

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE ÁCIDOS GRASOS  
ETOXILADOS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN POR ÁCIDO  
PROPIÓNICO**

**INGRID SOFÍA DÍAZ PINZÓN**

**CLAUDIA MARCELA OMEARA ÁLVAREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2011**

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE ÁCIDOS GRASOS  
ETOXILADOS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN POR ÁCIDO  
PROPIÓNICO**

**INGRID SOFÍA DÍAZ PINZÓN**

**CLAUDIA MARCELA OMEARA ÁLVAREZ**

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de:

Ingeniero Químico

Director:

**DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

Ingeniero Metalúrgico Ph.D

Codirector:

**HAYDÉE QUIROGA BECERRA**

Ingeniero Químico Ph.D

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2011**

*A Dios por darme la sabiduría necesaria para culminar esta etapa con éxito.*

*A mi familia, mis padres Gonzalo e Isabel y mi hermanito Julián Mateo  
por su infinita paciencia y apoyo incondicional.*

*A todos mis amigos por los momentos inolvidables, alegrías y tristezas,  
y todas las enseñanzas que me han dejado.*

*Muchas Gracias...*

*Ingrid Sofía*

*Nada te turbe, nada te espante, todo se pasa, Dios no se muda. La paciencia todo  
lo alcanza.*

*Quien a Dios tiene, nada le falta. Solo Dios basta.*

*A Dios la gloria por sus infinitas bendiciones, y por poner en mi camino tantos  
angelitos,  
que me recuerdan cada día lo maravilloso de la vida y lo grande que es su amor.*

*A mi mami por su esfuerzo, ejemplo, apoyo y por ese amor incondicional que todo  
lo soporta.*

*A mi papá que desde el cielo sé que me ha ayudado y guiado por el camino  
correcto.*

*A mis hermanos, por ayudarme a crecer y querer siempre lo mejor para mí.*

*A mi linda sobrinita María Lu, porque con sus muchas travesuras me recuerda  
cada día que para ser feliz sólo hace falta estar al lado de quienes se ama.*

*A Jorge P, por su compañía, confianza y apoyo en los momentos que más lo  
necesito.*

*A Vivi, Diego, Martín, Andrea Calde, y Sergio por estar siempre ahí en las  
buenas y en las que no lo fueron tanto, pues más que amigos, son mis hermanitos  
del alma.*

*A la mona y chayo "mis amis" por los buenos momentos compartidos.*

*A Juan, Andrea P, Karen, a mi compañerita de tesis y todos mis demás  
compañeros de semestre por ayudarme siempre y convertirse en auténticos  
amigos.*

*Infinitas Gracias...*

*Glaudia O!*

## **AGRADECIMIENTOS**

Las autoras expresan su más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que colaboraron con la realización de este trabajo.

En primer lugar, al Ing. Metalúrgico Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros, director de este proyecto, por su constante apoyo y orientación en las diferentes etapas del mismo.

A la Ing. Química Ph.D Haydée Quiroga Becerra, codirectora de esta investigación por la contribución y las sugerencias para mejorar esta tesis.

A los Ing. Metalúrgicos M.Sc. Custodio Vásquez y Hugo Estupiñan por su inmensa colaboración y asesoría durante el desarrollo del proyecto. Asimismo a todos los compañeros del Grupo de Investigación en Corrosión, GIC, por su ayuda y buena disposición en todo momento, y el préstamo de las instalaciones del laboratorio.

Al Instituto Colombiano de Petróleo, ICP, por la oportunidad y ayuda financiera brindadas.

A todas las personas que de una u otra forma estuvieron vinculadas en este proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN .....	16
1. CONCEPTOS TEÓRICOS.....	18
1.1. Inhibidores de Corrosión .....	18
1.2. Tipos de Inhibidores .....	19
1.3. Mecanismos de Acción .....	19
1.4. Estudio Teórico .....	20
2. METODOLOGÍA DE TRABAJO PROPUESTA.....	24
2.1. Revisión bibliográfica y recolección de datos.....	24
2.2. Búsqueda de reactivos y diseño de experimentos. ....	24
2.3. Experimentación. ....	25
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	29
3.1. Polarización Tafel.....	29
3.2. Resistencia a la Polarización Lineal .....	31
3.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) .....	34
3.4. Modelo Cinético. ....	36
3.5. Análisis Estadístico. ....	37
CONCLUSIONES .....	38
BIBLIOGRAFÍA .....	39
ANEXOS .....	41

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología de trabajo propuesta .....	24
Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental propuesta .....	25
Figura 3. Unidad de Análisis .....	26
Figura 4. Curvas Tafel para el acero AISI-SAE 1020 en solución electrolítica, a diferentes concentraciones de OL(EO) <sub>20</sub> y OL(EO) <sub>80</sub> , a 45°C .....	29
Figura 5. Curvas Tafel para el acero AISI-SAE 1020 en solución electrolítica en ausencia y presencia de OL(EO) <sub>20</sub> y OL(EO) <sub>80</sub> . En el intervalos de -250-1000mV a 1000rpm.....	31
Figura 6. Gráficas de RPL para el acero AISI-SAE 1020 en solución electrolítica, a diferentes concentraciones de OL(EO) <sub>20</sub> y OL(EO) <sub>80</sub> , a 45°C .....	32
Figura 7. Vista de la probeta después de la prueba a 2000rpm con el OL(EO) <sub>20</sub> y concentración 1x10 <sup>-3</sup> M .....	33
Figura 8. Diagrama de Nyquist del sistema en condiciones estáticas.....	34
Figura 9. Representación del circuito equivalente .....	34
Figura 10. Diagrama de Nyquist para a) el inhibidor polioxietileno (20) monooleato y b) el inhibidor polioxietileno (80) monooleato.....	35
Figura 11. Diagrama de Nyquist para el inhibidor polioxietileno (80) monooleato con velocidad de rotación de 1000 y 2000 rpm .....	35
Figura 12. Curvas de ajuste de datos al modelo cinético de Frumkin para OL(EO) <sub>20</sub> y OL(EO) <sub>80</sub> en estático y a 2000rpm .....	36
Figura 13. Superficie de Respuesta Estimada para el Polioxietileno (20) monooleato .....	37
Figura 14. Superficie de Respuesta Estimada para el Polioxietileno (80) monooleato .....	37
Figura 15. Diagramas de respuesta de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica .....	42
Figura 16. Curva Tafel.....	43
Figura 17. Curva de polarización lineal .....	44
Figura 18. Montaje empleado en los experimentos.....	45
Figura 19. Diagramas estadísticos para el Polioxietileno (20) monooleato.....	49
Figura 20. Diagramas estadísticos para el Polioxietileno (80) monooleato.....	50
Figura 21. Micrografía del acero AISI-SAE 1020 .....	52

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Matriz de experimentos.....	27
Tabla 2. Pruebas adicionales .....	28
Tabla 3. Parámetros electroquímicos determinados a partir del método Tafel, para el acero AISI-SAE 1020 en solución electrolítica, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de OL(EO) <sub>20</sub> y OL(EO) <sub>80</sub> , a 45°C.....	30
Tabla 4. Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y eficiencia de inhibición para el acero AISI-SAE 1020 en solución electrolítica, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de OL(EO) <sub>20</sub> y OL(EO) <sub>80</sub> , a 45°C .....	33
Tabla 5. Valores de a, K y $-\Delta G$ para el acero AISI-SAE 1020 en solución de ácido propiónico por el modelo cinético de Frumkin.....	36
Tabla 6. $f_i$ , $W_i$ y $n_i$ para el acero AISI-SAE 1020 .....	47
Tabla 7. Valores de X, K y $-\Delta G$ para el acero AISI-SAE 1020 en solución de ácido propiónico por el modelo cinético de Flory-Huggins .....	48
Tabla 8. Composición química del acero AISI-SAE 1020.....	51
Tabla 9. Dureza del acero AISI-SAE 1020 .....	52

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>ANEXO A. Métodos de evaluación y pruebas .....</b>	<b>41</b>
<b>ANEXO B. Montaje de pruebas .....</b>	<b>45</b>
<b>ANEXO C. Cálculo de corriente de corrosión, velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición .....</b>	<b>46</b>
<b>ANEXO D. Isotermas de adsorción por los modelos cinéticos de Frumkin y Flory-Huggins .....</b>	<b>48</b>
<b>ANEXO E. Análisis estadístico .....</b>	<b>49</b>
<b>ANEXO F. Composición química, microestructura y dureza del acero AISI-SAE 1020.....</b>	<b>51</b>

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE ÁCIDOS GRASOS ETOXILADOS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN POR ÁCIDO PROPIONICO\*.

**AUTORES:** INGRID S. DÍAZ, CLAUDIA M. OMEARA\*\*.

**PALABRAS CLAVE:** Polietilenglicol (n) monoleato, Pruebas electroquímicas, Isotermas de adsorción, Eficiencia de inhibición.

### DESCRIPCIÓN:

Con el fin de evaluar la eficiencia de inhibición de los ácidos grasos etoxilados como inhibidores de corrosión en acero AISI-SAE 1020 en solución de ácido propiónico a 45°C, específicamente del OL(EO)<sub>20</sub> y OL(EO)<sub>80</sub>, se aplicaron pruebas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y Polarización Tafel, empleando el electrodo de cilindro rotatorio en condiciones estáticas y dinámicas controladas (1000 y 2000rpm). Fue usada una celda de tres electrodos, con Ag/AgCl como electrodo de referencia y grafito como auxiliar; y se varió la concentración de inhibidor entre  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ . Se comprobó que este tipo de inhibidores actúa por adsorción de sus moléculas en la superficie del metal, preferentemente en las zonas anódicas, causando la inactivación de dicha zona con respecto al medio corrosivo sin modificarlo. Los resultados indican que con el aumento de la velocidad de rotación, se incrementa considerablemente la velocidad de corrosión en condiciones estáticas, y al ser adicionado el inhibidor, el material se vuelve más resistente al medio ácido.

Independientemente del inhibidor utilizado, la concentración más alta de este en dinámico, presenta las mayores eficiencias. Sin embargo, hay que resaltar que por lo general el OL(EO)<sub>20</sub> muestra una mejor eficiencia de inhibición que el otro inhibidor. Además cuando se incrementa la velocidad de rotación el efecto es positivo debido a la homogenización de la solución. También fueron determinadas las isotermas de adsorción con las que se observa que la reacción de adsorción es espontánea y de alta eficiencia para estos inhibidores.

---

\* Proyecto de Grado.

\*\* Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros PhD. Codirectora: Haydée Quiroga Becerra PhD.

## ABSTRACT

**TITLE:** THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF ETHOXYLATED FATTY ACID AS A CORROSION INHIBITOR FOR PROPIONIC ACID<sup>\*</sup>.

**AUTHORS:** INGRID S. DIAZ, CLAUDIA M. OMEARA<sup>\*\*</sup>.

**KEY WORDS:** Polyethylene glycol (n) monooleate, electrochemical tests, adsorption isotherms, inhibition efficiency.

### DESCRIPTION:

To evaluate the inhibition efficiency of ethoxylated fatty acids as corrosion inhibitors of steel AISI-SAE 1020 in propionic acid solution at 45 °C, specifically the OL(EO)<sub>20</sub> and OL(EO)<sub>80</sub>, electrochemical test of linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization were applied, using the rotating cylinder electrode with static and controlled dynamic conditions (1000 and 2000rpm). It was used a three electrode cell with Ag/AgCl as reference electrode and graphite as auxiliary one; and the inhibitor concentration was varied between  $5 \times 10^{-5}$  and  $1 \times 10^{-3}$  M. It was found that these inhibitors act by adsorption of its molecules on the metal surface, preferably in anodic areas, causing inactivation of this area with respect to the corrosive medium, without changing. The results indicate that with increasing rotation speed, the corrosion rate greatly increases in static conditions, and with the addition of the inhibitor, the material becomes more resistant to the acid medium.

Regardless of the inhibitor used, the highest concentration of this in dynamic conditions, presents the greatest efficiency. However, it should be stand out that usually the OL(EO)<sub>20</sub> shows better inhibition efficiency than the other inhibitor. Furthermore, when rotation speed increases the effect is positive due to the homogenization of the solution. Adsorption isotherms were also determined and it can be observed that the adsorption reaction is spontaneous and highly efficient for these inhibitors.

---

<sup>\*</sup> Graduate project.

<sup>\*\*</sup> Faculty of Physicochemical. Chemical Engineering School. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros PhD. Codirector: Haydée Quiroga Becerra PhD.

## INTRODUCCIÓN

La corrosión es un problema que preocupa a las industrias independientemente de cuál sea su labor. Es bien conocido el impacto que genera sobre la actividad y riqueza de empresas y países, ya que las pérdidas económicas son considerables (aproximadamente del 4% del producto interno bruto de los países industrializados [1]) y ocasiona la reducción en la vida de servicio o la falla total de las piezas fabricadas (más del 80% son causadas por la corrosión [2]) que se exponen a ambientes que la propician en los materiales, siendo los férreos, especialmente los aceros, los más afectados tanto por la extensión de su uso como por su predisposición al ataque.

La industria del petróleo no se libra de dicho problema. El crudo proveniente de los yacimientos está constituido por un sinnúmero de compuestos orgánicos, incluso luego de ser procesado. Sin duda, muchos de esos compuestos son causantes de la corrosión en pozos, tuberías, bombas y demás accesorios usados en su recuperación y procesamiento. Tal es el caso de los ácidos orgánicos presentes en el crudo, especialmente el ácido propiónico, el cual es altamente corrosivo, y deteriora el material que constituye los equipos.

Este panorama ha obligado a prestarle más atención a los fenómenos de corrosión, a conocerlos muy bien para poder prevenirlos y controlarlos. Es por esto que durante muchos años se han estudiado y empleado diferentes técnicas con el fin de mitigar los efectos causados por éste, entre las que se encuentra el uso de inhibidores de corrosión, sustancias químicas de estructuras diversas, que afectan de varias formas el ambiente corrosivo o el material. Diferentes estudios muestran que la eficiencia de la capa de inhibidor empleado depende de la concentración y del tiempo de contacto con la superficie del metal, así como de las condiciones del medio al que se adiciona.

Una clase de inhibidores orgánicos son los ácidos grasos etoxilados, que han sido estudiados por OSMAN, DEYAB y EL-SHERBINI desde 1998 para diferentes medios corrosivos (ácidos inorgánicos, nafténicos y aguas de formación). Estos inhibidores actúan en la superficie del metal, adsorbiéndose y creando una barrera protectora que bloquea los sitios activos en los que ocurren las reacciones de óxido-reducción.

Con este precedente se pretende evaluar la eficiencia de inhibición del Polioxietileno (n) monooleato (también conocido como Polietilenglicol (n) monooleato) en probetas de acero al carbono AISI-SAE 1020 expuestas a

una solución de ácido propiónico, acético y clorhídrico. En este ácido graso etoxilado,  $n$  es el número de unidades de óxido de etileno que tiene la molécula, y en el presente trabajo se emplearán  $n$  de 20 y 80, para dos valores de concentración cada uno.

El estudio se hará tanto en condiciones estáticas como dinámicas controladas a una temperatura constante de 45 °C, empleando para ello un equipo de electrodo de cilindro rotatorio, con el que se realizarán pruebas de Potencial de Circuito Abierto (OPC), Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y Polarización Tafel, que permitirán verificar el mecanismo de acción del inhibidor (adsorción sobre la superficie metálica), calcular las velocidades de corrosión y el grado de cubrimiento superficial de cada sistema y, finalmente, determinar la efectividad del Polioxietileno ( $n$ ) monooleato como inhibidor de corrosión.

# 1. CONCEPTOS TEÓRICOS

## 1.1 INHIBIDORES DE CORROSIÓN

En el mundo, las pérdidas económicas anuales ocasionadas por la corrosión son considerablemente altas ya que la exposición de los metales a ambientes corrosivos es casi inevitable. Sin embargo, se calcula que al menos el 40% de las pérdidas debido a los efectos corrosivos se pueden evitar usando las técnicas de prevención disponibles [3]. Entre estas técnicas se encuentran los inhibidores de corrosión, compuestos químicos que al ser incorporados en bajas concentraciones al ambiente corrosivo al cual es sometida la pieza metálica, protegen esta última del ataque del medio, previniendo o mitigando los daños causados por los fenómenos corrosivos.

El uso de inhibidores químicos normalmente se restringe a sistemas de circulación o abastecimiento de agua, a líneas de vapor y condensado y a líneas de salmuera. Los sistemas antes mencionados actúan estando inmersos en una solución, por tanto, el uso de inhibidores en el campo de la manutención es limitado. Además, al hacer uso de ellos, se deben tener en cuenta ciertas precauciones en cuanto al tipo y cantidad de los productos químicos agregados como inhibidores. Una mala selección de ellos o concentraciones inadecuadas, puede acelerar más la corrosión en lugar de evitarla. Sin embargo, si se usa en buena forma dentro de su campo limitado, ayudarán eficientemente a minimizar el problema a un costo relativamente bajo.

Para que un determinado compuesto pueda ser empleado como inhibidor y cumpla adecuadamente su función debe tener ciertas propiedades, entre las cuales se destacan:

- Eficiencia a bajas concentraciones.
- No modificar las propiedades físicas del medio al que se incorporan.
- Fácil manipulación y no toxicidad.

Uno de los factores de vital importancia a la hora de elegir el inhibidor correcto es el medio en el cual va a ejercer su función, ya que la agresividad de este varía ampliamente, por tanto se hace necesario el empleo de distintos tipos y/o combinaciones de inhibidores. Las combinaciones se usan frecuentemente, ya que en muchos casos el efecto inhibitorio resultante de la adición de dos o más compuestos es mayor que el obtenido por la suma de los efectos individuales de cada compuesto. Una manera sencilla de determinar la eficiencia de inhibición es por medio de la siguiente ecuación:

$$\% \varepsilon = \frac{A_0 - A_1}{A_0} * 100$$

Donde  $A_1$  y  $A_0$  son la pérdida de masa con y sin inhibidor, respectivamente.

## 1.2 TIPOS DE INHIBIDORES

Existen diferentes clasificaciones para los inhibidores, una de las más comunes es de acuerdo a la reacción electroquímica que bloquean, la cual se observa en una variación del potencial de equilibrio del metal al adicionar el inhibidor. En esta categoría se distinguen tres clases específicamente [4]:

**1.2.1 Anódicos:** Este tipo de inhibidores trae consigo una variación del potencial electroquímico hacia valores más positivos ( $E_{\text{corr(ia)}} > E_{\text{corr}}$ ). Dentro de estos se destacan los cromatos, nitratos, fosfatos y silicatos. En el caso de las especies oxidantes, el mecanismo de acción consiste en la reducción y posterior oxidación de la superficie del metal, formando una capa pasiva de óxido. En el caso de los no oxidantes también se forma una película insoluble que reacciona con el oxígeno interfacial o con los hidróxidos generados como consecuencia de la reducción del oxígeno.

**1.2.2 Catódicos:** En este caso el desplazamiento del potencial es hacia valores más negativos ( $E_{\text{corr(ic)}} < E_{\text{corr}}$ ). Los compuestos que interfieren en las reacciones de reducción, evitan la reducción del oxígeno formando una película superficial que impide el flujo de oxígeno o de productos de reducción.

**1.2.3 Mixtos:** El potencial en este caso muy posiblemente no se ve desplazado, ya que ambos efectos (anódico y catódico) pueden anularse ( $E_{\text{corr(mix)}} = E_{\text{corr}}$ ). Estos inhibidores sólo disminuyen la corriente neta de corrosión y, como consecuencia, se produce un incremento en la estabilidad del material.

## 1.3 MECANISMOS DE ACCIÓN

Existen diferentes teorías acerca de la manera en que actúan los inhibidores, Lorenz y Mansfeld [5] sugieren que el mecanismo de inhibición puede corresponder a un mecanismo de inhibición en la intercara o en la interfase, los fenómenos involucrados en cada uno de ellos son diferentes y se amplían a continuación:

### 1.3.1 Inhibición en la Intercara

La inhibición es consecuencia de la adsorción del inhibidor en la superficie del metal formando una capa capaz de disminuir las semirreacciones de óxido-reducción por tres mecanismos diferentes:

- Bloqueo por la formación de una monocapa molecular estable. Dicha capa modifica la estructura química de la superficie, cambiando las

propiedades eléctricas de la interfase metal-disolución y se bloquea parcialmente la difusión de iones a través de la interfase.

- Bloqueo selectivo de los sitios activos en el metal en los que se verifican las semirreacciones de oxidación y/o reducción. El inhibidor es adsorbido selectivamente sobre sitios específicos de la superficie metálica, en los lugares donde ocurre alguna o las dos semirreacciones. Las moléculas de inhibidor se depositan formando un recubrimiento submolecular (con dimensiones inferiores a las de una molécula empacada) mediante quimisorción, dependiendo de la magnitud de las interacciones entre el inhibidor y los átomos de la red metálica.
- El recubrimiento presenta propiedades reactivas y su adsorción física en la superficie del metal es seguida de reacciones químicas o electroquímicas, es decir, los inhibidores una vez adsorbidos superficialmente, participan en las reacciones químicas o electroquímicas.

### **1.3.2 Inhibición en la Interfase**

Este tipo de inhibición corresponde a un bloqueo de las semirreacciones de corrosión, debido a depósitos o películas multimoleculares de varios Angstroms de espesor. Estos inhibidores no son selectivos ya que no bloquean sitios activos de manera específica. La película formada evita el flujo de especies iónicas, aislando eléctricamente el metal. En este caso, la formación de la película de interfase es independiente de la naturaleza de la superficie del metal. El mecanismo de acción por el cual proceden los inhibidores interfase involucra los siguientes pasos:

- Estabilización de la película pasivante de óxido, disminuyendo la velocidad de disolución.
- Pasivación continua de la película protectora por la formación de óxido en la superficie.
- Reparación de la película por la formación de compuestos superficiales insolubles y el bloqueo de los poros.
- Desplazamiento interfacial de la adsorción de iones por la adsorción de moléculas de inhibidor.

## **1.4 ESTUDIO TEÓRICO**

La industria petrolera se ve altamente afectada por los efectos de la corrosión, ya que desde la perforación de un pozo, el transporte del crudo a los tanques de almacenamiento y su proceso de refinación, se hace uso de metales que son alterados en su estructura y funcionalidad por el crudo, debido a que este se compone de diferentes sustancias que pueden crear un ambiente altamente corrosivo; es así como se hace necesario el uso de inhibidores que ayuden a evitar este proceso. Estudios sobre el uso de

ácidos grasos etoxilados como inhibidores de corrosión por ácidos orgánicos son de gran ayuda para el mejoramiento de la operación de la planta, puesto que la presencia de este tipo de ácido (orgánico) en el crudo incrementa considerablemente la corrosión en las partes con más altas temperaturas de las unidades de destilación [6]. Los ácidos grasos etoxilados son un grupo de ácidos grasos como el ácido oleico, esteárico, palmítico y linoleico, cuyo hidrógeno del grupo carboxilo fue sustituido por una cadena de  $n$  óxidos de etileno (donde  $n$  puede ser desde 2 hasta 150), que los convierte en sustancias muy cargadas y les permite adsorberse en superficies metálicas.

Basados en este concepto, *OSMAN Y ABD EL RHIM*, 1998 [7], fueron los primeros en estudiar el efecto de algunos ácidos grasos etoxilados como inhibidores de la corrosión en aluminio, empleando para ello una solución de ácido clorhídrico 1M. Las pruebas fueron realizadas empleando polioxietileno ( $n$ ) monooleato ( $n=20, 40, 80$ ) y polioxietileno (80) monoestereato, variando la concentraciones y a partir de ello evaluaron la velocidad de corrosión del aluminio mediante la técnica de pérdida de peso. Con los resultados obtenidos se determinó que el tipo de inhibidor y la concentración son factores que afectan la velocidad de corrosión, ya que a mayor número de unidades de óxido de etileno en el inhibidor, se mejora la eficiencia, en este caso, el inhibidor con más alta eficiencia fue el polioxietileno (80) monooleato, seguido del polioxietileno (80) monoestereato. Para todos los casos, la velocidad de corrosión disminuyó con el aumento de la concentración del inhibidor, posiblemente por la adsorción de una capa compacta de este en la superficie del aluminio. Del estudio cinético y termodinámico los resultados se ajustaron a las isothermas de Langmuir, Frumkin y Flory–Huggins, por lo que se comprobó que el mecanismo de acción de los inhibidores es por adsorción del inhibidor en la interfaz metal/solución.

Basado en los resultados anteriormente publicados, *FOAD EL SHERBINI*, 1999 [8], empleó polioxietileno ( $n$ ) monooleato ( $n=20, 40, 80$ ) variando la concentración y la temperatura, en acero dulce en presencia de ácido sulfúrico 1M. Las pruebas por pérdida de peso y polarización potenciodinámica ratificaron que la velocidad de corrosión disminuye al aumentar la concentración y la longitud de cadena; sin embargo, la eficiencia es menor con el incremento de la temperatura. Se concluyó que el mecanismo de acción es por adsorción como antes se mencionó, bloqueando los sitios activos, sin embargo, al aumentar la temperatura las moléculas presentaron desorción.

Posteriormente *OSMAN Y SHALABY*, 2002 [9], probaron varios tipos de ácidos grasos etoxilados como inhibidores de la corrosión en acero al bajo carbono causada por aguas de formación. Los inhibidores empleados fueron los ácidos saturados polioxietileno (80) monopalmitato [ $\text{Pa}(\text{EO})_{80}$ ] y polioxietileno (80) monoestearato [ $\text{St}(\text{EO})_{80}$ ], y los insaturados polioxietileno

(80) monooleato [OI(EO)<sub>80</sub>], polioxietileno (80) monolinoleato [Li(EO)<sub>80</sub>] y polyoxyethylene (80) monosoyabean [Soy(EO)<sub>80</sub>]. Se realizaron pruebas de pérdida de peso e isothermas de adsorción a temperatura constante de 30°C, en aguas de formación. Los resultados mostraron que los ácidos grasos etoxilados saturados (Pa(EO)<sub>80</sub> y St(EO)<sub>80</sub>) se ajustaron a la isoterma con forma de L, mientras que los ácidos insaturados (OI(EO)<sub>80</sub>, Li(EO)<sub>80</sub> y Soy(EO)<sub>80</sub>) tienen isothermas con forma de S. Además, se puede ver que un aumento en la cadena no siempre aumenta la eficiencia del inhibidor, pero sí lo hace un aumento en el número de dobles enlaces de la molécula, ya que contribuye a la adsorción sobre la superficie metálica. En la concentración de equilibrio, todos los sitios activos de la superficie están ocupados por moléculas de surfactante, por tanto a una mayor concentración se inicia la formación de multicapas.

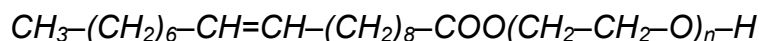
*FOAD EL SHERBINI et al*, 2003-2005 [10-11], estudiaron el comportamiento de un tipo de inhibidor (polioxietileno (n) monooleato, donde n = 20, 40, 80) a diferentes concentraciones en aluminio y zinc, respectivamente usando una solución de ácidos clorhídrico y sulfúrico 1M, y a diferentes temperaturas. Los resultados mostraron que los inhibidores son del tipo anódico y coinciden con los estudios previos. Para el caso del zinc, el estudio cinético mostró que al adicionar polioxietileno (n) monooleato en el medio ácido se produce un aumento en los valores del  $\Delta H$ , es decir, se incrementa la barrera de energía necesaria para el proceso de corrosión. Los valores de energía libre ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) son grandes, y el signo negativo indica que la reacción de adsorción es espontánea y eficiente.

Finalmente *M.A. DEYAB et al* [12] adelantaron estudios acerca de la corrosión ocasionada por ácidos nafténicos sobre acero al carbón y la eficiencia de los ácidos antes mencionados como inhibidores. El objetivo de este estudio fue medir la velocidad de corrosión de un cilindro de acero al carbono en presencia de diferentes tipos de ácidos nafténicos en concentraciones que varían desde 0,03 – 0,14M, mediante la prueba de voltametría cíclica (que evalúa la relación entre el tipo de ácido nafténico y la velocidad de corrosión) y para el caso del ácido ciclohexanocarboxílico (CHPA), determinar la eficiencia de inhibición del polioxietileno (n) monooleato (n=20, 40, 80) para concentraciones entre  $5 \times 10^{-5}$  y  $10 \times 10^{-4}$ M, por polarización potenciodinámica. Los ácidos nafténicos empleados fueron ácido ciclopentanocarboxílico (CPCA), ácido ciclohexanocarboxílico (CHCA), ácido 2-ciclohexiletanioco (CHAA), ácido 3-ciclohexilpropanioco (CHPA) y ácido 4-ciclohexilbutanoico (CHBA) y en las pruebas se realizaron en una celda de tres electrodos (de referencia, Calomel saturado; de trabajo, cilindros de acero al carbono; y auxiliar, platino).

A partir de los resultados se determinó que la velocidad de corrosión decrece de la forma: CHPA>CHBA>CHAA>CHCA>CPCA, y la eficiencia de inhibición

se incrementa con el número de unidades de óxido de etileno que tenga el inhibidor ( $OL(EO)_{80} > OL(EO)_{40} > OL(EO)_{20}$ ). El inhibidor en este caso actúa por adsorción en la interfaz acero/solución ácida, formando una monocapa de adsorbato en la superficie del metal y bloqueando sus sitios activos.

A partir del estudio presentado en el artículo "*Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids*" y en las investigaciones antes mencionadas, es posible extrapolar los resultados obtenidos y plantear así la posibilidad de emplear este mismo tipo de inhibidores en el caso de la corrosión de acero AISI-SAE 1020 ocasionada por la presencia de ácido propiónico, un ácido orgánico débil. Los ácidos grasos etoxilados como inhibidores actúan en la superficie del metal, ya que son adsorbidos y crean una barrera protectora evitando así que sustancias corrosivas entren en contacto con el material y puedan ocasionar daños. Para este caso será empleado el polietilenglicol (n) monooleato, (n=20 y 80), con fórmula molecular:

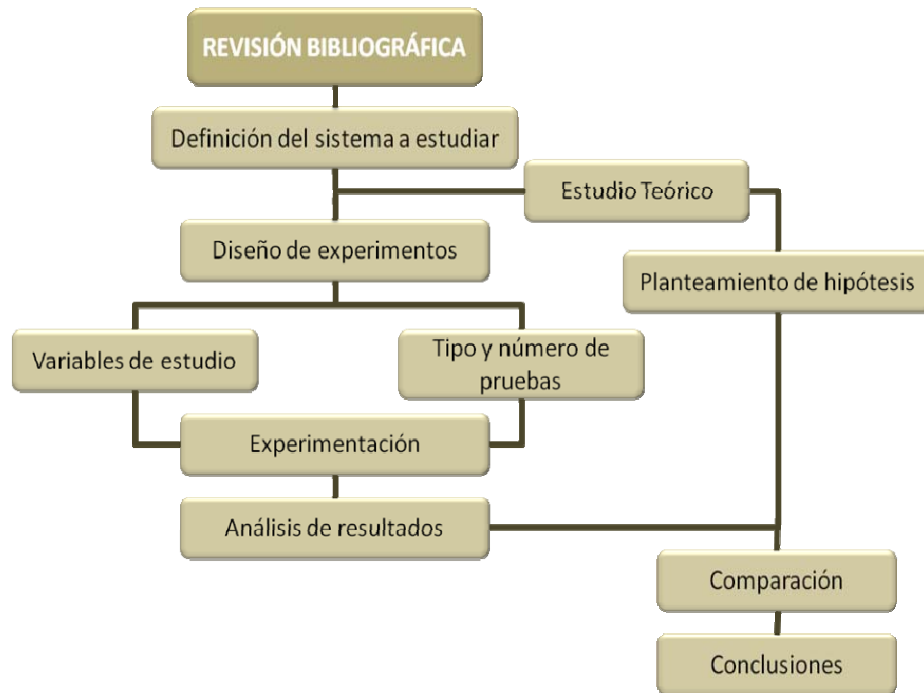


Para la selección del método de prevención de la corrosión es necesario tener en cuenta ciertos criterios, y llevar a cabo pruebas que permitan obtener resultados favorables a la hora de la aplicación a escala industrial. Específicamente para el caso de estudio, es necesario conocer la composición del fluido, el flujo y la temperatura entre otros. La primera se encuentra relacionada con los compuestos corrosivos como ácidos orgánicos e inorgánicos, o bien otras sustancias disueltas que puedan dificultar la formación de la película protectora. En cuanto al flujo, este factor determina la dosis necesaria de inhibidor para proteger adecuadamente el equipo contra la corrosión, por último la temperatura es un factor de gran importancia a la hora de la selección del inhibidor, ya que con el aumento de la temperatura los inhibidores tienden a disminuir su eficiencia.

Tomando en cuenta los diferentes estudios que antes han sido mencionados es de esperarse que al emplear polietilenglicol (n) monooleato con longitudes de 20 y 80, la eficiencia de inhibición será superior para el caso en que n es igual a 80, y asumiendo una variación de concentraciones entre  $5 \times 10^{-5} M$  y  $1 \times 10^{-3} M$ , los resultados serán mejores en el límite superior de dicho rango.

## 2. METODOLOGÍA DE TRABAJO PROPUESTA

Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología de trabajo propuesta.



Fuente: Los autores.

### 2.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y RECOLECCIÓN DE DATOS

- Búsqueda de material base para el desarrollo del marco teórico.
- Selección de la información referente a la definición del sistema a estudiar como el histórico de velocidades de corrosión, diámetro de la tubería, temperatura y presión de operación, concentraciones de los compuestos e inhibidores empleados.
- Análisis de la literatura recopilada.

### 2.2 BÚSQUEDA DE REACTIVOS Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS

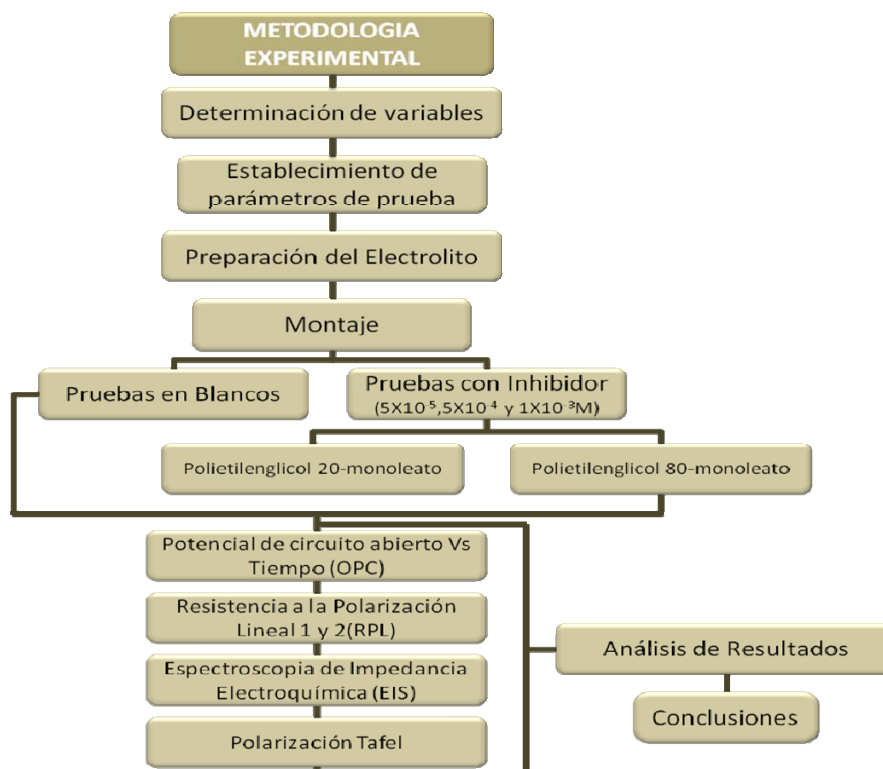
- Selección de las variables para el estudio (longitud de cadena, concentración de inhibidor y velocidad de rotación).
- Determinación de los reactivos y las cantidades a emplear.
- Búsqueda, cotización e importación de los reactivos que se usarán.
- Elección de las condiciones experimentales y el número de pruebas a realizar.

## 2.3 EXPERIMENTACIÓN

- Realización de las pruebas electroquímicas: Resistencia a la polarización Lineal (RPL), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y Polarización Tafel en condiciones estáticas.
- Realización de las pruebas electroquímicas RPL, EIE y Tafel en condiciones dinámicas, usando un electrodo de cilindro rotatorio variando la concentración de inhibidor y la velocidad de rotación.
- Determinación de la eficiencia del inhibidor.
- Comparación de los resultados obtenidos en condiciones estáticas y dinámicas.

### 2.3.1 Desarrollo Experimental

Figura 2. Diagrama de flujo de la metodología experimental propuesta.



Fuente: Los autores.

#### 2.3.1.1 Pregunta de Investigación

Con el fin de delimitar esta investigación, se plantea la siguiente pregunta: ¿Cuál de los ácidos grasos etoxilados (Polioxietileno (n) monooleato, donde n puede ser 20 ó 80) y en cuál concentración, presenta una mayor eficiencia en la disminución de los efectos corrosivos provocados por el ácido propiónico en el acero al carbono AISI-SAE 1020?

### 2.3.1.2 Hipótesis

Cuando se emplea el polietilenglicol (80) monooleato a una concentración de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  como inhibidor de la corrosión provocada por ácido propiónico, se obtiene una mayor eficiencia de inhibición que para concentraciones inferiores de éste y para todos los casos del polietilenglicol (20) monooleato.

### 2.3.1.3 Unidad de análisis

**Figura 3.** Unidad de análisis.



**Fuente:** Los autores.

**UA:** Inhibición de la corrosión producida por el ácido propiónico en el acero AISI-SAE 1020, utilizando Polioxietileno (n) monooleato (con n=20 y 80).

#### 2.3.1.3.1 Variables de entrada

A continuación se listan las variables independientes junto con los parámetros involucrados en el proceso.

- Presión constante e igual a la atmosférica.
- Temperatura de  $45 \pm 2^\circ \text{C}$ .
- Solución electrolítica: 1900ppm ácido propionico, 145ppm ácido acético y 5ppm ácido clorhídrico en agua destilada.
- Tipo de inhibidor: Polietilenglicol (n) monooleato, con n igual a 20 y 80.
- Concentración del inhibidor:  $5 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ .
- Velocidad de rotación cilindro: 0, 1000 y 2000rpm.
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl.
- Electrodo auxiliares: Barras de grafito (2).
- Electrodo de trabajo: cupones de acero AISI-SAE 1020 en forma anular con 12mm y 6mm de diámetro externo e interno respectivamente y 8mm de altura, su área externa total es  $3 \text{cm}^2$ , y acabado superficial A600. Su composición química, microestructura y dureza se presentan en el Anexo F.

#### 2.3.1.3.2 Variables perturbadoras

Se describen las posibles perturbaciones que interfieren con el desarrollo correcto de las pruebas.

- Corrientes parásitas.
- Ruido ocasionado por la vibración del equipo a altas velocidades.
- Señales electromagnéticas externas.
- Interferencia causada por otros equipos en el laboratorio.
- Picos de corriente.
- Mal contacto de las escobillas con el eje del equipo.
- Presencia de elementos contaminantes en las soluciones.

### 2.3.1.3.3 Condiciones de operación

A continuación se presenta la matriz propuesta por un software de análisis estadístico, para el diseño de experimentos del tipo  $2^2$  empleado, junto con las pruebas en blanco.

**Tabla 1.** Matriz de experimentos.

Experimento	Inhibidor	Concentración(M)	Velocidad(rpm)
1*	No	0	0
2*	No	0	1000
3*	No	0	2000
4	OL(EO) <sub>20</sub> <sup>1</sup>	1X10 <sup>-3</sup>	0
5	OL(EO) <sub>20</sub>	5X10 <sup>-5</sup>	0
6	OL(EO) <sub>20</sub>	1X10 <sup>-3</sup>	2000
7	OL(EO) <sub>20</sub>	5X10 <sup>-4</sup>	1000
8	OL(EO) <sub>20</sub>	5X10 <sup>-5</sup>	2000
9	OL(EO) <sub>20</sub>	1X10 <sup>-3</sup>	0
10	OL(EO) <sub>20</sub>	5X10 <sup>-5</sup>	0
11	OL(EO) <sub>20</sub>	1X10 <sup>-3</sup>	2000
12	OL(EO) <sub>20</sub>	5X10 <sup>-4</sup>	1000
13	OL(EO) <sub>20</sub>	5X10 <sup>-5</sup>	2000
14	OL(EO) <sub>80</sub> <sup>2</sup>	5X10 <sup>-5</sup>	2000
15	OL(EO) <sub>80</sub>	5X10 <sup>-5</sup>	0
16	OL(EO) <sub>80</sub>	5X10 <sup>-4</sup>	1000
17	OL(EO) <sub>80</sub>	1X10 <sup>-3</sup>	0
18	OL(EO) <sub>80</sub>	1X10 <sup>-3</sup>	2000
19	OL(EO) <sub>80</sub>	5X10 <sup>-5</sup>	2000
20	OL(EO) <sub>80</sub>	5X10 <sup>-5</sup>	0
21	OL(EO) <sub>80</sub>	5X10 <sup>-4</sup>	1000
22	OL(EO) <sub>80</sub>	1X10 <sup>-3</sup>	0
23	OL(EO) <sub>80</sub>	1X10 <sup>-3</sup>	2000

\* Prueba en blanco.

<sup>1</sup> OL(EO)<sub>20</sub>: Polietilenglicol (20) monooleato.

<sup>2</sup> OL(EO)<sub>80</sub>: Polietilenglicol (80) monooleato.

Cada experimento consta de las siguientes pruebas:

1. Corriente – Voltaje (OPC): prueba de estabilización del sistema.
2. Resistencia a la polarización lineal 1 (RPL1): Entre –20 y 20mV, con velocidad de barrido 10mV/min.
3. Resistencia a la polarización lineal 2 (RPL2): Entre –20 y 20mV, con velocidad de barrido 20mV/min.
4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE): Entre 0,01 y 30000Hz, amplitud 10mV.
5. Tafel: Entre –250 y 500mV, con velocidad de barrido de 30mV/min.

Una vez realizadas las pruebas planteadas en el diseño experimental, se vio la necesidad de repetir algunas de ellas, con el fin de garantizar la confiabilidad de los resultados, además de observar el comportamiento catódico del sistema a un mayor rango de potencial. En la Tabla 2 se presenta las características de estas:

**Tabla 2.** Pruebas adicionales.

Experimento	Inhibidor	Concentración(M)	Velocidad(rpm)
24	No	0	0
25	OL(EO) <sub>20</sub>	1X10 <sup>-3</sup>	2000
26	OL(EO) <sub>20</sub>	5X10 <sup>-4</sup>	1000
27	OL(EO) <sub>20</sub>	5X10 <sup>-4</sup>	1000
28	OL(EO) <sub>80</sub>	5X10 <sup>-5</sup>	1000
29	No	0	1000
30	OL(EO) <sub>20</sub>	5X10 <sup>-4</sup>	1000
31	OL(EO) <sub>80</sub>	5X10 <sup>-4</sup>	1000
32	OL(EO) <sub>80</sub>	1X10 <sup>-3</sup>	0

#### 2.3.1.3.4 Variables de respuesta

Gráficamente se obtienen los siguientes tipos de datos en cada una de las pruebas:

- 1 Corriente – Voltaje (OPC): Densidad de corriente y potencial en función del tiempo.
- 2 Resistencia a la polarización lineal 1 y 2 (RPL): Potencial en función de la densidad de corriente.
- 3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE): Impedancia y ángulo de fase en función de la frecuencia.
- 4 Tafel: Potencial contra densidad de corriente.

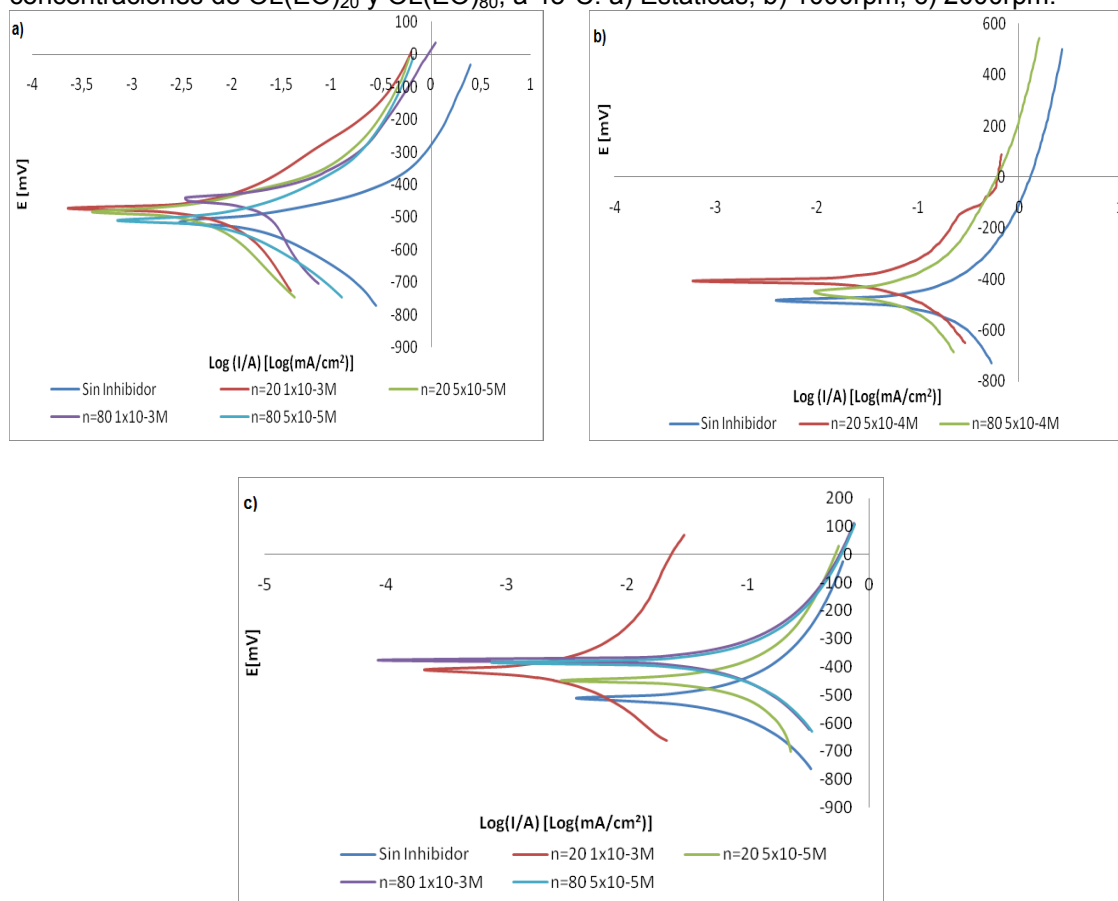
A partir de los datos obtenidos en las pruebas, se calcula la velocidad de corrosión para cada uno de los casos antes planteados y posteriormente se determina la eficiencia de inhibición respectiva.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 POLARIZACIÓN TAFEL

Las curvas de polarización obtenidas para el acero AISI-SAE 1020, en solución de ácido propiónico (1900ppm), ácido acético (145ppm) y ácido clorhídrico (5ppm), en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de los inhibidores polietilenglicol (n) monoleato (con n=20 y 80), tanto en condiciones estáticas como dinámicas (1000 y 2000rpm), se muestran en la Figura 4. Los parámetros electroquímicos, potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ),  $\beta_a$  y  $\beta_c$ , fueron calculados a partir de dichas gráficas, y se presentan en la Tabla 3.

**Figura 4.** Curvas Tafel para el acero AISI-SAE 1020 en solución electrolítica, a diferentes concentraciones de OL(EO)<sub>20</sub> y OL(EO)<sub>80</sub>, a 45°C. a) Estáticas, b) 1000rpm, c) 2000rpm.



**Fuente:** Los autores [Microsoft Office Excel 2007].

En las gráficas se muestra un desplazamiento hacia la izquierda del punto en el cual se cambia el comportamiento de anódico a catódico de las curvas Tafel, cuando se adiciona el inhibidor, es decir, una disminución en la corriente de corrosión [13], y se comprueba en los datos de la Tabla 3. Dicha

disminución indica una mejora en la resistencia del material, confirmando así el efecto inhibitorio de los aditivos empleados.

**Tabla 3.** Parámetros electroquímicos determinados a partir del método Tafel, para el acero AISI-SAE 1020 en solución electrolítica, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de OL(EO)<sub>20</sub> y OL(EO)<sub>80</sub>, a 45°C.

Inhibidor	C (M)	V (rpm)	$E_{corr}$ (mV)	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_a$	$\beta_c$
Sin Inhib.	0	0	-517,53	0,095	-563,1828	216,0478
Sin Inhib.	0	1000	-485,33	0,08829	-202,339	180,8541
Sin Inhib.	0	2000	-509,95	0,0413682	-210,1596	199,9466
OL(EO) <sub>20</sub>	1x10 <sup>-3</sup>	0	-472,44	0,011288	-529,6358	204,4223
OL(EO) <sub>20</sub>	1x10 <sup>-3</sup>	2000	-410,03	0,00223872	-218,763	200,34
OL(EO) <sub>20</sub>	5x10 <sup>-4</sup>	1000	-406,96	0,0325	-171,6884	166,1607
OL(EO) <sub>20</sub>	5x10 <sup>-5</sup>	0	-484,53	0,004467	-260,6	165,8
OL(EO) <sub>20</sub>	5x10 <sup>-5</sup>	2000	-449,28	0,03323	-195,1642	170,3311
OL(EO) <sub>80</sub>	1x10 <sup>-3</sup>	0	-451,18	0,017783	-424,6652	128,2741
OL(EO) <sub>80</sub>	1x10 <sup>-3</sup>	2000	-376,74	0,03514	-231,26	207,5262
OL(EO) <sub>80</sub>	5x10 <sup>-4</sup>	1000	-445,95	0,0825	-531,0485	387,079
OL(EO) <sub>80</sub>	5x10 <sup>-5</sup>	0	-510,57	0,0166	-278,2689	170,2579
OL(EO) <sub>80</sub>	5x10 <sup>-5</sup>	2000	-385,29	0,031622	-162,1615	149,532

Para las pruebas realizadas en estático, gráficamente se puede observar que el mejor comportamiento lo presenta el OL(EO)<sub>20</sub> para ambas concentraciones y aumenta proporcionalmente con ésta, mientras que a la máxima velocidad (2000rpm), el más eficiente es el OL(EO)<sub>80</sub>, seguido del OL(EO)<sub>20</sub> en la mayor concentración para los dos casos. Sin embargo al calcular a partir de ellas la corriente de corrosión, el comportamiento antes mencionado varía un poco.

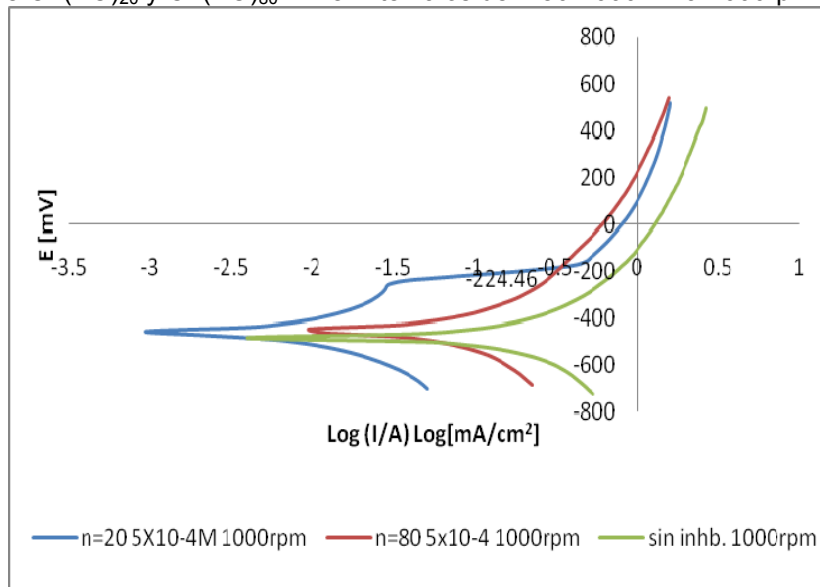
Con la adición del inhibidor en la solución ácida, se observa una disminución del valor numérico de las pendientes tanto anódica como catódica, y la cercanía de ambos resultados indica que las pruebas realizadas en condiciones dinámicas presentan un control de corrosión del tipo mixto, mientras que en el caso estático el control es por difusión.

El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) cambia a valores menos negativos al aumentar la concentración del inhibidor en cada velocidad, esto indica que el uso de estos compuestos afecta principalmente los procesos del ánodo [4], por tanto, actúan predominantemente como inhibidores anódicos, siendo más probable la adsorción del inhibidor en esos sitios. Dicho de otra forma, los inhibidores disminuyen el área disponible para que ocurra la corrosión sin

afectar el mecanismo de acción de este proceso y sólo causan la inactivación de una parte de la superficie del metal con respecto al medio corrosivo.

Como se mencionó en la metodología experimental, fueron realizadas dos pruebas Tafel adicionales, las curvas obtenidas se muestran en la Figura 5:

**Figura 5.** Curvas Tafel para el acero AISI-SAE 1020 en solución electrolítica en ausencia y presencia de OL(EO)<sub>20</sub> y OL(EO)<sub>80</sub>. En el intervalos de -250-1000mV a 1000rpm.



Fuente: Los autores [Microsoft Office Excel 2007].

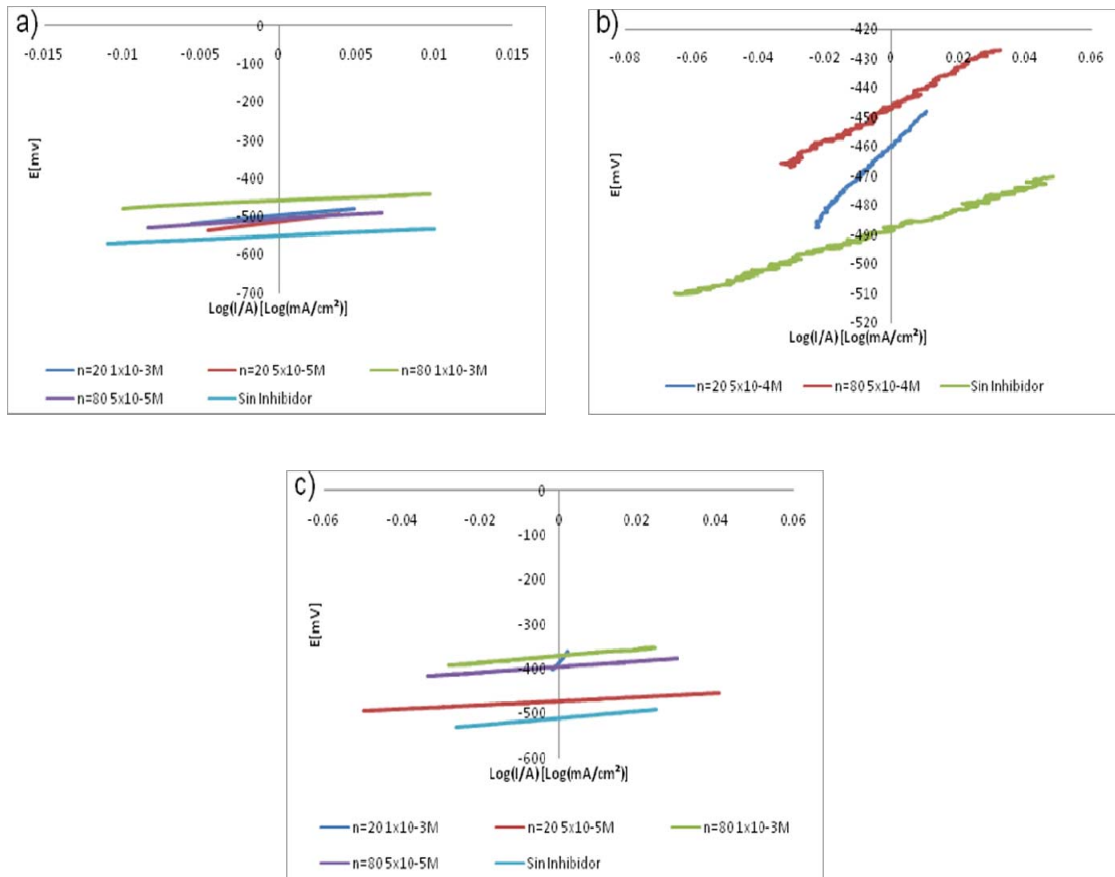
De la gráfica se puede concluir que el material en presencia del OL(EO)<sub>20</sub> intento pasivarse, sin embargo, la película pasivante no fue lo suficientemente estable como para permitir el avance del proceso, mientras que al ser usado el OL(EO)<sub>80</sub> el fenómeno de pasivación no se presenta. Por otra parte, se confirman los resultados antes obtenidos, ya que el inhibidor OL(EO)<sub>20</sub> que se encuentra a una concentración mayor que el OL(EO)<sub>80</sub> muestra un mejor comportamiento que este último, lo que se observa con el desplazamiento de la curva Tafel hacia la izquierda, es decir, se disminuyó la corriente de corrosión.

### 3.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL

Con el fin de determinar la eficiencia de inhibición de cada uno de los inhibidores empleados y de las respectivas concentraciones, fueron aplicadas dos pruebas de resistencia a la polarización lineal en cada uno de los experimentos. En la Figura 6 se muestran las gráficas obtenidas cuando se aplica un potencial entre -20 y 20mV, con velocidad de barrido 10mV/min (RPL1). Por medio de regresión lineal se calculó la pendiente de las curvas, la cual representa la resistencia a la polarización (Rp), que se muestra en la

Tabla 4; con esta información y a partir de las pendientes anódicas y catódicas calculadas por el método Tafel (Tabla 3), es posible calcular la corriente de corrosión como se muestra en el Anexo A. Finalmente se determina la velocidad de corrosión, el cubrimiento superficial ( $\theta$ ) y la eficiencia de inhibición (%P) en cada caso (Tabla 4). El procedimiento matemático empleado se describe en el Anexo C.

**Figura 6.** Gráficas de RPL para el acero AISI-SAE 1020 en solución electrolítica, a diferentes concentraciones de OL(EO)<sub>20</sub> y OL(EO)<sub>80</sub>, a 45°C. a) Estáticas, b) 1000rpm, c) 2000rpm.



**Fuente:** Los autores [Microsoft Office Excel 2007].

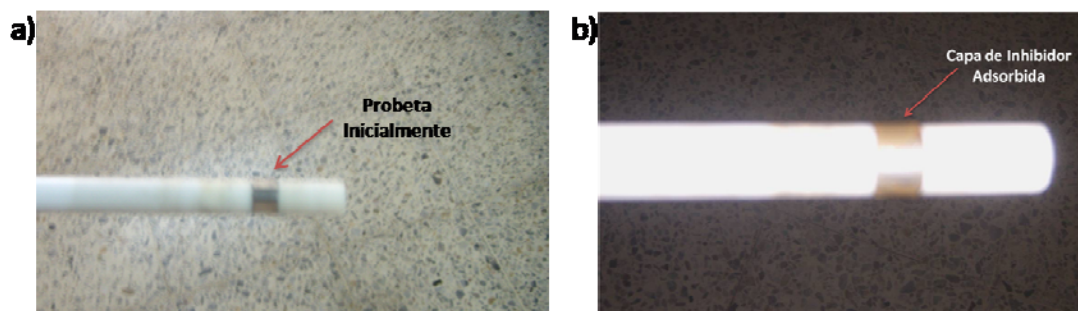
Como se indica en la Tabla 4, la corriente de corrosión disminuye cuando el inhibidor se agrega al sistema, respecto de la calculada para las pruebas en blanco a cada una de las velocidades de rotación, indicando mejoras en el comportamiento del material, como ya se observó en las gráficas de Tafel. Por otra parte los valores de Rp en el caso de las pruebas en estático muestran un aumento cuando se adicionan los inhibidores, es decir, el acero en presencia de los ácidos grasos etoxilados mejora su resistencia al medio ácido al cual se encuentra expuesto [14].

**Tabla 4.** Resistencia a la polarización, corriente de corrosión y eficiencia de inhibición para el acero AISI-SAE 1020 en solución electrolítica, en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de OL(EO)<sub>20</sub> y OL(EO)<sub>80</sub>, a 45°C.

Inhibidor	C (M)	V (rpm)	R <sub>p</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/yr)	P (%)
Sin Inhib.	0	0	1937	78,6762	0,6015	0
Sin Inhib.	0	1000	355,5	2083,08591	15,9259	0
Sin Inhib.	0	2000	778,6	2297,56438	17,5657	0
OL(EO) <sub>20</sub>	1x10 <sup>-3</sup>	0	3745	38,65069	0,2955	50,8737
OL(EO) <sub>20</sub>	1x10 <sup>-3</sup>	2000	10289	100,52641	0,7686	95,6247
OL(EO) <sub>20</sub>	5x10 <sup>-4</sup>	1000	1132	1,982214	15,547	4,8424
OL(EO) <sub>20</sub>	5x10 <sup>-5</sup>	0	4710	42,07284	0,3217	46,5241
OL(EO) <sub>20</sub>	5x10 <sup>-5</sup>	2000	439,3	1324,87264	10,1291	42,3358
OL(EO) <sub>80</sub>	1x10 <sup>-3</sup>	0	1879	42,52711	0,3251	45,9467
OL(EO) <sub>80</sub>	1x10 <sup>-3</sup>	2000	757,7	1160,32603	8,87109	49,497562
OL(EO) <sub>80</sub>	5x10 <sup>-4</sup>	1000	628,3	988,02632	7,5538	52,5691
OL(EO) <sub>80</sub>	5x10 <sup>-5</sup>	0	2705	70,50325	0,5390	10,388
OL(EO) <sub>80</sub>	5x10 <sup>-5</sup>	2000	620,5	1345,31767	10,2854	41,4459

De los valores calculados de P(%) se determinó que la mayor eficiencia de protección la presenta el inhibidor OL(EO)<sub>20</sub>, en concentración de 1x10<sup>-3</sup>M y para la prueba con velocidad de rotación de 2000rpm, este comportamiento se debe posiblemente a la formación de una capa de espesor considerable que se adhirió a la superficie de la probeta, la cual se muestra en la Figura 7. A pesar de ser un comportamiento no esperado, durante el desarrollo de la prueba y a partir de los resultados se concluyó, que la velocidad de rotación favorece el proceso de inhibición, ya que al tratarse de ácidos grasos, no se disuelven completamente en la solución electrolítica, formando una capa en la parte superior de esta, y al mantener el sistema en rotación, se contribuye con la homogenización de la solución, permitiendo de esta forma un mejor contacto de las moléculas de inhibidor con la superficie del metal.

**Figura 7.** Vista de la probeta a) antes y b) después de la prueba a 2000rpm con el OL(EO)<sub>20</sub> y concentración 1x10<sup>-3</sup>M.



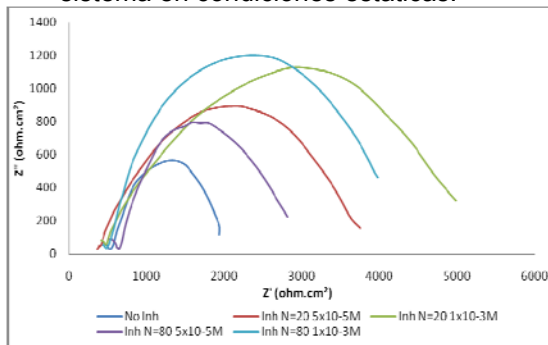
Fuente: Los autores.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

Esta técnica, a diferencia de las anteriores, se trabajó en corriente alterna, para evaluar la eficiencia de los ácidos grasos etoxilados polioxietileno (n) monooleato (donde  $n=20$  y  $80$ ) como inhibidores de corrosión, tanto en estado estático como dinámico.

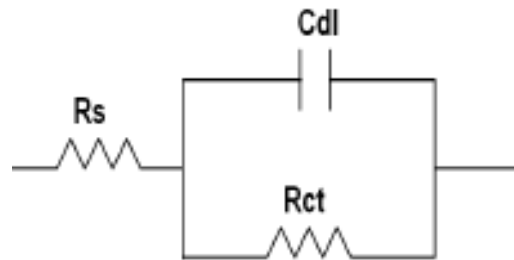
En estado estático, el diagrama de Nyquist para cada sistema trabajado muestra una pequeña dispersión inicial, seguida de un único arco capacitivo (Figura 8). La capacidad de los semicírculos representan una doble capa y, por lo tanto, la constante de tiempo es consecuencia de una transferencia de carga [15]. El circuito equivalente que representa cada sistema se ilustra en la Figura 9 y muestra la Resistencia de la solución ( $R_s$ ), la Resistencia a la transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) y la Capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ).

**Figura 8.** Diagrama de Nyquist del sistema en condiciones estáticas.



Fuente: Los autores.

**Figura 9.** Representación del circuito equivalente.

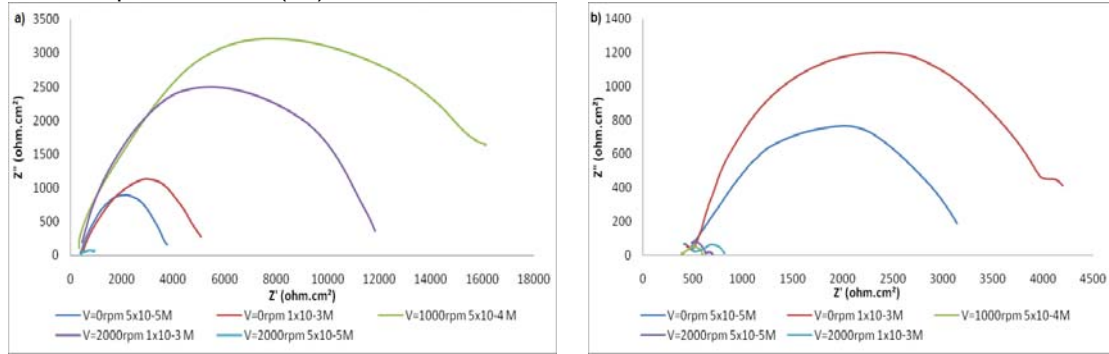


En la Figura 8 se puede apreciar que cuando al sistema no se le han añadido los inhibidores, la semiesfera que se forma es la más pequeña, indicando una mayor velocidad de corrosión. Para la mayor concentración de inhibidores ( $1 \times 10^{-3}$  M), el domo es más ancho lo que muestra una mayor resistencia a la polarización y, por lo tanto, una menor velocidad de corrosión.

Sin embargo, con el diagrama de Nyquist para condiciones de velocidad  $0 \text{ rpm}$  se demuestra que el inhibidor con el menor número de unidades de óxido de etileno es mejor que el otro para cada concentración, contradiciendo la hipótesis planteada inicialmente, en la cual se esperaba que el inhibidor polioxietileno (80) monooleato fuera más eficiente que el polioxietileno (20) monooleato. De hecho, para este tipo de inhibidor, el diagrama de Nyquist tanto en condiciones estáticas como dinámicas muestra un comportamiento inesperado (Figura 10.a), ya que aunque se trabajó con el supuesto de que a mayores velocidades de rotación, se presenta un incremento en la velocidad de corrosión, los resultados muestran que en al aumentar la concentración del inhibidor y en condiciones dinámicas, su eficiencia contra la corrosión es

mayor que cuando no hay movimiento. En la gráfica se puede ver que las concentraciones de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  con 2000rpm y  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  con 1000rpm presentaron la más alta resistencia a la polarización, lo que se traduce en una disminución de la velocidad de corrosión.

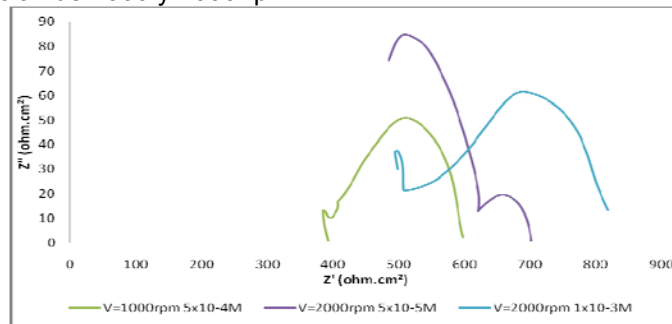
**Figura 10.** Diagrama de Nyquist para a) el inhibidor polioxietileno (20) monooleato y b) el inhibidor polioxietileno (80) monooleato.



**Fuente:** Los autores [Microsoft Office Excel 2007].

Por otro parte, para el polioxietileno (80) monooleato (Figura 10.b), las pruebas con velocidad de rotación mostraron que el inhibidor sigue un proceso por transferencia de masa (difusión), en donde las altas frecuencias dificultan su acercamiento a la superficie metálica, debido al gran tamaño de la molécula, mientras que las perturbaciones de bajas frecuencias permiten el movimiento de moléculas lejanas, por tanto, se genera una pequeña resistencia a la polarización en esta región (Figura 11). Además, la presencia de corrientes parásitas afectó esta prueba más que a las otras debido a que la EIE se trabaja en corriente alterna que es más sensible a las perturbaciones; por lo tanto, aunque diagrama de Nyquist muestre que el sistema con el inhibidor polioxietileno (80) monooleato tiene una resistencia a la polarización menor que cuando no hay inhibidores en condiciones dinámicas, esto se debe a las corrientes externas, ya que a partir de las pruebas de RPL y Tafel se verifica que la velocidad de corrosión del sistema sí es menor con la adición de este inhibidor.

**Figura 11.** Diagrama de Nyquist para el inhibidor polioxietileno (80) monooleato con velocidad de rotación de 1000 y 2000 rpm.

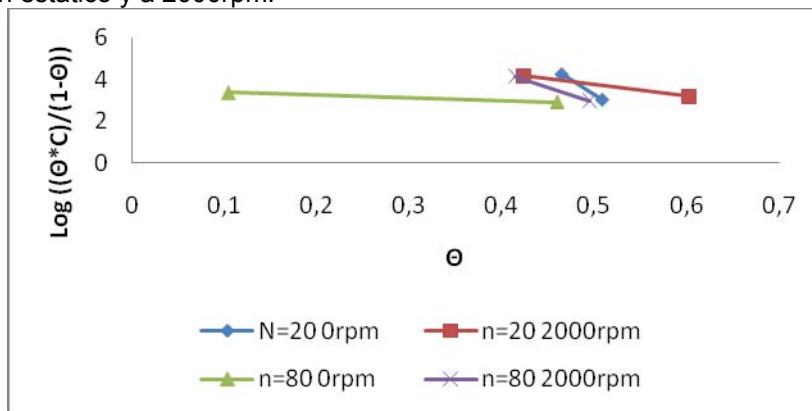


**Fuente:** Los autores [Microsoft Office Excel 2007].

### 3.4 MODELO CINÉTICO

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio entre la concentración de una determinada especie en la fase en que está presente y la interfase metal-electrolito [16]. Por medio del modelo cinético de Frumkin (Anexo D), se gráfica  $\log[(\theta * C)/(1-\theta)]$  contra  $\theta$  (Figura 12), en donde la pendiente de la recta representa el doble del termino de interacción lateral “a”, y la intercepción es  $\log K$ , una constante de enlace. Con esto se calcula la energía libre de Gibbs, y los resultados en cada caso se presentan en la Tabla 5.

**Figura 12.** Curvas de ajuste de datos al modelo cinético de Frumkin para OL(EO)<sub>20</sub> y OL(EO)<sub>80</sub> en estático y a 2000rpm.



Fuente: Los autores [Microsoft Office Excel 2007].

**Tabla 5.** Valores de a, K y  $-\Delta G$  para el acero AISI-SAE 1020 en solución de ácido propiónico por el modelo cinético de Frumkin.

V (rpm)	Inhibidor	a	K	$-\Delta G$ (KJ/mol)
0	OL(EO) <sub>20</sub>	-14,085	2,1878E+17	116,24074
	OL(EO) <sub>80</sub>	-2,756	3162277,66	50,2152592
2000	OL(EO) <sub>20</sub>	-0,6125	3104,55959	31,8937973
	OL(EO) <sub>80</sub>	-7,2	1,3183E+10	72,2643589

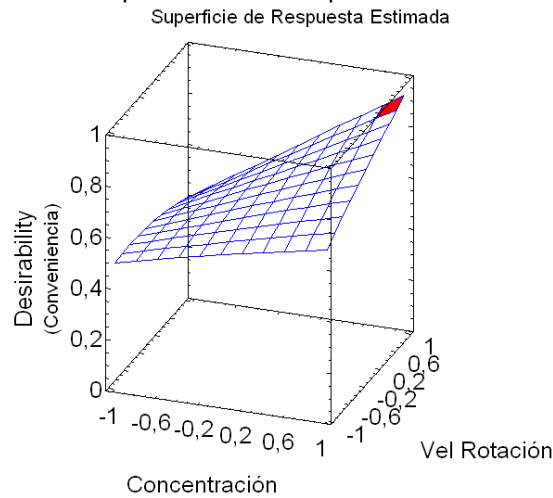
A partir de los resultados mostrados en la Tabla 5, se puede ver que la energía libre de Gibbs tiene valores muy negativos lo que indica que la reacción de adsorción se da espontáneamente y con una alta eficiencia para estos inhibidores. En cuanto a los valores de la constante de enlace, K, entre más grandes sean, mejor es la eficiencia del inhibidor y existe una interacción más fuerte entre la doble capa y las moléculas adsorbidas [11].

Además fueron calculadas las isothermas de adsorción de Flory-Huggins en estático y a 2000rpm (Anexo D).

### 3.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se realizó un análisis estadístico por medio de las Superficies de Respuesta Estimadas, donde las respuestas son la máxima eficiencia de inhibición y la mínima velocidad de corrosión, y de los diagramas de Pareto y Efectos Principales (Ver Anexo E). Se encontró que para el inhibidor Polioxietileno (20) monooleato las condiciones de operación más convenientes son una concentración de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  y 2000rpm de rotación, como se puede ver en la Figura 13.

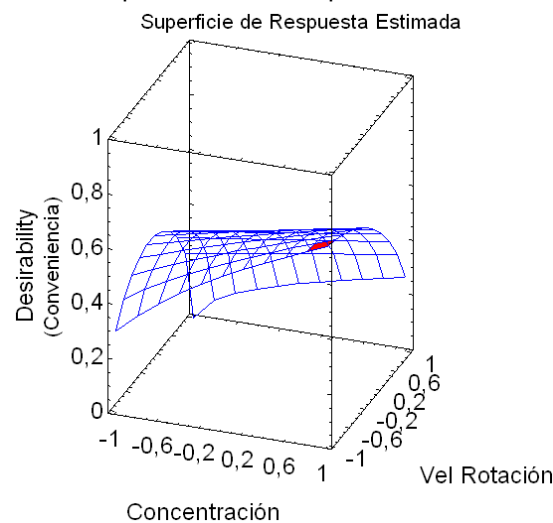
**Figura 13.** Superficie de Respuesta Estimada para el Polioxietileno (20) monooleato.



**Fuente:** Los autores [STATGRAPHICS Centurion XV.II].

Por otro lado, las mejores condiciones de operación para el Polioxietileno (80) monooleato a la máxima concentración ( $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) y sin velocidad de rotación, según el diagrama de la Figura 14.

**Figura 14.** Superficie de Respuesta Estimada para el Polioxietileno (80) monooleato.



**Fuente:** Los autores [STATGRAPHICS Centurion XV.II].

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos, se verifica que el mecanismo de acción del inhibidor es por adsorción física de las moléculas del ácido graso sobre la superficie metálica, formando una capa protectora que bloquea los sitios activos, preferentemente anódicos, donde ocurren las reacciones de óxido-reducción.

La eficiencia del inhibidor mejora con la velocidad de rotación, debido a que este no es soluble en la solución electrolítica se forma una capa de ácido graso sobre la superficie de ésta, y al mantener el sistema en rotación se contribuye a la homogenización de la solución, lo que permite un mayor contacto de la moléculas de inhibidor con la superficie del metal.

Con las gráficas de impedancia se puede concluir que para el inhibidor Polioxietileno (20) monooleato ocurre un control por transferencia de carga tanto en estado estático como dinámico, mientras que el Polioxietileno (80) monooleato presenta esta forma cuando no hay movimiento y un control por difusión en rotación.

Los valores muy negativos obtenidos para el cambio en la energía libre de Gibbs indican que la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica es un proceso espontáneo de alta eficiencia.

En el estudio teórico se planteó que a mayor concentración de inhibidor se aumenta la eficiencia de inhibición, de igual forma el inhibidor con mayor número de unidades de óxido de etileno tendría una mayor eficiencia que aquel con un menor número de unidades, no obstante, la mayor eficiencia la presenta el OL(EO)<sub>20</sub> debido a la formación de una capa del mismo en la superficie del metal cuando la prueba se realiza en condiciones dinámicas.

El polioxietileno (n) monooleato mostró que tiene potencial como posible inhibidor de corrosión en sistemas que presentan corrosión por ácidos orgánicos débiles, especialmente el ácido propiónico como en el caso de la refinación de petróleo.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] VESGA LÓPEZ, L.F. Estudio acerca de los mecanismos de protección contra la corrosión de recubrimientos orgánicos usando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Tesis de Física. Universidad Industrial de Santander. 2004.
- [2] ANAYA PALENCIA, H.A. Evaluación de inhibidores de corrosión en caliente, en aleaciones 2¼Cr-1Mo, 9Cr-1Mo modificado y 304H, en contacto con una sal fundida por medio de métodos electroquímicos. Tesis de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de los Materiales. Universidad Industrial de Santander. 2005.
- [3] AVILA, J. GENESCÁ. Más allá de la herrumbre. 1986.
- [4] GODÍNEZ, L. MEAS, Y. ORTEGA-BORGES, R. CORONA, A. Los inhibidores de corrosión. Revista de metalúrgica. Madrid, 2003.
- [5] LORENA, W. MANSFELD, F. Electrochim. (1986)
- [6] Y´EPEZ, O. Fuel 84 (2005) 97.
- [7] OSMAN, M. ABAD, S. The effect of some ethoxylated fatty acids on corrosion of aluminium in hydrochloric acid solutions. Materials Chemistry and Physics 53 (1998) 31-40.
- [8] FOAD, E. Effect of some ethoxylated fatty acids on the corrosion behaviour of mild steel in sulphuric acid solution. Materials Chemistry and Physics 60 (1999) 286-290.
- [9] OSMAN, M. SHALABY, M. Some ethoxylated fatty acids as corrosion inhibitors for low carbon steel in formation water. Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 261–269.
- [10] FOAD, E. ABDEL, S. DEYAB, M. Studies on corrosion inhibition of aluminum in 1.0 M HCl and 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by ethoxylated fatty acids. Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 631–637.
- [11] FOAD, E. ABDEL, DEYAB, M. Ethoxylated fatty acids as inhibitors for the corrosion of zinc in acid media. Materials Chemistry and Physics 89 (2005) 183–191.
- [12] DEYAB, M et al. Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids. Electrochimica Acta 52 (2007) 8105–8110.
- [13] MEJÍA, N. FLÓREZ, S. PEÑA, D. Efecto de la contaminación con hidrocarburo sobre la eficiencia de un sistema de inhibición. Scientia Et Technica, Vol. XI (28) 2005 Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia.
- [14] MOLINA, F. DURAN, G. Evaluación del daño por corrosión en el refuerzo del concreto en ambiente de cloruros, por las técnicas de ruido electroquímico y RPL. Universidad Industrial de Santander. 2009.

**[15]** ARENAS, M.A., DE DAMBORENEA, J.J. Mecanismos de corrosión e inhibición electroquímica del acero galvanorecocido. Revista de Metalurgia 42 (3) 165–174, 2006.

**[16]** PINILLA, P. Corrosión del cobre en medio ácido y su inhibición mediante compuestos cíclicos nitrogenados. CENIM, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales. Madrid, 2002.

**[17]** FLÓREZ, J. y col. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo – Facultad de Química, UNAM.

**[18]** RODRÍGUEZ, D. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en Titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Memoria de tesis para optar al grado de doctor ingeniero por la Universidad Politécnica Cataluña, 1999.

**[19]** MENDOZA, J. DURÁN, R. GENESCÁ, J. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión.

**[20]** PADILLA, E. Comportamiento de los aceros inoxidable frente a la corrosión electroquímica. Revista del instituto de investigación de la facultad de geología, minas, metalúrgica y ciencias geográficas. Lima, 1998.

**[21]** CORTE, D. PEÑA, J. Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la Polarización en Varillas de Construcción ASTM A42 en Solución de Agua al 3,5% de Cloruro de Sodio.

**[22]** ASTM Designation: G102 – 89. Standard Practice for Calculations of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

**[23]** CARREÑO GONZÁLEZ, I.M., TENJO FUENTES, L.P. Detección y caracterización electroquímica de la adsorción de monocapas proteínicas sobre soportes copoliméricos biodegradables semiconductores de poliláctico-poliglicólico. Tesis de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2008.

**[24]** MACHUCA, J. Evaluación del daño por erosión-corrosión de un acero AISI-SAE 1020 por medio de técnicas electroquímicas, en un medio multifásico salmuera-CO<sub>2</sub>-arena. Tesis de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de los Materiales. Universidad Industrial de Santander. 2007.

## ANEXO A

### MÉTODOS DE EVALUACIÓN Y PRUEBAS

El objetivo de la evaluación y prueba de inhibidores, es determinar la eficiencia de aditivos químicos en la disminución de los procesos de corrosión. Por tanto se hace necesario entrar un poco más en detalle en cuanto a las técnicas electroquímicas empleadas para la realización de mediciones controladas en laboratorio y en la práctica.

Por medio de ensayos electroquímicos es posible identificar el comportamiento anódico y catódico en los procesos de corrosión sin necesidad de destruir las muestras empleadas en el proceso (con excepción de la polarización Tafel). Esta técnica se basa en la medición de las cargas eléctricas transferidas, al igual que la resistencia a la polarización que presenta el material. La técnica consiste en la inmersión dentro de un medio agresivo del material metálico que se desea estudiar, que constituye el electrodo de trabajo, cuyo potencial se mide o impone con respecto a un electrodo de potencial constante, el electrodo de referencia. Una vez introducido en el medio, se mide el potencial a circuito abierto ( $E_{\text{corrosión}}$ ) respecto del electrodo de referencia, y posteriormente se obtienen las curvas de polarización.

#### 1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

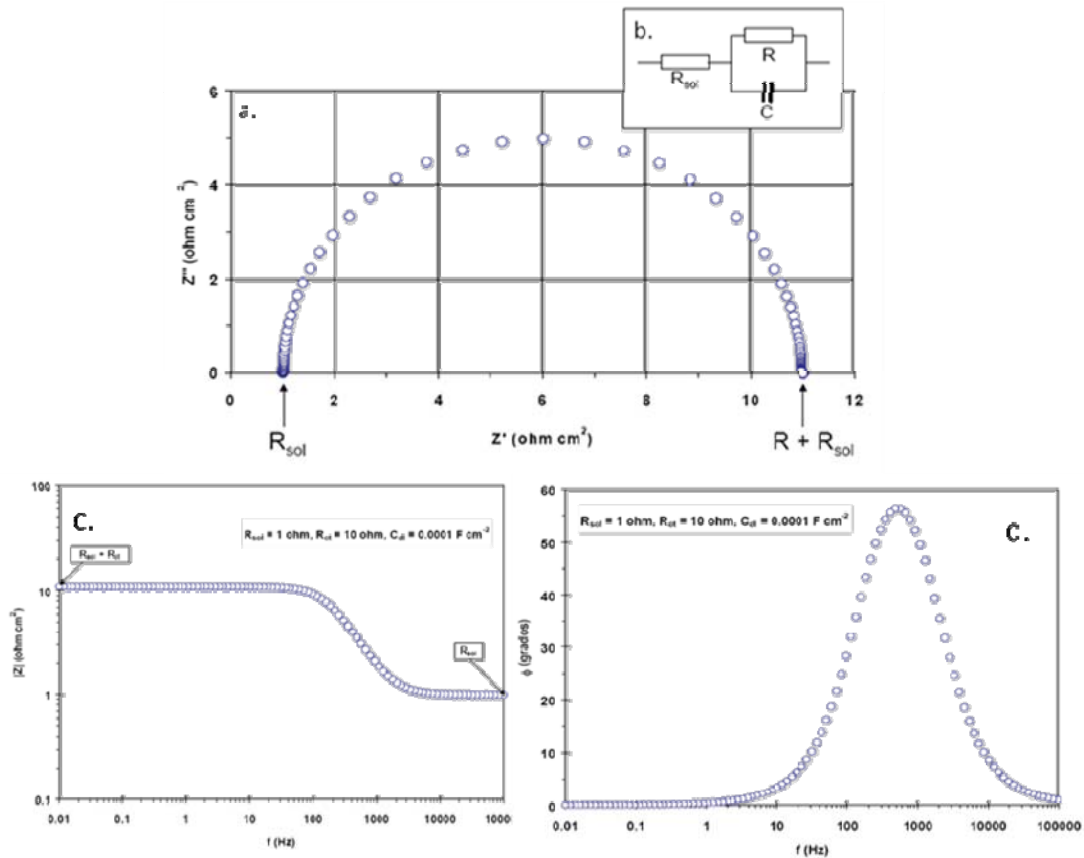
La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, es una prueba no destructiva para caracterización de sistemas electroquímicos que se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo, la respuesta correspondiente representa un cambio en la impedancia del sistema. El método de impedancia proporciona información amplia, ya que permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar.

El procedimiento experimental consiste en aplicar una pequeña señal de potencial (**V**) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (**I**) a diferentes frecuencias. La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase [17].

Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos (*Circuitos Equivalentes*), compuestos por: resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos [17] (Figura 15). A partir de un esquema eléctrico dado, es posible representar de diversas formas los

parámetros obtenidos en los experimentos de EIS. Los resultados pueden ser interpretados mediante los *diagramas de Bode* (Figura 15), en los cuales es posible identificar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como  $R_S$  (Resistencia del electrolito) y  $R_P$  (Resistencia a la polarización), con pendiente de cero. Las regiones dominadas por los elementos capacitivos poseen una pendiente negativa [18].

**Figura 15.** a) Diagrama de Nyquist. Componente real ( $Z'$ ) e imaginario ( $Z''$ ). b) Circuito equivalente en paralelo con resistencia ( $R$ ) – capacitancia ( $C$ ), que considera la resistencia del electrolito. c) Diagrama de Bode,  $Z$  Vs  $f$ . d) Diagrama de Bode, Ángulo de fase Vs  $f$ .



**Fuente:** MENDOZA, J. DURÁN, R. GENESCÁ, J. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión [19].

## 2. Polarización Tafel

Este método emplea potenciales superiores a +120 y –120 mV del potencial a circuito abierto. El barrido de potencial se gráfica en función del logaritmo de la densidad de la densidad de corriente ( $E$  Vs  $\text{Log } i$ ). Las regiones de Tafel son identificadas, cerca de  $\pm 50$  mV del potencial de circuito abierto [2].

La ecuación de Butler-Volmer en el caso de sobrepotenciales altos supone el despreciar una corriente frente a otra, con lo cual se obtienen las expresiones Tafel:

$$\text{Si } \eta \geq -120\text{mV } i_T = i_{corr} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\text{Si } \eta \leq -120\text{mV } i_T = i_{corr} \left[ -\exp\left(-\frac{\beta n' F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2)$$

Por medio de tratamiento matemático se obtiene:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log i_{corr} + \frac{2.3RT}{\alpha n F} \log i_t \quad (3)$$

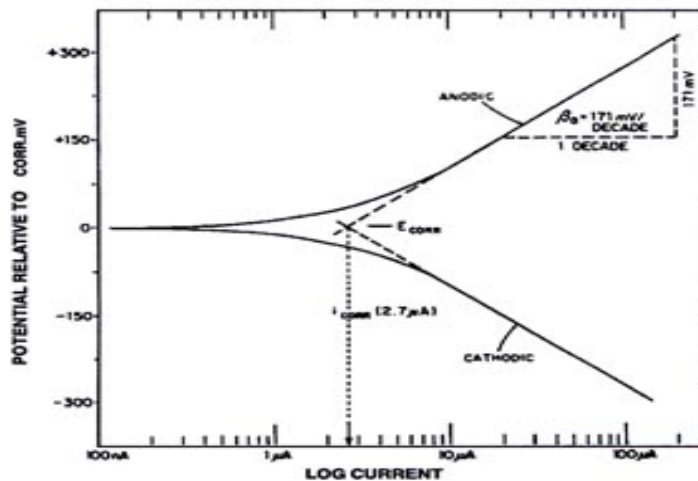
Si se representa  $\eta = f(\log i_t)$ , se obtiene una línea recta con pendiente:

$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha n F}$  la cual es llamada pendiente Tafel anódica. De igual forma se

puede calcular la pendiente Tafel catódica como  $b_c = \frac{2.3RT}{\beta n' F}$

La corriente de corrosión se puede obtener directamente de las gráficas de Tafel por intersección de ambas ramas como se observa en la Figura 16. Conocida la  $i_{corr}$  se puede calcular la velocidad de corrosión en m.d.d. por medio de las leyes de Faraday.

Figura 16. Curva Tafel.

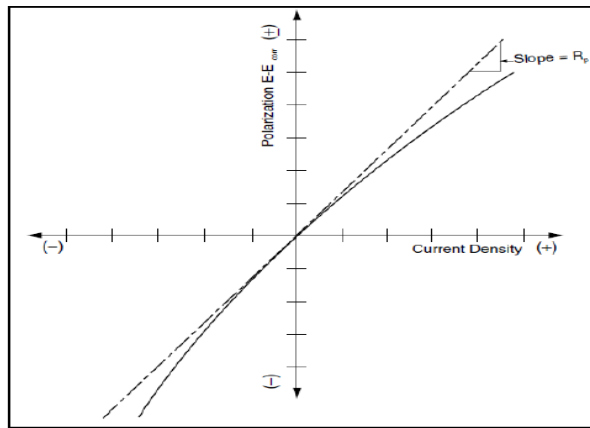


Fuente: PADILLA, E. Comportamiento de los aceros inoxidable frente a la corrosión electroquímica[20].

### 3. Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)

Se define como la tangente a la curva de polarización (E vs. i) en el potencial de corrosión, basándose en que las curvas de polarización son prácticamente rectas entorno a dicho potencial. La técnica consiste en mediciones de corriente en un margen de potencial estrecho entre +20 y -20 mV con respecto al potencial a circuito abierto. Al utilizar márgenes de potencial pequeños es un método no destructivo. La representación que se obtiene en este método se puede observar en la Figura 17.

Figura 17. Curva de polarización lineal.



Fuente: CORTE, D. PEÑA, J. Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la Polarización en Varillas de Construcción ASTM A42 en Solución de Agua al 3,5% de Cloruro de Sodio.[21]

A partir de las pendientes de la Figura 6 se obtiene la resistencia a la polarización, y con este dato, se calcula la corriente de corrosión:

$$\text{pendiente} = \frac{n}{i} = R_p \quad (4)$$

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3R_p(b_a + b_c)/b_a b_c} \quad (5)$$

## ANEXO B

### MONTAJE DE PRUEBAS

Las pruebas fueron realizadas usando un potenciostato (ACM Instruments Versión 5), se uso una celda de tres electrodos, con electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl, NaCl 3M), el cual se pone en contacto con la solución electrolítico por medio de un capilar de luggin.

**Figura 18.** Montaje empleado en los experimentos.



**Fuente:** Los autores.

De la figura se presentan:

1. Electrodo de cilindro rotatorio, provisto de un eje al cual se coloca el electrodo de trabajo.
2. Cable de conexión al controlador de velocidad.
3. Celda de tres electrodos para ensayos.
4. Capilar de luggin.
5. Electrodo de referencia. Ag/AgCl
6. Cables de conexión al potenciostato.

## ANEXO C

### CÁLCULO DE CORRIENTE DE CORROSIÓN, VELOCIDAD DE CORROSIÓN Y EFICIENCIA DE INHIBICIÓN.

Para la determinación de la corriente de corrosión por el método de resistencia a la polarización, se hace uso de las pendientes anódicas y catódicas determinadas de manera gráfica a partir de los resultados de las pruebas de polarización Tafel (Tabla 3), y de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) calculada por regresión lineal de la prueba RPL1.

A manera de ejemplo se calcula la corriente de corrosión a 2000rpm cuando se utiliza el inhibidor OL(EO)<sub>20</sub> y concentración de  $1 \times 10^{-3}M$ , la totalidad de datos se muestran en la Tabla 4:

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3R_p(b_a + b_c)/b_a b_c} \quad (6)$$

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3 * 4005(-218,763 + 200,34)/(-218,763 * 200,34)}$$

$$i_{corr} = 0,05359707mA/cm^2 = 53,59707\mu A/cm^2$$

A partir de los valores de corriente de corrosión, se calcula la velocidad de corrosión para ensayos electroquímicas de acuerdo a la norma ASTM G102-89 [22]:

$$V_{corr} = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (7)$$

$$K_1 = 3,27 \times 10^{-3} mm g / \mu A cm yr$$

$$\rho : \text{Densidad de la aleación} = 7,87 g / cm^3$$

EW es el peso equivalente de la aleación y se calcula de acuerdo con:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} = 18,4002514 \quad (8)$$

$f_i$ ,  $W_i$  y  $n_i$  son la fracción másica, el peso atómico y la valencia de cada elemento en la aleación estos valores se presentan en la Tabla 6.

**Tabla 6.**  $f_i$ ,  $W_i$  y  $n_i$  para el acero AISI-SAE 1020.

Elemento	$W_i$ (g/mol)	$n_i$	$f_i$	$\frac{n_i f_i}{W_i}$
<b>C</b>	12	4	0,002	0,00066667
<b>Si</b>	28	2	0,003	0,00021429
<b>Mn</b>	54,94	2	0,005	0,00018202
<b>P</b>	30,9	1	0,0004	1,2945E-05
<b>S</b>	32	6	0,0005	0,00009375
<b>Fe</b>	55,8	3	0,9891	0,05317742
				$\sum \frac{n_i f_i}{W_i} = 0,05434708$

Por tanto  $V_{corr} = 0,00040977$  mm/yr.

Finalmente se calculo el cubrimiento superficial del inhibidor, con el cual se establece la eficiencia de inhibición, y se calcula como:

$$\theta = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} = \frac{0,0786762 - 0,05359707}{0,0786762} = 0,974509389 \quad \mathbf{(9)}$$

$$P(\%) = \theta \times 100 = 97,4509389\% \quad \mathbf{(10)}$$

## ANEXO D

### ISOTERMAS DE ADSORCIÓN POR LOS MODELOS CINÉTICOS DE FRUMKIN Y FLORY-HUGGINS

Los modelos cinéticos de Frumkin y Flory-Huggins pueden ser representados de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{Log} \frac{\theta^* C}{1-\theta} = \text{Log}K + 2a\theta \quad (11)$$

$$\frac{\log \theta}{C} = \log XK + X \log[1-\theta] \quad (12)$$

Donde “a” es el término de interacción lateral que describe la interacción molecular en la capa adsorbida y la heterogeneidad de la superficie, “X” el número de moléculas de agua adsorbidas remplazadas por una molécula de inhibidor, K es la constante de enlace.

La constante de adsorción K se relaciona con la energía libre de adsorción ( $\Delta G_{ads}^0$ ) como:

$$K = \frac{1}{55,5} \exp(-\Delta G_{abs}^0 / RT) \quad (13)$$

Por medio del modelo cinético de Frumkin, se gráfica la ecuación (11) y se determina “2a”, como la pendiente de la recta, el intercepto con el eje y da log(K). Un tratamiento similar se emplea en el caso de las isotermas de Flory-Huggins, en este caso con la ecuación (12).

Por último se calcula la energía libre de Gibbs del proceso con la ecuación (13) para los dos casos, empleando las constantes determinadas gráficamente. Los resultados para el modelo de Frumkin se muestran en la Tabla 5 de la sección de Análisis de resultados y para el modelo Flory-Huggins a continuación en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Valores de X, K y  $-\Delta G$  para el acero AISI-SAE 1020 en solución de ácido propiónico por el modelo cinético de Flory-Huggins.

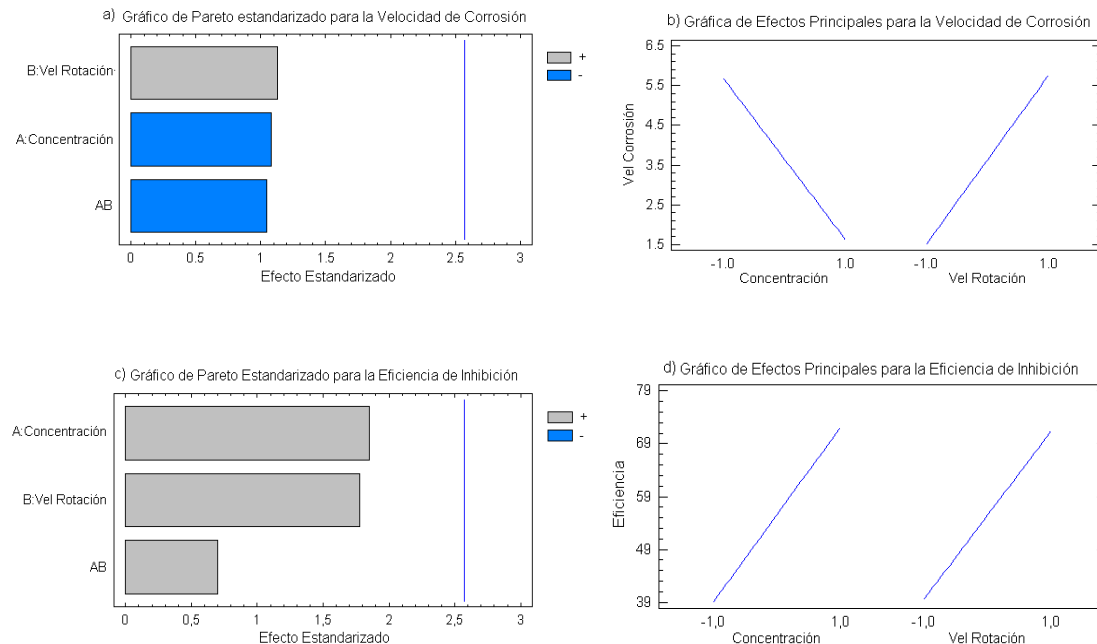
V (rpm)	Inhibidor	X	k	$-\Delta G$ (KJ/mol)
0	OL(EO) <sub>20</sub>	34,25	5,56339E+11	82,1641576
	OL(EO) <sub>80</sub>	7,113	59696,26936	39,7142061
2000	OL(EO) <sub>20</sub>	2,984	964,2756082	28,8008396
	OL(EO) <sub>80</sub>	19,05	11644075,69	53,6633548

## ANEXO E

### ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico por medio de los Diagramas de Pareto y de Efectos Principales para las variables independientes del proceso de corrosión (velocidad de rotación y concentración del inhibidor) y las variables respuesta (velocidad de corrosión y eficiencia de inhibición) permite determinar la influencia de cada una de las variables en la respuesta del sistema para cada inhibidor [23].

**Figura 19.** Diagramas estadísticos para el Polioxietileno (20) monooleato. a) Gráfico de Pareto para la velocidad de corrosión. b) Gráfico de Efectos principales para la velocidad de corrosión. c) Gráfico de Pareto para la eficiencia. d) Gráfico de Efectos Principales para la Eficiencia.



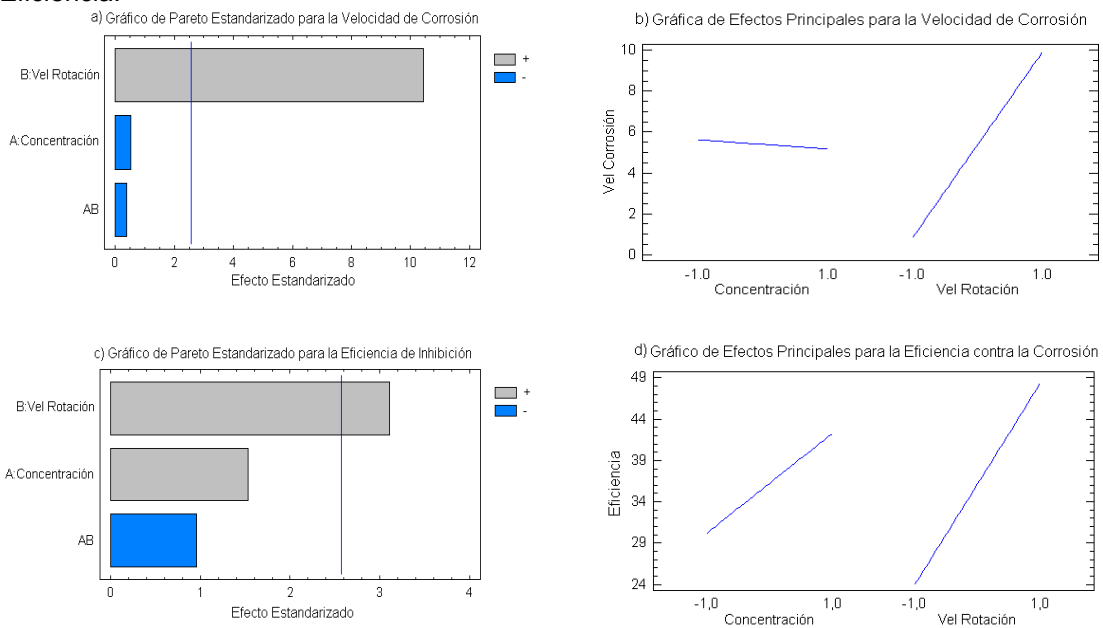
**Fuente:** Los autores [STATGRAPHICS Centurion XV.II].

Como se puede observar en las Figuras 19.a y 19.c, en el caso del inhibidor Polietilenglicol (20) monooleato, los resultados no fueron concluyentes en el gráfico de Pareto ya que no se puede observar cual variable fue más influyente en las respuestas. Sin embargo, el diagrama de efectos principales (Figura 19.b) confirma que la velocidad de rotación tiene un efecto positivo en la velocidad de corrosión, es decir, la incrementa; mientras que la concentración tiene un efecto negativo en la respuesta, esto es, a medida que se aumenta la concentración disminuye la velocidad de corrosión.

Para el Polioxietileno (80) monooleato se observó que la velocidad de rotación es el factor más influyente en la variable respuesta, mientras que la

concentración y la interacción entre ambas variables no fueron estadísticamente significativas, según el gráfico de Pareto, tanto para la velocidad de corrosión como para la eficiencia de inhibición (Figuras 20.a y 20.c). El diagrama de Efectos Principales (Figuras 20.b y 20.d) evidencia la importancia de la velocidad de rotación en la corrosión y el efecto minoritario de la concentración en las respuestas ya que la pendiente de la primera es mucho mayor.

**Figura 20.** Diagramas estadísticos para el Polioxietileno (80) monooleato. a) Gráfico de Pareto para la velocidad de corrosión. b) Gráfico de Efectos principales para la velocidad de corrosión. c) Gráfico de Pareto para la eficiencia. d) Gráfico de Efectos Principales para la Eficiencia.



**Fuente:** Los autores [STATGRAPHICS Centurion XV.II].

## ANEXO F

### COMPOSICIÓN QUÍMICA, MICROESTRUCTURA Y DUREZA DEL ACERO AISI-SAE 1020

#### 1. Análisis Químico.

El material fue sometido a la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica – EEO de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-415, los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 8 junto con los valores permitidos para este acero.

Se concluyó que la muestra está dentro de las especificaciones para este tipo de acero, se puede considerar como un acero limpio debido al porcentaje mínimo de elementos aleantes los cuales no tienen efecto significativo en la investigación.

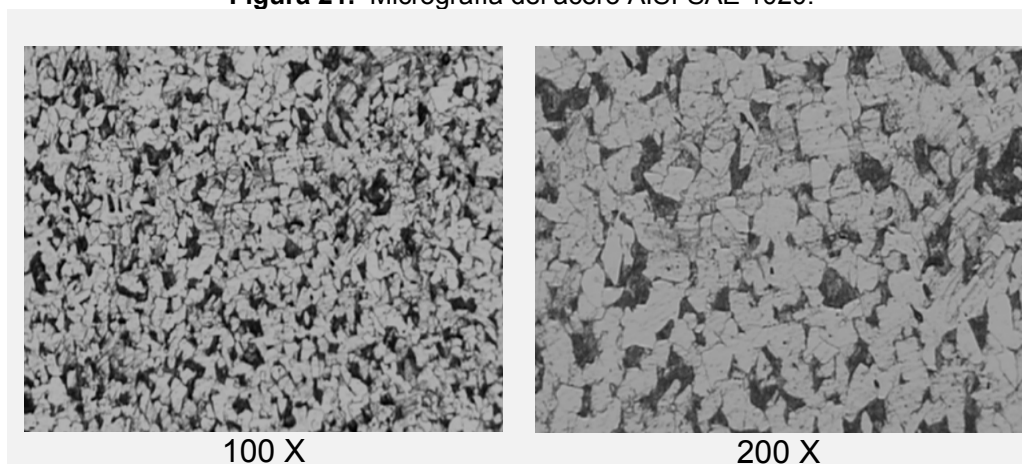
**Tabla 8.** Composición química del acero AISI-SAE 1020.

Elementos	Muestra	AISI-SAE 1020
<b>C</b>	0.21 ±0.0014	0.18 – 0.23
<b>Mn</b>	0.58 ±0.0071	0.30 – 0.59
<b>P</b>	0.013 ±0.0012	0.040 máx.
<b>S</b>	0.022 ±0.0041	0.050 máx.
<b>Si</b>	0.19 ±0.0031	0.15 – 0.3
<b>Cu</b>	0.18 ±0.0366	
<b>Ni</b>	0.07 ±0.0053	
<b>Cr</b>	0.09 ±0.0017	
<b>Mo</b>	0.02 ±0.0005	
<b>Sn</b>	0.012±0.0023	
<b>V</b>	0.004±0.001	
<b>Nb</b>	0.020±0.002	
<b>Al</b>	< 0.001	
<b>Ti</b>	< 0.00	
<b>Fe</b>	Balance	

#### 2. Análisis Metalográfico.

La micrografía observada fue obtenida cuando el acero fue atacado con Nital al 3%, se observa una microestructura semejante en toda la sección transversal compuesta principalmente por granos de ferrita y perlita con un tamaño de grano ferrítico N° 8. De acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-112, esta estructura es característica de aceros de bajo contenido de carbono. (Ver Figura 21).

**Figura 21.** Micrografía del acero AISI-SAE 1020.



**Fuente:** MACHUCA, J. Evaluación del daño por erosión-corrosión de un acero AISI-SAE 1020 por medio de técnicas electroquímicas, en un medio multifásico salmuera-CO<sub>2</sub>-arena [24].

### 3. Dureza.

Sobre la sección transversal de la muestra se realizó la toma de dureza por medio de un medidor de dureza en la escala Rockwell A, con 60 Kg. de carga aplicada y punta de diamante. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Dureza del acero AISI-SAE 1020.

PUNTO	DUREZA ROCKWELL A
1	50
2	53
3	51
D prom	51.33±1,437