

ECorr29. Evaluación de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio Ácido

José Omar Alvarado Cortés^{*1}, María Aurora Veloz Rodríguez¹, Rafael Martínez Palou², Víctor Esteban Reyes Cruz¹

¹ Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Materiales y Metalurgia.
Carr. Pachuca Tulancingo Km 4.5, Ciudad Universitaria, Pachuca, Hgo.

mveloz@uaeh.reduaeh.mx

² Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas # 152, México, D.F.

Los inhibidores de corrosión son materiales que producen disminución en la pérdida de metal debida a ataques de corrosión. Estos inhibidores disminuyen las velocidades de reacción de oxidación o reducción del sistema en corrosión, o bien, en ambas reacciones. Así mismo, pueden formar una barrera protectora contra los agentes corrosivos sobre el metal, ya sea adsorbiéndose sobre la superficie libre del acero, o bien combinándose con los productos de corrosión iniciales. Actualmente el campo de desarrollo de inhibidores de corrosión se encuentra en una etapa de evaluación de diferentes compuestos heterocíclicos nitrogenados, con fuertes características de inhibición a la corrosión, lo cuales prometen ser excelente materia prima para el desarrollo de inhibidores de corrosión eficientes en ambientes amargos.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de la evaluación de tres compuestos orgánicos nitrogenados que fueron desarrollados en el IMP y un compuesto comercial, como inhibidores de corrosión en un medio ácido tipo NACE TM0177. Se aplicó la Técnica de Polarización Lineal para determinación de velocidades de corrosión tanto en el medio sin aditivos como en presencia de los diferentes compuestos a evaluar. Se variaron parámetros como la Concentración del inhibidor y el tiempo de inmersión del electrodo.

Introducción

La corrosión es uno de los principales problemas que causan pérdidas económicas en el ámbito industrial. La industria petrolera no está exenta de este fenómeno; la pérdida de una pequeña porción de material representa una pérdida millonaria anualmente por el efecto que tiene la corrosión en las tuberías, codos, equipos y cualquier otro material metálico que se encuentre en contacto con un medio agresivo [1].

La evaluación de la resistencia a la corrosión de materiales metálicos, por sí solos en presencia de diferentes compuestos, en ambientes de refinación del petróleo, es un tema de suma importancia en las últimas fechas, donde se busca la optimización en las operaciones de las plantas de proceso y la mayor durabilidad de los equipos utilizados en las mismas.

El uso de inhibidores de corrosión ha proporcionado, por mucho tiempo, una solución a los daños ocasionados por la corrosión en la industria, sin embargo, debido a la gran cantidad de ambientes corrosivos, la selección de un inhibidor de corrosión es un duro trabajo [2].

El número de diferentes inhibidores disponibles es muy grande y la elección dependerá del material que se protegerá, de la naturaleza del ambiente corrosivo y de las condiciones de operación a las que se encuentren sometidos.

Los inhibidores de corrosión se usan ampliamente en muchas industrias, sin embargo, la composición química de la mayoría de los inhibidores de corrosión no es del conocimiento público, aunque se sabe que los compuestos orgánicos cíclicos con heteroátomos en su estructura son los más utilizados en la industria del petróleo [2].

Este tipo de compuestos pueden llegar a ser inhibidores efectivos para metales y aleaciones. Por otro lado, la selección de estos inhibidores de corrosión ha sido basada en el empirismo más que en estudios sistemáticos del comportamiento o características químicas de dichos inhibidores.

El estudio de los mecanismos de acción de los inhibidores de corrosión ha tenido relevancia a últimas fechas en las que se busca llevar a cabo la formulación de nuevos inhibidores de corrosión adecuados a la industria petrolera. Las técnicas electroquímicas sirven como apoyo para la determinación de dichos mecanismos con lo que se han convertido en una herramienta muy importante para el diseño y selección de nuevos inhibidores de corrosión.

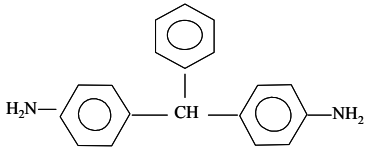
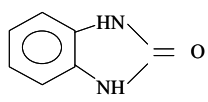
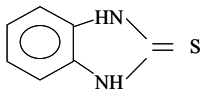
En este trabajo se presentan algunos resultados de la evaluación electroquímica preliminar de diferentes compuestos orgánicos cíclicos con heteroátomos, cuyas características químicas y físicas, de distribución de cargas y tipos de enlace con los metales, han sido tomadas en cuenta para proponerlos como posibles inhibidores de corrosión o como precursores para la síntesis de ellos.

Experimental

Se utiliza una celda típica de tres electrodos con un electrodo de calomel saturado como de referencia, una barra de grafito como contraelectrodo y acero al carbono SAE 1018 como electrodo de trabajo, sumergidos en un ambiente corrosivo del tipo NACE TM 0177 [3] con la siguiente composición: 0.04M CH₃COOH/ NaCOOCH₃, pH = 3.5; 30 172 ppm Cl⁻ como NaCl (0.52 M Cl⁻). El medio corrosivo se preparó con agua desionizada, deaerada con nitrógeno durante media hora y reactivos grado analítico. El electrodo de trabajo se pulió antes de cada experimento y se sometió a baño ultrasónico durante 5 minutos para eliminar los residuos del pulido.

Los compuestos utilizados se muestran en la siguiente tabla, así como las denominaciones que se les dieron para propósitos de este trabajo.

Tabla 1. Estructura (fórmula) de los compuestos utilizados en este trabajo.

Compuesto (fórmula)	Denominación
(CH ₃) ₂ SO	DMSO
	I1
	I2
	I3
C ₁₀ H ₉ NO	8HQ

Se trazaron curvas de Polarización, en el intervalo de potenciales de $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV, tanto en el medio sin aditivos como en presencia de los compuestos a evaluar. Dichos compuestos se probaron en concentraciones de 25, 50 y 100 ppm. También se observó el efecto del tiempo de inmersión del electrodo en la solución corrosiva en ausencia y presencia de 100 ppm de los compuestos con características de inhibición a la corrosión. Los tiempos de inmersión del electrodo que se evaluaron fueron a 3, 24 y 48 horas. El equipo utilizado fue un potenciostato-galvanostato Autolab Mod. PGSTAT 30 con el software proporcionado por la misma compañía.

Resultados:

Inicialmente se trazaron las curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema en ausencia de aditivos, con el fin de obtener un parámetro de comparación. Dado que los compuestos a evaluar no son solubles en agua, se propuso realizar la disolución de los mismos en dimetil sulfóxido (DMSO) que se utiliza como solvente para pruebas como son la resonancia magnética nuclear (RMN) y que disuelve a la mayoría de los compuestos orgánicos.

Se trazaron curvas de polarización utilizando como aditivo al DMSO y con ello poder observar el efecto que tendría la adición de éste al sistema, así como la interacción que tendría con los demás compuestos a evaluar. Las adiciones de este compuesto se propusieron del tal forma que el cambio de las condiciones del sistema fueran mínimo.

En la figura 1 se observa que la adición de DMSO en cantidades de 125, 250 y 500 μL provocan una disminución de las corrientes tanto anódicas como catódicas, lo que implica que el propio solvente está actuando como inhibidor del proceso de corrosión del sistema en estudio. El mayor efecto se observa a 125 μL hacia potenciales anódicos, mientras que hacia potenciales catódicos éste se tiene a 250 μL . Por otro lado, la adición de 500 μL parece ser la que cambia más el mecanismo del proceso de oxidación, mientras que en el proceso de reducción el efecto es muy similar al que se tiene con 125 μL .

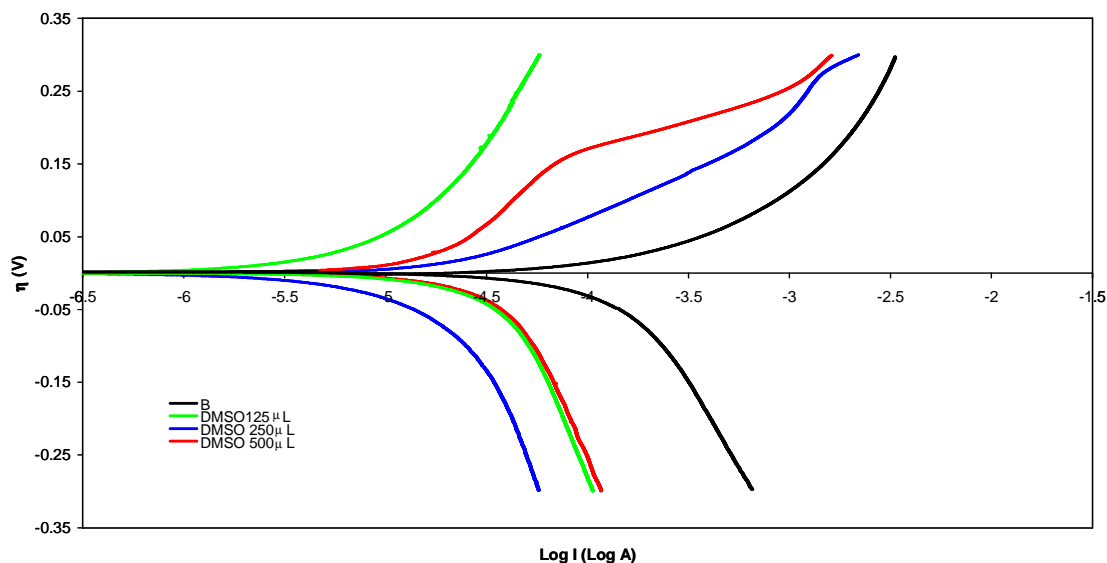


Figura 1. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 125, 250 y 500 μL de DMSO. La velocidad de barrido es de 0.1 mV/s.

Una vez que se determinó el efecto del solvente, se procedió a preparar las soluciones de los distintos compuestos orgánicos a evaluar. Esta solución se preparó de tal forma que al agregar 125, 250 y 500 μL , se obtuvieran 25, 50 y 100 ppm del compuesto en 50 mL de solución.

En la figura 2 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25 ppm de los diferentes compuestos. En ella se observa que la presencia de los diferentes compuestos orgánicos (con excepción del compuesto 3) tiene más bien un efecto de aumento de la velocidad de oxidación, mientras que la velocidad de reducción permanece casi constante. En el caso del compuesto 3 (etiquetado como I3) el efecto que se observa corresponde a la inhibición de la corrosión en general, aunque hacia sobrepotenciales mayores de 250 mV, la velocidad de oxidación alcanza y sobrepasa a la del blanco. Cabe hacer mención que, aunque se tiene un efecto de inhibición de la corrosión del sistema, no se logra tener la misma disminución alcanzada con el DMSO únicamente, por lo que se puede inferir que este compuesto también está provocando una disolución del metal, aunque en menor grado. Por otro lado, los compuestos 1, 2 y 8HQ, parecen tener mucha similitud en el mecanismo de oxidación que provocan al sistema.

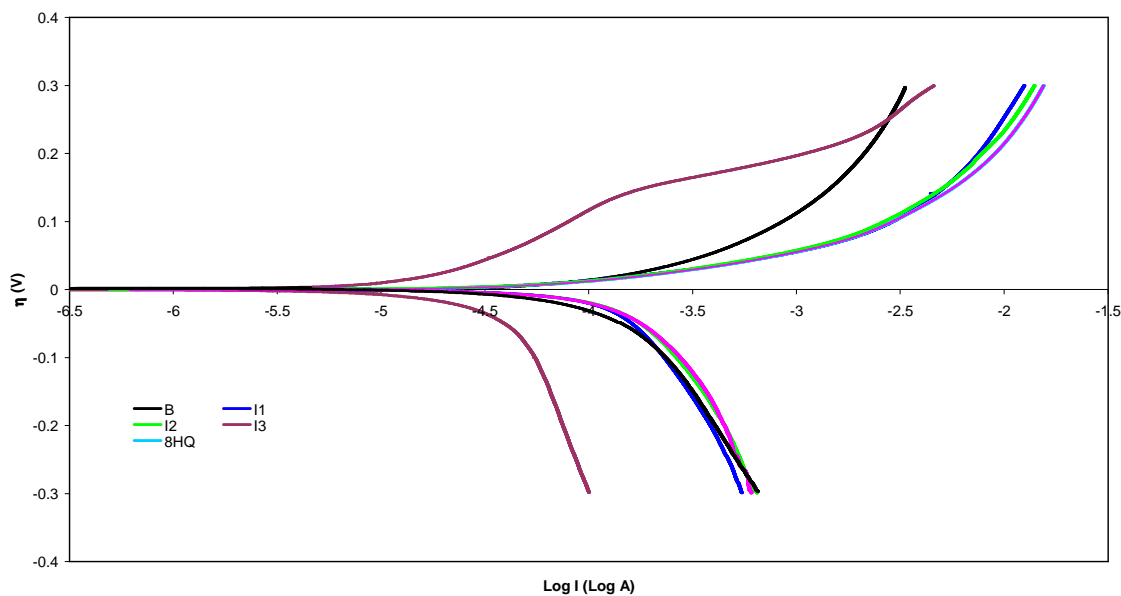


Figura 2. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 0.1 mV/s.

Cuando se agregan 50 ppm de los compuestos orgánicos, se observa que el efecto de los compuestos 1 y 8HQ permanece muy similar que a la concentración de 25 ppm. Para el compuesto 2, se observa una ligera disminución en las corrientes tanto anódicas como catódicas, siendo mayor para estas últimas, y para el compuesto 3 se observa un aumento en las velocidades de oxidación y reducción con respecto a la concentración de 25 ppm, lo cual puede deberse a que el DMSO, a esta concentración, aumenta también dichas velocidades y entonces el efecto combinado, resulta en un aumento general de la velocidad de corrosión.

Lo anterior se muestra en la figura 3, donde también se observa que hasta sobrepotenciales menores a 50 mV en el proceso de oxidación, se tiene (aparentemente) el mismo mecanismo de corrosión que para el blanco, lo que implica que probablemente, el compuesto orgánico esté actuando sobre los productos de la oxidación del metal, provocando un aumento en la disolución del mismo por la formación de compuestos solubles.

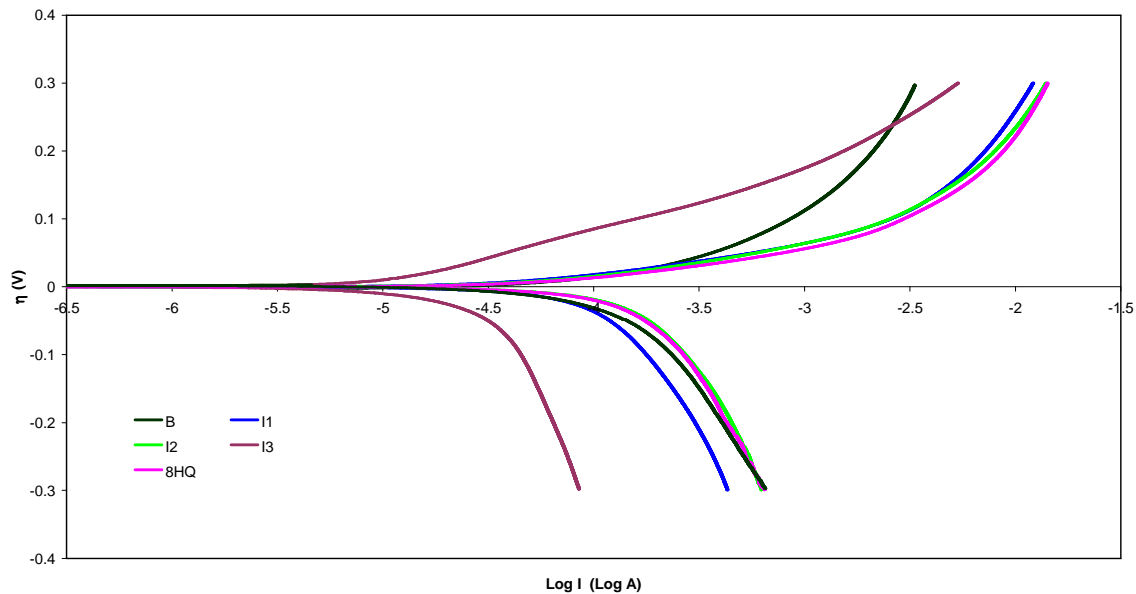


Figura 3. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 50 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 0.1 mV/s.

El efecto de la presencia de 100 ppm de los compuestos en evaluación, se muestra en la figura 4. En esta concentración de los compuestos se observa con mayor claridad la diferencia que existe en el efecto que provoca la presencia de los distintos compuestos. El inhibidor 2 no presenta cambios con respecto a las concentraciones menores, mientras que para los otros compuestos si se observa ya una separación en la forma en que actúan. El compuesto 1 provoca una ligera disminución de la velocidad de reducción, pero la velocidad de oxidación se mantiene por encima de la del blanco. Por otro lado, los compuestos 3 y 8HQ, tienen una disminución mayor de las corrientes de oxidación y reducción respecto a los otros compuestos; además presentan una similitud en la velocidad del proceso catódico, mientras que en el proceso anódico parece haber una diferencia en el mecanismo de oxidación, que para el 8HQ podría tratarse de un proceso de una sola etapa.

Cabe mencionar que a esta concentración (de 100 ppm) los compuestos 3 y 8HQ tienen un efecto similar al del DMSO cuando se agrega solo al sistema. Sin embargo el compuesto 3 es el que menos cambios tiene respecto a las diferentes concentraciones utilizadas.

Por otro lado sería necesario observar la forma de acción de estos compuestos con respecto del tiempo que permanecen en contacto con el electrodo de trabajo y la solución corrosiva. Es por ello que se realizaron experimentos en los que se dejó el electrodo sumergido en las soluciones sin y con aditivos y poder observar el efecto a tiempos de 3, 24 y 48 hrs.

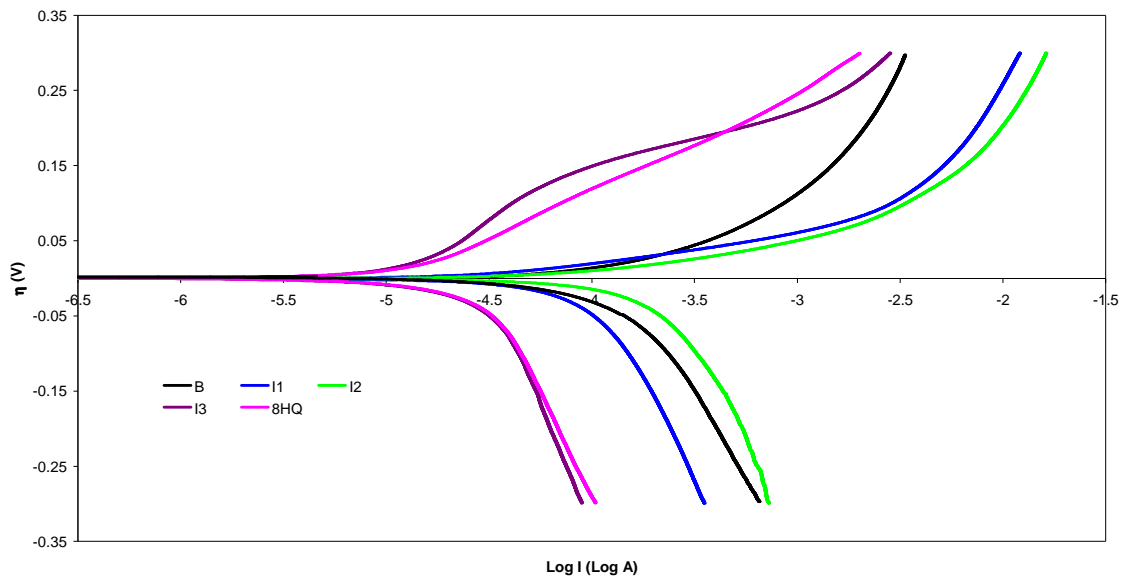


Figura 4. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 0.1 mV/s.

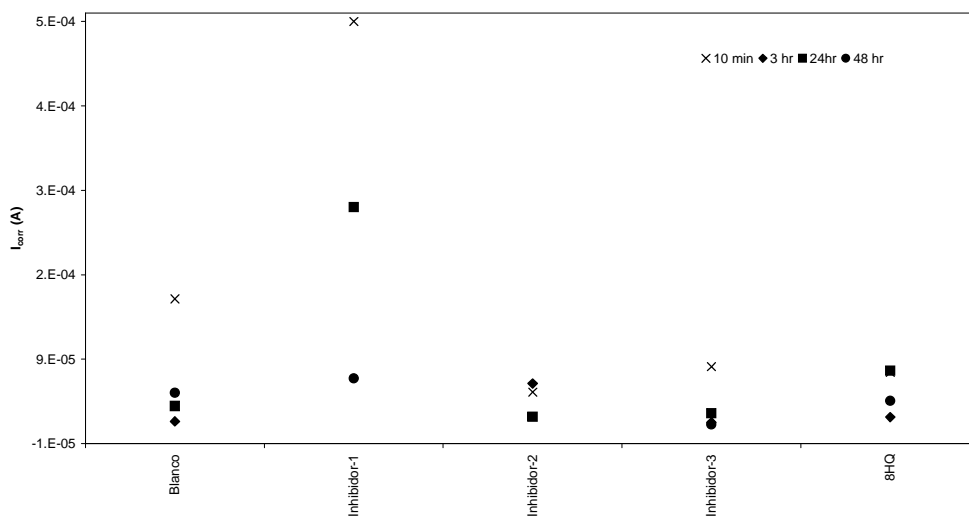


Figura 5. Gráfico de la corriente de corrosión que presentan los compuestos a los diferentes tiempos de inmersión (10 min, 3, 24 y 48 hrs.) para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100 ppm de los diferentes compuestos evaluados.

En la figura 5 se observan los valores de corrientes de corrosión del sistema a través de los diferentes tiempos de inmersión del electrodo en la solución, en ausencia y presencia de los compuestos evaluados.

La figura muestra que el compuesto con menos cambios en el tiempo es el compuesto 3. Los compuestos 1 y 2 sufren mayores cambios a 24 y las corrientes de corrosión evaluadas no se presentan con el fin de observar mejor los cambios en los demás compuestos. La corriente de corrosión para todos los compuestos (y por lo tanto la velocidad de corrosión) es muy similar a la que presenta el sistema sin aditivos, siendo el compuesto 3 el que presenta los menores valores de I_{corr} .

A continuación se resumen algunas de las observaciones físicas que se tuvieron para el sistema en presencia de los diferentes compuestos y tiempos de inmersión del electrodo.

Para el compuesto I1: A 3 horas, la solución presentó un color amarillo, con una sedimentación de partículas en forma de esponja, mientras que la superficie del electrodo presentó una oxidación total. A 24 hrs. la solución presentó un color amarillo deslavado, con suspensión de partículas en forma de esponja, el electrodo tubo una oxidación parcial en algunas partes de la superficie de contacto. Mientras que, a 48 hrs. la solución tuvo un color amarillo con sedimentación en forma esponjosa de color crema, y el electrodo se oxidó totalmente en la superficie.

Para el compuesto I2: A 3 horas la solución mostró un color amarillo deslavado, con la sedimentación de partículas escasas en forma de esponja o porosas, el electrodo tuvo una oxidación total de la superficie de contacto con el medio. A 24 hrs., la solución presentó un color poco amarillento, con alguna sedimentación de color amarillo, esto fue solo en la parte de abajo del electrodo, el electrodo se oxidó solo en una parte de su área. A 48 hrs. La solución presentó un color amarillo con la presencia de un precipitado de forma esponjosa, mientras que el electrodo se oxidó totalmente en la superficie.

Para el compuesto I3: La solución presentó un color amarillento con la sedimentación de partículas esponjosas de ese mismo color, mientras que el electrodo tuvo una oxidación parcial en la mitad de la superficie de contacto. A 24 hrs. se presentó un color amarillento en la solución, con la presencia de una sedimentación del mismo color, mientras que el electrodo sólo se oxidó parcialmente en el área de contacto. Mientras que, a 48 hrs. la solución formó una sedimentación esponjosa de color amarillo y el electrodo presentó oxidación en casi la mayor parte del área expuesta.

Para el compuesto 8OH: La solución obtuvo un color vino a 3 hrs., sin ningún tipo de sedimentación, mientras que el electrodo presentó una oxidación parcial en algunas partes de la superficie. A 24 hrs. La solución tuvo un color verde olivo con la presencia de un precipitado de color negro de forma sólida (como si el electrodo se hubiese desgastado), en la superficie del electrodo se presentó una capa negra, gruesa, de productos de corrosión y de aspecto rugoso. A 48 hrs. La solución presentó un color verde bastante turbio con la presencia de un precipitado en forma de agregados sólidos, el electrodo presentó desgaste en la totalidad de la superficie expuesta.

Para el blanco: La solución a 3 hrs., de exposición no tuvo ningún cambio en cuanto al color ni presentó sedimentación, pero el electrodo se oxidó parcialmente en la superficie. A 24 hrs., hubo un poco de sedimentación abajo del electrodo, mientras que este presentó una superficie parcialmente oxidada. A 48 hrs., se presentó una sedimentación de forma esponjosa de

color amarillo, aunque el electrodo solo presentó una oxidación parcial en la mitad de su área expuesta.

Conclusiones

Los resultados anteriores, conducen a la conclusión de que los compuestos utilizados, a pesar de tener características químicas deseables para un inhibidor de corrosión, no pueden ser usados como tales, debido a que su interacción con el metal provoca la formación de productos de corrosión solubles, aumentando la velocidad de oxidación del metal, lo cual se verá reflejado en el desgaste y degradación del metal que se someta a ellos. Por lo tanto se hará necesario modificar las características de ellos si se desea utilizarlos como inhibidores de corrosión o precursores de ellos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa del Mejoramiento del Profesorado (PROMEP), por el financiamiento del proyecto PROMEP/103.5/04/1340. J. Omar Alvarado agradece el apoyo de Diana J. Matías para el tratamiento de sus resultados y a la Dra. Rosa A. Vázquez por proporcionar el compuesto 8HQ.

Referencias

1. Veloz, M.A. Mecanismo de corrosión de acero al carbono en una solución amortiguada de ácido acético, cloruros y H₂S. Modificación por la presencia de inhibidores de corrosión. Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México, 2003.
2. Sastri B.S., Perumareddi J.R., "Selection of Corrosion inhibitors for use in sour media", Corrosion, 50, 6, 1994.
3. Método Estándar NACE TM 0177 "Laboratory testing of metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H₂S", National Association of Corrosion Engineers, NACE, 1996.