todos los entornos polares agresivos, particularmente en medios ácidos. En este contexto, la inhibición de la corrosión metálica mediante el uso de estos compuestos es un tema académico e industrial muy estudiado. Al respecto, se han realizado publicaciones producidas sobre este tema en los últimos 50 años, aumentando el número de publicaciones de forma exponencial, lo que revela que el tema actual es activo. De acuerdo con la literatura, los derivados de nitrógeno-azol (N-azoles) se estudian ampliamente y se reportan como inhibidores de la corrosión en comparación con los tiazoles y los oxazoles. Es importante señalar que recientemente se está prestando mucha atención a

la síntesis de nuevos derivados sustituidos de azoles, tiazoles y oxazoles con mayor capacidad de prevención y estabilidad para diferentes combinaciones metal/medio.

Para cuantificar la eficiencia de inhibición y/o para caracterizar el comportamiento/mecanismo de inhibición de los compuestos basados en azoles frente a la corrosión metálica, se utilizan técnicas experimentales directas e indirectas. En cuanto a las técnicas directas, incluyen la pérdida de peso, el volumen de gas hidrógeno liberado y las variaciones de temperatura. Entre ellos, el método pérdida de peso es ampliamente utilizado porque puede emplearse en soluciones corrosivas concentradas o diluidas. Además, las técnicas indirectas incluyen algunas técnicas electroquímicas de corriente continua y corriente alterna, especialmente polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica y modulación de frecuencia electroquímica (Ibrahimi y Guo, 2020).

Inhibidor catódico.

Estos inhibidores pueden ralentizar la reacción catódica por sí mismos o precipitar áreas catódicas selectivamente para aumentar la impedancia superficial y reducir la propagación de especies reducibles a esas áreas. El envenenamiento catódico, la precipitación catódica o como exfoliación con oxígeno pueden ser la base de la inhibición. Algunos inhibidores catódicos, p. Ej. el antimonio o el arsénico actúan aumentando la dificultad para recombinar y liberar hidrógeno. Mientras que otros inhibidores catódicos como Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} forman precipitados u óxidos que generan capas protectoras sobre el metal, mientras que los captadores de oxígeno previenen la despolarización catódica causada a menudo por el oxígeno, por ejemplo, sulfito de sodio (Bardal, 2003).

Inhibidor pasivador o anódico y de precipitación.

La pasivación provoca un gran cambio anódico del potencial de corrosión para forzar la superficie del metal a la región pasiva. Los pasivadores pueden ser iones oxidantes como cromatos, nitritos y nitratos, es decir, actúan con oxígeno o iones no oxidantes como fosfato, fungstato o molibdato que no requieren oxígeno. Son los inhibidores más eficaces y utilizados. Sin embargo, cuando la concentración cae por debajo de los límites mínimos (0.016%), puede inducir o acelerar una forma de corrosión por picaduras. Los compuestos formadores de película son inhibidores que inducen la precipitación.

Los inhibidores de pasivación provocan un gran cambio anódico del potencial de corrosión, forzando a la superficie metálica a entrar en el rango de pasivación. Hay dos tipos de inhibidores de pasivación: los aniones oxidantes, como el cromato, el nitrito y el nitrato, que pueden pasivar el acero en ausencia de oxígeno, y los iones no oxidantes, como el fosfato, el tungstato y el molibdato, que requieren la presencia de oxígeno para acero pasivado

Los oxianiones como el nitrito, el cromato, el molibdato y el tungstato pasivan el hierro y el acero en soluciones ligeramente ácidas o casi neutras. El nitrito y el cromato pasivan el hierro tanto en soluciones aireadas como desaireadas, mientras que el molibdato y el tungstato pasivan solo en soluciones aireadas. Por otro lado, el nitrito y el cromato inhiben la reacción anódica y aceleran la reacción catódica. Mientras que, el molibdato y el tungstato inhiben solo la reacción de disolución del metal anódico. La inhibición anódica por parte de estos oxianiones es el resultado de la adsorción de estos en la superficie del metal seguida de pasivación (Sastri, 2011). En el caso del nitrito como el cromato se adsorben en la superficie del metal e inhiben la disolución anódica. Cuando ocurre la pasivación debido a la inhibición anódica, los iones de cromato adsorbidos probablemente reaccionan directamente con el hierro para formar la película pasiva que consiste en una mezcla de óxido hidratado. También los cromatos y nitritos pueden combinarse ventajosamente con un ajuste de pH a valores entre 7.5 y 9.5, en los que la concentración crítica de inhibidor es menor que a valores de pH más bajos y se utilizan a menudo en los sistemas de enfriamiento. Los cromatos son venenosos, lo cual es un serio inconveniente. Los nitritos también son ventajosos en el agua de enfriamiento con líquido anticongelante a base de alcohol o etilenglicol ya que, a diferencia de los cromatos, no reaccionan con el líquido anticongelante. Además, los nitritos se utilizan en emulsiones de agua y aceite en el mecanizado, en tanques de almacenamiento de aceite en casas e internamente en gasoductos y tuberías de transporte de petróleo. Un inhibidor de nitrito común es (nitrito de sodio) (NaNO_2) (Bardal, 2003).

En el caso del molibdato, tungstato y nitrito, la reacción de disolución anódica se inhibe y los inhibidores probablemente participen en la reparación de los defectos en la película pasiva de óxido de hierro.

La superficie del metal corroído a menudo se cubre con una película precipitada porosa producida por la corrosión de óxidos metálicos hidratados o sales insolubles. La película de precipitado de corrosión puede promover o inhibir una mayor corrosión del metal debajo de

la película de precipitado. Cuando la disolución anódica ocurre bajo un depósito de película de precipitado con una reacción catódica concurrente en otro lugar, habrá una migración de cationes desde la solución ocluida interior hacia la solución a granel exterior, mientras que los aniones migrarán desde el exterior hacia la región interior.

Los inhibidores típicos para soluciones casi neutras son los aniones de ácidos débiles, algunos de los más importantes en la práctica son cromato, nitrito, benzoato, silicato, fosfato y borato. Las películas de óxido de pasivación sobre metales ofrecen una alta resistencia a la difusión de iones metálicos y se inhibe la reacción anódica de disolución del metal. Estos aniones inhibidores a menudo se denominan inhibidores anódicos y se usan más generalmente que los inhibidores catódicos para inhibir la corrosión del hierro, el zinc, el aluminio, el cobre y sus aleaciones en soluciones casi neutras. La acción de los aniones inhibidores sobre la corrosión de los metales en una solución casi neutra implica las siguientes funciones importantes:

1. Reducción de la velocidad de disolución de la película de óxido pasivante
2. Reparación de la película de óxido por promoción de la reformación del óxido
3. Reparación de la película de óxido taponando los poros con compuestos insolubles
4. Prevención de la adsorción de aniones agresivos

De estas funciones, la más importante parece ser la estabilización de la película de óxido pasivante al disminuir su velocidad de disolución (función 1). Los aniones inhibidores probablemente forman un complejo superficial con el ion metálico del óxido (es decir, Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+}), de modo que la estabilidad de este complejo es mayor que la de los complejos análogos con agua, iones hidroxilo o aniones agresivos.

La estabilización de las películas de óxido por repasivación también es importante (función 2). El taponamiento de los poros mediante la formación de compuestos insolubles (función 3) no parece ser una función esencial, pero es valiosa para ampliar la gama de condiciones en las que puede lograrse la inhibición. La supresión de la adsorción de aniones agresivos (función 4) mediante la participación en un equilibrio de adsorción competitivo reversible dinámico en la superficie del metal parece estar relacionada con el comportamiento de adsorción general de los aniones más que con una propiedad específica de los aniones inhibidores.

Algunos aniones como el nitrato, el sulfato, el cromato, el dicromato, el fosfato y el ion hidroxilo actúan como inhibidores de la corrosión localizada del hierro y el níquel. Los inhibidores disminuyen la velocidad de corrosión localizada y aumentan el potencial de ruptura. Los diferentes mecanismos de inhibición que operan a potenciales altos y bajos pueden ser la razón de la clasificación de los nitratos como inhibidores fuertes y débiles.

El nitrato es más efectivo que el cromato en la inhibición de la corrosión localizada del acero. Por otro lado, se encontró que el cromato es más efectivo que el nitrato en la inhibición de la corrosión del hierro puro.

En general, el efecto de los aniones sobre la velocidad de corrosión localizada varía con la concentración, el potencial y la naturaleza del metal involucrado. Los aniones que inhiben la corrosión localizada bajo ciertas condiciones pueden promover la corrosión localizada bajo diferentes condiciones. Algunos ejemplos de este tipo de anión son nitrato, sulfato y perclorato.

El inhibidor de precipitación actúa sobre los sitios anódico y catódico indirectamente bloqueando la superficie del metal. P.ej. silicatos y fosfatos, etc., no son tóxicos, pero son menos eficaces que los inhibidores pasivantes.

Los silicatos se han utilizado como inhibidores anódicos durante más de 60 años y existen en solución con composiciones variables $x\text{Na}_2\text{O};y\text{SiO}_2$. La inhibición por silicatos se ve afectada por el pH, la temperatura y la composición de la solución. Los silicatos son ineficaces con una fuerza iónica alta y son eficaces en soluciones que contienen sales a 500 ppm o menos. El rango de concentración efectiva habitual es de 25 a 40 ppm de SiO_2 . El ataque de picaduras es menos severo que en el caso de los cromatos y nitritos

Inhibidores de corrosión volátiles.

Son inhibidores de la fase de vapor y generalmente se transportan a través de la volatilización en el lugar de la corrosión, p. ej. morfina o hidracina. O neutralizan los óxidos ácidos o mueven el pH a un valor ácido más bajo. Cuando están en contacto con metales, se condensan e hidrolizan para liberar iones protectores con la humedad disponible. La alta volatilidad proporciona reacciones rápidas mientras que la baja volatilidad garantiza una protección duradera (Pierre, 2008).

VI.V. III. Inhibidor Trasar Trac 102.

Este inhibidor, es una mezcla de inhibidores de la corrosión que protege todos los metales que se encuentran en un sistema de recirculación cerrado. Un búfer de pH incorporado ajusta el pH del agua del sistema al rango óptimo para minimizar la corrosión. Un tinte indicador hace que las fugas sean fáciles de detectar. La tecnología permite la medición y el control continuo en línea. La tecnología de este inhibidor es compatible con anticongelantes no inhibidos y no tiene efectos adversos en las juntas, el sello de la bomba y otros componentes no metálicos del sistema. En la tabla 2 se muestran los activos constituyentes del inhibidor y en la tabla 3 sus propiedades físico-químicas (Ficha técnica del fabricante, NALCO).

Tabla 2. Constituyentes activos	
Componentes	Función
Nitrito	Inhibidor de corrosión
Nitrato	Inhibidor de corrosión
Silicato	Inhibidor de corrosión de Aluminio
Azol	Inhibidor de corrosión de Cobre

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de TrasarTrac 102	
Forma	Líquida
Densidad	9.3 - 9.7 lb/gal [1.12 - 1.16 kg/l]
Gravedad específica a 77°F [25°]	1.12 - 1.16
pH (neto)	11.1 - 11.8
Recuperación de congelación y descongelación	Completa
Punto de inflamabilidad	Ninguno
Olor	Ligeramente orgánica
Punto de congelación	- 20oF [-29oC]
Viscosidad a 60°F [16°C]	48 cp
Solubilidad en agua	Completa
Apariencia	Transparente, rojo oscuro

Ahora bien, como se ha mencionado anteriormente, los ductos son el medio más utilizado para el transporte de petróleo y gas. A continuación, se describirá acerca de ellos y su propiedades físico-químicas.

VI.VI. Aceros al Carbono.

De acuerdo con Antaki (2003), los aceros se pueden clasificar según su química. Los ductos y accesorios de acero son aleaciones de hierro (Fe) y carbono, que contienen menos del 1,7 % de carbono. Se pueden clasificar en tres grupos: aceros al carbono, aceros de baja aleación y aceros de alta aleación.

Los aceros al carbono consisten en hierro, menos del 1.7% de carbono, menos del 1.65% de manganeso, cantidades incidentales de silicio (Si), aluminio (Al), impurezas como azufre, oxígeno, nitrógeno, y mínimo no especificado para elementos como Al, Cr, Co, Ni, Mo, Ni. El acero al carbono es el material de tubería más común en las industrias de energía, química, procesos, hidrocarburos y ductos de transporte. Las especificaciones de las tuberías de acero al carbono comúnmente utilizadas en servicios de vapor, agua o aire incluyen ASTM A106 y ASTM A53. Un acero común para ductos es API 5L. Los aceros al carbono se pueden clasificar a su vez en carbono “dulce”, “medio” y “alto”. El acero dulce es un acero al carbono con menos de 0,30% de carbono. El acero al carbono medio tiene de 0.30% a 0.60% de carbono. El acero con alto contenido de carbono tiene más del 0.6 % de carbono.

Los aceros aleados son aceros que contienen cantidades de elementos de aleación, como 0.3 % de cromo, 0.3 % de níquel, 0.08 % de molibdeno (Mo), etc. Los aceros de baja aleación son aceros aleados que contienen menos que los porcentajes mínimos de aleaciones que definen un "acero aleado". En otras definiciones, los aceros de baja aleación son aceros con menos del 5% de aleaciones totales.

Los aceros aleados son comunes en el servicio a alta temperatura, como líneas de vapor de alta presión en centrales eléctricas, intercambiadores de calor y tubos de hornos, y recipientes de reactores químicos.

Cada elemento de aleación juega un papel único en la mejora de las propiedades del material: El carbono (C) aumenta la resistencia (esfuerzo) y la dureza, a costa de una ductilidad reducida (elongación a la ruptura) y tenacidad.

El manganeso (Mn) desoxida y desulfura el acero. Atrapa las impurezas de azufre, evitando los sulfuros de hierro, mejora el trabajo en caliente y refina el grano. Si $Mn/C > 3$, el

manganeso mejora la resistencia al impacto. Por encima del 0,8 %, el manganeso tiende a endurecer el acero.

El silicio (Si) es un desoxidante que capta el oxígeno disuelto y evita las porosidades. Mejora la colabilidad.

El cromo (Cr) aumenta la resistencia a la abrasión y al desgaste. Por encima del 11,5% Cr forma una capa protectora de óxido estable. El cromo también mejora la resistencia al ataque de hidrógeno a alta temperatura y la grafitización.

El molibdeno (Mo) es un refinador de granos. Mejora la resistencia a la fluencia y la resistencia a altas temperaturas. Mejora la resistencia a la corrosión por picaduras en muchos entornos.

El níquel (Ni) provoca una mejora significativa en la tenacidad a la fractura y la resistencia a la fatiga. Por encima del 7% hace que la estructura atómica sea austenítica a temperatura ambiente, el Aluminio (Al) mejora la desoxidación lograda con el Silicio, el cobre (Cu) elimina el azufre y mejora la resistencia a la corrosión atmosférica.

El vanadio (V) refina los granos de acero, mejorando sus propiedades mecánicas. Mejora la resistencia del acero al ataque del hidrógeno a alta temperatura. Las impurezas más comunes en el acero son el azufre y el fósforo y el azufre (S) es una impureza que forma sulfuro de hierro quebradizo y propenso a agrietarse.

El fósforo (P) aumenta la resistencia última del acero; de lo contrario, se considera principalmente una impureza que forma fosfuro de hierro quebradizo y propenso a agrietarse, particularmente durante el tratamiento térmico o el servicio a alta temperatura.

VI.VI. I. Aceros de alta aleación y baja resistencia.

En los últimos años, se ha incrementado el requisito de acero para ductos de transporte en varios sectores, como el transporte en alta mar, el transporte de petróleo y gas y la construcción naval. En entornos de servicio hostiles, como en condiciones corrosivas y de muy baja temperatura, el diseño adecuado (es decir, un diseño basado en alta tensión) del acero de alta resistencia y baja aleación (HSLA, por siglas en inglés) se convierte en el requisito principal para el fabricante. En entornos operativos hostiles, varios grados API se utilizan ampliamente para la industria del transporte de petróleo y gas (Sharma, 2020).

Los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA) contienen una pequeña cantidad de carbono (menos del 0,2 %) como los aceros dulces, y también contienen pequeñas cantidades de elementos de aleación como cobre, níquel, niobio, vanadio, cromo, molibdeno y circonio. Los aceros HSLA se conocen como aceros micro aleados porque están aleados en bajas concentraciones en comparación con otros tipos de aceros. El límite elástico de los aceros HSLA es de 250 a 600 MPa (Mourtiz, 2012).

VI.VI. II. Ductos API.

Los ductos para aplicaciones en la industria del petróleo se construyen de acuerdo con las especificaciones técnicas del Instituto Americano del Petróleo (API por sus siglas en inglés).

VI.VI. II.I. API 5L X65.

Actualmente el acero API 5L X65 es el grado más alto aprobado para aplicación de servicio amargo (Quisipe et al., 2018).

Está clasificado como acero de alta resistencia y baja aleación, que presenta bajo contenido de carbono, menor al 0,30%, buena tenacidad y soldabilidad. Este acero se utiliza en la construcción de tuberías de transporte de alta presión y largas distancias que deben mostrar la mejor combinación de resistencia y dureza para soportar altas presiones internas (Hashemi, 2010).

En la tabla 4 se muestra la composición química nominal (% e.p.) de los elementos aleantes que debe cumplir el acero API 5L X65 (API 5L, 2020).

Tabla 4. Composición química nominal del acero API 5L X65								
C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	Otros
0.12	0.45	1.60	0.25	0.015	a	a	a	b
Notas: a) La suma de V, Nb, Ti no deberá exceder 0.15%. b) Los elementos Cu, Ni, Cr y Mo deben tener máximo 0.50%.								

Por otra parte, en la tabla 5 se puede observar las propiedades mecánicas de la tubería grado X65 PSL1 y PSL2 respectivamente (API 5L, 2020).

Tabla 5. Propiedades mecánicas del acero API 5L X65 PSL I y PSL2			
PSL I		PSL 2	
Esfuerzo de cedencia	Límite elástico	Esfuerzo de cedencia	Límite elástico
MPa	psi	MPa	psi
450	77600	450	110200

A continuación, se describirán las técnicas electroquímicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización, las cuales se emplearon para el análisis del comportamiento del inhibidor de corrosión Trasar Trac 102 en medio salino en el acero API 5L X65.

VI.VII. Espectroscopía de impedancia electroquímica.

La corrosión es afortunadamente un problema que puede ser monitoreado por medio de dispositivos electrónicos (por ejemplo, potenciostatos) que aplica una señal eléctrica (V o I) para medir y controlar la transferencia de carga eléctrica; con el fin de evaluar la cinética de reacción y el mecanismo del proceso de corrosión que tiene lugar en la interfase metálica. Por su parte, la constante mejora de los instrumentos de medida y la disponibilidad de software comercial hace posible una fácil realización de los ensayos electroquímicos para la evaluación del avance de la corrosión y su control de forma experimental.

Estos logros llamaron la atención de las industrias química, petroquímica, de procesamiento de alimentos y de fabricación de acero, así como de laboratorios de investigación y facultades de educación superior que han fomentado y certificado el éxito del uso de técnicas electroquímicas para monitorear la corrosión en aceros. La aplicación de técnicas electroquímicas, como **la polarización lineal, la resistencia a la polarización** y la polarización potenciodinámica, se han utilizado a menudo durante varias décadas para evaluar con éxito algunos fenómenos básicos como la pasividad del óxido, los efectos de los elementos de aleación, la cinética de reacción y el uso de inhibidores para controlar la corrosión, entre otros. Sin embargo, es importante considerar las limitaciones de las técnicas de polarización que utilizan corriente continua (DC), para perturbar el equilibrio de la interfaz entre el metal y la solución de electrolito, la caída óhmica que a menudo se ignora, esto ocurre cuando la

corriente fluye a través de la resistencia de la solución de prueba y la resistencia de los cables de conexión a los electrodos de la celda electroquímica (es decir, resistencia no compensada, IR). Los efectos de IR pueden causar distorsiones severas de las curvas de polarización, lo que lleva a una estimación errónea de las tasas de corrosión y desinformación del modelo cinético que representa las curvas potenciodinámicas. Dada esta limitación, a lo largo de la última década, otra técnica electroquímica parece ser más adecuada para los estudios de corrosión, que es la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) que utiliza una pequeña amplitud de corriente alterna (AC) en un cierto dominio de frecuencia aplicada a la corrosión al sistema en estudio. Por lo general, los datos de EIS se recopilan a través de un aparato de potenciostato/galvanostato, y luego se ajustan a un modelo de circuito eléctrico equivalente (EEC) para su interpretación y análisis, buscando fundamentalmente una interpretación física significativa. En correspondencia con varios estudios, la EIS se considera una nueva técnica electroquímica exitosa y con una gran evolución en los últimos años que se ha convertido en una herramienta analítica esencial en la investigación de la ciencia de materiales. Por su detallada información, versatilidad y sensibilidad que hace posible su amplio uso en; estudios de corrosión y control de corrosión, monitoreo de propiedades de polímeros o cerámicos conductores electrónicos e iónicos, coloides y recubrimientos, mediciones en semiconductores y electrolitos sólidos, estudios de cinética electroquímica en medios de electrodo de interfaces, determinación del mecanismo de conducción o difusión, reacciones y procesos (Macdonald, 2009).

Casos de estudio EIS aplicado a aceros;

- Aceros medidos en su estado de recepción.
- Reacción de oxidación cinética en diferentes soluciones acuosas.
- Acero corroído en condiciones no estacionarias.
- Monitor de corrosión en materiales de hormigón armado.
- Inhibición mediante moléculas orgánicas.
- Inhibición en líquidos naturales extraídos de plantas.
- Recubrimientos duros como protección.
- Monitor de corrosión en aceros utilizados como envases de alimentos o bebidas

El concepto de impedancia en los dispositivos electrónicos se trata generalmente como una cantidad puramente fenomenológica y se considera como una de las características físicas

más importantes que se refiere a la resistencia que el medio opone a la propagación del sonido (impedancia acústica, Z) a través de él y por lo tanto es equivalente a la impedancia eléctrica. En este sentido, la impedancia acústica es la relación entre la presión sonora de la onda (P) y su velocidad de volumen (U) en un medio material. Este concepto adquiere un significado análogo similar al enfoque eléctrico, porque se aplica un impulso eléctrico (V o I) a los electrodos conductores y se obtiene una respuesta eléctrica característica, conocida como impedancia, Z . Por lo tanto, la impedancia se define como la medida de la capacidad de un cierto circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica. La impedancia electroquímica es la relación entre una diferencia de energía potencial y el flujo de electrones generado por una señal de onda aplicada en un medio acuoso. La técnica EIS se caracteriza por utilizar una señal de corriente alterna (CA) como fuerza impulsora, la cual se aplica a un electrodo conductor, obteniendo así una respuesta característica de la interfaz del sistema.

Uno de los atractivos que hace de la EIS, es que, es una herramienta adecuada para investigar las propiedades electroquímicas de los materiales durante su exposición a soluciones acuosas, es la simulación del comportamiento del sistema mediante un modelo de circuito idealizado. Este consiste en una disposición de componentes eléctricos pasivos (es decir, resistencias R , capacitores C e inductancias L), que son la representación física de los procesos electroquímicos que ocurren en la interfaz del sistema en estudio.

Otra cualidad de EIS es su alta sensibilidad de medición, lo que hace que la técnica sea una ventaja atractiva para la información detallada que se puede obtener del sistema en estudio. Por ejemplo, EIS se ha utilizado para evaluar las propiedades de películas delgadas de óxido formadas en metales, monitoreando la degradación superficial de capas de polímero o recubrimientos de pintura debido al proceso de hinchamiento (recubrimientos dañados por la absorción de agua). También se pueden detectar cambios superficiales debido a la adsorción de iones en la interfase, conociendo la reacción cinética de los metales bajo proceso de corrosión; todo ello, debido a las ventajas de esta técnica para realizar medidas utilizando una señal de muy pequeña amplitud en un rango de frecuencia variable. Como resultado de las ventajas mencionadas anteriormente, EIS ha atraído el interés de muchos científicos e ingenieros de diferentes áreas de aplicación, por ejemplo: tecnología de la corrosión, electroquímica, metalurgia, hidrodinámica, química, biología, física, mecánica y medicina.

Según la química orgánica, una molécula es un grupo de partículas sin carga eléctrica que tienen dos o más átomos unidos químicamente. Son componentes de la materia que se encuentra sobre la tierra (minerales, atmósfera, sustancias gaseosas, compuestos orgánicos e inorgánicos, líquidos, entre otros) (Lewis et al., 2002). Las moléculas se pueden medir con una pequeña amplitud de voltaje de CA en función de la frecuencia sin alterar sus propiedades. Algunos sistemas conducen a la formación de interfaces con los materiales, por ejemplo; una interfaz de solución sólida permite la transferencia de carga de iones, la conducción y el flujo de electrones que se rige por la energía libre de las reacciones químicas que ocurren en la región de interfaz (denominada doble capa), como se muestra en el modelo de la figura 9, donde R_s es la resistencia de la solución, R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga, C_{dl} es la capacidad de la doble capa.

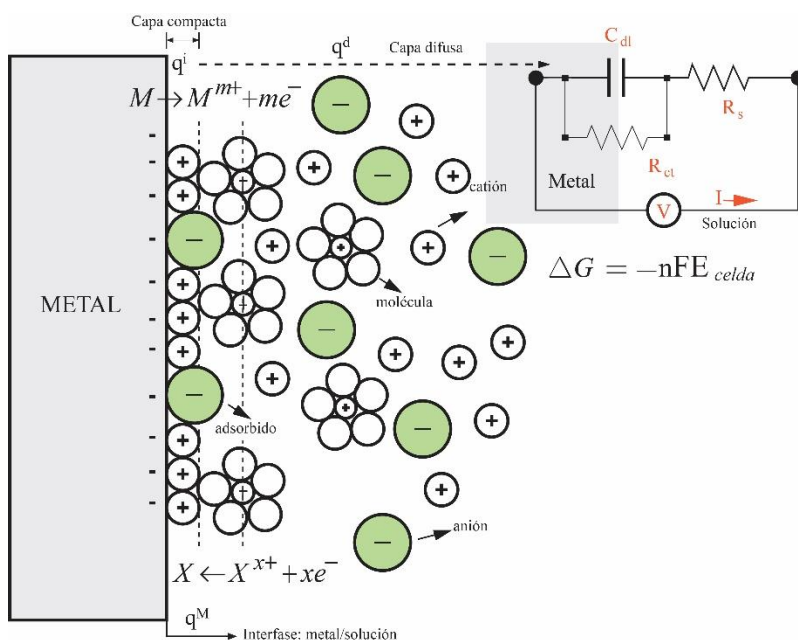


Figura 9. Simulación esquemática de la interfaz electroquímica metal/electrolito (doble capa eléctrica) y su modelo de circuito eléctrico equivalente representativo.

Tomada de: "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels" por Herrea et al. 2020.

Las propiedades eléctricas de la doble capa se pueden medir mediante un circuito equivalente eléctrico, considerando que la doble capa se comporta como un capacitor puro C_{dl} (carga de iones) y el flujo de iones a través de la superficie metálica se ve como una resistencia de corriente R_{ct} , de acuerdo con la ley de Ohm. En general, EIS permite separar la respuesta de contribución de diferentes componentes en términos de resistencia de transferencia de carga de electrones, capacitancia de doble capa, resistencia de solución, inductancia y otros

parámetros, donde varios procesos electroquímicos se desarrollan a diferentes velocidades de reacción.

Aspectos básicos de representación de información de EIS.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es el método analítico ampliamente utilizado para estudiar los sistemas electroquímicos mediante la aplicación de una pequeña señal de voltaje de CA en función de la frecuencia de la señal de amplitud. En el modo potencioestático como el de las técnicas de corriente continua (CC), como la resistencia de polarización lineal (LPR) o la potenciodinámica de polarización, el parámetro básico de medición es la resistencia de polarización R_p que es igual a la impedancia (Z) en el modo de corriente alterna (CA). Esto se puede representar de acuerdo con la ecuación de la Ley de Ohm como se indica a continuación (Scully et al., 2002):

$$R = \frac{V}{I} (DC), Z = \frac{E}{I} (AC) \quad (5)$$

donde R es la resistencia (Ω), V es el voltaje (voltios) e I es la corriente (amperios) para corriente continua y E es el potencial (voltios) y Z es la impedancia (Ω) para corriente alterna. Para entender cómo la teoría apoya la técnica EIS, es necesario considerar dos ondas periódicas; uno es la señal de corriente (I) y el otro está relacionado con la señal del potencial (E). Estas ondas se comportan como se muestra en la figura 10, en la que ambas señales oscilan a la misma frecuencia e intensidad, porque una onda provoca la otra. Sin embargo, hay un efecto importante que es el cambio de tiempo constante entre las dos ondas en cierto ángulo, esto se llama cambio de ángulo de fase (ϕ) y puede variar de 0 a 90. Su unidad es grados ($^\circ$), porque generalmente las ondas se consideran vectores en un sistema de coordenadas polares o en una función seno. La figura 10 muestra la relación entre las ondas E , I y el cambio de ángulo de fase.

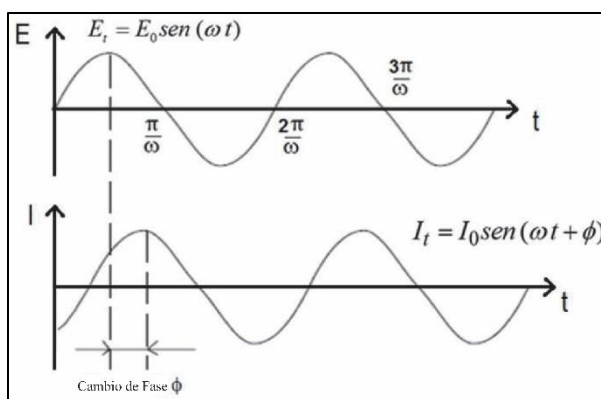


Figura 10. Respuesta de forma de onda sinusoidal en un sistema lineal que muestra el ángulo de cambio de fase que se utiliza para describir las reacciones electroquímicas en las interfaces

Tomada de: "Gamry Instruments. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy", recuperado de <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>

La perturbación sinusoidal aplicada puede ser una señal potencial (E), dada la respuesta de medición en corriente (I) en un cierto dominio de frecuencia. La señal de excitación en función del tiempo t se representa como sigue;

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (6)$$

donde E_t es el potencial en el tiempo t, E_0 es la amplitud de la señal y ω es la frecuencia angular (expresada en términos de radianes/segundo). Entonces, la relación entre la frecuencia angular y la frecuencia (f en unidades de hercios) viene dada por;

$$\omega = 2\pi f \quad (7)$$

para preservar el comportamiento lineal en los sistemas electroquímicos, generalmente se aplica una pequeña amplitud de voltaje de CA de aproximadamente 5 a 10 mV. I_t es la respuesta única de corriente instantánea en la amplitud máxima, ϕ es el ángulo de fase desplazado y tiene una amplitud diferente, I_0 como se describe en la ecuación 8;

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (8)$$

teniendo en cuenta los parámetros eléctricos de I y E en función de la frecuencia angular en el dominio del tiempo, así como el ángulo de fase desplazada, es posible reorganizar la ecuación 6 y 8 en la Ley de Ohm como corriente continua, esta relación permite calcular la impedancia del sistema en estudio de la siguiente manera;

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (9)$$

entonces, la impedancia (Z_0) se define como la relación del voltaje aplicado (E) dividido por la corriente (I) y representa una oposición al flujo de electrones o corriente en un circuito de CA debido a la presencia de resistencias, capacitores e inductores. Entre la variedad de componentes eléctricos pasivos, solo las resistencias y los capacitores o inductores contribuyen en gran medida a la impedancia; uno está relacionado con el componente real (Z') y el otro con el componente imaginario (Z''). Debido a esta suposición, Z_0 puede expresarse en su notación compleja incorporando el número complejo $j = \sqrt{-1}$, donde la figura 8 muestra la representación compleja de la impedancia como concepto vectorial, $Z_\omega = Z' + Z''$ y su ángulo de fase, $\tan(\phi) = \frac{Z''}{Z'}$.

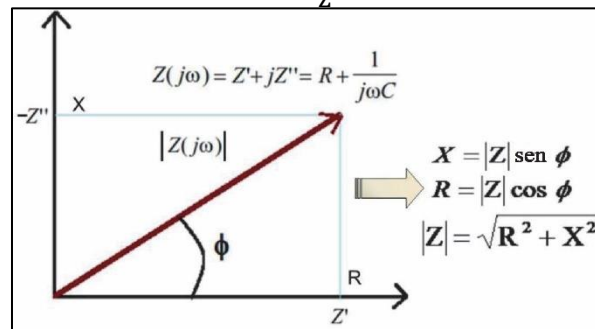


Figura 11. Representación vectorial de la impedancia como número complejo; X capacitiva-reactancia, R resistencia, Z' componente real y Z'' parte imaginaria de la impedancia
Tomada de: "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels" por Herrera et al. 2020.

Usando la relación de Euler, la expresión de la impedancia se traduce en una función compleja como;

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t), I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (10)$$

considerando la relación entre el potencial y la amplitud de la corriente, resulta el total de la impedancia como un número complejo, como sigue

$$Z_{(\omega)} = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (11)$$

sin embargo, el uso de la corriente como señal de perturbación también está diseñado para ciertas aplicaciones electroquímicas. Una vez recogidos los datos experimentales, se obtienen una serie de tiempo-potencial y corriente- tiempo, que corresponden a la impedancia en cada frecuencia estudiada. La representación de los datos EIS es por medio de Espectros de Impedancia conocidos como Diagramas de Nyquist (Z_{imag} vs. Z_{real}) que representan la

impedancia real graficada contra su parte imaginaria y también se suele utilizar los diagramas de Bode ($\log|Z|$ vs $\log f_{req.}$, ϕ vs. $\log f_{req.}$, que es la representación gráfica del módulo de la impedancia y su ángulo de fase, en función del dominio de la frecuencia) (Mendoza et al., 2002).

Hablando experimentalmente, cuando se elige un análisis EIS para estudiar el comportamiento de corrosión de una pieza de metal (electrodo de trabajo WE) que se sumerge en una solución acuosa durante un cierto período de tiempo de exposición, cuyo equilibrio se ve perturbado por una onda de señal sinusoidal de baja amplitud en función de la frecuencia en presencia de un contraelectrodo polarizable (CE) y un electrodo de referencia (RE), es necesario considerar algunos parámetros eléctricos (constante dieléctrica, permitividad, conductividad, resistividad y capacidad de carga) que permitirán interpretar y deducir el comportamiento de la corrosión y su mecanismo de reacción modelando los datos EIS en un circuito eléctrico RC. Estos circuitos RC se ensamblan con capacitores (C) y resistencias (R) en paralelo o en serie. C_{dl} se usa para representar la transferencia de carga eléctrica en la interfaz metal/electrolito, conocida como la capacitancia de una doble capa (en faradios), y que está presente en todos los sistemas acuosos corrosivos. R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga del electrón, que es el valor de la impedancia en su componente real y R_s es la resistencia de la solución. La combinación de estos tres elementos pasivos proporciona un circuito eléctrico equivalente simple (EEC) para un metal en corrosión uniforme. La contribución experimental de cada parámetro mencionado anteriormente es como la que se muestra en la figura 12.

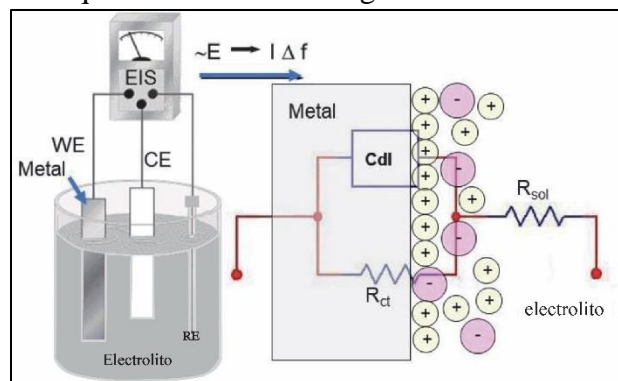


Figura 12. Representación de una celda de corrosión y su circuito eléctrico equivalente (EEC), WE es el electrodo de trabajo, CE es el contraelectrodo y RE es el electrodo de referencia.

Tomada de: "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels" por Herrea et al. 2020.

Los diagramas de Nyquist no son semicírculos perfectos. La desviación de los semicírculos de la forma circular perfecta a menudo se refiere a la dispersión de frecuencia de la impedancia interfacial.

Este comportamiento generalmente se atribuye a la falta de homogeneidad de la superficie del metal que surge de la rugosidad de la superficie o los fenómenos interfaciales, que es típico de los electrodos de metal sólido.

El enfoque más simple requiere que la función de transferencia teórica $Z(\omega)$ esté representada por una combinación en paralelo de una resistencia R_{tc} y una capacitancia C , ambas en serie con otra resistencia de la solución R_s como se muestra en la ecuación 12.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{tc}} + i\omega C} \quad (12)$$

donde es la frecuencia en rad/s, $\omega = 2\pi f$ y f es la frecuencia en Hz. Para obtener una simulación satisfactoria de la impedancia del acero, es necesario reemplazar el capacitor (C) con un elemento de fase constante (CPE) Q en el circuito equivalente. La explicación más aceptada para la presencia de comportamiento CPE y semicírculos deprimidos en electrodos sólidos es la rugosidad microscópica, que causa una distribución no homogénea en la resistencia de la solución, así como en la capacitancia de la doble capa. Los elementos de fase constante Q_{dl} , R_s y R_{tc} se pueden corresponder con la capacitancia de doble capa, la resistencia de la solución y la resistencia de transferencia de carga, respectivamente (Danaee et al., 2016).

La figura 13 muestra diferentes modelos EEC que fueron diseñados para simular e interpretar, en particular, algunos de los procesos electroquímicos más comunes, lo que ayudará a comprender y describir los espectros EIS obtenidos durante un experimento.

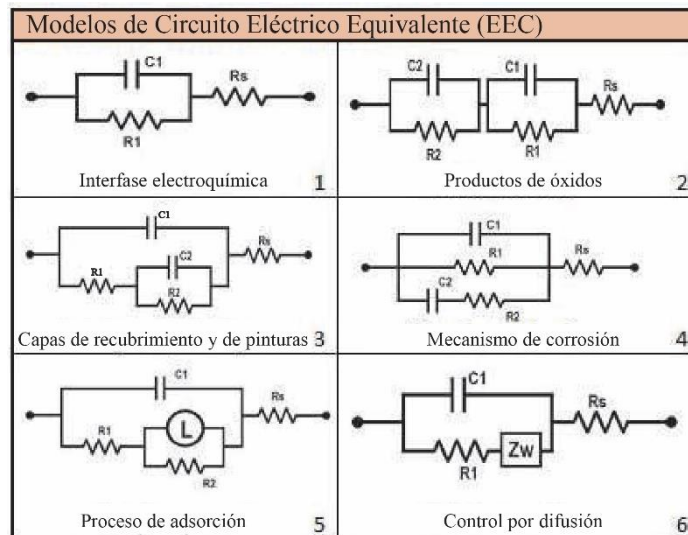


Figura 13. Modelos EEC utilizados para describir los procesos electroquímicos más estudiados por EIS. 1. Interfase electroquímica (transferencia de electrones), 2 y 3 productos de óxido y recubrimientos, 4. mecanismo de corrosión, 5. adsorción y 6. procesos de difusión de iones.

Tomada de: "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels" por Herrea et al. 2020.

VI.VIII. Curvas de Polarización.

En una resistencia intermedia en un circuito, comienza a fluir algo de corriente y los potenciales de ambas reacciones de semicelda se mueven ligeramente uno hacia el otro.

Este cambio de potencial se llama polarización. La resistencia en el circuito depende de varios factores, incluida la resistividad del medio, las películas superficiales y el metal mismo. Las relaciones entre las reacciones de polarización en cada media celda se representan en la figura 14. La intersección de las dos líneas de polarización (curvas) se aproxima mucho a la corriente de corrosión. Una vez que se determina la corriente de corrosión, la densidad de corrosión se puede calcular determinando el área superficial. Usando las leyes de Faraday, se puede determinar una velocidad de corrosión en términos de pérdida de metal por unidad de tiempo. Sin embargo, los datos de polarización pueden ser más útiles que simplemente estimar las tasas de corrosión. El grado de polarización puede ayudar a predecir el tipo y la gravedad de la corrosión.

A medida que aumenta la polarización, disminuye la corrosión. La polarización puede ser preferible a las reacciones catódicas o anódicas. Comprender la influencia de los cambios ambientales en la polarización puede ofrecer información sobre el control de la corrosión (Schweitzer, 2010).

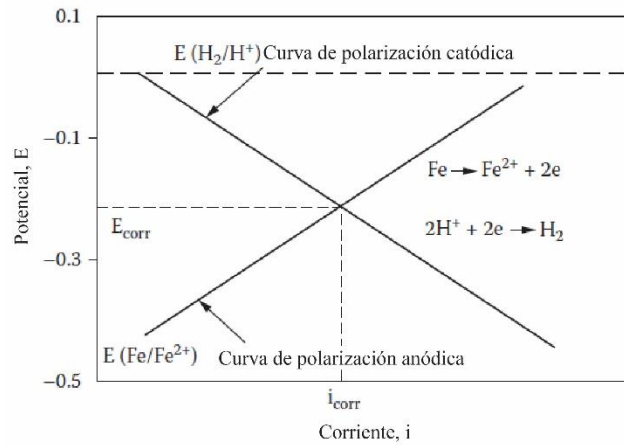


Figura 14. Ejemplo de polarización del hierro en ácido

Tomada de: “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels” por Herrea et al. 2020.

Los principios termodinámicos pueden explicar una situación de corrosión en términos de la estabilidad de especies químicas y reacciones asociadas con los procesos de corrosión. Sin embargo, los principios termodinámicos no se pueden utilizar para predecir corrientes de corrosión o velocidades de corrosión. En realidad, los efectos de polarización controlan las corrientes catódicas y anódicas que son componentes integrales de los procesos de corrosión. Cuando dos o más procesos complementarios ocurren sobre una sola superficie metálica, el potencial de corrosión que resulta de tales situaciones es un compromiso entre los diversos potenciales de equilibrio de todas las reacciones anódicas y catódicas involucradas. La diferencia entre el potencial resultante (E) y el potencial de equilibrio de cada reacción individual (E_{eq}) se llama polarización y se cuantifica en términos de sobrepotencial (η) descrito en la siguiente ecuación (Pierre, 2008):

$$\eta = E - E_{eq} \quad (13)$$

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:

$$\eta_{total} = \eta_{act} + \eta_{conc} + iR \quad (14)$$

Donde:

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

η_{conc} : Es el sobrepotencial de concentración, una función que describe las limitaciones del transporte de masa asociadas con los procesos electroquímicos. η_{conc} es dominante en corrientes o voltajes de polarización mayores.

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 aún están acoplados eléctricamente.

La polarización de activación suele ser el factor de control durante la corrosión en ácidos fuertes, ya que tanto η_{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 gaseosas donde el componente activo, 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 que existe una clara separación de los sitios de corrosión anódica y catódica, por ejemplo, la corrosión por grietas. La caída óhmica también es una variable importante en la aplicación de métodos de protección como la protección anódica y catódica que fuerza un cambio potencial de la estructura protegida al pasar una corriente en el ambiente.

Se adopta la cinética del proceso de corrosión electroquímica para mostrar las curvas de polarización. Esto último es una representación gráfica de la dependencia del potencial eléctrico (E) de un electrodo de la densidad de corriente (i) (figura 15). Las curvas de polarización describen el comportamiento de un metal como ánodo o cátodo de una celda de corrosión. Cuando el hierro se sumerge en una solución acuosa neutra o alcalina de electrolito, las curvas de polarización reflejan la disolución anódica del hierro y la reducción catódica del oxígeno disuelto. Cuando el hierro se sumerge en una solución ácida, las curvas de polarización reflejan la disolución anódica del hierro y la reducción catódica de H_3O^+ (solo o junto con O_2). Dos parámetros principales se definen a partir de las curvas de polarización: potencial de corrosión E_{corr} y corriente de corrosión i_{corr} (tasa de corrosión). Este último se obtiene extrapolando las corrientes en las dos regiones de Tafel (AB y CD) al

potencial de corrosión E_{corr} . Este método se llama extrapolación de Tafel. Las pendientes (llamadas constantes de Tafel) de las curvas de polarización definen la dificultad grande o pequeña de los procesos anódicos y catódicos. Un grado de polarización es una medida de cómo las velocidades de las reacciones anódicas y catódicas están influenciadas por diversos procesos ambientales (concentraciones de oxígeno disuelto, cationes, aniones, pH, temperatura, agitación en solución) y factores superficiales (reacciones electroquímicas, adsorción, formación de películas). Los primeros definen la polarización de la concentración y este último define la polarización de activación. Las curvas de polarización son la base para determinar las tasas de corrosión por el método electroquímico, definir la eficiencia y el mecanismo de los inhibidores de corrosión, la influencia de varios factores en la corrosión y la posibilidad de pasivación.

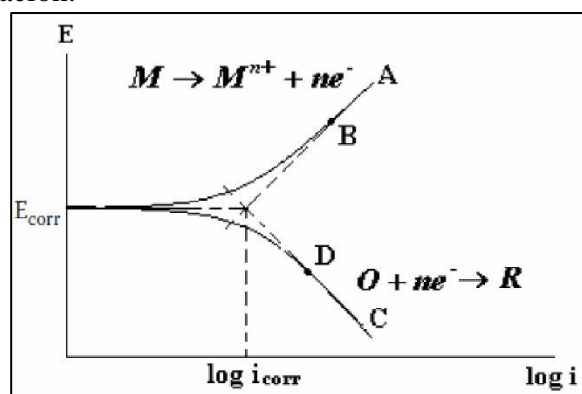


Figura 15. Curvas de polarización (diagrama de Evans, sugerido por él en 1929) para el proceso de corrosión $M + O \rightarrow M^{n+} + R$. M – metal; O – Oxidante (O_2 , H_3O^+ , Fe^{3+}); R – especies reducidas.

Tomada de: "Corrosion for Everybody" pág. 306, por Groysman. 2010.

VI.IX. Mecanismos de adsorción.

La adsorción aprovecha la capacidad de ciertos sólidos para concentrar preferentemente sustancias específicas de soluciones (gaseosas o líquidas) en sus superficies. Así, poniendo en contacto fluidos con tales sólidos, se puede lograr el objetivo deseado de purificación o separación.

El grado de adsorción se alcanza una vez que se establece el equilibrio entre el adsorbente y su solución de contacto. En la práctica, el rendimiento de adsorción también está fuertemente influenciado por la transferencia de masa de las especies entre la solución y las superficies adsorbentes y la velocidad de reacción de adsorción. Técnicamente, la adsorción es, por tanto, un proceso de equilibrio-difusión-reacción (Tien, 2019).

La adsorción de inhibidores en la superficie del metal se rige por la carga residual del metal y la estructura química del inhibidor. Los dos tipos de adsorción de un inhibidor orgánico sobre una superficie metálica son la física o electrostática y la quimisorción. La adición de un inhibidor de la corrosión en cantidades crecientes da como resultado una disminución progresiva de la velocidad de corrosión o un aumento progresivo de la inhibición de la corrosión. Las relaciones entre la velocidad de corrosión y la concentración de inhibidor y la inhibición de la corrosión y la concentración de inhibidor fueron investigados por Sieverts y Leug. La adsorción de un inhibidor afecta la estructura de doble capa de Helmholtz y, por lo tanto, el potencial de la doble capa. La adsorción de un inhibidor se puede monitorear determinando el potencial electrocinético o determinando la capacitancia antes y después de la adsorción del inhibidor, considerando que el sistema es un capacitor de placas paralelas. Para la adsorción efectiva de un inhibidor sobre una superficie metálica, las fuerzas de interacción del metal y el inhibidor deben ser mayores que la fuerza de interacción entre las moléculas de metal y agua.

Los modelos de isotermas de adsorción pueden proporcionar información sobre el mecanismo del proceso de adsorción, lo cual es importante para el diseño del sistema de adsorción. Los mecanismos de adsorción incluyen principalmente la adsorción química correspondiente a la formación de enlaces químicos, la adsorción física relacionado con la fuerza de van der Waals y el intercambio iónico. El conocimiento de los mecanismos de adsorción es de gran importancia para diseñar los adsorbentes y los sistemas de adsorción. Los mecanismos de adsorción han sido investigados mediante el modelado de los datos de equilibrio de adsorción, la caracterización del adsorbente antes y después de la adsorción, el estudio de la dinámica molecular y el cálculo de la teoría funcional de la densidad (Zhuang et al., 2020).

Entre estos métodos, el modelado de datos de adsorción por modelos isotérmicos es el más conveniente y ampliamente utilizado. Además, los modelos de isotermas de adsorción pueden proporcionar información de la capacidad máxima de adsorción, lo cual es significativo en la evaluación del desempeño de los adsorbentes.

La isoterma se refiere a la relación entre las concentraciones de adsorbato en equilibrio en la fase líquida y la cantidad de adsorción en equilibrio en la fase sólida a una temperatura determinada. Podemos modelar los datos de adsorción en equilibrio mediante las isotermas

e investigar la información de adsorción, como los mecanismos de adsorción, la capacidad máxima de adsorción, así como las propiedades de los adsorbentes mediante las isotermas (Wang et al., 2020).

Las isotermas de adsorción se utilizan a menudo para demostrar el rendimiento de los inhibidores orgánicos de tipo adsorbente, y las tasas de cobertura de la superficie determinadas por las mediciones de capacitancia dan una buena correlación con el gráfico de isotermas de adsorción. Los diversos tipos de isotermas de adsorción junto con las gráficas de verificación se dan en la tabla 6 (Sastri, 2011).

Tabla 6. Isotermas de adsorción		
Nombre	Isoterma ^a	Gráfica de verificación
Langmuir	$\theta / (1 - \theta) = \beta C$	$\theta / (1 - \theta)$ vs log C
Frumkin	$[\theta / (1 - \theta)] e^{\theta} = \beta C$	θ vs log C
Bockris–Swinkels	$\theta / (1 - \theta)^n [\theta + n(1 - \theta)^{n-1} / n^n] = C e^{-\beta} / 55.4$	$\theta / (1 - \theta)$ vs log C
Temkin	$\theta = (1/f) \ln KC$	θ vs log C
Virial Parson	$\theta e^{2f\theta} = \beta C$	θ vs log (θ/C)

^a θ , % P/100, Cobertura de superficie; β , $\Delta G/2.303RT$; ΔG , energía libre de adsorción; R, constante de los gases; T, temperatura; C, concentración de inhibidor a granel; n, número de moléculas de agua reemplazadas por molécula de inhibidor; f, parámetro de interacción del inhibidor (0, no interacción; + atracción; o -, repulsión); K, constante; y %P=1 velocidad de corrosión inhibida/ velocidad de corrosión sin inhibir.

La isoterma de Langmuir es de la más comúnmente aplicada (Wang et al., 2020), ya que se diseñó principalmente para describir la adsorción en fase gas-sólida, también se utiliza para cuantificar y contrastar la capacidad de adsorción de varios adsorbentes (Elmosi, 2011). La isoterma de Langmuir explica la cobertura de la superficie al equilibrar las velocidades relativas de adsorción y desorción (equilibrio dinámico). La adsorción es proporcional a la fracción de la superficie del adsorbente que está abierta, mientras que la desorción es proporcional a la fracción de la superficie del adsorbente que está cubierta (Ayawei, 2017). La teoría de Langmuir sugiere que la adsorción y la desorción son procesos simultáneos en los que la adsorción está limitada por el número de sitios de adsorción libres y activos en la superficie (Nordstrand, 2019).

A continuación, se describirán los mecanismos de adsorción que se pueden dar en una superficie metálica.

VI.IX.I. Adsorción física.

La adsorción física es el resultado de las fuerzas de atracción electrostática entre los iones orgánicos de inhibición o dipolos y la superficie del metal cargada eléctricamente. La carga superficial del metal se debe al campo eléctrico en el plano exterior de Helmholtz de la doble capa eléctrica existente en la interfaz metal/solución (Schweitzer, 2010). La superficie sobre el metal está definida por la posición del potencial de corrosión E_{corr} del metal con respecto a su potencial de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés). En PZC la carga neta en el electrodo es cero. A potenciales más positivos que PZC, el electrodo está cargado positivamente; a potenciales más negativos que PZC, el electrodo está cargado negativamente. Cuando $\phi = E_{corr} - E_q = 0$ es negativo, los cationes son adsorbidos y cuando $\phi = E_{corr} - E_q = 0$ es positivo, los aniones son adsorbidos.

Las fuerzas involucradas en la adsorción electrostática son generalmente débiles. El inhibidor adsorbido en el metal debido a la fuerza electrostática se puede desorber fácilmente. La característica principal de la adsorción electrostática es que los iones adsorbidos no están en contacto físico directo con el metal. Una capa de moléculas de disolvente separa el metal de los iones. El proceso de adsorción física tiene baja energía de activación y es relativamente independiente de temperatura

VI.IX.II. Quimisorción.

La quimisorción es el tipo más importante de interacción entre la superficie del metal y una molécula inhibidora. A diferencia de la fisorción, en la quimisorción el inhibidor adsorbido está en contacto directo con la superficie del metal. Se supone que tiene lugar un tipo de enlace coordinado que implica la transferencia de electrones del inhibidor al metal (Okafor et al., 2007). Una opinión opuesta sostenida por Bockris (Georges et al., 2004) es que no existe un enlace químico entre el metal y las especies químicas adsorbidas.

El proceso de quimisorción es más lento que la adsorción electrostática y tiene mayor energía de activación. La dependencia de la temperatura muestra una mayor eficiencia de inhibición a temperaturas más altas. A diferencia de la adsorción electrostática, la quimisorción es específica para ciertos metales y no es completamente reversible. La naturaleza del metal y del inhibidor orgánico tiene un efecto decisivo en el enlace entre el metal y el inhibidor, y la

transferencia de carga de la molécula inhibidora al metal se facilita cuando la molécula inhibidora tiene un grupo funcional con un átomo que contiene un par solitario de electrones. Se cree que la disponibilidad de electrones π debido a la presencia de múltiples enlaces o anillos aromáticos en la molécula inhibidora facilita la transferencia de carga (electrones) del inhibidor al metal (Sastri, 2011).

Los inhibidores orgánicos utilizados tienen grupos funcionales reactivos, que son los sitios para el proceso de quimisorción. La fuerza del enlace de adsorción depende de la densidad de electrones en el átomo donante presente en el grupo funcional y su polarizabilidad.

VI.X. Cálculos teóricos.

Con las mejoras en software y hardware, la simulación por computadora se ha convertido en una poderosa herramienta para investigar el complejo sistema de resistencia a la corrosión (Khaled et al., 2009). Al verificar la estructura, la distribución de electrones y la adsorción de moléculas en las superficies de metal y óxido, ahora se puede determinar el mecanismo de corrosión por medios teóricos. Vosta y Eliasek (1971) introdujeron métodos de química cuántica para investigar la reducción de la corrosión y establecieron el campo de la electroquímica de la corrosión cuántica. Después de esto, el objetivo principal de los métodos de química cuántica fue principalmente el descubrimiento y establecimiento de relaciones entre la estructura molecular y la reducción, la cuales ha producido resultados valiosos; como el caso del trabajo realizado por Ebenso (2020) titulado, Estudios experimentales y computacionales sobre derivados de propanona de quinoxalin-6-il-4,5-dihidropirazol como inhibidores de la corrosión del acero dulce en ácido clorhídrico. Como resultado, los cálculos químicos cuánticos sugirieron que la mayor eficiencia de inhibición de la corrosión de Mt-3-PQPP en comparación con la molécula de Cl-4-PQPP se debe a la mayor tendencia a la donación de electrones de la primera. La molécula Mt-3 PQPP también mostró una mayor tendencia a la protonación en el ácido que la Cl-4-PQPP y su forma protonada mostró mejores potenciales de inhibición de la corrosión que la de Cl-4-PQPP. Por otra parte, en el trabajo realizado de Estudios de simulación química cuántica y dinámica molecular para la predicción de las eficiencias de inhibición de algunos derivados de la piperidina sobre la corrosión del hierro, realizado por Obot et al. (2016), analizaron las propiedades de inhibición de la adsorción y la corrosión de tres derivados de piperidina, en la corrosión del hierro

realizando cálculos de química cuántica y simulaciones de dinámica molecular. Se calcularon y parámetros de reactividad global.

El estudio de la química cuántica ha demostrado ser útil, desde hace mucho tiempo para determinar la estructura de las moléculas, la reacción y las estructuras electrónicas. Por lo tanto, se ha convertido en una práctica común tratar de evaluar la eficiencia de los inhibidores de la corrosión con la ayuda de la química computacional utilizando sustancias químicas para encontrar compuestos con las propiedades deseadas.

Generalmente, las ideas que se generan en el campo electroquímica cuántica incluyen la mecánica cuántica, la electrodinámica y la electroquímica. Los campos de especialización incluyen química, física, ingeniería mecánica y eléctrica. Más específicamente, las superficies de los electrodos electroquímicos y las superficies tratadas con los inhibidores de corrosión son objeto de estudio en la aproximación teórica. Se utilizan métodos mecánicos cuánticos como Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) la cual es útil para determinar la transferencia de electrones de las moléculas a la superficie del electrodo metálico.

El conjunto base es la descripción matemática del orbital dentro del sistema utilizado para hacer cálculos teóricos. De este modo es posible llenar estos orbitales con los electrones presentes en el sistema y además determinar una función de onda. Cuando se realiza el cálculo molecular, es común utilizar orbitales atómicos centrados en cada núcleo atómico dentro de esta molécula. Este es el caso de los conjuntos de orbitales atómicos de Pople (Levine et al., 2009). Sin embargo, también es posible utilizar ondas planas y softwares para cálculos periódicos para el mismo fin. La mayoría de los métodos de mecánica cuántica molecular comienzan a calcular con la elección de un conjunto de funciones base.

La DFT es una teoría exitosa para calcular la estructura electrónica de átomos, moléculas y sólidos. Su objetivo es la comprensión cuantitativa de las propiedades de los materiales a partir de las leyes fundamentales de la mecánica cuántica. Sin embargo, DFT representa una alternativa a esta última, ya que, en lugar de tratar directamente con la ecuación de Schrödinger, propone determinar la densidad electrónica en lugar de la función de onda.

Los métodos tradicionales de estructura electrónica intentan encontrar soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger de N electrones que interactúan moviéndose en un potencial electrostático externo (típicamente el potencial de Coulomb generado por los

núcleos atómicos). Sin embargo, existen serias limitaciones de este enfoque: (1) el problema es altamente no trivial, incluso para números muy pequeños de N y las funciones de onda resultantes son objetos complicados y (2) el esfuerzo computacional aumenta muy rápidamente con el aumento de N , por lo que la descripción de sistemas más grandes se vuelve prohibitivo.

Como se mencionó anteriormente, se adopta un enfoque diferente en la DFT donde, en lugar de la función de onda de muchos cuerpos, la densidad de un cuerpo se utiliza como variable fundamental. Dado que la densidad $n(r)$ es una función de solo tres coordenadas espaciales (en lugar de las coordenadas $3N$ de la función de onda), la teoría funcional de la densidad es computacionalmente factible incluso para sistemas grandes (Levine, 2009).

La Teoría del Funcional de la Densidad es una teoría que describe sistemas de N cuerpos correlacionados, llegando a modelar sistemas de cientos de átomos o más. El principio fundamental de DFT es que cualquier propiedad de un sistema de N partículas interactuantes puede verse como un funcional de la densidad electrónica del estado base (ver figura 16) (Montacada et al., 2021). En este sentido, el problema se reduce a determinar esta densidad electrónica, quedando como una incógnita la naturaleza exacta del funcional universal que aborda la DFT.

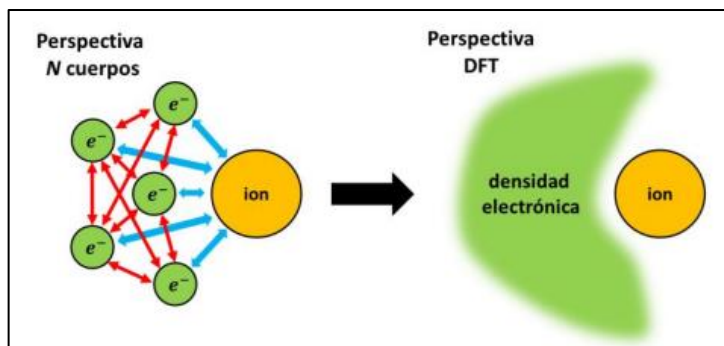


Figura 16. DFT pasa de la perspectiva de N electrones interactuando entre sí, a la perspectiva de la densidad electrónica

Tomada de: "High-performance computing for materials design to advance energy science". MRS Bulletin Vol. 36. www.mrs.org/bulletin por Lusk et al. 2011.

A continuación, se describirán los principales parámetros básicos derivados de DFT y su aplicación al diseño de inhibición de corrosión.

VI.X.I. Orbitales moleculares fronteras.

Los orbitales de frontera definen el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, por sus siglas en inglés) y el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, por sus siglas en inglés)

de las moléculas. El científico Fukui (1982), reconoció la importancia de los orbitales frontera por primera vez, ya que la estereoquímica del sistema de inhibición y las reacciones químicas eran factores clave de la facilidad de reacción. Se ha encontrado una buena relación entre la energía HOMO, E_{HOMO} , y la resistencia a la corrosión, que a menudo se asocia con el potencial de sensibilidad a los electrones de la molécula. Es bien sabido que la adsorción del inhibidor en la superficie del metal puede basarse en la interacción donante aceptable entre los electrones del heteroátomo y/o los electrones π y los orbitales vacantes de los átomos de la superficie del metal (Khalil, 2003). Es probable que un valor alto de E_{HOMO} indique la tendencia de la molécula a donar electrones a los orbitales vacantes de las moléculasceptoras, mientras que la energía de la órbita vacía inferior muestra la capacidad aceptora de electrones de la(s) molécula(s).

La interacción de los compuestos orgánicos como inhibidores de la corrosión con la superficie del metal depende de la capacidad de donación de electrones de los compuestos orgánicos, es decir, el potencial de ionización (I.P. por sus siglas en inglés). Sin embargo, la capacidad de aceptación de electrones de los compuestos orgánicos corresponde a la afinidad electrónica (E.A. por sus siglas en inglés). Entonces, HOMO es el orbital donador de electrones y LUMO es el orbital aceptor de electrones. De acuerdo con el teorema de Koopmans, el valor negativo de HOMO corresponde al potencial de ionización (I.P.) y se da de la siguiente manera (Sing et al., 2019):

$$I.P. = -E_{HOMO} \quad (15)$$

De manera similar, el valor negativo de LUMO corresponde a la afinidad electrónica (E.A.) y se da a continuación

$$E.A. = -E_{LUMO} \quad (16)$$

VI.X.II. Electronegatividad y potencial químico electrónico.

Se ha descubierto que la DFT tiene éxito en proporcionar información sobre la reactividad y selectividad química, en términos de propiedades moleculares globales, como el potencial químico (μ) y la electronegatividad (χ). Por lo tanto, para un sistema de N-electrones con un potencial externo $v(r)$ y energía electrónica total (E), el potencial químico se ha definido como la primera derivada de E con respecto a N en constante $v(r)$.

De acuerdo con Iczkowski y Margrave, se debe tener en cuenta que, al asumir una relación cuadrática entre E y N y en una aproximación en diferencias finitas, se puede definir a la electronegatividad como se representa en las ecuaciones (17) y (18), respectivamente:

$$\chi = -\mu \left(\frac{I.P + E.A}{2} \right) \quad (17)$$

$$\chi = - \left(\frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \right) \quad (18)$$

donde E.A. e I.P, se refieren a la afinidad electrónica y el potencial de ionización, respectivamente (Sastri, 2011).

VI.X.III. Dureza y suavidad global.

Hay propiedades como la dureza total (η) y suavidad, que también facilitan el análisis de la selectividad molecular y la reacción. La correlación entre las cantidades químicas cuánticas y la inhibición de la corrosión se basa en los ácidos y bases duros y blandos de Pearson, así como en la teoría de ácido y base de Lewis (Ogretir et al., 1999). La brecha de energía, ΔE_{gap} (es decir, la diferencia de energía entre E_{LUMO} y E_{HOMO}) también proporciona información sobre la reacción de las moléculas inhibidoras. Una molécula dura tiene un valor alto de ΔE_{gap} y denota la naturaleza dura de las moléculas, mientras que una molécula blanda tiene un ΔE_{gap} pequeño. Debido al pequeño valor de ΔE_{gap} , los electrones pueden suministrarse fácilmente al sistema receptor desde moléculas blandas en comparación con moléculas duras. Por lo tanto, el sitio reactivo de la molécula puede ser absorbido, donde σ tiene el valor más alto (Huang et al, 2003). Para los cálculos de parámetros químicos cuánticos se pueden utilizar las siguientes ecuaciones, dureza global (ecuación 19) y suavidad (ecuación 20) (Gece et al, 2003):

$$\eta = \frac{E_{HOMO} - E_{LUMO}}{2} \quad (19)$$

El inverso de la dureza global se escribe como la suavidad, σ , y muestra en la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (20)$$

VI.X.IV. Índice de electrofilia.

Parr et al. (1999), introdujeron el concepto de índice de electrofilia global (ω) y es dado como sigue:

$$\omega = \frac{\mu^2}{4\eta} \quad (21)$$

El índice de electrofilia global (ω) también está relacionado con el potencial de ionización (I.P.) y la afinidad electrónica (E.A.) y se da de la siguiente manera (Geerlings et al., 2003):

$$\omega = \frac{(I.P. + E.A.)^2}{8(I.P. + E.A.)} \quad (22)$$

El índice de electrofilia está relacionada a la capacidad de la molécula para aceptar electrones. Entonces, cuanto mayor sea el valor de ω , mayor será la molécula para aceptar los electrones.

VI.X.V Fracción de electrones transferidos.

Cuando se produce la interacción entre el inhibidor y el metal, se produce un flujo de electrones desde la molécula de menor electronegatividad hacia el metal de mayor electronegatividad. Esta transferencia de electrones continúa hasta que el potencial químico se vuelve igual. La fracción de electrones transferidos (ΔN) se calcula como se indica en la ecuación 23 (Yurt et al., 2003):

$$\Delta N = \frac{\chi_m + \chi_{inh}}{[2(\eta_m + \eta_{inh})]} \quad (23)$$

donde χ_{inh} y χ_m e indican la electronegatividad absoluta de la molécula inhibidora y del metal, respectivamente. Mientras que, η_{inh} y η_m denotan la dureza absoluta de la molécula inhibidora y el metal. Por lo general, ΔN exhibe la eficiencia de inhibición generada a partir de los electrones transferidos, es decir de la molécula inhibidora al átomo de hierro. De acuerdo con Lukovitts et al. (2001), si el valor de ΔN es inferior a 3.6, la eficiencia de inhibición de las moléculas inhibidoras aumenta con la capacidad de liberación de electrones en la superficie metálica.

En el caso del hierro, los valores teóricos de χ_m y η_m son 7 y 0 eV mol⁻¹ respectivamente (Sastri y Parumareddi, 1997). Sin embargo, el valor de 7.0 eV corresponde a la energía de Fermi del gas de electrones libres del hierro en el modelo de gas de electrones libres. Pero el uso de este valor para χ_m es conceptualmente erróneo porque aquí se ha despreciado la

interacción electrón-electrón (Kokalj et al., 2011). Así, se ha incorporado la función trabajo (φ_m) del metal para una adecuada medida de la electronegatividad. Por lo que, la nueva fórmula para la estimación de N es la siguiente (Kokalj, 2012):

$$\Delta N = \frac{\varphi_m + \chi_{inh}}{2(\varphi_m + \eta_{inh})}$$

Los valores de la función de trabajo (φ) para superficies planas de hierro Fe (1 0 0), Fe (1 1 0) y Fe (1 1 1) son 3.91, 4.82 y 3.88 eV, respectivamente (Cao et al., 2014). La energía superficial de los planos de hierro para la estructura bcc es del orden de Fe (110) < Fe (100) < Fe (111) y de estos, el plano más estable es Fe (110). Por lo tanto, el plan de Fe (110) se usa más comúnmente en la investigación de inhibición de la corrosión (Kokalj et al., 2010).

VI.XI. Microscopía Electrónica de Barrido.

La función principal del microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es ampliar pequeñas características u objetos que de otro modo serían invisibles para la vista humana. Lo hace mediante el uso de un haz de electrones en lugar de la luz que se utiliza para formar imágenes en los microscopios de luz óptica. Las imágenes se obtienen escaneando un haz de electrones de alta energía sobre la superficie de la muestra, de ahí el nombre de microscopio electrónico de barrido. En virtud de su longitud de onda más pequeña, los electrones pueden resolver características/detalles más finos de los materiales en una medida mucho mayor en comparación con la luz óptica. Un SEM moderno puede ampliar objetos hasta un millón de veces su tamaño original y puede resolver características de menos de 1 nm de dimensión. De manera similar, la interacción del haz de electrones con la muestra emite rayos X con una energía única que se puede detectar para determinar la composición del material que se examina. El SEM es, por lo tanto, una herramienta utilizada para la caracterización de materiales que proporciona información sobre la estructura superficial o cercana a la superficie, la composición y los defectos en los materiales. Permite a los científicos observar superficies a nivel submicrónico y nanométrico para elaborar las propiedades de los materiales.

Se puede considerar que el instrumento SEM se compone de tres secciones principales: la columna de electrones, la cámara de muestras y los controles informáticos/electrónicos. La sección superior de la columna de electrones consiste en un cañón de electrones que genera un haz de electrones. Las lentes electromagnéticas ubicadas dentro de la columna enfocan el

haz en una sonda de pequeño diámetro (pocos nanómetros). La exploración enrolla en la columna la sonda sobre la superficie de la muestra presente en la cámara que se encuentra al final de la columna. La pistola, la columna y la cámara de muestras se mantienen al vacío para permitir la generación y el avance del haz de electrones (Hamid, 2018).

Los electrones en el haz penetran unas pocas micras en la superficie de una muestra, interactúan con sus átomos y generan una variedad de señales, como electrones secundarios y retrodispersados y rayos X característicos que se recopilan y procesan para obtener imágenes y química de la superficie del espécimen. La resolución lateral última de la imagen obtenida en el SEM corresponde al diámetro de la sonda electrónica. Los avances en el diseño de lentes y cañones de electrones producen diámetros de sonda muy finos que dan resoluciones de imagen del orden de <1 nm. En la figura 17 se muestran las partes principales de un SEM

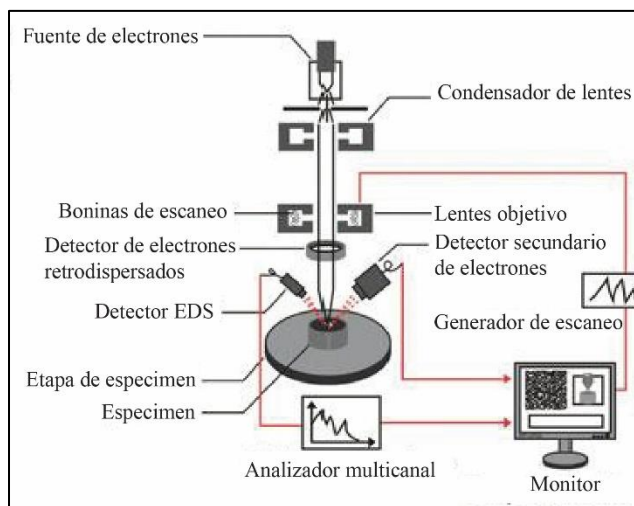


Figura 17. Componentes principales de un SEM.

Tomada de: "A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy" pág. 6, por Hamid. 2018.

VII. Antecedentes.

Uscanga (2014), realizó el estudio electroquímico de la corrosión de un acero de tuberías X70 sumergido en agua de mar sintética con diferentes concentraciones de inhibidor de corrosión de imidazolina y, bajo condiciones de flujo turbulento y estático (0, 1000, 3000 y 5000 RPM respectivamente) a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se utilizó un electrodo de cilindro rotatorio (ECR) con el fin de controlar las condiciones hidrodinámicas. Se utilizó un arreglo típico de tres electrodos se utilizó para medir los parámetros de la corrosión, un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, una varilla

de grafito como electrodo auxiliar y cilindros de acero X70 como electrodos de trabajo. Las técnicas electroquímicas fueron resistencia a la polarización lineal (R_p), curvas de polarización (CP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y ruido electroquímico (RE). En el análisis superficial se utilizó un microscopio electrónico de barrido. Los resultados de las técnicas electroquímicas mostraron que la velocidad de corrosión aumentó con las condiciones de flujo turbulento y por otro lado, la presencia de inhibidor de la corrosión disminuyó la V_{corr} , aunque no es directamente proporcional el aumento de la concentración del inhibidor con la disminución de la V_{corr} . En el estudio realizado detectaron que en las ramas catódicas de las CP, en condiciones de flujo turbulento; las pendientes de las CP sugieren que un proceso de transferencia de masa está influyendo en la reacción catódica debido a la formación de una película superficial. Una morfología del tipo localizada se encontró en el análisis superficial.

Danaee et al. (2016) estudiaron la capacidad de inhibición de N, N'-bis (2,4-dihidroxihipoxibenzaldehído)-1,3-propandiimina (DHBP) como base Schiff contra la corrosión del acero API 5L X65 en una solución de HCl 1 M. Ellos evaluaron mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, polarización potencio dinámica y microscopía electrónica de barrido. Los estudios de impedancia electroquímica (EIS) indicaron que el DHBP inhibía la corrosión al bloquear los sitios de corrosión activos. La eficacia de la inhibición aumentó al aumentar las concentraciones de inhibidor. Los datos de EIS se analizaron con un modelo de circuito equivalente y mostraron que la resistencia de transferencia de carga del acero aumentaba al aumentar la concentración de inhibidor, mientras que la capacitancia de la doble capa disminuía. La adsorción de este compuesto obedeció a la isoterma de adsorción de Langmuir. Así mismo ellos calcularon la energía libre de adsorción de Gibbs e indicó que la adsorción se produjo a través de un proceso físico y espontáneo. El mecanismo de inhibición de la corrosión se estudió por potencial de carga cero. Los estudios de polarización indicaron que el DHBP retarda las reacciones catódicas y anódicas a través de la adsorción sobre superficie de acero.

También se tiene referencia del trabajo realizado por Bambang (2018), en el cual se examinó la eficacia del extracto de semilla de sandía como inhibidor antes y después de la adición de metil etil glicol (MEG). La influencia de la L-citrulina del extracto de semilla de sandía (WMSE) y MEG sobre la inhibición de la corrosión del acero al carbono en 3% de NaCl que

contiene ácido acético saturado por CO₂ a temperatura ambiente se investigó mediante la prueba de inmersión, prueba de polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y análisis de superficie mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Según los resultados del experimento, la velocidad de corrosión aumentó con la concentración de ácido y el efecto del CO₂. La velocidad de corrosión puede inhibirse mediante MEG, WMSE y mezclas de los mismos, en comparación con los medios de NaCl al 3% que contienen ácido acético (HAc) a 3360 ppm en CO₂ saturado a temperatura ambiente, la eficiencia de inhibición de WMSE usando métodos de polarización y EIS fue del 93,54% y 95,89%, respectivamente. Sin embargo, el autor identificó que, según los resultados de la prueba de inmersión, se redujo la eficacia de inhibición. La eficacia de inhibición de WMSE se redujo después de 120 horas del proceso de inmersión en casi 40 veces hasta el 2,38%, mientras que la eficacia de MEG fue capaz de inhibir la superficie en un 80,48%. El mecanismo de inhibición por una molécula de WMSE fue a través de un proceso de quimisorción, que forma un enlace complejo y genera una capa pasiva de Fe-WMSE.

Galván et al. (2019) estudiaron la cinética catódica de aceros de alta resistencia y bajo carbono (acero API X100) mediante las curvas de polarización catódica potenciodinámica. En este estudio, el acero se sumergió en una salmuera NACE con 50 ppm de inhibidor de corrosión disuelto en condiciones de flujo turbulento, temperatura ambiente y presión atmosférica del Puerto de Veracruz. Para simular las condiciones hidrodinámicas, se utilizó un Electrodo de Cilindro Rotatorio (RCE) con diferentes velocidades de rotación. Las especies electroactivas a reducir se determinaron mediante la ecuación de Eisenberg, así como se realizó un análisis con números adimensionales para complementar este estudio. El análisis de la cinética catódica mostró que el sistema en condiciones de flujo turbulento está dominado por un proceso de transferencia de masa, esto se debe a la difusión del oxígeno desde la mayor parte de la solución hacia la superficie metálica. De acuerdo con la comparación de lo experimental y lo teórico, obtenido por la ecuación de Eisenberg, se puede establecer que la cinética catódica del proceso está dominada por una reacción de reducción de oxígeno.

Espinoza et al. (2020) evaluaron la espirodioxinaftaleno preussomerin G, obtenida del hongo *Pyrenochaetopsis* sp. T1-41 (Plesosporales) como inhibidor de corrosión en muestras de acero API 5L X70. Ellos detectaron que, de acuerdo con la espectroscopia de impedancia

electroquímica y el análisis de curvas de polarización, el producto natural mostró buenas propiedades de inhibición de la corrosión en condiciones estáticas en dos medios corrosivos. La máxima eficiencia (91%) se obtuvo en el medio NaCl al 3% con una concentración de inhibidor de 5 ppm. En el medio NaCl al 5% w/ ácido acético glacial al 0,5% v / v, el valor de la resistencia a la transferencia de carga disminuyó y la eficacia de inhibición fue del 75%. Además, las curvas de polarización mostraron que la preussomerina G se comportó como un inhibidor anódico en el medio salino, pero presentó características mixtas (anódicas / catódicas) en el medio salino-acético. Además, el análisis termodinámico indicó que la preussomerina G se adsorbe sobre la superficie del acero mediante quimisorción, según la isoterma de Langmuir. Indicaron también que, de acuerdo con un estudio de DFT con corrección de dispersión, en el nivel BPW91-D2 / 6-311++G (2d, 2p), los grupos éter y carbonilo se unieron con la superficie del metal. Finalmente, el análisis de superficie mediante microscopía electrónica de barrido mostró que la corrosión en el acero API 5L X70 disminuyó en presencia de preussomerina G.

Alamiery (2021), estudió la respuesta protectora del 2-N-fenilamino-5-(3-fenil-3-oxo-1-propil)-1,3,4-oxadiazol (NPOPO) sintetizado y analizado analíticamente sobre la corrosión del acero dulce en ácido clorhídrico 1,0 M usando técnicas gravimétricas y termométricas. Para comparar los parámetros de estructura electrónica NPOPO examinados con el valor de rendimiento inhibidor (IE%), se investigaron los cálculos químicos cuánticos. Se determinaron y explicaron parámetros químicos cuánticos como las orbitales moleculares fronteras (HOMO y LUMO), la brecha de energía ($\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$), electronegatividad, suavidad química, dureza y el número de transferencias de electrones (ΔN). El inhibidor probado obedeció al modelo de isoterma de adsorción de Langmuir. Parámetros termodinámicos como la energía de activación, la entalpía de activación, la entropía de activación y energía de adsorción a temperaturas de 303, 313, 323 y 333 K fueron evaluadas y discutidas. Los hallazgos de DFT, coincidieron con los resultados experimentales, revelaron que el NPOPO investigado es un inhibidor eficaz de la corrosión del acero dulce en medio HCl.

Arganis et al., (2021)., evaluaron el comportamiento electroquímico de un inhibidor comercial Trasar Trac 102, en agua desmineralizada, en un acero estructural (AISI 1020) con 0.21% C, en el intervalo de 0 a 800 ppm de nitritos (0.44, 0.88, 1.76, 3.52 y 5.28 ml/l de

Inhibidor) a 55°C, mediante resistencia a la polarización (R_p), Ruido Electroquímico (EN) y curvas de polarización. Los resultados muestran que la presencia del inhibidor reduce la velocidad de corrosión, alcanzando un máximo a 0.88 ml/l pero vuelve a aumentar ligeramente al incrementar la concentración en el medio del inhibido.

El inhibidor Trasar Trac102 en la dosificación de 0.88 ml/l, concentración de 50 ppm de nitrito tuvo la mayor eficiencia de inhibición de 99.07%, disminuyendo si se agrega mayor concentración de este, en el intervalo estudiado.

La naturaleza del tipo de corrosión no fue posible determinarla por la técnica de ruido electroquímico ya que en las series de tiempo en densidad de corriente parece una corrosión uniforme, aun cuando los índices de localización tienen valores mayores a 0.1, pero en las series de tiempo en potencial tiene ciertos transitorios y valores de curtosis mayores a cuatro. Alamery (2021).

Todos estos trabajos han estado realizando investigaciones relacionados a los efectos de diferentes tipos de inhibidores de corrosión, en diferentes materiales tales como aceros X65, X70 y X100 en diferentes medios corrosivos para identificar el nivel de eficiencia por medio de técnicas electroquímicas, análisis de superficie y teoría funcional de la densidad.

Sin embargo, este proyecto de investigación pretende determinar las propiedades de inhibición de la corrosión de Trasar Trac102 conformado de cuatro constituyentes orgánicos e inorgánico (azol, silicato, nitritos y nitratos, respectivamente) en diferentes condiciones estáticas e hidrodinámicas en el acero API 5L X65 en medio salino (3 % NaCl). Para ello se utilizarán técnicas electroquímicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y Curvas de polarización (CP). Mediante EIS se obtendrán cada una de las resistencias utilizando circuitos eléctricos equivalentes para el ajuste de datos experimentales y poder determinar el valor de la eficiencia de inhibición (EI%). Una vez obtenidos los valores de EI% se podrá determinar el proceso de adsorción de las moléculas orgánicas estudiadas sobre la superficie metálica. Posteriormente, se determinará con efectividad del inhibidor a tiempos largos de exposición y diferentes velocidades de rotación. Así mismo se complementará el estudio analizando la tendencia de la (s) molécula (s) del inhibidor de corrosión de donar mayor cantidad de electrones a la superficie metálica para predecir cuál de ellas tendría un mejor comportamiento a la inhibición de la corrosión por medio de la teoría funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés).

VIII. Desarrollo experimental.

En la tabla 7 se muestran los reactivos, materiales y equipos utilizados para el desarrollo experimental.

Tabla 7. Reactivos, materiales y equipos		
Materiales	Reactivos	Equipos
Electrodo de Grafito.	Inhibidor Trasar Trac102	Balanza Analítica
Electrodo de Referencia de Plata-Cloruro de Plata (Ag/AgCl) Sat.	Cloruro de sodio (NaCl)	Potenciostato- Galvanostato Gamry Interface 1000 E
Moldes de PVC	Acetona	Cilindro Rotatorio
Cable de Cobre	Agua destilada	-
Pinzas para Cable	Resina Epóxica PP-250	-
Pinzas para Soporte Universal	-	-
Probeta Graduada	-	-
Vasos de Precipitado (50ml, 1000ml)	-	-
Soporte Universal	-	-

VIII.I. Preparación de soluciones.

VIII.I.I. Medio Electrolítico.

Se preparó una solución de NaCl 3% (wt) como medio corrosivo, pesando 30 gr del reactivo agregándose en 1 lt. de agua destilada.

VIII.I. II. Inhibidor Trasar Trac102.

El inhibidor Trasar Trac102 fue proporcionado por el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, el cual se pesó 0.1 gr en balanza analítica para ser disuelto en 1 lt. de solución de NaCl 3% (wt) y obtener una solución madre de 100 ppm. Una vez teniendo la solución madre se realizaron disoluciones para obtener concentraciones de 10, 20 y 50 ppm del inhibidor de corrosión.

VIII.II. Encapsulado de probetas.

Se encapsularon probetas del acero API 5L X65, para lo cual se preparó resina epóxica PP-250 mezclada con catalizador. Una vez lograda una mezcla homogénea se vertió la resina en 2 piezas de tubería PVC previamente cortadas que se utilizaron como moldes para las probetas (Figuras 18 a 21).



Figura 18. Resina epóxica



Figura 19. Preparación de resina con catalizado



Figura 20. Montaje de las piezas metálicas en tubos de PVC



Figura 21. Probeta terminada

VIII.III. Preparación de la superficie metálica.

El material utilizado en la fabricación de las probetas fue acero al carbono API 5L X65 con un área expuesta de 1 cm^2 . Para el caso de las muestras de forma cilíndrica presentaron un diámetro exterior de 1.2 cm y 0.9 cm de longitud, dando un área de exposición igual a 3.39 cm^2 , para el caso de las probetas encapsuladas el área expuesta fue de 0.78 cm^2 .

La superficie fue pulida antes de cada serie de pruebas electroquímicas, con lijas de grados 80, 120, 220, 320, 400 y 600, cumpliendo con la norma ASTM G1 – 90.

VIII.IV. Evaluación electroquímica.

Las técnicas electroquímicas de corrosión utilizadas en las mediciones para condiciones estáticas y para condiciones hidrodinámicas (figura 22) fueron:

- a) Potencial a circuito abierto (OCP). Las mediciones del potencial a circuito abierto fueron realizadas durante un tiempo de 30 minutos.
- b) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Se utilizó un rango de frecuencia de 0.01Hz – 10,000Hz y tomando 10 puntos/década. La amplitud del potencial fue de 10mV empleando potencióstato Potenciostato- Galvanostato Gamry Interface 1000 E, electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y contraelectrodo de grafito.
- c) Curvas de polarización potenciodinámica. Las curvas de polarización fueron realizadas aplicando un sobrepotencial de -500 mV a +500 mV con el mismo arreglo experimental ya descrito anteriormente, y una velocidad de barrido de 1 mV/s.



Figura 22. Montaje para pruebas en condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas (b)

VIII.V. Arreglo experimental.

Se utilizó una celda electroquímica con un sistema de tres electrodos, un electrodo de trabajo (muestra de acero API 5L X65), un electrodo de Plata-Cloruro de Plata, como referencia y un electrodo auxiliar (barra de grafito) en 30ml de solución de NaCl 3% (wt) como medio electrolítico. Las mediciones electroquímicas se realizaron con un Potenciostato-Galvanostato Gamry Interface 1000 E (figura 23).

Para controlar las condiciones hidrodinámicas a 100, 500 y 1000 rpm del sistema se utilizó un Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR) de la marca PINE.

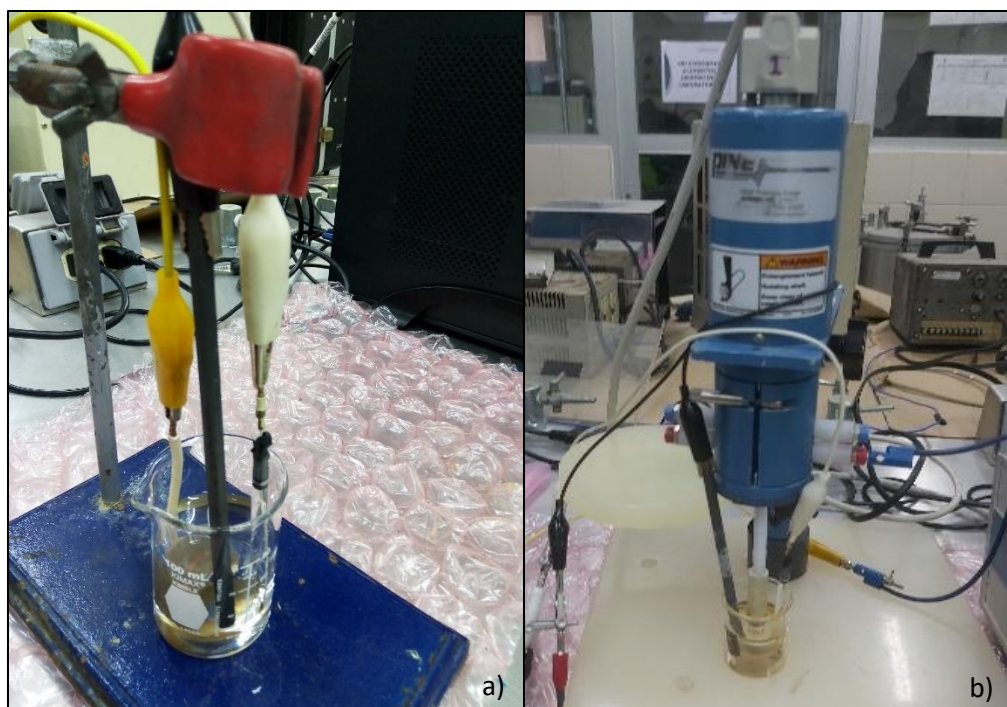


Figura 23. Celda electroquímica para condiciones estáticas (a) e hidrodinámicas (b)

IX. Resultados y discusión.

A continuación, se explican los resultados de los experimentos de las técnicas electroquímicas de EIS y CP. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, se procedió a realizar dos pruebas para cada uno de los experimentos. Sin embargo, por cuestiones prácticas, solo se muestra los resultados de la primera corrida de pruebas debido a la cantidad de información obtenida en los experimentos.

IX.I. Potencial de Corrosión (E_{corr}) vs Tiempo.

Como primer paso se comenzó con la prueba de potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) para las condiciones estáticas e hidrodinámicas. En la figura 24a) se puede observar que para condiciones estáticas el potencial se estabiliza después de 1800 segundos para las diversas concentraciones, así como para la muestra testigo. Por otro lado, en condiciones dinámicas ocurre el mismo comportamiento en el mismo lapso. Así mismo, el E_{corr} , en condiciones estáticas, inicialmente presenta diferentes valores en las diferentes concentraciones, pero a medida que transcurre el tiempo de exposición, tiende a estabilizarse en un valor entre -0.58 V y -0.60 V. Al añadir flujo turbulento a las condiciones del sistema, los E_{corr} del acero en NaCl 3% (wt) con inhibidor se hacen más electronegativos que el E_{corr}

de la muestra expuesta sólo en NaCl 3% (wt) para las condiciones de 500 rpm y 1000 rpm. Para la condición de 100 rpm presentó valores de E_{corr} más electropositivos a diferentes concentraciones de inhibidor que el E_{corr} sin inhibidor. El E_{corr} más electropositivo es para la solución con 10 ppm de inhibidor en flujo turbulento. El comportamiento presentado en la figura indica que las reacciones de oxidación y reducción del proceso de corrosión del acero, se ven afectados por el flujo turbulento.

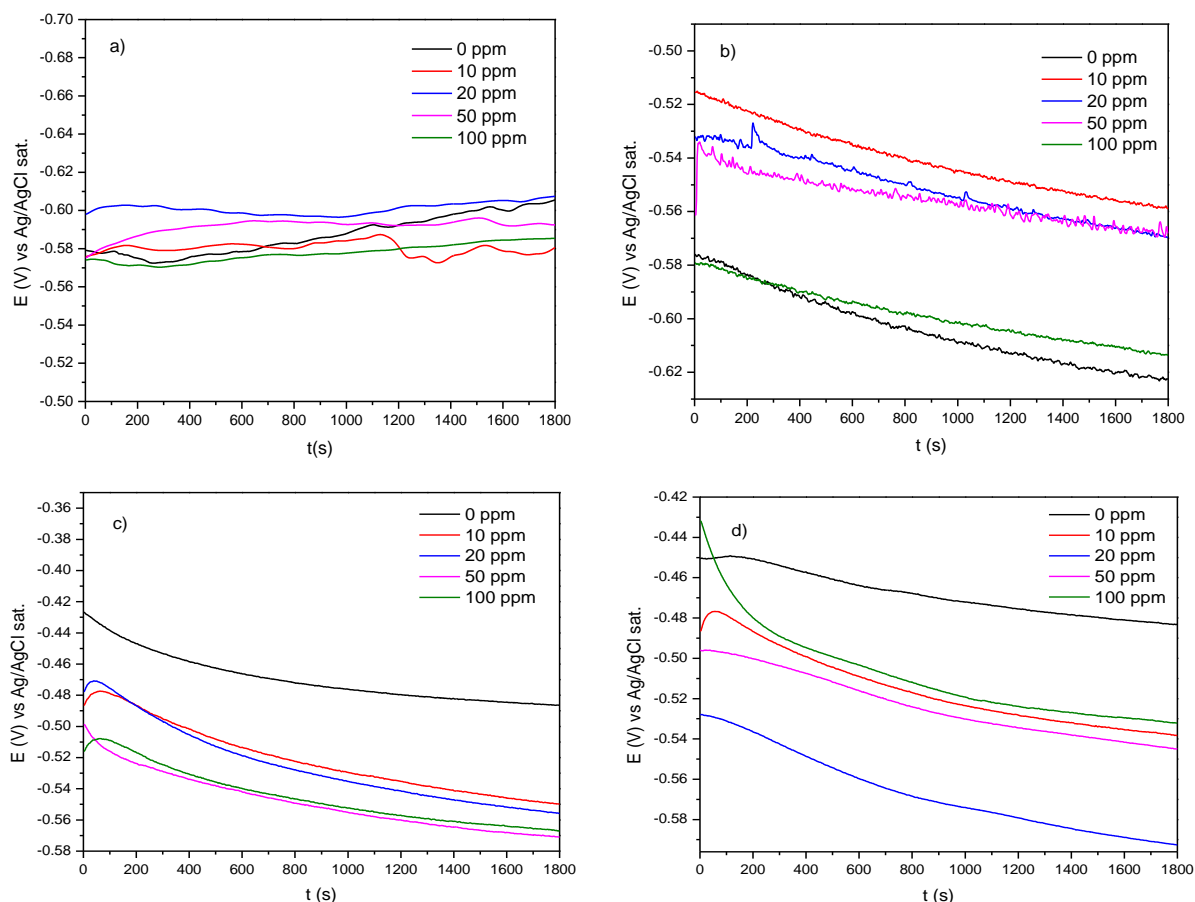


Figura 24. Potencial contra tiempo (OCP) en a) condiciones estáticas, b) 100 rpm, c) 500 rpm y d) 1000 rpm.

Para analizar los diagramas de Nyquist es necesario recurrir a circuitos equivalentes, estos se están conformados de elementos eléctricos tales como resistencias, inductores o capacitancias, los cuales se ajustan a los datos obtenidos. Para realizar lo anterior, se utilizó la herramienta Zsim.

El circuito equivalente compatible con el diagrama de Nyquist obtenido en presencia del inhibidor se muestra en la figura 25 para condiciones estáticas y la figura 26 en condiciones dinámicas.

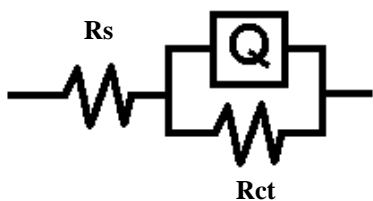


Figura 25. Circuito eléctrico equivalente

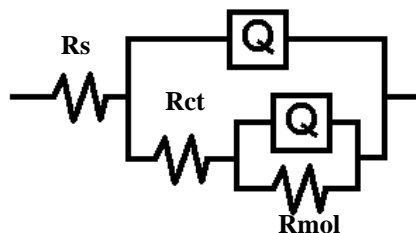


Figura 26. Circuito eléctrico equivalente

Donde:

R_s = resistencia de la solución.

R_{ct} = resistencia a la transferencia de carga.

Q =elemento de fase constante.

Los valores de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) se obtuvieron mediante la ecuación 25 (Machado et al., 2020):

$$C_{dl} = Y_0^{1/n} \cdot [(1/R_s) + (1/R_{ct})]^{(n-1)/n} \quad (25)$$

donde Y_0 es la constante CPE (Q), n es el exponente de CPE, que se puede utilizar como heterogeneidad o rugosidad de la superficie. R_s es la resistencia de la solución y R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga

Por otra parte, la eficiencia de inhibición para diferentes concentraciones del inhibidor se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$EI (\%) = \left(\frac{1/R_{ct_{blanco}} - 1/R_{ct_{inh}}}{1/R_{ct_{blanco}}} \right) \times 100 \quad (26)$$

Donde:

$R_{ct_{blanco}}$ = resistencia a la transferencia de carga de la muestra blanco

$R_{ct_{inhibidor}}$ = resistencia a la transferencia de carga de la muestra con inhibidor.

IX.II. Evaluación de Trasar Trac102 como inhibidor de corrosión mediante EIS en condiciones estáticas e hidrodinámicas.

IX.II.I. Condiciones estáticas.

Para comprender el efecto del inhibidor comercial Trasar Trac 102 en la interfaz metal-solución de NaCl al 3% (wt), las mediciones de EIS se realizaron a temperatura ambiente. Los diagramas de Nyquist se muestran en la figura 27. Como se puede observar el diámetro de los semicírculos es mayor para las muestras con inhibidor que para el blanco (sin inhibidor, figura 25a). En la figura 27b) se puede observar que el valor de Z_{real} aumenta al disminuir la concentración. Observándose que se obtuvo el mejor comportamiento del inhibidor a 20 ppm con valor aproximado de 1300 ohm cm^2 . La forma similar de los semicírculos sugiere que el proceso de inhibición presenta el mismo mecanismo, controlado por la resistencia de transferencia de carga.

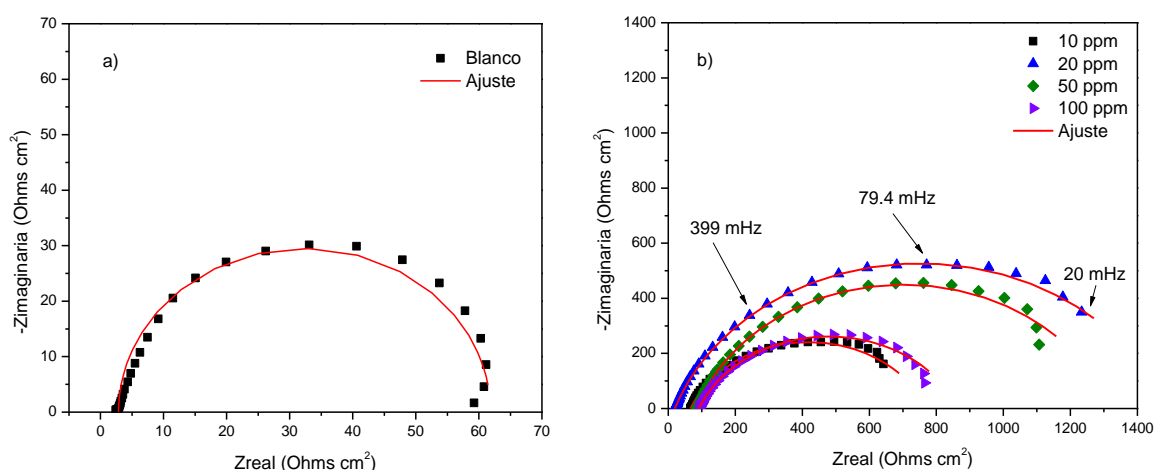


Figura 27. Diagramas de Nyquist para el sistema API 5L X65/ NaCl 3% sin inhibidor (a) y a diferentes valores de concentración del inhibidor (b) en condiciones estáticas.

Para corroborar los datos experimentales de los diagramas de Nyquist se ajustaron con el circuito eléctrico equivalente de la figura 23. La tabla 8 muestra los parámetros electroquímicos del inhibidor en condiciones estáticas.

Para el caso de condiciones estáticas se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) disminuye con el incremento de la concentración de inhibidor. Los datos indican que el aumento de la resistencia a la transferencia de carga se asocia con una disminución de la capacitancia de doble capa electroquímica (C_{dl}). Esta disminución de los

valores de C_{dl} es provocada por la adsorción del inhibidor indicando que el área de la superficie expuesta al medio corrosivo disminuye.

Por otro lado, una disminución en C_{dl} , que puede resultar de una disminución en la constante dieléctrica local y/o un aumento en el espesor de la doble capa eléctrica, lo que sugiere que el inhibidor actúa por adsorción en la interfase metal-solución y la formación de una capa protectora en la superficie del electrodo (Danaee et al., 2016).

Por otra parte, tomando como referencia los parámetros electroquímicos mostrados en la tabla 8, se puede observar que a condiciones estáticas la mayor eficiencia de inhibición (95.4 %) correspondió a la concentración de 20 ppm con un valor del semicírculo de $\sim 1300 \Omega \text{ cm}^2$. Sin embargo, los valores del semicírculo a esa concentración disminuyen a $\sim 225 \Omega \text{ cm}^2$ con una velocidad de rotación de 100 rpm y a $\sim 180 \Omega \text{ cm}^2$ a una velocidad de 500 rpm y 1000 rpm respectivamente como se observa en la figura 27. Lo anterior se atribuye a la desorción del inhibidor en las paredes del metal causada por el aumento de la velocidad de rotación.

Tabla 8. Parámetros electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist para el acero API 5L X65 inmerso en NaCl 3% (wt) con inhibidor Trasar TracI02 y sin inhibidor bajo condiciones estáticas

Velocidad de rotación (rpm)	C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	C_{dl} ($\mu\text{F} / \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{mol} ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)
0	0	26.2	0.9	626.3	67.23	-	-
	10	66.4	0.8	214.3	704.5	-	90.5
	20	19.9	0.8	181.4	1465.0	-	95.4
	50	85.4	0.8	197.0	1233.0	-	94.5
	100	91.3	0.8	236.0	774.3	-	91.3

IX.II.II. Condiciones hidrodinámicas.

En la figura 28 se puede observar el diagrama de Nyquist sin inhibidor en condiciones, hidrodinámicas (100 rpm, 500 rpm y 1000 rpm) del sistema API 5L X65/ NaCl 3% (wt), se puede observar dos constantes de tiempo. Una relacionada con la resistencia de transferencia de carga y la segunda a una resistencia de película (oxidación).

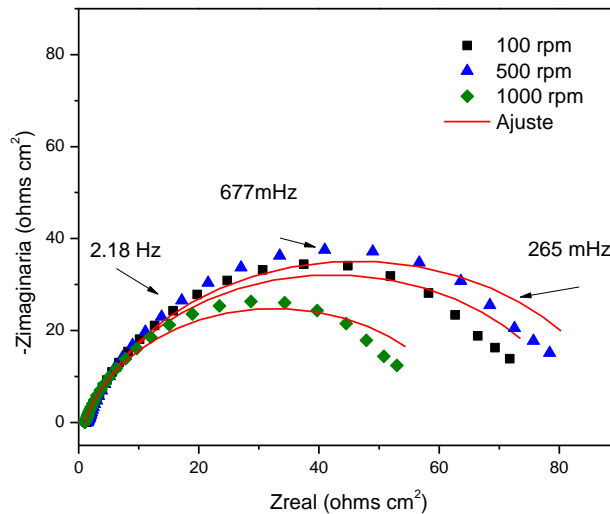


Figura 28. Diagrama de Nyquist del blanco a diversas velocidades de rotación.

La figura 29 muestra los diagramas de Nyquist, para las mismas velocidades de rotación a diferentes concentraciones de inhibidor para el acero. De igual manera se muestra el semicírculo alargado proponiendo 2 constantes de tiempo utilizando el circuito eléctrico mostrado en la figura 26.

A 100 rpm (figura 29a) se observa con un comportamiento en el cual aumenta el diámetro del semicírculo conforme incrementa la concentración del inhibidor. Por otro lado, a 100 ppm del inhibidor presentó el mayor valor del semicírculo de $Z_{real} \sim 350 \Omega \text{ cm}^2$, presentando un comportamiento similar a 50 ppm.

Con respecto a la velocidad de rotación de 500 rpm, el comportamiento de los semicírculos corresponde a un incremento en su valor de Z_{real} conforme aumenta la concentración, teniendo el valor máximo de $\sim 190 \Omega \text{ cm}^2$ a la concentración de 100 ppm.

En la figura 29a) y 29b) se puede observar una reducción de los diámetros de los semicírculos conforme aumenta la velocidad de rotación de 100 rpm a 500 rpm, esto puede atribuirse a un proceso de desorción de la película del inhibidor en la pared del metal debido al aumento de la velocidad de rotación en el sistema. Por otra parte, se puede observar que el valor de Z_{real} aumenta al aumentar la concentración del inhibidor de corrosión. Observándose que se obtuvo el mejor comportamiento del inhibidor a 100 ppm presentando el mayor diámetro del semicírculo para ambas velocidades de rotación con un valor de Z_{real} de $\sim 340 \Omega \text{ cm}^2$ (100 rpm) y $\sim 190 \Omega \text{ cm}^2$ (500 rpm). La forma similar de los semicírculos sugiere que el proceso de inhibición presenta el mismo mecanismo, controlado por la resistencia de transferencia de carga. Así mismo, de acuerdo con la forma del semicírculo, se propusieron

dos constantes de tiempo: una relacionada con la resistencia de transferencia de carga y la otra con la etapa inicial de formación de la película inhibitora para ambas velocidades de rotación (Walsh et al., 2017).

Para una velocidad de rotación de 1000 rpm (figura 29c) se puede observar una reducción de los diámetros de los semicírculos, con respecto a 100 rpm y 500 rpm, atribuido al proceso de desorción de la película del inhibidor en la pared del metal debido a que existe una velocidad de rotación aun mayor en el sistema. Se puede observar también que, el valor de Z_{real} aumenta al aumentar la concentración del inhibidor de corrosión. Observándose que se obtuvo el mejor comportamiento del inhibidor a 10 ppm presentando el mayor diámetro del semicírculo para ambas velocidades de rotación con un valor aproximado de Z_{real} de $130 \Omega \text{ cm}^2$. La forma similar de los semicírculos sugiere que el proceso de inhibición presenta el mismo mecanismo, controlado por la resistencia de transferencia de carga.

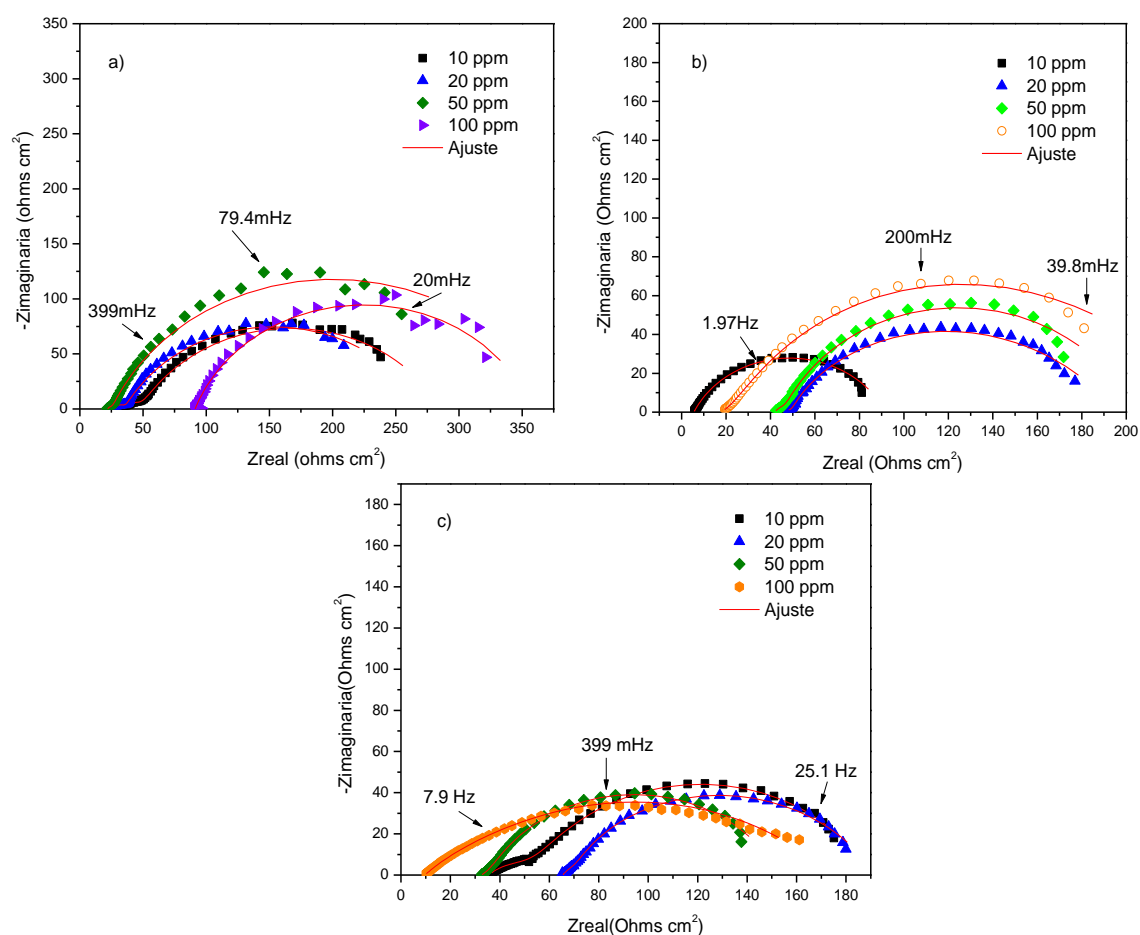


Figura 29. Diagrama de Nyquist a diferentes concentraciones de inhibidor y velocidades de rotación a)100, b)500 rpm y c)1000 rpm

En la tabla 9 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos para condiciones hidrodinámicas. Se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga disminuye cuando se incrementa la velocidad de rotación, esto evidencia que el efecto del flujo turbulento completamente desarrollado tiene mayor contribución sobre la estabilidad de productos que se forman sobre la superficie del metal debido al esfuerzo de corte y a las fuerzas hidrodinámicas (Campechano et al., 2020).

Las mayores eficiencias de inhibición alcanzadas se detectaron a una velocidad de rotación de 100 rpm. En esta condición se registró la mayor eficiencia de inhibición de 76.5% con una concentración del inhibidor de 50 ppm. Así mismo, se puede observar que los valores “n”, (exponente de CPE), se utilizan como la heterogeneidad o rugosidad de la superficie, y estos se encuentran entre valores de 0.5 y 0.8, lo que es indicativo de una superficie rugosa pero no porosa (Qu et al., 2018) como se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist para el acero API 5L X65 inmerso en NaCl 3% (wt) con inhibidor Trasar TracI02 y sin inhibidor bajo condiciones dinámicas

Velocidad de rotación (rpm)	C (ppm)	R_s (Ω cm ²)	n	C_{dl} (μ F / cm ²)	R_{tc} (Ω cm ²)	R_{mol} (Ω cm ²)	EI (%)
100	0	0.7576	0.8	4223.9	81.81	0.58	-
	10	34.16	0.7	602.2	237.4	14.18	66
	20	26.59	0.7	627.9	236.4	8.75	65
	50	21.97	0.8	613.8	347.9	6.35	77
	100	91.6	0.8	212.4	249.2	109.80	67
500	0	4.27	0.7	3287.6	89.37	0.6	-
	10	5.57	0.7	4507.7	86.14	-	-
	20	45.89	0.8	2736.1	145.8	5.1	39
	50	42.08	0.8	1099.6	153.4	8.3	42
	100	18.21	0.7	913.1	204.6	7.3	56
1000	0	0.04	0.8	4763.1	63.32	0.98	-
	10	35.59	0.7	3175.9	133.80	20.0	53
	20	65.49	0.8	2630.1	108.80	17.8	42
	50	32.67	0.8	2758.3	115.80	4.3	45
	100	9.66	0.6	1954.9	110.80	53.8	46

IX.III. Cinética de inhibición.

Un parámetro que es importante para la determinar la vida útil de un inhibidor de corrosión aplicado a un acero al carbono es el tiempo de inmersión, ya que, mediante esto se puede conocer hasta que tiempo demuestra efectividad para proteger la superficie metálica.

La figura 30a muestra el diagrama de Nyquist para 20 ppm Trasar Trac 102 en diferentes tiempos de inmersión. El semicírculo de mayor diámetro se obtuvo a las 0 h. Por lo tanto, es evidente que el inhibidor requiere tiempo para adsorberse en la superficie metálica y cubrirla ($Z_{real} \sim 1100 \Omega \text{ cm}^2$). Al aumentar el tiempo de inmersión se produjo la desorción de las moléculas del inhibidor, disminuyendo el valor de Z_{real} . Este fenómeno se puede ver claramente en la eficiencia de inhibición, EI (%) vs tiempo (hrs) en la Figura 13(b). TrasarTrac 102 presentó buena protección contra la corrosión en medio salino hasta por 450 hrs de inmersión (EI ~ 88%).

Así mismo, en la figura 30a se observa que el valor de Z_{real} después de 96 horas va disminuyendo conforme se incrementa el tiempo. Estos diagramas muestran dos constantes de tiempo, una relacionada a la resistencia a la transferencia de carga y la otra a las moléculas del inhibidor.

Conforme pasa el tiempo la interacción del inhibidor con la superficie metálica se ve reducida, debido a que la eficiencia de inhibición va en decremento y por consecuencia hay un proceso de desorción de las moléculas del inhibidor (figura 30b).

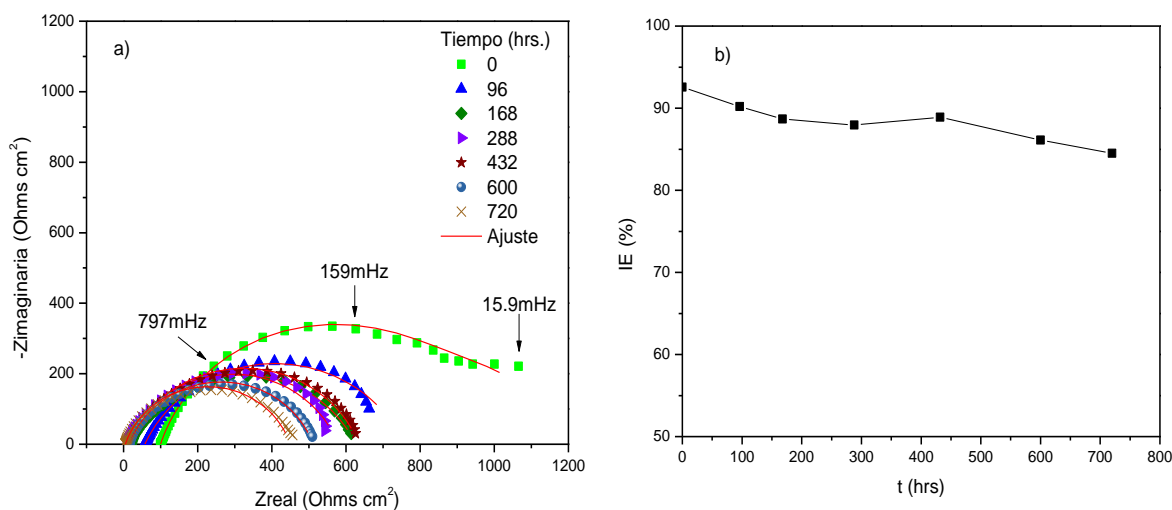


Figura 30. Diagrama de Nyquist (a) y eficiencia de inhibición en función del tiempo de inmersión (b) para 20 pmm de TrasarTrac 102

En la tabla 10 se pueden observar los parámetros electroquímicos del acero API 5L X65 a diferentes tiempos de inmersión en NaCl 3% y Trasar Trac 102. Los valores de R_{tc} disminuyen conforme aumenta el tiempo de inmersión, lo que se ve reflejado en la disminución de EI (%), lo anterior es atribuido a que conforme pasa el tiempo de inmersión disminuye la interacción del inhibidor con la superficie metálica y por consecuencia hay un proceso de desorción de las moléculas del inhibidor. Se puede apreciar que hasta las 720 hrs de inmersión se presenta una eficiencia de inhibición aceptable del 85% (Yajie et al., 2021).

Tabla 10. Parámetros electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist para el acero API 5L X65 inmerso en NaCl 3% (wt) con inhibidor Trasar Trac102 en diferentes tiempos de inmersión

t (hrs)	R_{tc} (Ω cm ²)	C_{dl} (μ F / cm ²)	EI (%)
0	923.5	1554.1	93
96	700.9	855.7	91
168	607	526.6	87
288	571	515.6	88
432	619.9	648.1	89
600	495.6	704.4	86
720	444.2	710.5	85

IX.IV. Curvas de polarización.

Las curvas de polarización para el acero API 5L X65 en NaCl 3% (wt) en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de Trasar Trac102 se muestran en la [figura 29](#). Se puede observar que la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) disminuye en presencia del inhibidor, lo cual se atribuye a que está retardando el proceso de disolución del metal (Zhao et al., 2020). Por otro lado, las pendientes anódica y catódica cambiaron al aumentar la concentración de inhibidor. Esta observación se atribuyó a la disolución del acero al carbono anódico y la reacción catódica se inhibió con el bloqueo de los sitios activos en la superficie del metal (Espinoza et al., 2020).

En condiciones estáticas (figura 31a) y para el caso de las condiciones hidrodinámicas de 100 rpm (figura 31b) el inhibidor presenta un comportamiento anódico debido a que el valor de E_{corr} se vuelve más positivo al aumentar la concentración de inhibidor en comparación con el sistema sin inhibidor. Mientras que para 500 y 1000 rpm (figura 31c y 31d) el inhibidor

es de tipo catódico, ya que, valor de E_{corr} se vuelve más negativo al aumentar la concentración de inhibidor en comparación con el sistema sin inhibidor.

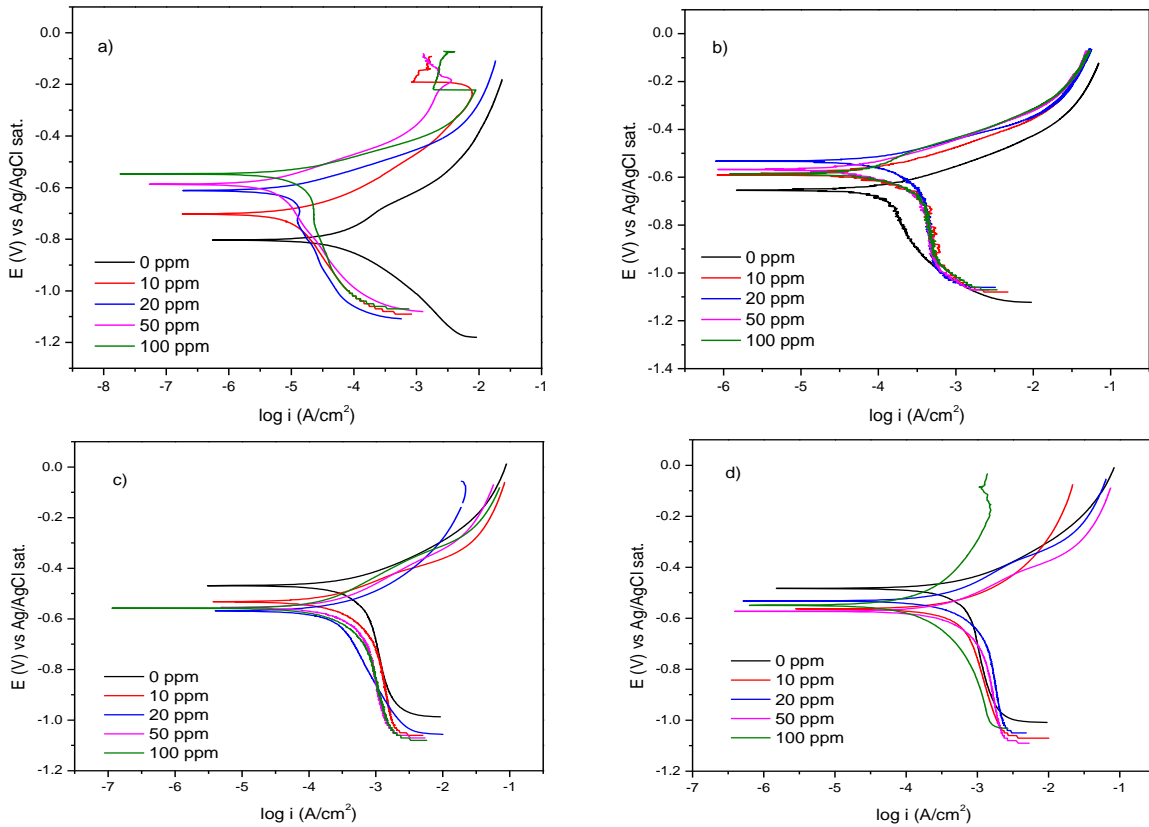


Figura 31. Curvas de polarización del acero API 5L X65 a diferentes concentraciones de inhibidor.

La tabla 11 muestra los parámetros electroquímicos obtenidos con esta técnica electroquímica, tales como la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), la pendiente anódica (ba), la pendiente catódica (bc) obtenidos mediante un análisis a partir de extrapolaciones de Tafel y la eficiencia de inhibición (EI) se calculó mediante la siguiente ecuación (Onyeachu et al., 2019):

$$EI (\%) = \left[1 - \frac{i_{corr} (con\ inhibidor)}{i_{corr} (blanco)} \right] \times 100 \quad (27)$$

Donde:

$i_{corr}(con\ inhibidor)$ = densidad de corriente con inhibidor

$i_{corr}(blanco)$ = densidad de corriente sin inhibidor

Para clasificar si un inhibidor de corrosión es del tipo anódico o catódico, tiene que haber un cambio en el potencial de corrosión con respecto al blanco debe ser superior a 85 mV, de lo contrario, se sugiere de tipo mixto (Umoren et al., 2018).

De los valores reportados en la tabla 11, las diferencias que ocurrieron con y sin el inhibidor en E_{corr} fueron mayores a 85 mV para las concentraciones analizadas. De forma general, se puede observar que este inhibidor tiene más influencia en la zona anódica, ya que, los valores de las pendientes de esta zona disminuyen con el aumento de la concentración.

Así mismo, el valor de i_{corr} disminuye cuando aumenta la concentración de inhibidor lo que indican la formación de una película protectora que dificulta la penetración de los iones cloruro (de Araujo et al., 2019). Así mismo, se puede apreciar que conforme aumenta la velocidad de rotación la eficiencia de inhibición disminuye, atribuido al proceso de adsorción-desorción de las moléculas del inhibidor causada por la turbulencia generada.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos con esta técnica son comparables con los de EIE.

Tabla 11. Parámetros de Curvas de Polarización que se obtuvieron para el acero API 5L X65 a diferentes concentraciones de inhibidor en condiciones estáticas hidrodinámicas en NaCl 3%(wt)

Velocidad de rotación (rpm)	Concentración (ppm)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Ba (mV)	-Bc (mV)	EI (%)
0	0	-804.1	67.4	159.5	173	-
	10	-709.9	11.4	104.8	360.1	83
	20	-610.1	8.1	72.5	433.4	88
	50	-582.9	5.5	89.3	354.3	92
	100	-546.0	10.9	67.9	368.3	84
100	0	-656.9	113.8	108.7	573.4	-
	10	-588.9	52.7	85.9	95.4	54
	20	-529.9	43.1	45.6	86.6	62
	50	-564.7	36.8	73.8	99.2	68
	100	-579.9	48.8	117.3	96.3	57
500	0	-463.1	387.9	112.3	448.2	-
	10	-526.7	173.8	100.8	185.2	55
	20	-576.2	264.2	149.5	494.4	32
	50	-552.7	224.8	141.9	267.9	42
	100	-550.9	145.4	141.1	206	63

Tabla 11. Parámetros de Curvas de Polarización que se obtuvieron para el acero API 5L X65 a diferentes concentraciones de inhibidor en condiciones estáticas hidrodinámicas en NaCl 3%(wt)

1000	0	-463.1	522.6	101.4	789.2	-
	10	-551.8	274.7	134.5	192.2	47
	20	-535.7	294.5	135.2	237.6	44
	50	-576.8	238.7	154.3	158.9	54
	100	-550.5	148.2	277.6	288.6	72

En la figura 32 se muestra las eficiencias de inhibición en función de la concentración del inhibidor alcanzando un valor máximo cuando la concentración de inhibidor es superior a 20 ppm.

Sin embargo, al aumentar la velocidad de rotación del electrodo a 500 rpm, se produjo una disminución importante, en comparación con las condiciones estáticas, esto atribuido al efecto del aumento de la velocidad de rotación del flujo lo que provoca un proceso de desorción de la capa del inhibidor de corrosión en la superficie del metal; no obstante, al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, la EI (%) aumentó hasta alcanzar un máximo a 1000 rpm, aunque no superó la eficiencia obtenida en condiciones estáticas.

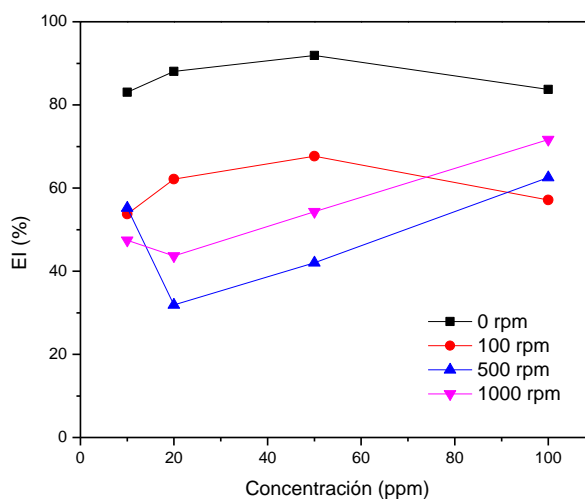


Figura 32. Variación de la eficiencia de TrasarTrac 102 evaluado en el sistema API 5L X65/NaCl 3% (wt) en función de diferentes velocidades de rotación.

IX.V. Proceso de adsorción.

Entre todas las descripciones del mecanismo de adsorción reportadas en la literatura (Singh, 2016), el modelo más común para describir este proceso son las isothermas de Langmuir (ecuación 28) (Espinoza et al., 2019):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (28)$$

donde C es la concentración (mol/L), θ es grado de cobertura y K_{ads} es la constante de equilibrio para el proceso de adsorción-desorción.

Los valores del grado de cobertura θ a diferentes concentraciones de inhibidor se pueden estimar usando la eficiencia de los inhibidores (López et al., 2020):

$$\theta = \frac{EI\%}{100} \quad (29)$$

El valor de K_{ads} está relacionado con el valor de energía libre de Gibbs (ΔG_{ads}°) y está relacionado con lo siguiente ecuación:

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad (30)$$

Donde, R representa la constante universal de los gases (8.3144598 J/K), T es la temperatura absoluta y el valor de 55.5 es la concentración de H₂O en solución en mol L⁻¹ (Ali et al., 2021).

Los valores negativos de ΔG_{ads}° indican la espontaneidad del proceso de adsorción y la estabilidad de las especies adsorbidas en la superficie del metal. Cuando las especies cargadas se adsorben en la superficie del metal, existe la posibilidad de una interacción coulombica entre el catión adsorbido y el anión, lo que provoca un aumento en la energía libre de Gibbs incluso si no se forman enlaces químicos (Shukla, 2011).

Diversos autores mencionan que los valores de ΔG_{ads}° de -40 KJ mol⁻¹ o mayores son consistentes con el intercambio de carga entre el metal y el compuesto orgánico, por lo que la reacción es definida como quimisorción, mientras que valores de ΔG_{ads} menores que -20 KJ mol⁻¹ produce solamente interacción electrostática (fisorción) (Mobin et al., 2017).

El valor del coeficiente de correlación (R^2) se utiliza para determinar el mejor modelo de ajuste de adsorción. Para el presente estudio se realizó el ajuste correspondiente para este modelo. Los valores calculados de los ajustes termodinámicos y los parámetros de ajuste se muestran en la tabla 12. Se puede observar que los resultados son indicativos de procesos de

adsorción espontáneos. Así mismo para 0 y 1000 rpm presentó el proceso de quimisorción y para 100 y 500 rpm un proceso combinado de fisisorción-quimisorción.

Tabla 12. Parámetros termodinámicos de adsorción del inhibidor Trasar Trac I02 en el acero API 5L X65 en NaCl 3% (wt) en condiciones estáticas e hidrodinámicas.

Velocidad de rotación (RPM)	ΔG_{ads}° (KJ/mol)	Ln K_{ads}	R ²
0	-41.77	17.14	0.9996
100	-39.54	16.22	0.9930
500	-32.49	13.33	0.9677
1000	-40.78	16.73	0.9988

La gráfica de C/θ versus C , muestra un comportamiento lineal, la cual se puede observar en la figura 33 para condiciones estáticas (0 rpm) e hidrodinámicas (100, 500 y 1000 rpm). Esto explica que la adsorción de las moléculas inhibitoras en la superficie del acero es confiable en el modelo de isoterma de adsorción de Langmuir y que el coeficiente de correlación (R^2) obtenido sea cercano a la unidad (Stango et al., 2018).

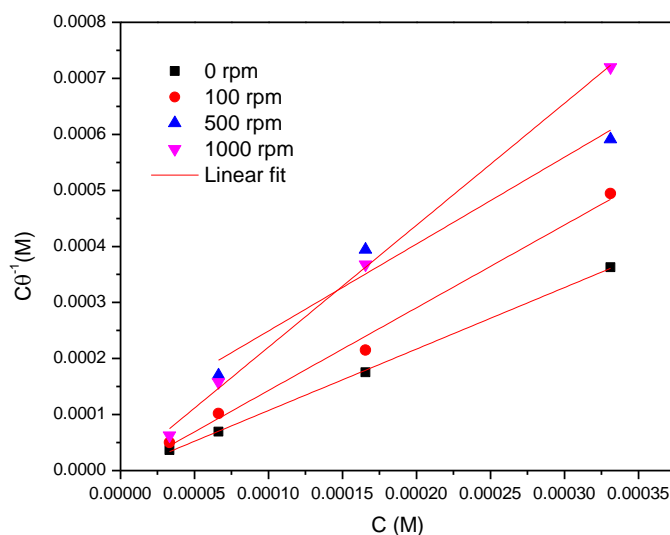


Figura 33. Isoterma de adsorción de acuerdo con el modelo Langmuir de TrasarTrac 102 como inhibidor de corrosión sobre el acero API 5L X65 inmerso en NaCl 3% (wt) a diferentes velocidades de rotación.

IX.VI. Micrografías SEM.

Las micrografías de SEM, se realizaron para complementar los resultados obtenidos por EIE en ausencia y presencia de la mejor concentración de Trasar Trac102 (20 ppm) inmerso en 3% (wt) de NaCl.

Se pudo observar en la figura 33a que en la superficie de acero inmerso en 3% (wt) de NaCl (sin inhibidor) presenta varios productos de corrosión como resultado del deterioro ocasionado por el medio corrosivo. Mediante su análisis químico se observó que las especies corrosivas como oxígeno y sodio (del medio electrolítico) se observan en mayor proporción (figura 33b).

Por otro lado, en la figura 33c se puede observar que, en presencia del inhibidor, los productos de corrosión se observan en una parte de la superficie metálica como resultado de la adsorción del inhibidor formando una película protectora.

Así mismo, se puede apreciar una disminución significativa de oxígeno en la figura 33d, de acuerdo con el análisis químico realizado, en comparación con la figura 33b. Lo anterior es atribuido a la presencia del inhibidor de corrosión Trasar Tarac102.

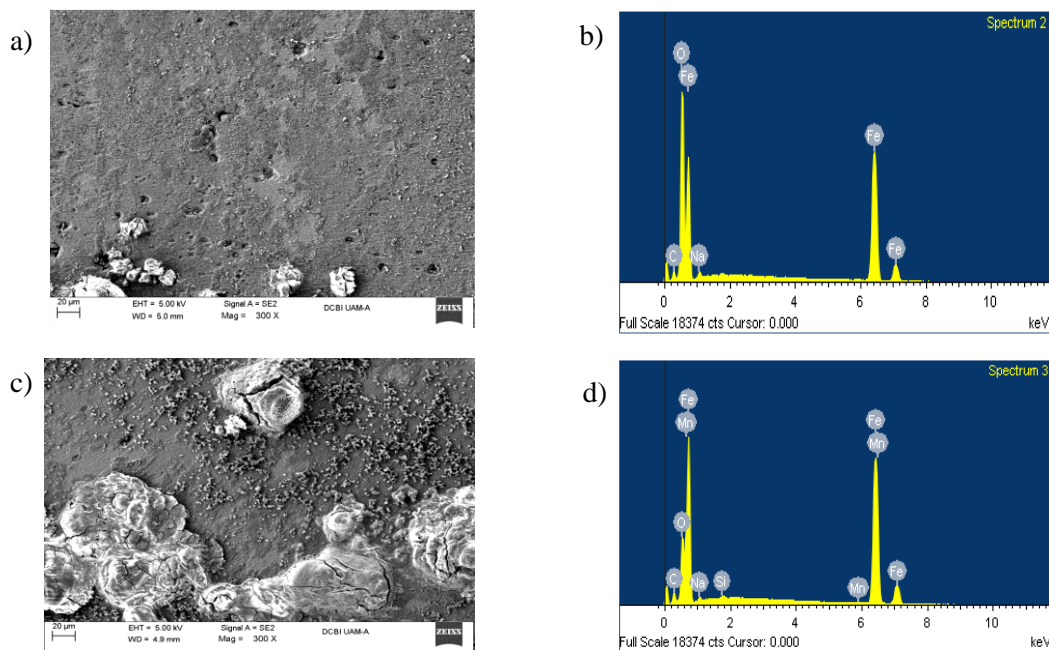


Figura 33. Micrografías de la superficie del acero API 5L X65: a) inmerso en 3% (wt) de NaCl sin inhibidor y su b) análisis químico, c) inmerso en 3% (wt) de NaCl con inhibidor y d) su análisis químico

IX.VII. Cálculos teóricos.

La adsorción de un inhibidor de corrosión sobre una superficie metálica es posible gracias a la transferencia de electrones entre la molécula inhibidora y los átomos metálicos de la superficie. La transferencia de electrones implica la donación de electrones de la molécula inhibidora a los orbitales vacíos del átomo de metal, así como la posible donación de electrones de los átomos de metal a los orbitales antienlazantes en la molécula inhibidora.

Los electrones de la molécula inhibidora son donados desde el orbital molecular ocupado más alto rico en electrones, HOMO, mientras que los electrones son aceptados de los átomos metálicos en el orbital molecular más bajo desocupado deficiente en electrones, LUMO, de la molécula inhibidora.

Para comprender mejor la relación entre la estructura molecular y el efecto inhibidor del Trasar Trac102 en el acero API 5LX65, se realizó un estudio basado en DFT. El funcional de intercambio y correlación que se utilizó fue el PBE, tal como se encuentra codificado en el código Quantum Espresso v6.5 (Singh et al., 2021). Es sabido que muchos investigadores en química organometálica están utilizando los funcionales híbridos de aproximación de gradiente generalizado de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) al estudiar átomos metálicos, ya que dan buenas coincidencias geométricas a estructuras cristalinas publicadas y espectroscopia vibracional disponible (González et al., 2014).

En este estudio, con el fin de modelar los electrones en los átomos se emplearon pseudopotenciales ultrasuaves. Las moléculas se optimizaron estructuralmente para obtener sus estados de mínima energía. Esos estados base se emplearon para graficar la estructura y los orbitales HOMO y LUMO (figura 34).

La figura 34 muestra la estructura optimizada, así como las distribuciones de densidad electrónica constante en los HOMO y LUMO de los constituyentes activos del Trasar Trac102. El HOMO representa los centros ricos en electrones en los inhibidores de corrosión que son responsables de la donación de electrones a los átomos de Fe en el acero X65. El LUMO describe sitios en la molécula inhibidora que acepta electrones de vuelta de los orbitales “d” de los átomos de Fe a los orbitales de antienlace. Por otro lado, las energías de ambos orbitales son útiles para el análisis del inhibidor, incluida la brecha de energía, $\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ que describen la reactividad de las moléculas inhibidoras (Onyeachu et al., 2020).




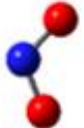



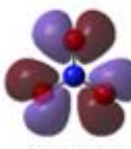




Constituyente	Estructura optimizada	HOMO α	LUMO β
Azol		 -7.365 eV	 -2.226 eV
Nitrito		 -3.686 eV	 -0.992 eV
Nitrato		 -1.566 eV	 -0.471 eV
Silicato		 13.280 eV	 13.878 eV

Figura 34. Estructura optimizada y orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO obtenidos mediante el método DFT para el inhibidor de corrosión Trasar Trac102.

Los valores de los orbitales mostrados en la tabla 13, son los que corresponden a las isosuperficies mostradas en la figura 32. Estas isosuperficies son las que corresponden a 0.02 unidades atómicas de densidad electrónica constante.

En la tabla 13, se puede observar que el constituyente azol presenta el valor más negativo, de E_{LUMO} (-2.226 eV) lo que indica una mayor capacidad de la molécula para aceptar electrones. Por el contrario, en el silicato se presenta el valor más alto de E_{HOMO} de los cuatro activos constituyentes (13.280 eV), que se traduce en que, la molécula tiende a donar electrones a moléculas receptoras con baja energía y orbitales moleculares vacíos. El valor de ΔE_{gap} representa un importante índice de estabilidad que ayuda a predecir el efecto de inhibición de las moléculas calculadas (Deng et al., 2012). El valor más pequeño de ΔE_{gap} corresponde

al silicato (0.598 eV) en comparación con el azol, nitrito y nitrato (5.138 eV, 2.694 eV y 1.096 eV, respectivamente) lo que significa que es más reactivo y tendría un mejor comportamiento como inhibidor de la corrosión. Lo anterior ya que en general, un buen inhibidor de la corrosión debe tener un valor E_{HOMO} alto, mientras que E_{LUMO} debe ser bajo. Así se obtiene una brecha de energía entre LUMO y HOMO (ΔE_{gap}) pequeña (Sing et al., 2019).

El valor de electronegatividad global χ para el silicato de -0.015 eV, más cercano a los -0.675 eV obtenidos para el cúmulo de hierro (tabla 13) en comparación de los otros compuestos analizados. De este modo, el silicato y el Fe_6 tienen tendencias similares para capturar electrones del medio ambiente. Además, tomando en cuenta que los índices de electrofilia ω , muestran una tendencia a adquirir una carga electrónica adicional de la molécula dada; éstos son muy similares entre el silicato (0.000 eV) y el de hierro Fe_6 (-0.338 eV). En consecuencia, ambos sistemas tienen la mayor capacidad comparable para aceptar electrones en comparación del azol, nitrito y nitrato, que pueden fluir en ambas direcciones (Rodríguez et al., 2020).

Por otra parte, de acuerdo con la teoría de Pearson de ácidos y bases duros y suaves, es más probable que un metal blando, como el cúmulo de hierro Fe_6 ($\eta = -0.675$ eV), interactúe con otras especies blandas, como la molécula de silicato ($\eta = 0.000$ eV). Se puede observar que el azol presenta la mayor dureza ($\eta = 5.395$ eV) con respecto al resto de las moléculas, lo que se traduciría en una menor probabilidad de reaccionar con el Fe_6 . (Miralrio et al., 2020).

Por último, la fracción de electrones transferidos se calculó como lo hace Lukovits, siendo el bulto (ΔN_{bulk}) la forma macroscópica del hierro y el Fe_6 (ΔN_{Fe_6}) un cúmulo de 6 átomos de hierro. De acuerdo con el valor de $\Delta N_{\text{bulk}} = 2.267$ eV se espera que el silicato comparta carga con la superficie de hierro, ya que es el valor más grande de las cuatro moléculas. Además, dicho valor se encuentra en el rango de $0 < \Delta N < 3.6$, lo que representaría que la molécula puede formar interacciones fuertes con los átomos del metal, lo que indica un desempeño de inhibición de corrosión satisfactorio (Guo et al., 2020). Después del silicato, de acuerdo con la predicción realizada, la molécula que presentaría mayor tendencia de una interacción fuerte con el metal sería el nitrito ($\Delta N_{\text{bulk}} = 1.476$ eV), después el nitrato ($\Delta N_{\text{bulk}} = 0.977$ eV) y por último el azol ($\Delta N_{\text{bulk}} = 0.253$ eV).

De manera complementaria se realizó una comparación con un cumulo de 6 átomos hierro (ΔN_{Fe6}). De acuerdo con la predicción, se esperaría de misma manera que el silicato done más electrones con valor de ΔN_{Fe6} de 0.142 eV. Posteriormente el nitrito donaría menos electrones ($\Delta N_{Fe6} = 0.060$ eV). Por último, para el caso del azol ($\Delta N_{Fe6} = -0.157$ eV) y nitrato ($\Delta N_{Fe6} = -0.018$ eV), estos valores negativos significan que empezarían a recibir electrones del metal, en vez de donarlos.

Tabla 13. Parámetros energéticos y globales calculados para el inhibidor de corrosión Trasar TracI02, grupo Fe_6 y el sistema combinado.

Molécula	$E_{HOMO\alpha}$ (eV)	$E_{LUMO\alpha}$ (eV)	$E_{HOMO\beta}$ (eV)	$E_{LUMO\beta}$ (eV)	E_{gap} (eV)	I.P. (eV)	E.A. (eV)	η (eV)	χ (eV)	ω (eV)	ΔN_{Bulk}	ΔN_{Fe6}
Azol	-7.365	-2.226	-7.365	-2.226	5.138	9.662	-1.128	5.395	4.267	1.687	0.253	-0.157
Nitrite	-3.686	-0.992	-3.686	-0.992	2.694	2.847	-1.406	2.127	0.721	0.122	1.476	0.060
Nitrate	-1.566	-0.471	-1.566	-0.471	1.095	4.384	-1.097	2.741	1.644	0.493	0.977	-0.018
Silicate	13.280	13.878	13.280	13.878	0.598	1.320	-1.350	1.335	-0.015	0.000	2.627	0.142
Fe_6	-4.269	-2.335	-3.7752	-3.380	0.394	-1.350	0.000	-0.675	-0.675	-0.338	-5.685	0.345

X. Conclusiones.

Se pudo investigar el comportamiento que tiene el Trasar Trac102 como inhibidor de la corrosión, utilizando diferentes técnicas electroquímicas y cálculos teóricos con el fin de analizar su eficiencia en medio corrosivo de NaCl 3% (wt) en condiciones estáticas e hidrodinámicas, obteniéndose las siguientes conclusiones:

1. De acuerdo con la hipótesis planteada, se pudo demostrar que, en condiciones estáticas, Trasar Trac102 mostró la mayor eficiencia de inhibición alcanzando un 95.4% a 20 ppm, por lo que se puede decir que, en estas condiciones, el inhibidor realiza un buen desempeño para la protección del acero API 5L X65 en medio salino.
2. En condiciones hidrodinámicas, el inhibidor mostró una reducción general en su eficiencia sobre el acero; mostrando su mejor comportamiento en 50 ppm a 100 rpm con 77% de eficiencia, lo que atribuyó a una desorción-adsorción de las moléculas orgánicas sobre la superficie metálica.
3. Mediante CP se encontró que a condiciones estáticas e hidrodinámicas de 100 rpm el inhibidor presentó un comportamiento anódico. Mientras que para 500 y 1000 rpm el inhibidor es catódico. Los resultados de obtenidos con esta técnica fueron comparables con los de EIE.
4. De acuerdo con EIE la concentración de 20 ppm es la que mejor comportamiento presentó en condiciones estáticas (95.4 de EI%), la cual a tiempos largos de inmersión presentó una disminución de los valores de R_{tc} manteniéndose hasta 85% a las 720 hrs.
5. La isoterma de adsorción de Langmuir describió la adsorción de moléculas de Trasar Trac102 en la superficie del acero, mostrando que para condiciones de 0 y 1000 rpm presentó el mecanismo de adsorción por quimisorción, mientras que para 100 y 500 rpm un proceso combinado de fisisorción-quimisorción.
6. Mediante la microscopía electrónica de barrido mostraron que la superficie de acero presentaba productos de corrosión en solución de NaCl 3% (wt), con presencia de especies corrosivas como oxígeno y sodio del medio electrolítico y con la adición de inhibidor a la solución disminuyó significativamente el oxígeno de acuerdo con el análisis químico realizado, lo que demuestra la influencia del inhibidor sobre el metal

formando una película protectora, siendo aceptable para su uso dentro del ámbito de la industria petrolera.

7. Los parámetros derivados de las energías de los orbitales HOMO y LUMO del sistema sugieren que la molécula del silicato tiene un valor de electrofilia bajo y un alto poder donador de electrones a la superficie metálica.
8. De acuerdo con la simulación realizada por DFT, la cual considera de forma individual cada molécula del inhibidor sobre el metal, el silicato tendría una mayor transferencia de electrones. Sin embargo, tomando en cuenta que el inhibidor es una mezcla de moléculas orgánicas e inorgánicas, no es posible determinar quién hace el mejor trabajo de inhibición debido a que el inhibidor es una mezcla de cuatro moléculas orgánicas e inorgánicas, por lo que se recomienda para trabajos futuros, simular y analizar por separado el desempeño de cada molécula.

Referencias.

- Abreu C., Izquierdo M., Merino, P., Nóvoa, X. y Pérez C. (1999). A new approach to the determination of the cathodic protection period in zinc-rich paints. *Corrosion* 1999, 55, 1173–1181.
- Aisha M. A., Arab T.S y Al-Reheli A. A. (2010). Corrosion and Corrosion Inhibition of Mild Steel in H₂SO₄ solutions by *Zizyphus spina-christi* as Green Corrosion Inhibitor. *International Journal of Chemistry*.
- Alamiery A. (2021). Corrosion inhibition effect of 2-N-phenylamino-5-(3-phenyl-3-oxo-1-propyl)-1,3,4-oxadiazole on mild steel in 1 M hydrochloric acid medium: Insight from gravimetric and DFT investigations. *Materials Science for Energy Technologies* 4 (2021) 398–406. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2021.09.002>.
- Alberts B., Johnson A., Lewis J., Raff M., Roberts K. y Walter P. (2002). *Molecular biology of the cell*. 4th ed. Totnes: Garland. Science. 2002;3786p.
- Ali I. H., Khan M. I., Alraih A. M., Almesfer M. K., Elkhaleefa A., Dmour S. M. y Rehan M. (2021). Adsorption and Corrosion Inhibition Behaviour of Oil Extracted from *Moringa peregrina* leaves for Carbon Steel in Acidic Media: Experimental and Computational Studies. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 16 (2021) Article ID: 210842, doi: 10.20964/2021.08.49.
- Antaki G. A. (2003). *Piping and Pipeline Engineering Design, Construction, Maintenance, Integrity and Repair*, pags. 48-53.
- Argenis J. C. R. y Zenteno S.J.C. (2021). Evaluación de un inhibidor base nitritos en agua desmineralizada a 55°C a bajas concentraciones. *Publicación Semestral Padi Vol. 9 No. Especial 2* (2021) 231-236. <https://doi.org/10.29057/icbi.v9iEspecial2.8067>.
- Askaria M. Aliofkhaezeia M. y Afroukhteh S. (2019). A comprehensive review on internal corrosion and cracking of oil and gas pipelines. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 71 (2019) 102971 <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.10297>.
- Atkins P. y De Paula J. (2006). *Atkins Physical Chemistry*. 8th ed. New York: Oxford.
- Ayawei N., Newton A. E. y Wankasi D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Hindawi Journal of Chemistry Volume 2017, ID 3039817*, <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- Bardal E. (2003). *Corrosion and Protection: Engineering Materials and Processes*. Springer: Verlag London Limited, pág. 260.
- Bambang W. (2018). Effect of L-Citrulline from Watermelon Seed Extract as a Green Corrosion Inhibitor against the Corrosion Rate of Pipe Steel API 5L X65. *MESIN*, Vol. 27, No. 1, 2018, 43-58. ITB Journal Publisher, ISSN:0852-6095.
- Bassey O. I., Onyeachu B. I. y Umoren A. S. (2019). Alternative corrosion inhibitor formulation for carbon steel in CO₂-saturated brine solution under high turbulent flow condition for use in oil and gas transportation pipelines. *Corrosion Science* 159 (2019) 108140, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108140>.
- Bentis F., Traisnel M., Vezin H., Hildebrand H.F. y Lagrenee M. (2004). 2,5-Bis(4 dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole and 2,5-bis(4 dimethylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Corrosion Science*. 2004;46:2781-2792
- Boivin J. y Oliphant S. (2011). Sulfur Corrosion Due To Oxygen Ingress". Paper No. 11120. NACE Conference & Expo.
- Campechano L. C., Bedolla J., Mejía E., Orozco C. R. y Galván M. R. (2020). Análisis del flujo turbulento en el mecanismo de corrosión del acero api x100: Estudio de impedancia. *Foro de ingeniería e investigación en materiales*. vol. 17 (2020) 1-8. Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH. Morelia, México. ISSN 2448-6892.
- Cao Z., Tang Y., Cang H., Xu J., Lu G. y Jing W. (2014). Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies. *Corrosion Science*. 2014;83:292-298.

- Carrell M.A. (1979). Reclaiming Produced Water for Steam Generation in the Kern River Field. In Proceedings of the 54th Ann. Conf. Soc. Pet Eng. A.I.M.E., SPE 8411, Las Vegas, NV, USA, 23–26 September 1979.
- Danaee I. N. Bahramipناه, S. Moradi y Nikmanesh S. (2016). Impedance Spectroscopy Studies on Corrosion Inhibition Behavior of Synthesized N,N'-bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde)-1,3-Propanediimine for API-5L-X65 Steel in HCl Solution. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 2016, 7(2), 153-160. DOI: <http://dx.doi.org/10.5229/JECST.2016.7.2.153>.
- De Araujo M. R. G., Nascimento N., Tonholob J. et al. (2019). Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium. *Carbohydr Polym.* 2019;205:371–376.
- Deng Q., Shi H.W., Ding N.N., Chen B.Q., He X.P., Liu G., Tang Y., Long Y.T. y Chen G. R. (2012). Novel triazolyl bis-amino acid derivatives readily synthesized via click chemistry as potential corrosion inhibitors for mild steel in HCl. *Corrosion Science* 57 (2012) 220–227.
- Ebenso E.E. y Olasunkanmi L.O. (2020). Experimental and computational studies on propanone derivatives of quinoxalin-6-yl-4,5-dihydropyrazole as inhibitors of mild steel corrosion in hydrochloric acid. *Journal of Colloid and Interface Science* 561 (2020) 104–116.
- Elmorsi T. M. (2011). Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent,” *Journal of Environmental Protection*, vol. 2, no. 6, pp. 817–827, 2011.
- Espinoza V. A., Francisco Rodríguez G. J., Martínez C. I. K., Ángeles B. D., Negrón S. G. E., Palomar P. M., Lomas R. L., Pérez M. D. y Navarrete L. A. M. (2019). Adsorption and corrosion inhibition behaviour of new theophylline–triazole-based derivatives for steel in acidic medium. *R. Soc. open sci.* 6: 181738, <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.181738>.
- Espinoza V. A., López R. L. A., Figueroa A. I., Rodríguez G. F. J., Figueroa M., Beltrán D. A., Castro M. C. y Miralrio A. (2020). Corrosion inhibition assessment on API 5L X70 steel by preussomerin G immersed in saline and saline acetic. ISSN: (Print) (Online). *Journal of Adhesion Science and Technology*. DOI: 10.1080/01694243.2020.1826828.
- Espinoza V. A., López R. L. A., Figueroa I. A., Rodríguez G. F. J., Figueroa M., Ángeles D. B., Castro M. y Miralrio A. (2020). Corrosion inhibition assessment on API 5L X70 steel by preussomerin G immersed in saline and saline acetic. *Journal of Adhesion Science and Technology*, <https://doi.org/10.1080/01694243.2020.1826828>.
- Espinoza V. A., Rodríguez F. J., Negrón S.G. E., González O. R., Ángeles B. D., Palomar P.M., Miralrio A. y Castro M. (2020). Fluconazole and fragments as corrosion inhibitors of API 5L X52 steel immersed in 1M HCl. *Corrosion Science* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108853>.
- Fayomi O.S.I., Akander I.G. y Odigie S. (2019). Economic Impact of Corrosion in Oil Sectors and Prevention: An Overview. *International Conference on Engineering for Sustainable World. Journal of Physics: Conference Series* 1378 (2019) 022037, doi:10.1088/1742-6596/1378/2/022037.
- Farquhar G. A. (1993). Review of trends in Microbiologically influenced corrosion. *Mater. Perform.* 1993, 32, 53.
- Galvele R. J. (1979). Corrosión, págs. 4 y 5.
- Galván M. R., Campechano L. C., Bedolla J. A. Hernández P.M.A. y Orozco C. R. (2019). Cathodic Kinetics on high resistance and low alloy steels with corrosion inhibitors. *ECS Transactions*, 94 (1) 101-108.
- Gao G., Liang C.(2007). Electrochemical and DFT studies of b-amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass. *Electrochimica Acta.* 2007;52:4554-4559

- Gece G. y Bilgic S. (2012). Molecular-level understanding of the inhibition efficiency of some inhibitors of zinc corrosion by quantum chemical approach. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2012;51:14115-14120.
- Geerlings P., De Proft F. y Langenaeker W. (2003). Conceptual density functional theory. *Chemical Reviews*. 2003;103:1793-1873.
- Georges C., Rocca E. y Caillet C. (2004). EUROCORR 2004: Long Term Prediction and Modelling of Corrosion, Nice, France, Sept 12–16, 2004.
- González T., Díaz H. J. y Tucker A. (2014). *Computing Handbook Computer Science and Software Engineering*, pág. 29-22.
- Groysman A. (2010). *Corrosion for Everybody*, págs. 305-306.
- Hamid A.U. (2018). *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*, pág. 1-5.
- Hashemi S.H. (2010). Strength-hardness statistical correlation in API X65 steel. *Mater Sci Eng A* 2011;528:1648–55, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.089>.
- Herrera H. H., Ruiz R. A. M, Trinidad G. J. C., González M. C. O., Miranda J. G. H., Mandujano R. A., Morales H. J. y Orozco R. C. (2020). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels. DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94470>.
- Huang W., Tan Y., Chen B., Dong J. y Wang X. (2003). The binding of antiwear additives to iron surfaces: Quantum chemical calculations and tribological tests. *Tribology International*.2003;36:163.
- Khanra A., Srivastava M. Prakash M. R. y Prakash R. (2018). Application of Unsaturated Fatty Acid Molecules Derived from Microalgae toward Mild Steel Corrosion Inhibition in HCl Solution: A Novel Approach for Metal–Inhibitor Association. *ACS Omega* 2018, 3, 12369–12382
DOI: 10.1021/acsomega.8b01089.
- Ibrahimi E. B. y Guo L. (2020). Azoles - Synthesis, Properties, Applications and Perspectives. *Metallic Materials* DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.93040>
- Khaled KF, Amin MA. Dry and wet lab studies for some benzotriazole derivatives as possible corrosion inhibitor for copper in 1.0 M HNO₃. *Corrosion Science*. 2009;51:2098-2106.
- Khalil N. (2003). Quantum chemical approach of corrosion inhibition. *Electrochimica Acta*. 2003; 48:2635-2640.
- Kiani K. M., Bahrami A., Hosseini A. A., Khandouzi M. y Taher P. (2019). Microbiologically Influenced Corrosion of a Pipeline in a Petrochemical Plant . *Metals* 2019, 9, 459; doi:10.3390/met9040459.
- Kolawole F. O., Kolawole S. K., Agunsoye J. O., Adebisi J. A., Bello S. A. y Hassan S. B. (2018). Mitigation of Corrosion Problems in API 5L Steel Pipeline – A Review. *Journal of Materials and Environmental Sciences* ISSN: (2028;2508 CODEN:JMESC. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2018, Volume 9, Issue 8, Page 2397-2410.
- Kokalj A. (2012). On the HSAB based estimate of charge transfer between adsorbates and metal surfaces. *Chemical Physics*. 2012;393:1-12.
- Kokalj A. (2010). Is the analysis of molecular electronic structure of corrosion inhibitors sufficient to predict the trend of their inhibition performance. *Electrochemical Acta*. 2010;56:745-755.
- Kovacević N. y Kokalj A. (2011). DFT study of interaction of azoles with Cu(111) and Al(111) surfaces: Role of azole nitrogen atoms and dipole-dipole interactions. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115:24189-24197.
- Kumar L. A. (2008). *Applied Metallurgy and Corrosion Control*, pág. 206.
- Kumar D. V. (2018). Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing corrosion Inhibitors in Aqueous Phase. *IntechOpen Advanced Engineering Testing*, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.78333>.
- Kurth S., Marques M.A.L y Gross E.K.U. (2005). *Materials Science and Materials Engineering*, págs. 395-402.

- Levine I., Busch D.H. y Shull H. (2009). Quantum chemistry, Vol. 6. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prencite Hall.
- Lusk M.T. y Mattsson A. E. (2011). High-performance computing for materials design to advance energy science. MRS Bulletin Vol. 36, marzo 2011. www.mrs.org/bulletin.
- Lukovits I., Klamann E. y Zucchi F.(2001). Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. *Corrosion*. 2001;3:57.
- Machado C., Alvarez L.X. y Escarpini N. (2019). Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. *Corros Sci*. 2019;149:185–194.
- Mahmoodian M. y Qingi, C. (2017). Failure assessment and safe life prediction of corroded oil and gas pipelines. *J.Pet. Sci. Eng*. 2017, 151, 434–438.
- Mahmood A. y Dawood H. A. (2015). Comprehensive Review of Corrosion and its Inhibition in the Oil and Gas Industry. In *Proceedings of the SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference, Mishref, Kuwait, 11–14 October 2015; Society of Petroleum Engineers*.
- Mansfeld, F. y Tsai, C. (1991). Determination of coating deterioration with EIS: I. Basic relationships. *Corrosion* 1991, 47, 958–963.
- Macdonald D.D. (2009). Why electrochemical impedance spectroscopy is the ultimate tool in mechanistic analysis. *ECS Transactions*. 2009;19(20):55-7.
- Masouri D. (2008). Sulfide Stress Cracking of Pipeline-Case History. Paper No. 08480. Nace Corrosion Conference & Expo 2008.
- Mendoza F. J., Durán R. R., Genescá L. J. (2002). Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. In: Llongueras JG, editor. *Notas Técnicas Electroquímicas para el control y estudios de la corrosión*. México: UNAM. 2002. pp. 55-91.
- Meresht ES, Farahani TS, Neshati J. 2-Butyne-1, 4-diol as a novel corrosion inhibitor for API X65 steel pipeline in carbonate/bicarbonate solution. *Corros Sci* 2012;54:36–44, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corosci.2011.08.052>.
- Nesic S. (2007). Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines—A review. *Corros. Sci*. 2007, 49, 4308–4338.
- Mobin M. y Rizvi M. (2017). Polysaccharide from Plantago as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution. *Carbohydr. Polym*. 160, 172–183. doi:10.1016/j.carbpol.2016.12.056.
- Moncada A. A., Romero C. M. T., Martínez L. A. (2021). La Teoría del Funcional de la Densidad y sus aplicaciones en la Ciencia de Material. ISSN: 2683-1848. <http://www.fcq.unc.edu.ar/node/1068>
- Mourtiz A. (2012). *Introduction to Aerospace Materials*, págs. 246.
- Nordstrand J. y Dutta J. (2019). Dynamic Langmuir Model: A Simpler Approach to Modeling Capacitive Deionization. *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 16479–16485. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04198.
- Obot I.B., Obi E.N.O. (2010). Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*. 2010;52:657-660.
- Obot I.B., Kayaa S., Guo L., Kayaa C., Tüzüna B., Touir R. e Islam N. (2016). Quantum chemical and molecular dynamic simulation studies for the prediction of inhibition efficiencies of some piperidine derivatives on the corrosion of iron. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000 (2016) 1–8.
- Ogretir C., Mihci B. y Bereket G. (1999). Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors. *THEOCHEM*. 1999;488:223.
- Okafor P.C., Osabor V.I., Ebenso E.E. (2007). *Pigm Resin Technol* 36:299–305.
- Olusegun Fatoba, Robert Akid. (2014). Low Cycle Fatigue Behaviour of API 5L X65 Pipeline Steel at Room Temperature. XVII International Colloquium on Mechanical Fatigue of Metals (ICMFM17), *Procedia Engineering* 74 (2014) 279 – 286, doi: 10.1016/j.proeng.2014.06.263.

- Olvera M. M. E., Mendoza F. J. y Genesca J. (2015) CO₂ Corrosion control in steel pipelines. Influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 35 19-28, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlp.2015.03.006>.
- Otero Huerta Enrique. (1997). Corrosión degradación de materiales, págs. 25, 26, 98, 182.
- Onyeachu I.B., Bassey I. O., Alamri A. H. y Eziukwu C. A. (2019). Effective acid corrosion inhibitors for X60 steel under turbulent flow condition based on benzimidazoles: electrochemical, theoretical, SEM, ATR-IR and XPS investigations. *Eur. Phys. J. Plus* (2020) 135:129, <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00167-4>.
- Papavinas S. (2013). *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*; Elsevier: Houston, TX, USA, 2013.
- Pearson R.G. (1988). Absolute electronegativity and hardness: Application to inorganic chemistry. *Inorganic Chemistry*. 1988;27:734-740.
- Pérez Néstor. (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*, págs. 1, 31-38.
- Pierre R. (2008). *Corrosion Engineering Principles and Practice*, págs. 1, 54, 55, 85-91, 148, 185.
- Qu D., Wang G., Kafle J., Harris J., Crain L., Jin Z., y Zheng D. (2018). Electrochemical Impedance and its Applications in Energy-Storage Systems. *Small Methods* 2018, 1700342, DOI:10.1002/smt.201700342.
- Quispe A. J.M. Hicapie L. D., Falleiros N. A. Gomes H. (2018). A Comparative Investigation of the Corrosion Resistance and HIC Susceptibility of API 5L X65 and API 5L X80 Steels. *Materials Research*. 2019; 22(1): e20180191 DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0191>.
- Regulator, A.E. Report 2013-B: Pipeline Performance in Albarta, 1990–2012; Alberta Energy Regulator: Calgary, AB, Canada, 2013.
- Revie R. Winston y Uhlig Herbert H. (2008). Corrosion and corrosion control An Introduction to Corrosion Science and Engineering, pág. 2.
- Sahin M, Gece G, Karei E, Bilgic S. Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008;38:809-815.
- Sastri V.S. y Perumareddi J.R. (1997). *Corrosion* 53 (1997): p. 617.
- Sastri V. S. (2011). *Green Corrosion Inhibitors Theory and Practice*, págs. 110-113, 120-122, 147.
- Shabarchin O. y Tesfamariam S. (2016). Internal Corrosion Hazard Assessment of Oil & Gas Pipelines Using Bayesian Belief Network Model. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, doi: 10.1016/j.jlp.2016.02.001
- Sharma L. (2020). Advent of different grades of HSLA pipeline steels and their structural integrity issues related to welding – ‘A review’. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.594>.
- Shoosmith D.W., Kelly R.G., Scully J.R., Buchheit R.G. (2002). *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. 1st ed. New York: Marcel Dekker Incorporation; 2002. 440p, DOI: 10.1201/9780203909133.
- Shukla S. K. y Ebenso E. E. (2011). Corrosion Inhibition, Adsorption Behavior and Thermodynamic Properties of Streptomycin on Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 6 (2011) 3277 – 3291.
- Schweitzer P. A. (2007). *Fundamentals of metallic corrosion*, págs. 7-16.
- Schweitzer P. A. (2010). *Fundamental of Corrosion, Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*, págs. 14-15, 143, 144 y 319.
- Singh P. y Quraishi M.A. (2016). Corrosion inhibition of mild steel using Novel Bis Schiff's Bases as corrosion inhibitors: electrochemical and Surface measurement. *J. Meas.* 86, 114–124, doi:10.1016/j.measurement.2016.02.052.

- Singh A., Kashif R. A., Mumtaz A. Q. y Lin Y. (2019). Investigation of Corrosion Inhibitors Adsorption on Metals Using Density Functional Theory and Molecular Dynamics Simulation, DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84126>.
- Singh V., Herath U., Wah B., Liao X., Romero A. H., Park H. (2021). DMFTwDFT: An open-source code combining Dynamical Mean Field Theory with various density functional theory packages. *Computer Physics Communications* 261 (2021) 107778. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2020.107778>.
- Stango S. A. X. y Vijayalakshmi U. (2018). Studies on corrosion inhibitory effect and adsorption behavior of waste materials on mild steel in acidic medium. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2018 Vol. 6, No. 1, 20–29, <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1439608>.
- Szyprowski A. (2003). Methods of Investigation on Hydrogen Sulfide Corrosion of Steel and Its Inhibitors. *Corrosion*, 2003, 59, 68–81.
- Tamalmani K. y Husin H. (2020). Review on Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Corrosion Issues. *Appl. Sci.* 2020, 10, 3389; doi:10.3390/app10103389.
- Tiene C. (2019). Introduction to adsorption Basics, Analysis, and Applications. ISBN: 978-0-12-816446-4.
- Umoren, S. y Solomon M. (2014). Recent developments on the use of polymers as corrosion Inhibitors—A review. *Open Mater. Sci. J.* 2014, 8, 39–54.
- Umoren S. A., Ahmary A. A., Gasem Z. M. y Solomon M. M. (2018). Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel. *International Journal of Biological Macromolecules*, doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.06.014.
- Uscanga C. Y. (2014). Estudio electroquímico de un acero X70 en agua de mar con inhibidor de corrosión bajo condiciones de flujo. Tesis de maestría. Universidad Veracruzana.
- Vosta J, Eliasek J. Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry. *Corrosion Science*. 1971;11:223-229
- Walsh F.C., Kear G., Nahl A.H., et al. (2017). The rotating cylinder electrode for studies of corrosion engineering and protection of metals—an illustrated review. *Corros Sci.* 2017;123:1–20.
- Wang W., Natelson R., Stikeleather L. y Roberts, W. (2012). CFD simulation of transient stage of continuous countercurrent hydrolysis of canola oil. *Comput. Chem. Eng.* 2012, 43, 108–119.
- Wang, J., Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>.
- Yajie, W., Jinke, W., Lingwei, M., Chenhao, R., Dwei, Z., Li, M., y Mingxian, S. (2021). Qualitative and quantitative detection of corrosion inhibitors using surface-enhanced Raman scattering coupled with multivariate analysis. *Applied Surface Science*.
- Yan X., Wang Y., Du Q., Jiang W., Shang F. y Li R. (2019). Research progress on factors affecting oxygen corrosion and countermeasures in oilfield development. *E3S Web of Conferences* 131, 01031 (2019) *ChinaBiofilms* 2019, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201913101031>.
- Yurt A., Ulutas S. y Dal H. (2006). Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*. 2006; 253:919-925.
- Zaki A. (2006). Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, págs.1, 3, 4, 33-39.
- Zhaoa Q., Guoa J., Cuia G. , Hana T. y Wu Y. (2020). Chitosan derivatives as green corrosion inhibitors for P110 steel in a carbon dioxide environment. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 194 (2020) 111150, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111150>.
- Zhuang, S.T., Cheng, R., Liu, Y. y Wang, J.L., (2020). Magnetic COFs for the adsorptive removal of diclofenac and sulfamethazine from aqueous solution: Adsorption kinetics, isotherms study and DFT calculation. *J. Hazard. Mater.* 385, 121596.

“Lis de Veracruz: Arte, Ciencia, Luz”

www.uv.mx

