

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS SOBRE LA FORMACIÓN DE PELÍCULAS INHIBIDORAS DE CORROSIÓN

Mariangela Almeida ¹, Nathalie Ochoa ^{1*}, Nadine Pébère ², Alberto Albornoz ³, Joaquín L. Brito ³

1: Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), UMR CNRS 5085, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 04, France.

3: Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Carretera Panamericana Km 11, Altos de Pipe, Estado Miranda, Venezuela.

* E-mail: nochoa@usb.ve

Recibido: 19-Feb-2009; Revisado: 03-Jun-2009; Aceptado: 09-Jul-2009

Publicado On-Line: 21-Dic-2009

Disponible en: www.rlmm.mt.usb.ve

Resumen

Se evaluó el efecto de las condiciones hidrodinámicas sobre la inhibición de la corrosión de un acero al carbono en una solución de 200 mg/L de NaCl en presencia de aminas grasas (AG) y de sales de ácido fosfonocarboxílico (SAFC). Estas especies son empleadas como inhibidores de corrosión en circuitos de enfriamiento; su principal ventaja es su ausencia de toxicidad y su biodegradabilidad. El estudio se abordó utilizando cronopotenciometría, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y espectroscopia de fotoelectrones (XPS). Las mediciones electroquímicas revelaron que el mecanismo de inhibición de las AG es poco afectado por las condiciones hidrodinámicas del sistema. Por el contrario, en presencia de SAFC, la formación de la película inhibidora es fuertemente afectada por la velocidad de rotación del electrodo. Los resultados obtenidos por XPS demuestran que el incremento en la velocidad de rotación favorece la formación de un complejo insoluble entre las moléculas de SAFC y los cationes ferrosos. Por otra parte, a partir de los diagramas de impedancia obtenidos en presencia de SAFC para diferentes tiempos de inmersión, se obtuvo que los valores de resistencia de polarización permanecieron constantes y elevados cuando la película inhibidora se formó a altas velocidades de rotación.

Palabras Claves: *Inhibidores de corrosión, Condiciones hidrodinámicas, Espectroscopia de impedancia electroquímica.*

Abstract

In the present work, the effect of flow on the formation of inhibitive films on carbon steel was investigated in a 200 mg/L NaCl solution in the presence of fatty amines (FA) and phosphonocarboxylic acid salts (PCAS). These compounds are used as corrosion inhibitors in cooling water systems and their principal advantages are the absence of toxicity and their biodegradability. The study was carried out using chronopotentiometric curves, electrochemical impedance spectroscopy and photoelectron spectroscopy (XPS). Electrochemical measurements revealed that the inhibition mechanism in the presence of FA was slightly affected by the hydrodynamic conditions; in contrast, the effect of the electrode rotation rate was significant in the presence of PCAS. XPS analysis showed that the formation of a chelate between the PCAS molecules and the iron cations was enhanced by the increase of the rotation rate. Impedance diagrams were also obtained to investigate the influence of the immersion time on the inhibitive properties of films formed at different electrode rotation rates in the presence of PCAS. The polarisation resistance values remained high and constant when the inhibitive layer is formed at the higher rotation rates.

Keywords: *Corrosion inhibitors, Flow conditions, Electrochemical impedance spectroscopy.*

1. INTRODUCCIÓN

Los circuitos de enfriamiento presentan con frecuencia problemas de corrosión debido a la utilización de aguas naturales como fluido térmico. Estos problemas pueden provocar pérdidas económicas importantes las cuales están principalmente asociadas a la pérdida de material

metálico, a la formación de incrustaciones y/o a la proliferación de bacterias y microorganismos en las aguas. A fin de minimizar estos inconvenientes, las aguas naturales utilizadas en los circuitos de enfriamiento son tratadas con formulaciones inhibidoras con propiedades anticorrosión, antiincrustantes y biocidas. Actualmente, el

desarrollo de estas formulaciones exige el uso de compuestos inhibidores eficaces, no tóxicos para el ser humano, económicamente rentables y en la medida de lo posible, biodegradables.

Bajo este contexto, se han venido realizando una serie de trabajos [1-6] con la finalidad de estudiar la inhibición de la corrosión de un acero al carbono en una solución de 200 mg/L de NaCl en presencia de una mezcla inhibidora multicomponente compuesta principalmente por aminas grasas (AG) y sales de ácido fosfonocarboxílico (SAFC). En una primera fase del estudio, se encontró que las AG actúan como un inhibidor mixto, mientras que las SAFC actúan como un inhibidor anódico. Al optimizar las concentraciones de cada compuesto en la formulación, se alcanzó un máximo de eficiencia utilizando la mezcla 50 mg/L de AG + 200 mg/L de SAFC [1,2]. Dicha formulación fue objeto de la deposición de una patente internacional [3]. Para estas concentraciones, se evidenció un efecto sinérgico. Los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica mostraron que la adsorción de las SAFC es favorecida por la presencia de las AG en solución. Análisis de superficie realizados mediante XPS revelaron que la película protectora está compuesta por una mezcla de óxidos/hidróxidos de hierro a la cual se incorporan las moléculas inhibidoras. En efecto, un complejo insoluble se forma entre el grupo carboxilato presente en las SAFC y los cationes ferrosos el cual sella los poros y defectos de la película de productos de corrosión aumentando las propiedades protectoras de la película inhibidora formada sobre la superficie metálica [1,2].

Más recientemente, el estudio se continuó con el fin de comprender el mecanismo de acción de la mezcla inhibidora previamente optimizada [5,6]. El conjunto de resultados obtenidos reveló que las propiedades protectoras de la película inhibidora son fuertemente afectadas por las condiciones hidrodinámicas del sistema. Contrariamente a lo esperado, las propiedades protectoras del film inhibidor se refuerzan cuando éste se forma a elevadas velocidades de rotación. Según nuestro conocimiento, un solo reporte con un resultado similar ha sido publicado recientemente por Bommersbach *et al.* [7,8] al estudiar el mecanismo de inhibición de una amina terciaria y un ácido carboxílico.

El presente trabajo de investigación es una extensión de los estudios anteriores. El mismo tiene como

objeto profundizar en la comprensión de la influencia de la hidrodinámica sobre las propiedades protectoras del film inhibidor. Para ello, se evaluó la influencia de la velocidad de rotación sobre el mecanismo de inhibición de cada uno de los compuestos a las concentraciones previamente optimizadas: 50 mg/L de AG y 200 mg/L de SAFC. De esta manera, se pretende determinar si el efecto de la hidrodinámica está íntimamente ligado a la sinergia de la mezcla o es producido separadamente por alguno de los componentes de la formulación inhibidora.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se empleó como electrodo de trabajo (ET) una barra cilíndrica de acero al carbono XC35 de 1 cm² de diámetro. Su composición química expresada como porcentaje en peso es la siguiente: 0.35 C, 0.65 Mn, 0.25 Si, 0.035 P, 0.035 S y balance Fe. La microestructura del acero es ferrítico-perlítica con algunas inclusiones de MnS. La pared del cilindro fue recubierta con un polímero termo-encogible a fin de exponer exclusivamente la sección transversal del ET al medio corrosivo. Previamente a la realización de los ensayos electroquímicos, la superficie del ET fue desbastada empleando papeles de SiC de diferentes granulometrías hasta llegar a 1200 grid, se limpió la superficie con agua destilada y acetona y se secó con aire caliente. Un electrodo de calomelano saturado (ECS) y una malla cilíndrica de platino fueron empleados como electrodo de referencia y contra-electrodo, respectivamente.

El medio corrosivo de referencia consistió de una solución de cloruro de sodio, 200 mg/L, en contacto con aire. Los inhibidores utilizados en el estudio fueron una amina grasa (AG) y una sal de ácido fosfonocarboxílico (SAFC). La estructura química de los compuestos se presenta en la Figura 1. El pH de la solución de cloruro de sodio es de 5,5; cuando los inhibidores son agregados a la solución, el pH de la misma se ubica entre 8 y 10 dependiendo del compuesto utilizado. A fin de comparar los resultados obtenidos en ausencia y en presencia de inhibidor, el pH de la solución de referencia se modificó a 10 utilizando NaOH.

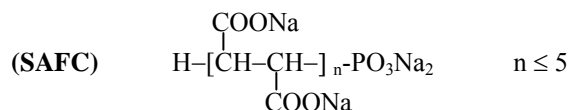
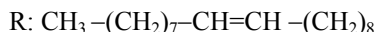
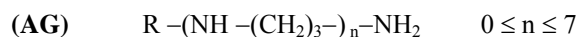


Figura 1. Estructura química de las moléculas inhibidoras.

2.2 Experimentos Electroquímicos

La caracterización electroquímica del sistema se realizó mediante cronopotenciometría y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Se utilizó un electrodo de disco rotatorio a fin de controlar la hidrodinámica del sistema. El equipo empleado para realizar las mediciones electroquímicas fue un potenciostato/galvanostato GAMRY *DHCl*. Las mediciones de impedancia electroquímica fueron realizadas bajo control potenciostático en un rango de frecuencias comprendido entre 100 kHz y 7 MHz registrándose 6 puntos por década. La amplitud de la señal de excitación se fijó en 8 mV. Las mediciones electroquímicas se realizaron al menos por triplicado, con el objeto de verificar la reproducibilidad de los resultados.

2.3 Análisis de Superficie

La composición química de la película inhibidora se estudió mediante espectroscopia de fotoelectrones (XPS) utilizando un espectrómetro VG *Escalab 220i-XL*. Las probetas a ser analizadas se obtuvieron cortando discos de aproximadamente 3 mm de espesor a partir de la barra metálica, los cuales fueron pegados a la base del ET para ser sometidas a los ensayos de corrosión. Posteriormente, estas fueron removidas de la solución, enjuagadas con agua destilada, secadas con aire caliente e introducidas mediante la cámara de ingreso rápido del instrumento a la cámara de análisis, bajo condiciones de ultra alto vacío ($\sim 10^{-10}$ torr). Los discos fueron irradiados con una fuente no monocromática de rayos X $\text{MgK}\alpha$, de 300 W de potencia. Las mediciones fueron realizadas utilizando un ángulo de incidencia de 90° . Después de sustraer el ruido de fondo, se llevó a cabo la deconvolución de los picos utilizando el programa *XPSPEAK* ver. 4.1. Las energías de enlace fueron corregidas de los posibles efectos de carga mediante

el software *XPSGRAPH102* refiriendo al pico del C1s a 284,5 eV. La composición química de la película inhibidora fue evaluada analizando los picos **Fe 2p_{3/2}** y **O 1s**. No se reportó la señal **P 2p** ya que para todas las velocidades evaluadas, la misma se confundió con el ruido de base.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Efecto de las Condiciones Hidrodinámicas sobre el Mecanismo de Inhibición de la AG

La Figura 1 muestra la evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) en presencia de 50 mg/L de AG para diferentes velocidades de rotación. Estos resultados son comparados con aquellos obtenidos en ausencia de inhibidor a una velocidad de 2000 rpm. Se seleccionó esta velocidad ya que en ausencia de inhibidor, la disolución del metal aumenta con la velocidad de rotación, en efecto, para estas condiciones, el proceso de corrosión está bajo control difusional [9]. Así, 2000 rpm se corresponde con una condición límite de evaluación. Cabe mencionar que en el rango de velocidades de rotación evaluadas el régimen de flujo es laminar [10].

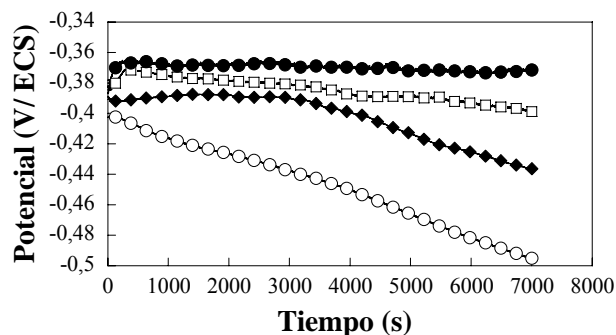


Figura 1. Evolución del E_{corr} en función del tiempo de inmersión en presencia de 50 mg/L de AG para diferentes velocidades de rotación: (♦) 100 rpm, (□) 1000 rpm, (●) 2000 rpm y en la solución de referencia (○) a 2000 rpm.

En presencia de AG, el potencial de corrosión es más anódico que aquel obtenido en la solución de referencia. Además, a medida que aumenta la velocidad de rotación, éste se desplaza hacia valores más positivos estabilizándose con mayor facilidad (Tabla 1). Por su parte, en ausencia de inhibidor, el potencial de corrosión se desplaza constantemente hacia valores catódicos indicando una constante disolución del metal en el medio corrosivo [9]. En la Figura 2 se muestran los diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión en presencia de

AG luego de 2 h de inmersión. Estos son comparados con aquel obtenido en ausencia de inhibidor a 2000 rpm (Figura 3).

Tabla 1. Potenciales de corrosión del acero al carbono luego de 2 h de inmersión en presencia de AG.

Solución	Ω (rpm)	E_{corr} (mV/ECS)
Referencia	2000	-495 ± 10
	100	-449 ± 12
50 mg/L de AG	1000	-430 ± 31
	2000	-377 ± 6

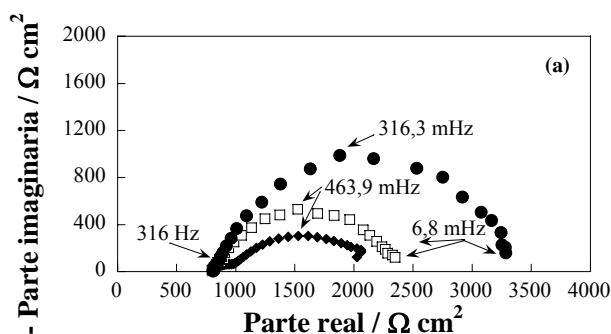


Figura 2. Diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión en presencia de 50 mg/L de AG luego de 2 horas de inmersión para diferentes velocidades de rotación: (♦) 100 rpm, (□) 1000 rpm y (●) 2000 rpm.

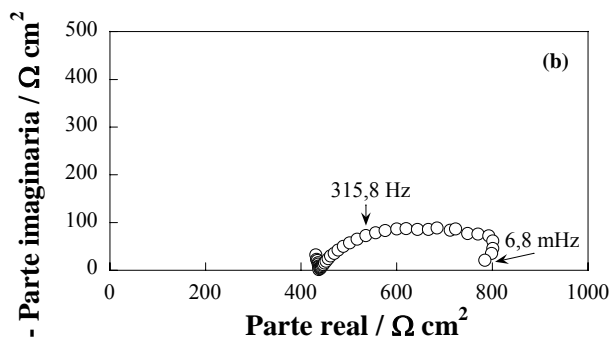


Figura 3. Diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión en ausencia de inhibidor a 2000 rpm.

La Tabla 2 muestra los parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia: R_p corresponde a la resistencia de polarización, la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del metal, y C_i corresponde a la capacitancia interfacial. El valor de R_p fue obtenido extrapolando el diagrama de impedancia sobre el eje de los reales. El valor de C_i se calculó utilizando la ecuación:

$$C_i = \frac{1}{2\pi f_{max} R_p} \quad (1)$$

donde f_{max} es el valor de frecuencia para el cual la parte imaginaria de la impedancia es máxima y R_p es la resistencia de transferencia de carga en los poros y/o defectos de la película inhibidora.

Tabla 2. Parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia presentados en la figura 3.

Solución	Ω (rpm)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_i ($\mu F.cm^{-2}$)
Referencia	2000	350	800
	100	1300	264
50 mg/L de AG	1000	1700	202
	2000	2500	201

Comparando los resultados presentados en la Figura 3, se observa que los diagramas de impedancia obtenidos en presencia de AG son de mayor tamaño que aquel obtenido en la solución de referencia. Además, la forma de los diagramas depende de la velocidad de rotación: un sólo bucle capacitivo es observado para 1000 y 2000 rpm mientras que dos constantes de tiempo son obtenidas para 100 rpm. En este caso, el bucle obtenido a altas frecuencias se atribuye a la formación de una película de productos de corrosión poco protectora a la cual se incorporan las moléculas inhibidoras (Figura 4a) [1,9]. El bucle de baja frecuencia se atribuye a la resistencia de transferencia de carga en los poros y/o defectos de la película de productos de corrosión [2,7,9,11].

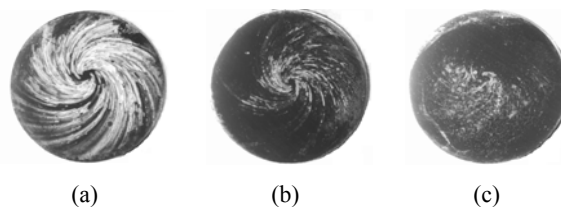


Figura 4. Superficie del electrodo de trabajo luego de 2 horas de inmersión en presencia de 50 mg/L de AG para diferentes velocidades de rotación: (a) 100 rpm, (b) 1000 rpm y (c) 2000 rpm.

Cabe destacar que para una misma concentración de AG (50 mg/L), el incremento en la velocidad de rotación produce un aumento de R_p y una disminución de los valores de C_i (Tabla 2). En este sentido, la variación de la capacitancia puede ser interpretada como una medida de la porosidad de la

película inhibidora [2,7, 10, 12]. Este resultado, sugiere que un aumento en la velocidad de rotación favorece la adsorción de las AG sobre la superficie del metal en acuerdo con el ennoblecimiento y la estabilización del potencial de corrosión obtenido a partir de las curvas cronopotenciométricas y el estado superficial de los electrodos luego de 2 horas de inmersión. En ausencia de inhibidor, el bajo valor de R_p y el alto valor de C_i son consecuencia de la importante corrosión que sufre el acero al carbono durante las 2 h de inmersión en la solución 200 mg/L de NaCl [9-14].

3.2 Efecto de las Condiciones Hidrodinámicas sobre el Mecanismo de Inhibición de las SAFC

La Figura 5 presenta la evolución del potencial de corrosión en presencia de 200 mg/L de SAFC para las velocidades de rotación evaluadas: 100, 1000 y 2000 rpm. Al igual que en el caso anterior, los resultados son comparados con aquellos obtenidos en ausencia de inhibidor para una velocidad de rotación de 2000 rpm.

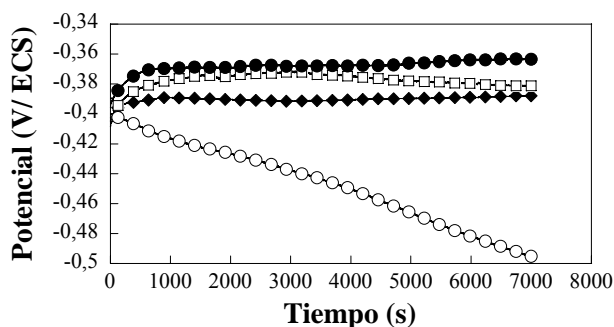


Figura 5. Evolución del E_{corr} en función del tiempo de inmersión en presencia de 200 mg/L de SAFC para diferentes velocidades de rotación: (◆) 100 rpm, (□) 1000 rpm, (●) 2000 rpm y en la solución de referencia (○) a 2000 rpm.

La variación del E_{corr} es similar a la obtenida en presencia de AG; sin embargo, en presencia de SAFC, los valores de E_{corr} son ligeramente más anódicos independientemente de la velocidad de rotación (Tabla 3). Este resultado está en concordancia con el carácter anódico de este compuesto [1,2].

La Figura 6 presenta los diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión luego de 2 h de inmersión en la solución que contiene 200 mg/L de SAFC para diferentes velocidades de rotación. Se observa que los mismos están constituidos por un

sólo bucle capacitivo el cual incrementa de tamaño a medida que aumenta la velocidad de rotación. Cabe destacar que en presencia de SAFC los valores de R_p son al menos 10 veces más grandes que aquellos obtenidos en presencia de AG (Tabla 4). En efecto, la superficie metálica permanece brillante luego de 2 horas de inmersión independientemente de la velocidad de rotación como se aprecia en la Figura 7, donde se muestra un de la superficie obtenida; en este caso, para una velocidad de rotación de 1000 rpm. Este resultado sugiere que la película inhibidora formada en presencia de SAFC es más compacta y protectora que aquella formada en presencia de AG.

Tabla 3. Potenciales de corrosión del acero al carbono obtenidos luego de 2 h de inmersión en presencia de SAFC.

Solución	Ω (rpm)	E_{corr} (mV/ECS)
Referencia	2000	-495 ± 10
	100	-386 ± 1
200 mg/L de SAFC	1000	-381 ± 1
	2000	-356 ± 7

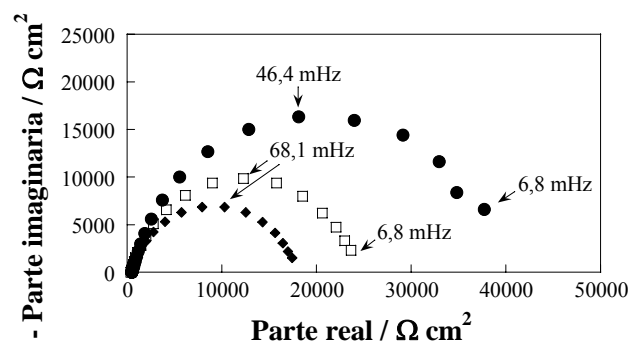
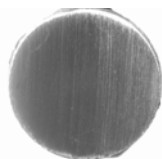


Figura 6. Diagramas de impedancia obtenidos en presencia de 200 mg/L de SAFC luego de 2 horas de inmersión al E_{corr} para diferentes velocidades de rotación: (◆) 100 rpm, (□) 1000 rpm y (●) 2000 rpm.

Estudios anteriores demuestran que para alcanzar cierto nivel de protección en presencia de SAFC es necesario utilizar dosis relativamente elevadas. En caso contrario, el carácter anódico de este compuesto estimula la corrosión por picadura [1].

Tabla 4. Parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia presentados en la figura 6.

Solución	Ω (rpm)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_i ($\mu F.cm^{-2}$)
Referencia	2000	350	800
	100	17475	134
200 mg/L de SAFC	1000	23550	100
	2000	37500	92

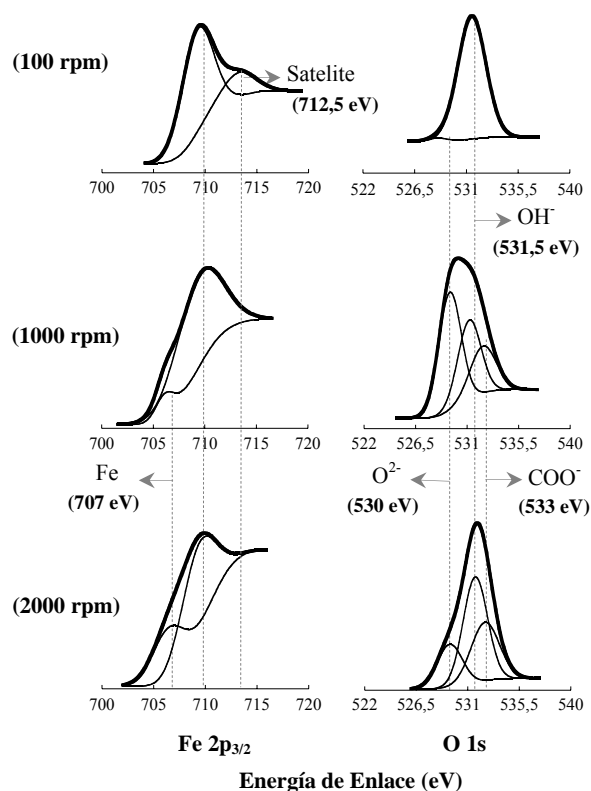
**Figura 7.** Superficie del electrodo de trabajo luego de 2 horas de inmersión en presencia de 200 mg/L de SAFC para una velocidad de rotación de 1000 rpm.

3.3 Caracterización de la película inhibidora formada sobre la superficie del acero en presencia de SAFC

La Figura 8 muestra los espectros XPS en las regiones **Fe 2p_{3/2}** y **O 1s**, obtenidos sobre las películas inhibidoras formadas en presencia de SAFC. Independientemente de la velocidad de rotación, el espectro del Fe 2p está constituido por un pico alrededor de 710 eV, atribuido a una mezcla de óxido/hidróxido de hierro. La señal observada a 712,5 eV en el caso del film inhibidor formado a 100 rpm, se atribuye a un pico satélite “shake-up”, el cual es producto de transiciones electrónicas entre orbitales internos del átomo de hierro provocadas por la foto-ionización [15]. Para 1000 y 2000 rpm, se observa un pico alrededor de los 707 eV el cual se corresponde con la señal del hierro metálico [15-17]. Cabe destacar que la intensidad de dicho pico aumenta con el incremento en la velocidad de rotación del electrodo. Este resultado, sugiere que el espesor de la película inhibidora disminuye a medida que ésta se forma a mayores velocidades de rotación [4-6].

El espectro del O 1s muestra picos a 530, 531,5 y 533 eV. La distribución e intensidad de estas señales varía en función de la velocidad a la cual se formó el film inhibidor. Los picos obtenidos a 530 y 531,5 eV se corresponden con la energía de enlace de los iones O^{2-} y OH^- respectivamente. Este resultado, en conjunto con los espectros del Fe 2p, corrobora que la película inhibidora está principalmente compuesta

por una mezcla de óxido e hidróxido de hierro. Por su parte, la señal observada a 533 eV para 1000 y 2000 rpm corresponde a la energía de enlace del ion carboxilato (COO^-) el cual es un grupo funcional de la molécula de SAFC [16]. La misma se atribuye a la formación de un complejo insoluble entre el ion carboxilato y el sustrato metálico oxidado [1-7,17,18,19]. Observaciones utilizando microscopía de fuerza atómica (AFM) demuestran que dicho complejo se forma preferencialmente en los defectos de una película de óxido/hidróxido de hierro, resultando en el sellado y la reparación de la misma [17].

**Figura 8.** Espectros XPS en las regiones Fe 2p_{3/2} y O 1s obtenidos sobre la superficie del acero luego de 2 h de inmersión en presencia de 200 mg/L de SAFC a diferentes velocidades de rotación.

Es importante destacar que la intensidad relativa de esta señal aumenta con la velocidad de rotación. Este resultado, en concordancia con los estudios anteriores realizados en presencia de la mezcla inhibidora: 50 mg/L de AG + 200 mg/L de SAFC, demuestra que la formación del complejo insoluble está favorecida por el aumento de la velocidad de rotación del electrodo.

3.4 Efecto del tiempo de inmersión sobre las propiedades inhibitorias de corrosión de las SAFC para diferentes velocidades de rotación

La Figura 9 muestra los diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión en presencia de 200 mg/L de SAFC luego de 2, 6 y 24 horas de inmersión. Los mismos fueron trazados a fin de estudiar la estabilidad de la película inhibitoria formada en presencia de 200 mg/L de SAFC para diferentes velocidades de rotación del ET: 100 y 1000 rpm.

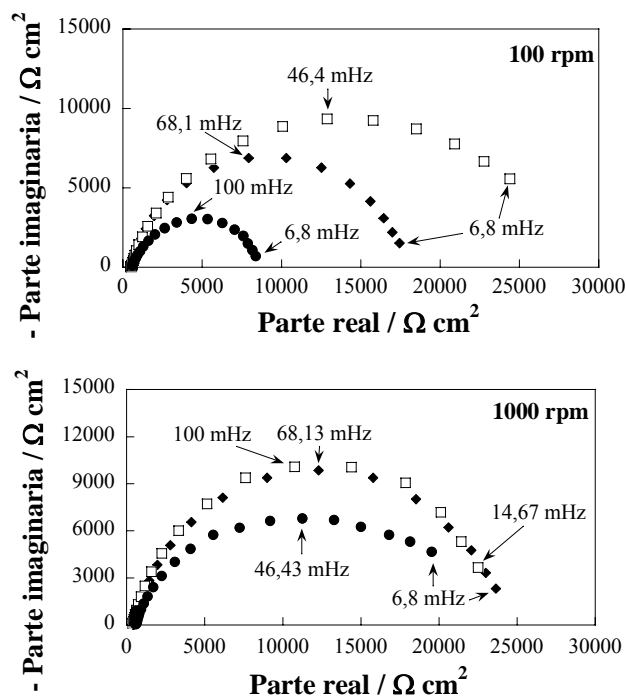


Figura 9. Diagramas de impedancia obtenidos al potencial de corrosión en presencia de 200 mg/L de SAFC luego de (♦) 2 h, (□) 6 h y (●) 24 h de inmersión para velocidades de rotación de 100 rpm y 1000 rpm.

Se observa que los diagramas de impedancia están constituidos por un sólo bucle capacitivo independientemente de la velocidad de rotación y del tiempo de inmersión. En la Tabla 5 se presentan los parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia. Cuando la película inhibitoria se forma a 100 rpm, la resistencia a la polarización aumenta entre 2 y 6 horas para luego disminuir considerablemente al cabo de 24 horas de inmersión. Esta disminución está acompañada de un aumento en la capacitancia interfacial lo que indica el deterioro en las propiedades protectoras del film inhibitorio formado a una velocidad de rotación de 100 rpm. Por el contrario, cuando la película se

forma a 1000 rpm, el valor de R_p es elevado y permanece relativamente constante entre 2 y 24 horas de inmersión. Cabe destacar que el bucle obtenido luego de 24 h de inmersión es achatado lo que traduce una dispersión en las constantes de tiempo a lo largo de la superficie del electrodo. En este sentido, C_i no puede ser interpretado como un valor de capacitancia interfacial [20]. La depresión del diagrama de impedancia pudiera entonces estar relacionada con el establecimiento de un control difusional en el que el transporte de oxígeno a través de la película inhibitoria pasa a controlar la cinética del proceso electroquímico y/o con la densificación de la película inhibitoria formada a 1000 rpm cuando el tiempo de inmersión aumenta.

Tabla 5. Parámetros característicos obtenidos a partir de los diagramas de impedancia presentados en la Figura 9.

Ω (rpm)	Tiempo de inmersión (h)	R_p ($\Omega.cm^2$)	C_i ($\mu F.cm^{-2}$)
100	2	17475	134
	6	25200	136
	24	7750	205
1000	2	23550	100
	6	23000	70
	24	24440	-

Los resultados anteriores indican que las propiedades protectoras de película inhibitoria formada en presencia de sales son fuertemente dependientes de las condiciones hidrodinámicas del sistema tal y como lo muestran los resultados electroquímicos y la caracterización por XPS. Así, la película formada a 1000 rpm es más estable, compacta y protectora que aquella formada a 100 rpm.

4. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos a partir de la caracterización electroquímica muestran que el mecanismo de inhibición de los compuestos utilizados en este estudio (AG y SAFC) es afectado por las condiciones hidrodinámicas del sistema. Particularmente, en presencia de sales de ácido fosfonocarboxílico (SAFC), se obtuvo un incremento importante en el valor de la resistencia a la polarización cuando la velocidad de rotación del electrodo aumentó de 100 a 1000 rpm. El análisis de los espectros obtenidos por

XPS reveló la formación de un complejo insoluble entre los grupos carboxilatos presentes en la molécula de SAPC y los cationes ferrosos la cual es favorecida por el incremento en la velocidad de rotación. Dicho complejo sella los poros y defectos de la película de productos de corrosión haciéndola más compacta, protectora y estable.

- Los resultados presentados en este trabajo no permiten descartar la contribución de las AG al comportamiento observado en presencia de la mezcla inhibidora (50 mg/L de AG + 200 mg/L de SAFC) en función de la velocidad de rotación. Sin embargo, los resultados aquí presentados permiten inferir que el efecto de la hidrodinámica es provocado principalmente por la presencia de las SAFC en la formulación.

5. REFERENCIAS

- [1] Ochoa N, Baril G, Moran F, Pébère N, *J. Appl. Electrochem.* 2002; **32** (5): 497-504.
- [2] Ochoa N, Moran F, Pébère N, *J. Appl. Electrochem.* 2004; **34** (5): 487-493.
- [3] International patent N° PCT/FR99/01408.
- [4] Ochoa N, Moran F, Pébère N, Tribollet B. *Corros. Sci.* 2005; **47** (3): 593-604.
- [5] Ochoa N, Moran F, Pébère N, Tribollet B, "Inhibitive Properties of Fatty Amines in Association with Phosphonocarboxylic Acid Salts for Corrosion Protection of Carbon Steel". En: *Proceedings del 10th European Symposium on Corrosion Inhibitors (10SEIC) 2005*. Ferrara (Italia): Ann. Uni. Ferrara, N.S., 2005, p. 249-261.
- [6] Srisuwan N, Ochoa N, Pébère N, Tribollet B, *Corros. Sci.* 2008; **50** (5): 1245-1250.
- [7] Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet J.-P, Normand B, *Electrochim. Acta* 2005; **51** (6): 1076-1084.
- [8] Bommersbach P, Alemany-Dumont C, Millet J.-P, Normand B, *Electrochim. Acta* 2006; **51** (19): 4011-4018.
- [9] Duprat M, Lafont M-C, Moran F, Dabosi F, *Electrochim. Acta* 1985; **30** (3): 353-365.
- [10] Bard AJ, Faulkner LR, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Application*, 2nd Ed. New York (USA): JohnWiley & Sons, Inc., 2001.
- [11] Cao C, *Corros. Sci.* 1996; **38** (12): 2073-2082.
- [12] Monticelli C, Frignani A, Trabaneli G, *J. Appl. Electrochem.* 2002; **32** (5): 527-535.
- [13] Jüttner K, Lorenz WJ, Kending MW, Mansfeld F, *J. Electrochem. Soc.* 1988; **135** (2): 332-339.
- [14] Altube A, Takenouti H, Beaunier L, Kedam M, Joiret S, Borensztajn S, Pillier F, Pierna AR, *Corros. Sci.* 2003; **45** (4): 685-692.
- [15] Grosvenor AP, Kobe BA, Biesinger MC, McIntyre NS, *Surf. Interface Anal.* 2004; **36** (12): 1564-1574.
- [16] Asami K, Hashimoto K, Shimodaira S, *Corros. Sci.* 1976; **16** (1): 35-45.
- [17] Suzuki T, Nishihara H, Aramaki K, *Corros. Sci.* 1996; **38** (8): 1223-1234.
- [18] Olson C-OA, Argawal P, Frey M, Landolt D, *Corros. Sci.* 2000; **42** (7): 1197-1211.
- [19] Agarwal P, Landolt D, *Corros. Sci.* 1998; **40** (4-5): 673-691.
- [20] Orazem ME, Tribollet B, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. New Jersey (USA): John Wiley & Sons Inc., 2008.