

Estudio de algunos inhibidores de corrosión comerciales en los sistemas Acero al Carbono, Cloruro de Amonio y Al Brass, Cloruro de Amonio

H. SHIMBOR, J. A. DOMÍNGUEZ Y S. MÜLLER

Lab. de Corrosión, C.N.I.C., Habana

Recibido en: Dic. 1969

ABSTRACT

The work presents a study about the efficiency of commercial inhibitors which are: Canarad, Canarad R, Polyrad, Catapin and TC-1, in solution of NH_4Cl 0.1 m with different pH, and saturated in some cases with H_2S by means of measuring the stationary polarization curves in Al-Brass and Carbon steel. Analysis and conditions were selected with the purpose of solving the corrosion problems that occur in the top condenser at the fractionating columns of the Oil Industry. Although it was verified that in the standard tests, the inhibitors behave favourably, we could not reach sufficiently suitable results in our system.

RESUMEN

El trabajo presenta un estudio de la eficiencia de los inhibidores comerciales: Canarad, Canarad R., Polyrad, Catapin, TC-1 en las soluciones de NH_4Cl 0.1 m a diferentes pH, y en algunos casos saturado con H_2S , por la medición de las curvas de polarización estacionarias en Al-Brass y Acero al Carbono. El análisis y las condiciones se escogieron con el objeto de resolver los problemas de corrosión que se suscitan en los condensadores del tope de las columnas atmosféricas en la Industria Petrolera. Aunque se comprobó que en los ensayos standard los inhibidores se comportan favorablemente, en el sistema nuestro no pudimos observar los resultados suficientemente adecuados.

INTRODUCCION

El contenido de este trabajo versa alrededor del comportamiento que manifiestan distintos inhibidores de corrosión comerciales en el sistema de tope de la columna de destilación atmosférica de la Refinería "Nico López".

Se acostumbra a denominar inhibidores de corrosión a aquellas sustancias que añadidas al medio corrosivo en pequeñas proporciones reducen considerablemente la velocidad de corrosión (*Eldredge y col., 1948*). Esta definición es sumamente amplia pudiendo abarcar gran cantidad de sustancias con comportamientos diferentes. Nosotros sólo nos ocuparemos de los llamados inhibidores orgánicos de adsorción, que están constituidos por sustancias orgánicas que poseen grupos polares tales

como NH_2 —, OH —, COOH — etc., los cuales permiten la adsorción de las sustancias a las paredes metálicas impidiendo así el contacto de éstas con el agente agresivo.

Estos inhibidores son utilizados como método de protección en el decapado y limpieza de materiales metálicos y en distintos procesos industriales donde otros métodos de protección no son adecuados, especialmente en distintas partes de las refinerías de petróleo, industria en la cual se han utilizado mundialmente con éxito.

Como es conocido la rápida destrucción de los condensadores de tope de la columna de destilación primaria, se debe fundamentalmente a la acción del ácido clorhídrico y sulfhídrico, que vienen conjuntamente con las fracciones más ligeras del petróleo siendo por lo tanto el fin primordial del inhibidor en este caso, evitar la corrosión ácida.

Experiencias realizadas en distintas refinerías extranjeras suministran diferentes resultados en el uso de inhibidores de corrosión. Por ejemplo *Biehl y Schnake (1959)* trabajando con un crudo que poseía un 0.23% de azufre y 35 mg/1 de sales e inhibidores aminados obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA I

	DE [mm/año]	
	Acero Carbono	Al Brass
pH 6.8 a 7.5 Sin Inhibidor	1.8	1.5
pH 4 a 4.5 con 0.001% Inhib.	0.025 a 0.1	0.05

Otro experimento es el reportado por *Bennett (1955)* que operando con un crudo de 57 mg/1 de sales y 2.1% de azufre, con 0.3 a 0.75% en volumen de H_2S en el tope y utilizando como inhibidor el poliglicol éter de la dehidrobietinamina se obtienen las siguientes velocidades de corrosión para distintos pH que vienen dados en la Tabla II.

En estos trabajos, así como en muchos otros, se analizan conjuntamente con la influencia del inhibidor, el efecto del pH.

En la Refinería Níco López se han utilizado distintos inhibidores con resultados que en términos generales pueden considerarse similares para un mismo tipo de crudo. Mientras se trataba un crudo con muy bajo contenido de sales, las plantas operaban satisfactoriamente con neutralización sola (Al-Brass) o con neutralización e inhibi-

TABLA II

Inhibidor Conc, pH =	DE [mm/año]				
	3	4	6	7	8
0.0009%	1.01	0.635	0.23	0.127	0.076
0.00045%	2.54	1.78	0.76	0.57	0.38

ción (acero al carbono), mientras que al procesar crudos con contenidos de 50 a 60 mg/l de sales y neutralizando con amoníaco, ningún inhibidor dio resultado totalmente satisfactorio, siendo utilizados como inhibidores el Polyrad, Canarad, Canarad R y el Katapin.

Poca información ha sido posible obtener sobre las características y el comportamiento de los distintos inhibidores, ya que en primer término no se realizaron trabajos de investigación sobre los mismos en el período de operación de la planta y en segundo lugar no se aseguró la constancia estricta en todos los parámetros de operación o variables del sistema (pH, contenido de H_2S etc.) debido en ocasiones a carencia de equipos de control adecuados. Todo esto unido a la escasa información existente en cuanto a la forma y concentración adecuada de inyección del inhibidor, fundamentaron la realización de esta investigación.

MATERIAL Y METODO

El método utilizado para la realización de las mediciones experimentales es el método electroquímico estacionario de compensación. El sistema viene representado de manera general en la Fig. 1.

En él se pueden distinguir tres partes fundamentales:

1. La celda de vidrio con llaves para la introducción y salida de gases y camisa de agua para mantener termostáticamente la temperatura deseada. En ella están contenida la solución y tres electrodos: el de medición, el de referencia (calomel saturado) y el auxiliar de platino.
2. El potenciómetro compensador que mide la diferencia de potenciales entre el electrodo de medición y el de referencia.

Está formado por una resistencia potenciométrica R_x calibrada en Ohms la cual puede ser calibrada convenientemente en volts, mediante el ajuste adecuado de la resistencia variable R_A utilizando como patrón una celda standard Weston de fem

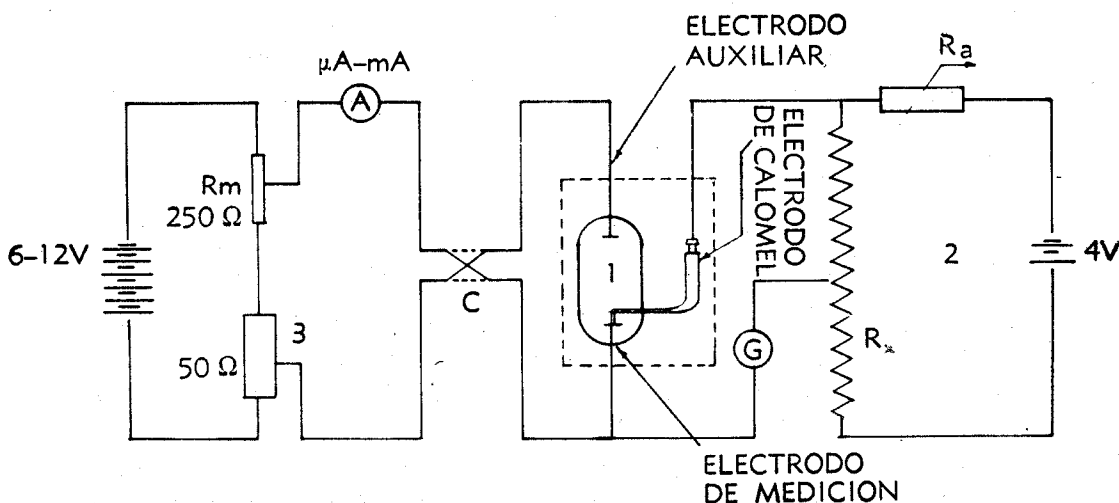


Fig. 1. Esquema del equipo
Círculo estacionario de compensación
1. Celda
2. Potenciómetro compensador
3. Circuito auxiliar de corriente

conocida. También consta de una batería de 4 volts y de un galvanómetro de sensibilidad de 10^{-8} Amp/div.

3. El circuito auxiliar de corriente de tipo potenciométrico capaz de hacer circular la corriente deseada entre el electrodo de medición y el auxiliar, mediante el ajuste de las resistencias potenciométricas de radio R_n y R_m . También necesita de fuente de voltaje directo de 6 a 12 volts, de un multímetro (μA -mA-rango) y de un chuchó inversor de dos posiciones (C) que permite cambiar el sentido de la corriente que fluye entre ambos electrodos según se desee.

Con el circuito mostrado podemos ir variando la corriente que pasa por nuestro electrodo de medición, lo cual provoca en éste un cambio de su potencial (polarización) que es registrado en cada caso por el potenciómetro compensador. De esta forma obtendremos una tabla de valores de potenciales contra corriente, que nos permitirá determinar la velocidad de corrosión con la ayuda del siguiente razonamiento electroquímico (a los efectos prácticos para este circuito resulta más adecuado ir variando el valor del potencial según se desee ajustar adecuadamente el valor de corriente).

La dependencia de la corriente de corrosión con el potencial, es de tipo exponencial cuando el paso más lento es la reacción de transferencia, por lo que tendremos una polarización por transferencia. Esta dependencia viene dada por la siguiente ecuación.

$$i = zFk_+ C_M e \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} E\right) - zFk_- C_{ox} \exp\left(-\frac{\beta zF}{RT} E\right) \quad (1)$$

Donde:

α = Coeficiente de transferencia anódico

β = Coeficiente de transferencia catódico

F = Constante de Faraday

z = Números de electrones intercambiados

R = Constante Universal de los gases

T = Temperatura

k = Constante específica de velocidad de reacción

C_{ox} = Concentración del medio oxidante

Dividiendo la expresión 1 entre ella misma evaluada para el potencial de reposo (Mixto), es decir para el potencial en el cual no hay flujo exterior de corriente, pero donde la interna, no medible directamente, es la corriente de corrosión:

$$\frac{i}{i_c} = \frac{zFk_+ C_M e}{zFk_+ C_M e} \exp\left[\frac{\alpha zF}{RT} (E - E_R)\right] - \frac{zFk_- C_{ox}}{zFk_- C_{ox}} \exp\left[-\frac{\beta zF}{RT} (E - E_R)\right] \quad (2)$$

Definiendo polarización como la diferencia entre un potencial cualquiera y el de reposo $P = E - E_R$ nos queda:

$$i = i_c \left[\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} P\right) - \exp\left(-\frac{\beta zF}{RT} P\right) \right] \quad (3)$$

Para valores de polarización muy positivos el segundo término se torna despreciable obteniendo:

$$i = i_c \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} P_a\right) \quad (4)$$

o sea

$$\log i = \log i_c + \frac{\alpha zF}{2.3RT} P_a \quad (5)$$

o también:

$$P_a = -\frac{2.3RT}{\alpha zF} \log i_c + \frac{2.3RT}{\alpha zF} \log i \quad (6)$$

Esta ecuación se conoce con el nombre de ecuación de Tafel para la oxidación anódica existiendo una similar para la reducción catódica que se obtiene mediante un análisis semejante.

$$P_c = \frac{2.3RT}{\beta zF} \log i_c - \frac{2.3RT}{\beta zF} \log i \quad (7)$$

Evidentemente la ecuación de Tafel es una recta en un gráfico semilogarítmico cuyo intercepto con el potencial de reposo ($P = 0$), nos proporciona el valor de la corriente de corrosión según se aprecia claramente en la ecuación (5).

De esta forma si al plotear en un semilog la relación de valores de i vs E hallado experimentalmente obtenemos rectas inclinadas de pendientes $\frac{\alpha zF}{2.3RT}$ y $\frac{\beta zF}{2.3RT}$ tendremos una polarización por transferencia obteniendo entonces la i_c mediante la extrapolación de la recta de Tafel al potencial de reposo como se indicó anteriormente.

Al efecto fundamental de este trabajo no resulta imprescindible el cálculo de la velocidad de corrosión en pérdida de pesos o disminución de espesor, ya que la eficiencia del inhibidor puede ser calculada en función de intensidades de corriente de corrosión para el sistema inhibido.

$$N = \frac{i_{co} - i_{ci}}{i_{co}} \times 100 [\%] \quad (8)$$

Donde i_{co} — corriente de corrosión para el sistema sin inhibidor. i_{ci} = corriente de corrosión para el sistema inhibidor.

Para facilidad del trabajo y su comprensión clara se acostumbra a trabajar con densidad de corriente, es decir intensidad por unidad de área.

Ahora bien, es cierto que si la sustancia es inhibidora se cumplirá que $i_{ci} < i_{co}$, pero esto lo pueden conseguir distintas sustancias reduciendo convenientemente la velocidad de la reacción anódica o la catódica o ambas, siendo denominados según el caso, inhibidores anódicos, catódicos o universales, cuya influencia sobre las curvas $\log i$ vs E puedan visualizarse en la Fig. 2.

La curva O es la obtenida para el sistema sin inhibidor la cual presenta una corriente de corrosión i_{co} y un potencial de reposo. E_{R0} , mientras que las curvas 1, 2 y 3 son para los sistemas inhibidos para los cuales resultan corrientes de corrosión i_{c1} , i_{c2} e i_{c3} y potenciales de reposo E_{R1} , E_{R2} y E_{R3} respectivamente.

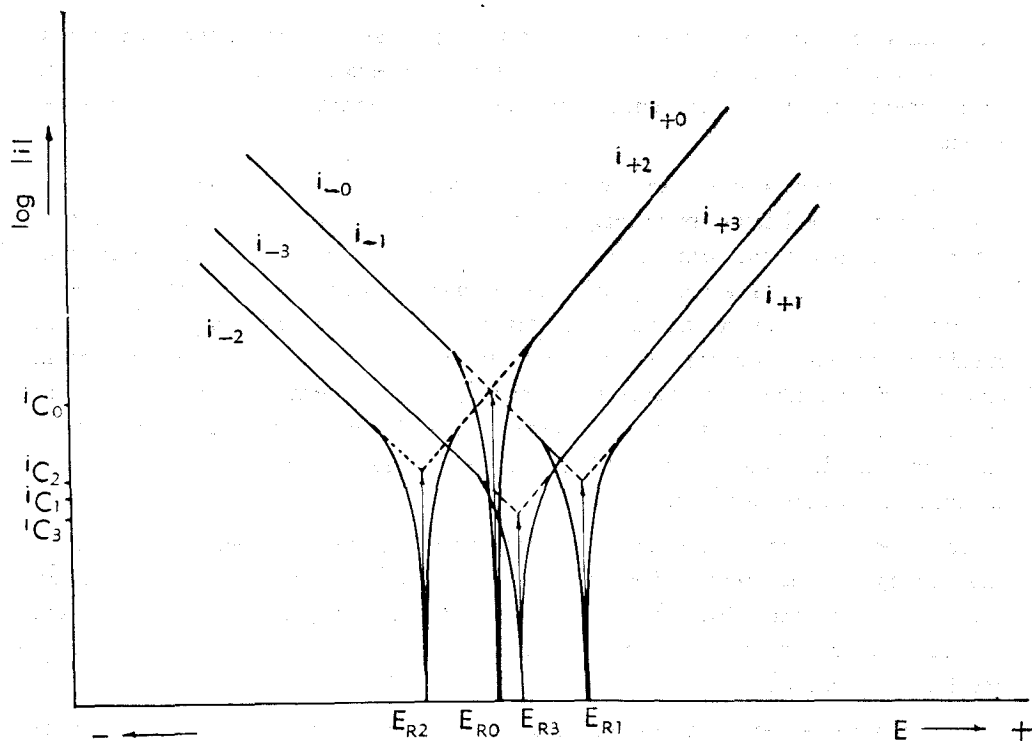


Fig. 2. Tipos de inhibidores

El subíndice 0 indica sistema sin inhibidor, el 1 inhibidor anódico, el 2 catódico y el 3 universal.

La curva 1 es representativa de un inhibidor anódico, ya que como se ve no hay alteración en la curva catódica, pero sí se aprecia una reducción de las corrientes anódicas respecto al sistema sin inhibidor para los mismos valores de potenciales. Puede observarse que estos inhibidores desplazan el potencial de reposo del sistema a valores más positivos.

El inhibidor 2 en contraposición al anterior reduce sólo la velocidad de reacción catódica, permaneciendo inalterable la anódica, desplazando el potencial de reposo a valores más negativos por lo cual se encuentra dentro del grupo de los inhibidores catódicos.

Por último, existen los inhibidores universales que reducen tanto la velocidad de la reacción anódica como la catódica, aunque esta influencia puede ser igual para que el potencial de reposo del sistema quede inalterado o cambie ligeramente a valores más positivos o más negativos. El comportamiento de este tipo de inhibidor lo vemos representado en la curva 3.

Los inhibidores orgánicos de adsorción por lo general influyen ambas reacciones, por lo que en su mayoría son considerados universales, aunque esto depende grandemente del tipo de material a proteger, la concentración del inhibidor en el sistema, etc.

Entonces se observa que para obtener la eficiencia del inhibidor es necesario comparar dos mediciones experimentales por lo cual, los valores absolutos y errores repetidos no tienen una gran importancia en el objeto fundamental de nuestro trabajo. De todas formas la reproducibilidad del método juega un papel importante en los resultados, ya que si cambian las características del mismo, entre una y otra medición, podemos incurrir en un gran error final. Por ello es de primordial importancia mantener estrictamente la misma técnica operatoria entre una y otra medición aunque hay problemas inherentes al método que es de difícil eliminación, tal como la dificultad de determinar cuál es el tiempo en que en realidad se alcanzan los valores estacionarios.

Unido a esto hay que considerar que una superficie metálica real no evoluciona exactamente en diferentes mediciones, por cambios posibles en la composición química y estructura física de las capas superficiales de átomos, lo cual obliga a realizar muchas mediciones con un análisis estadístico de las mismas para obtener resultados confiables.

Las mediciones experimentales realizadas, las podemos generalizar en el siguiente cuadro.

TABLA III

MATERIAL METALICO	SOLUCION	TEMPERATURA
<i>Al-Brass</i>	A-NH ₄ Cl 0.1N pH 5.8 sist. aereado	30°C
	B-NH ₄ Cl 0.1N pH 3(HCl) sis. areado	30°C
	CHL ₄ Cl 0.1N pH pH 3(HCl) H ₂ S	30°C
<i>Acero Carbono</i>	A-NH ₄ Cl 0.1N pH = 5.8 (HCl) sis. areado	30°C
	B-NH ₄ Cl 0.1N pH 3(HCl) sist. areado	30°C
	C-NH ₄ Cl 0.1N pH 3(HCl) H ₂ S	30°C
	D-NH ₄ Cl 0.1N sistema nitrogenado	30°C

Las curvas de corrientes-potencial para estos sistemas utilizando electrodos fijos, planos y pulidos del material de 1 cm² de área expuesto a la solución y parafinando el resto.

La composición aproximada de los materiales fue la siguiente en porciento (*Cavado y col., 1970*):

Al-Brass: Cu 50, Zn 10, Al 1.0 a 3.0, Ni 0.1-0.3, Cr 1.0 a 2.0,
Mn 0.02-0.07, Ag-T, Mo-T

Acero al carbono: Mn 0.35-0.65, Cr 0.25, Si 0.17-0.37, Ni 0.25
S 0.04, P 0.04, C 0.17-0.24, Fe-R

Los inhibidores analizados fueron: Polirad, Katapin, TC No. 1, Canarad y Canarad R. La concentración utilizada en todos los casos fue de 0.1% en peso del inhibidor.

DISCUSION

Comenzaremos por analizar el Al-Brass en los diferentes sistemas. La Fig. 3 nos muestra la curva característica del Al-Brass en la solución A. El valor del potencial de reposo se encuentra alrededor de -180mV respecto al calomel saturado, es decir más 65mV respecto al hidrógeno normal. Se evidencia la recta de Tafel anódica la cual posee un valor de pendiente inversa ($\Delta P/\Delta \log. i$) de alrededor de 60mv , de donde se obtiene un valor de $\alpha = 0.5$ si asumimos $z = 2$, evaluando la expresión de la pendiente de la recta de Tafel $2.3 RT/zF$. A valores de potencial cercanos a 0 se produce un estacionamiento del valor de la corriente anódica que se mantiene hasta valores muy positivos de potencial, lo cual se debe a la formación de una capa negra de naturaleza desconocida (probablemente óxido de cobre). El valor de la corriente en esta condición es del orden de 10^{-3} A/cm^2 cambiando ligeramente con la presencia de distintos inhibidores.

En la rama catódica no se observa un control único del paso de transferencia, sino que se nota una marcada influencia de la difusión, alcanzándose rápidamente la corriente límite que posee valores promedios de 38 a 40 microamperes, lo cual coincide con el valor calculado teóricamente para esas condiciones (38 microamperes). A valores más negativos que 800 mV se produce un ascenso de la corriente debido a la posibilidad de la reducción catódica del agua, en donde se aprecia el desprendimiento de burbujas. La introducción de inhibidores al sistema no cambia sustancialmente las características de la curva anódica y catódica, sólo que disminuyen el valor del intercepto de la recta de Tafel anódica al potencial de reposo, manteniendo el mismo potencial de reposo o cambiándolo ligeramente.

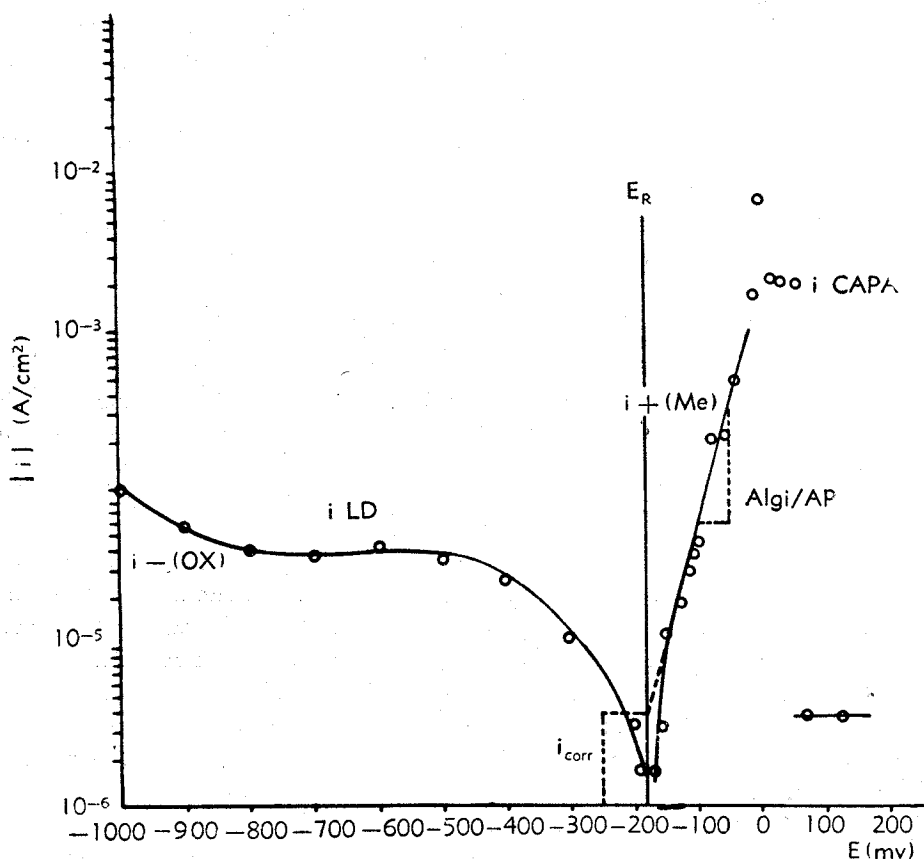


Fig. 3. Curva general para el sistema Al-Brass - Sol. 0.1 N NH_4Cl
 $T = 30^\circ\text{C}$ Potenciales - Calomel saturado

La disminución del pH al valor de 3 acidulando con ácido clorhídrico no muestra un cambio aceptable en el sistema, ya que la velocidad de corrosión obtenida es similar a la anterior, no produciéndose variaciones considerables ni en el potencial de reposo, ni en la corriente límite de difusión. La curva anódica también es similar presentando como única diferencia el aumento gradual de la corriente una vez formada la capa, lo cual podría deberse a disolución de la misma en este medio más ácido (Fig. 4).

La influencia del H_2S sí es realmente notable (Fig. 4) pudiéndose apreciar una actividad del material al trasladar su potencial de reposo hasta valores de $= -495\text{mV}$ lo cual permite termodinámicamente y favorece cinéticamente la

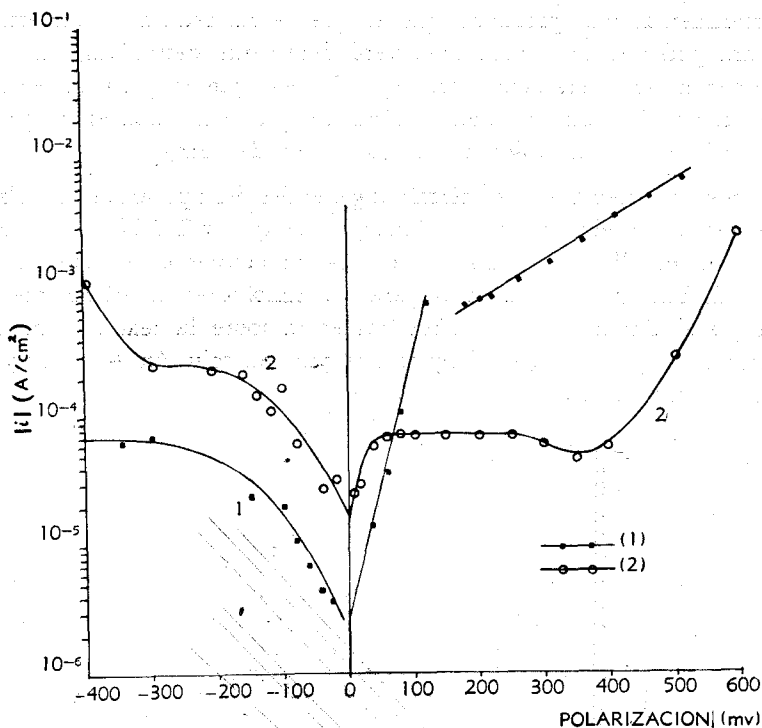


Fig. 4. Influencia del H₂S sobre las curvas E vs log (i)
 Al-Brass NH₄Cl 0.1 N HCl pH = 3 T = 30°C
 1) Sin H₂S 2) Con H₂S (sat.)

corrosión ácida. Este cambio de potencial a valores más negativos se debe probablemente a la formación de un electrodo de segunda clase, por precipitación de sulfuro del material. La intensidad de corriente de corrosión aumenta a pesar de apreciarse una cierta disminución en la corriente límite de difusión debido a la no-saturación con aire y a la presencia de sulfhídrico. Esta se mantiene durante un rango pequeño, ya que debido al desplazamiento de los potenciales de reposo, se produce rápidamente el proceso de reducción catódica del agua. La rama anódica es muy característica, pues los valores de corriente aumentan durante un corto rango de potenciales, alcanzándose rápidamente un valor estable de la corriente, por formación de una capa oscura que mantiene la corriente en el orden de 0.1mA/cm². Luego, a valores algo mayores de potenciales, la corriente vuelve a subir hasta una nueva estabilización en la cual se mantiene con valores similares a los de los casos anteriormente analizados. Es necesario aclarar que se impone un

estudio experimental más profundo que el que se ha realizado con esta última solución para poder sacar conclusiones verdaderamente definitivas, ya que constituye un sistema verdaderamente complejo. Por ejemplo es perfectamente posible que con el tiempo se formen capas compactas que sean capaces de producir a largo plazo reducciones notables de las corrientes de corrosión.

La inhibición en el sistema A es en términos generales del tipo universal (Tabla IV) y bastante efectiva en algunos casos: Canarad, Katapin y TC No. 1 que muestran una alta eficiencia. El comportamiento de los inhibidores en el sistema B (Figs. 5 y 6) es más bien de tipo catódico para los inhibidores anteriormente mencionados, aunque el Canarad ejerce cierta influencia sobre la reacción anódica, por lo cual resulta el más efectivo. Al igual que para la solución A, el Polyrad y el Canarad R no son efectivos.

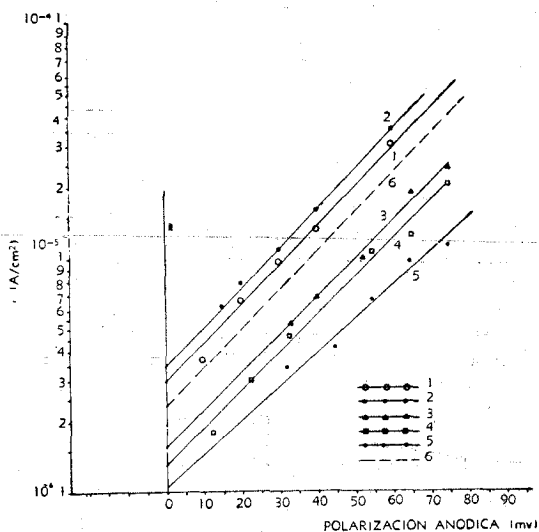


Fig. 5. Influencia de los inhibidores a la polarización anódica

Al-Brass NH_4Cl — 0.1 N HCl pH = 3 0.1% inhibidor T = 30°C
 1) sin inhibidor 2) Polyrad 3) Katapin 4) TC No. 1
 5) Canarad 6) Canarad R

Para la solución C observamos una influencia notabilísima de los inhibidores en el valor del potencial de reposo. Evidentemente este cambio brusco de potencial a valores más nobles ($E = 180\text{mV}$) no puede deberse exclusivamente a la acción inhibitoria como tal, sino que posiblemente exista una influencia del inhibidor sobre los productos de la corrosión o sus solubilidades, de tal forma que altere

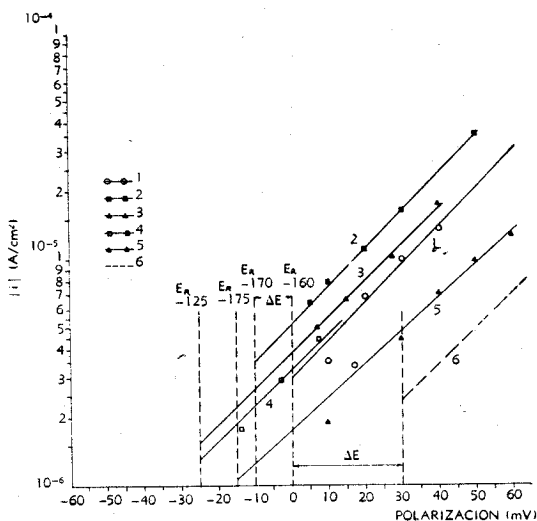


Fig. 6. Tipo de acción de los inhibidores

Al-Brass	NH ₄ Cl	0.1 N	+ HCl pH = 3	T = 30°
1) Sin inhibidor	2) Polyrad	3) Katapin	4) TC No. 1	
5) Canarad	6) Canarad R			

las características del electrodo de segunda clase formado. También los inhibidores aumentan el valor de la intensidad de corriente mantenida por la formación de la primera capa. En este sistema de los dos inhibidores analizados, Katapin y TC No. 1, este último resultó ser el más efectivo.

Para el comportamiento del Acero al Carbono de la solución (Fig. 7) encontramos que manifiesta un potencial de reposo de menos 710mV lo cual concuerda con los análisis teóricos realizados, ya que el acero en presencia de oxígeno entre los valores de pH de 4 a 9.5 (Withmann y col., 1924) poseen en su superficie una capa de hidróxido ferroso que mantiene sobre ésta el pH alrededor de 9.5, manteniendo de esta forma constante la velocidad de corrosión y la concentración de Fe a valores muy bajos (formación de electrodo de segunda clase) del orden de 10⁻⁸ mol/lit, por lo cual el potencial del electrodo posee valores bastante negativos.

La parte catódica de la curva log i vs E similar a la vista para el Al-Brass alcanza el valor de la corriente límite de difusión alrededor de los 38 μA (valor teórico 37.5 μA/cm²). Esto puede verse también para la solución A con los inhibidores e inclusive en éstos se nota la corriente límite con valores más estables, ya que

TABLA IV

AL-BRASS

Inhibidor 0.1%	E_R [mV]	ΔE_R [mV]	$\Delta P/\Delta \log i$ [mV]	i_c [mA/cm ²]	capa [mA/cm ²]	$i_{e\delta}$ [mA/cm ²]	Velocidad de corrosión [mm/año]	η [%]	Tipo de Inhib.
<i>NH₄Cl - 0.1N Sist. aereado T = 30°C</i>									
Sin Inhibidor	-180	—	60	3	1.1(0)	41(-480)	0.037	—	—
Polyrad	-180	0	60	3	—	40(-560)	0.037	0	—
Katapin	-170	10	42	0.78	1.4(0)	53(-700)	0.00965	73	Univ.
TC No. 1	-180	0	54	1.35	1.1(0)	49(-520)	0.0167	55	Univ.
Canarad	-150	+30	56	0.78	1.4(0)	28(-500)	0.00965	73	—
Canarad R.	-185	-5	62	3.5	1.05(10)	—	0.043	-16.5	--
<i>NH₄Cl - 0.1N HCl - pH 3 Sist. aereado T = 30°C</i>									
Sin Inhibidor	-160	0	60	3	0.9-9	59	0.037	—	—
Polyrad	-170	-10	60	3.5	2.2	55	0.043	-16.5	—
Katapin	-185	-25	63	1.55	1.7	54	0.0193	52	Cat.
TC No. 1	-185	+25	68	1.30	1.0	40	0.0161	57	Cat.
Canarad	-175	-15	68	1.05	2.5	41	0.013	65	Univ.
Canarad R.	-130	+30	60	2.35	1.1	—	0.029	22	—

para el sistema sin inhibidor se aprecia un ligero aumento gradual de los valores de corriente. A valores por encima de un volt negativo comienza el desprendimiento de burbujas.

La rama anódica es también similar para el sistema con y sin inhibidor. La pendiente con valor promedio entre 60 y 70 mV alcanzándose el máximo valor para el sistema sin inhibidor. Las curvas anódicas en esta solución se caracteri-

zaban por presentar un pequeño aumento en el valor de $\frac{\Delta E}{\Delta \log i}$ (inverso de la

pendiente gráfica) entre los valores de potenciales de 500 y 550 mV. La línea que se obtenía después del cambio de pendiente no podía ser considerada como una recta, más bien semejaba un tipo de curva parabólica característica de resistencia en la superficie del material (Storn, 1957). La corriente de corrosión coincide con la corriente límite de difusión del oxígeno, ya que la corrosión ácida es despreciable para este valor de pH.

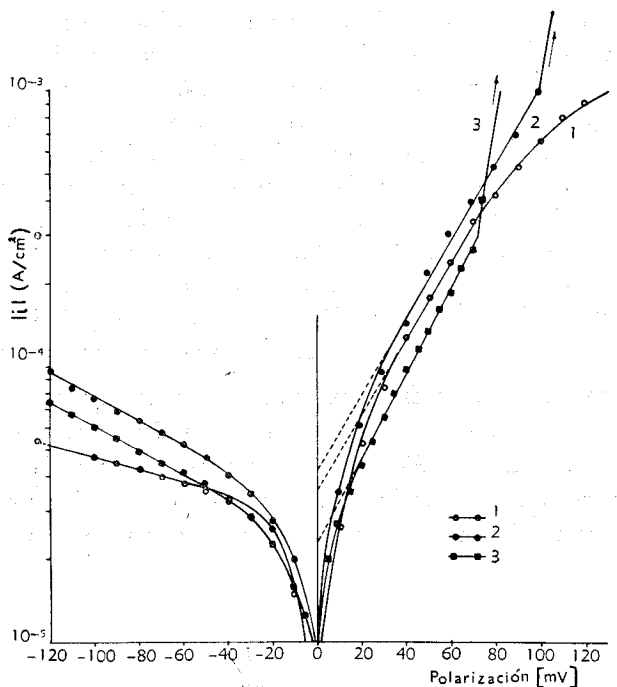


Fig. 7. Influencia del pH y el H₂S a las curvas i vs P
 Acero al Carbono . Sol NH₄Cl 0.1 N T = 30°C
 1) Aireado pH = 5.8 2) Aireado pH = 3(HCl)
 3) H₂S (sat.) pH = 3 (HCl)

Cuando se disminuye el pH a 3 (sol. B, Fig. 7) se pueden observar una serie de cambios notables, tales como un cambio en el potencial de reposo a valores más positivos debido a la desaparición de la capa de hidróxido ferroso, la existencia de un valor dependiente de la curva catódica, de alrededor de 220 mV, lo cual concuerda con los análisis teóricos, ya que deben superponer la corriente límite de difusión del oxígeno con la corrosión debida a los iones hidrógenos, existiendo para esta última un control por transferencia (La Que, 1963). Las curvas anódicas presentan la zona recta de Tafel definida, pero a polarizaciones alrededor de los 100mV la corriente aumenta su valor notablemente hasta magnitudes no detectables por el equipo. La velocidad de corrosión resulta ligeramente mayor que a pH 6 (6 μ A superior) ya que éste es el valor aproximado de la velocidad de corrosión ácida en este pH para acero del carbono (La Que, 1963).

La influencia del H₂S para valores de pH 3 es prácticamente nula para la corrosión por oxígeno. Los potenciales de reposo son similares a los del material en la

solución B al igual que la forma de las curvas anódicas y catódicas. Esto era de esperar, ya que para este valor de pH la formación de sulfuro de hierro precipitado es despreciable o nulo (Burriel y col., 1968), lo cual no sucede en medios neutros donde sí existe precipitación, debido a la presencia de buena cantidad de S^{2-} , producto de la formación de sales fuertes del ácido sulfhídrico con la neutralización, aumentando consiguientemente la velocidad de corrosión (Charignon y col., 1968). La única diferencia que se aprecia es una reducción de la velocidad de corrosión como consecuencia de la no saturación con aire, por lo que podemos decir que la presencia de sulfhídrico, si bien es cierto que influye en la corrosión ácida (Donndorf, 1969) en la corrosión por oxígeno a pH 3 su influencia se limita simplemente en reducir la solubilidad del aire en dicha solución.

La deficiencia de los inhibidores, para todas las soluciones es más intensa para Acero al Carbono que para Al-Brass, lo cual se ha demostrado en muchos experimentos (Technical Bulletin 1956). Una comparación entre la eficiencia de los distintos inhibidores en la solución A puede realizarse fácilmente observando la Fig. 8, donde se ve que los inhibidores de mejor comportamiento son el Canarad R,

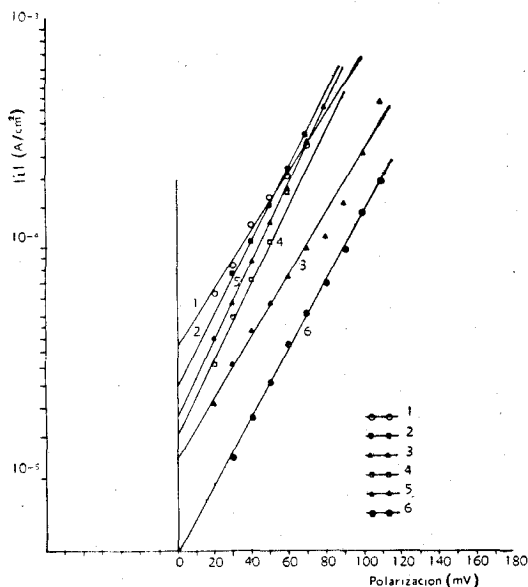


Fig. 8. Influencia de los inhibidores a la polarización anódica

Acero al Carbono	NH_4Cl	O.IN	0.1% inhibitor	$T = 30^\circ C$
1) Sin inhibidor	2) Polyrad	3) Katapin	4) TC No. 1	
5) Canarad	6) Canarad R			

el Katapin y el TC No. 1. El comportamiento de casi todos es anódico, salvo el del Canarad R, después de ser considerado como Universal, lo cual es un índice para esperar mayor eficiencia (Fig. 9).

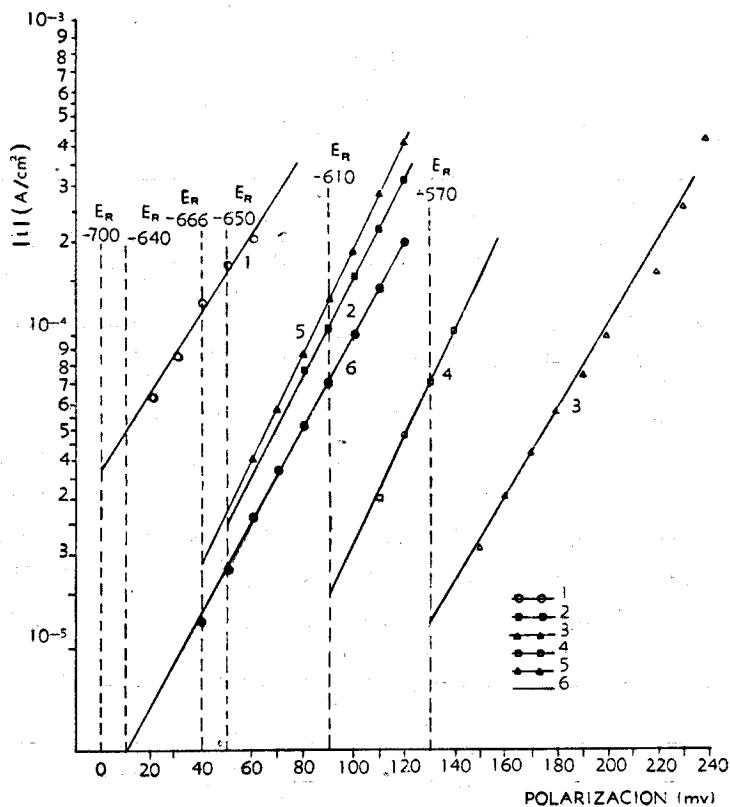


Fig. 9. Tipo de acción de los inhibidores

Acero al Carbono NH_4Cl 0.1N 0.1% inhibidor $T = 30^\circ\text{C}$
 E_R - Potencial de reposo contra electrodo calomel
 1) Sin inhibidor 2) Polyrad 3) Katapin 4) TC No. 1
 5) Canarad 6) Canarad R

La acción y efectividad de los inhibidores en el resto de las soluciones puede ser vista en la Tabla V. Para el resto de las soluciones sólo se probó el TC No. 1 y el Katapin, mostrando una eficiencia superior en los sistemas ácidos que en los neutros.

Por último, se realizaron pruebas de los dos inhibidores mencionados anteriormente en la solución D, es decir en ausencia de oxígeno. La eficiencia fue obtenida relacionando dichas mediciones con el sistema aerado sin inhibir, por lo que se obtiene un valor de eficiencia relativamente grande.

TABLA V
ACERO CARBONO

Inhibidor 0.1%	E_R [V]	DE [mV]	$\Delta P/\Delta I_{gi}$ [mV]	i_c mA/cm ²	$i_{1a}(Cat)$ [mA/cm ²]	Velocidad de Corrosión [mm/año]	η [%]	Tipo de Inhib.
<i>NH₄Cl - 0.1N Sistema aerado T = 30°C</i>								
Sin Inhibidor	-700	—	80	37	—	0.430	—	—
Polyrad	-650	+50	66	26	31	0.302	30	Anod.
Katapin	-570	+130	74	13	42	0.151	65	Anod.
TC No. 1	-610	+90	60	15	37	0.174	60	Anod.
Canarad	-660	+40	60	18.5	44	0.215	50	Anod.
Canarad R	-690	+10	70	4.8	35	0.056	86	Univ.
<i>NH₄Cl - 0.1N HCl - pH = 3 sist. aerado T = 30°C</i>								
Sin Inhibidor	-580	—	80	43	—	0.500	—	—
Katapin	-585	-5	80	11	—	0.128	74.5	Univ.
TC No. 1	-580	0	85	11.5	—	0.134	72.5	Univ.
<i>NH₄ - 0.1N HCl - pH = 3 H₂S (sat) T = 30°C</i>								
Sin Inhibidor	-570	—	60	22.5	—	0.027	—	—
Katapin	-620	-50	43	3	—	0.035	86.5	Cat.
TC No. 1	-595	-25	35	3.5	—	0.040	84.5	Cat. o Univ.
<i>NH₄Cl - 0.1N sist. nitrogenado T = 30°C</i>								
Katapin	-620	115	80	4.9	12	0.057	87.3	Anod.

CONCLUSIONES

De la discusión de los resultados podemos concretar algunas conclusiones fundamentales:

- 1º Para sistemas oxigenados (saturados de aire) la influencia de la corrosión por oxígeno es considerablemente grande, no sólo en valores de pH cercano a la neutralidad, sino a pH 3, siendo la corrosión ácida despreciable en Al-Brass y pequeña para el acero al carbono en este último valor de pH.
- 2º Para el Al-Brass la disminución de pH a valores de 3 en ausencia de H₂S no lo afecta apreciablemente, pero la introducción de sulfhídrico al sistema sí ejerce una influencia considerable.
- 3º Para el acero al carbono sí existe influencia de la corrosión ácida a pH 3, pero sin embargo la presencia de H₂S en este valor de pH no cambia las características del sistema considerablemente, ocasionando solamente la disminución de la solubilidad del oxígeno en el medio y por lo tanto una reducción de la velocidad de corrosión.
- 4º Para las soluciones estudiadas los inhibidores que presentan un comportamiento aceptable, tanto como para Al-Brass como para acero al carbono, son el TC No. 1 y el Katapín, ya que los otros presentan grandes fluctuaciones en cuanto a la eficiencia para los distintos sistemas.

REFERENCIAS

- BIEHL, J. A. Y SCHNAKE E. A. Verarbeitung von Rohölen mit niedrigem pH-Wert. V. Welferdelkongre B, Berlín, 1959.
- BENNET, H. H. Use of high molecular weight corrosion inhibitors in petroleum refineries. *Corrosion*, 11, 59, 1955.
- BURIEL F., LUCENA F., ARRIBAS S. Química Analítica Cualitativa, 225. Lucena, España, 1965.
- CAVADO J. A., MENENCIER E. E. Y MÜLLER S. Estudio preliminar sobre el problema de la corrosión en diversos materiales utilizados en la refinería de petróleo "Nico López" (Comunicación oral.), 1969.
- CHARINGNON P. La corrosión electroquímica en las unidades de destilación. *Petróleo Información* No. 1118, 1968.
- DONNDORF R. Werkstoffe and Korrosionsschutz, 81. Vorlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966.
- ELDRIDGE G. G. Y WARNER J. C. Corrosion Handbook, 905. Uhlig H. H. ed., The Electrochemical Society Inc., New York, 1963.

LA QUE F. L. Y COPSON H. R. Corrosion resistance of metals and alloys, 90-94. Reinhold Pub. Corp., New York, 1963.

MÜLLER, S. Corrosión. Folleto guía para la asignatura Corrosión en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de la Habana, 1969.

STERN M. Y GEAVY A. L. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *J. Electrochem. Soc.* 104, 56, 1957.

Hercules Polyrad Technical Bulletin No. 212, 14-15, 1956.

WITHMAN, W. G., RUSELL R. P. Y ALTIERI V. Efect of hydrogen-ion concentration on the sumerged corrosion of steel. *Ind. Eng. Chem.*, 16, 665, 1924.