



Evaluación de Velocidades de Corrosión de Cupones Corrosimétricos en Medio Amargo, Utilizando el Evaluador Dinámico

Segunda Parte

Las pruebas de corrosión se realizaron utilizando testigos corrosimétricos rectangulares de acero al carbono SAE 1010

Pruebas de corrosión realizadas a 60 °C

En la Tabla II se presentan los valores de pérdida de peso y velocidad de corrosión de seis cupones corrosimétricos, inmersos en Salmuera NACE (medio amargo), a una temperatura de 60 °C. A diferencia de 40 °C, en esta Tabla se observa un incremento en la pérdida de peso del acero y una menor dispersión de los datos. Los valores de pérdida de peso promedio para cada condición son: 31.05 mg para una relación 50:50, 34.55 mg para una relación de 80:20 y 37.43 mg para una relación de 90:10 y las variaciones obtenidas en cada caso son 1.6, 1.9 y 1.5 mg, respectivamente; esta variación en los valores, muestra la repetibilidad obtenida a esta condición de temperatura. De igual manera, la corrosividad de la salmuera se puede determinar a partir de los resultados de velocidad de corrosión promedio, obteniéndose: 54.51 mpa (relación 50:50), 60.66 mpa (relación 80:20) y 65.72 mpa (relación 90:10). Es posible establecer que la corrosión de los cupones de acero es mayor, conforme se incrementa la relación en volumen de salmuera – keroseno; los cuales son congruentes, considerando que la fase acuosa es la de mayor corrosividad.

Este incremento en la oxidación del acero, se debe principalmente al incremento en la temperatura de prueba, la cual favorece la cinética de oxidación del mismo, la llegada de especies iónicas y la solubilidad de los compuestos de hierro formados superficialmente. También se puede sugerir que, bajo esta condición de temperatura, la mojabilidad y el contacto de la salmuera con los cupones es mayor y homogéneo, lo que podría explicar la repetibilidad en los valores de pérdida de peso de los cupones, variando la relación de salmuera – keroseno.

Con el propósito de visualizar la influencia del oxígeno molecular en la pérdida de peso del acero, se realizaron las pruebas de corrosión a las mismas condiciones de temperatura, sin burbujear N₂ durante la preparación de la salmuera. Los resultados de pérdida de peso fueron los siguientes: 27.9 a 33.6 mg (para una relación en volumen 50:50), 37.3 a 40.2 mg (para una relación en volumen 80:20) y 39 a 45.9 mg (para una relación en volumen 90:10). Se puede observar que la pérdida de peso de los cupones y la variación de los resultados es mayor, respecto al medio amar-



Tabla II. Valores de pérdida de peso y velocidad de corrosión obtenidos por la prueba de la rueda en medio amargo, variando la relación de la Salmuera – Keroseno, burbujeando N₂ a una temperatura de 60 °C y 30 rpm.

Relación Salmuera	Cupón	Peso Inicial, W _i	Peso Final, W _f (g)	Diferencia de Pesos, ΔW	Velocidad de Corrosión
50 – 50	1	0.9698	0.9398	0.03	52.67
	2	0.9656	0.9342	0.0314	55.12
	3	0.966	0.9356	0.0304	53.37
	4	0.9581	0.9268	0.0313	54.95
	5	0.9589	0.9283	0.0306	53.72
	6	0.9523	0.9197	0.0326	57.23
80 – 20	1	0.9548	0.922	0.0328	57.58
	2	0.9605	0.9247	0.0358	62.85
	3	0.9548	0.9215	0.0333	58.46
	4	0.9588	0.9223	0.0365	64.08
	5	0.9653	0.9326	0.0327	57.41
	6	0.9648	0.9286	0.0362	63.55
90 – 10	1	0.9559	0.917	0.0389	68.29
	2	0.9566	0.9197	0.0369	64.78
	3	0.9676	0.9314	0.0362	63.55
	4	0.95	0.9117	0.0383	67.24
	5	0.968	0.9315	0.0365	64.08
	6	0.9648	0.927	0.0378	66.36

go preparado burbujeando N₂. La corrosión promedio del acero a estas condiciones son: 53.95 mpa (relación 50:50), 68.58 mpa (relación 80:20) y 75.46 mpa (relación 90:10). Este incremento en la velocidad de corrosión del acero, además de la temperatura, se debe a la presencia de oxígeno molecular en la salmuera (6 – 8 ppm); el cual es un oxidante frente al acero⁹. La forma de interaccionar del oxígeno durante la oxidación del acero, es actuando como un par *redox* adicional a la reducción de los protones del medio y/o el agua; incrementando la contribución anódica debido a la oxidación del acero.

Bajo estas consideraciones, la oxidación del acero es diferente, llevando consigo la

formación de óxidos y sulfuros de hierro con proporciones diferentes; esto último influye en la cinética de la oxidación del acero con la temperatura. De esta manera la pérdida metálica del acero es mayor y por ende la variación (mayor dispersión) en los resultados.

En el caso de Pemex, previo a su aceptación y dosificación en campo, se establece una eficiencia mínima de inhibición del 90 por ciento en cualquiera de las concentraciones de 5, 10, 25 y 50 mg/L1



Pruebas de corrosión realizadas a 80 °C

En la Tabla III se presentan los valores de pérdida de peso y velocidad de corrosión de seis cupones corrosimétricos inmersos en Salmuera NACE (medio amargo), a una temperatura de 80 °C. Se puede observar que a esta temperatura se nota un incremento en la pérdida metálica de los cupones en relación a 40 °C; sin embargo, este aumento es moderado debido a que los resultados son menores en comparación a 60 °C. Los datos promedio de pérdida de peso para esta temperatura son los siguientes: 25.22 ± 2 mg (relación 50:50), 30.74 ± 1.76 mg (relación 80:20) y 31.48 ± 1.62 mg (relación 90:10); al igual que en el caso anterior, la repetibilidad de las medi-

ciones se debe al hecho de desplazar el O₂ disuelto. Es importante mencionar, además, que a esta condición de temperatura las velocidades de corrosión promedio son: 44.27 mpa, 53.97 mpa y 55.26 mpa, para las relaciones 50:50, 80:20 y 90:10, respectivamente; esta tendencia observada es congruente con la corrosividad esperada para la mezcla salmuera – hidrocarburo.

De manera paralela, se llevaron a cabo pruebas de corrosión sin burbujear N₂ a la salmuera, variando la relación en volumen de salmuera – keroseno, se obtuvieron los siguientes valores de pérdida de peso: 21.2 a 28.9 mg, 22.1 a 27.9 mg y 23.3 a 27.6 mg, para las relaciones 50:50, 80:20 y 90:10, respectivamente. Las velocidad-

Tabla III. Valores de pérdida de peso y velocidad de corrosión obtenidos por la prueba de la rueda en medio amargo, variando la relación de la Salmuera – Keroseno, burbujeadando N₂ a una temperatura de 80 °C y 30 rpm.

Relación Salmuera	Cupón	Peso Inicial, W _i	Peso Final, W _f (g)	Diferencia de Pesos, ΔW	Velocidad de Corrosión
50 – 50	1	0.9492	0.9246	0.0246	43.19
	2	0.9668	0.9433	0.0235	41.26
	3	0.9589	0.9316	0.0273	47.93
	4	0.9602	0.9333	0.0269	47.22
	5	0.9563	0.9323	0.024	42.13
	6	0.9591	0.9341	0.025	43.89
80 – 20	1	0.9551	0.9226	0.0325	57.06
	2	0.9651	0.9347	0.0304	53.37
	3	0.967	0.9354	0.0316	55.48
	4	0.9568	0.9329	0.0239*	41.96*
	5	0.9583	0.9292	0.0291	51.09
	6	0.9667	0.9366	0.0301	52.84
90 – 10	1	0.9495	0.9179	0.0316	55.48
	2	0.948	0.9177	0.0303	53.19
	3	0.9512	0.9207	0.0305	53.54
	4	0.9522	0.92	0.0322	56.53
	5	0.9514	0.9154	0.036*	63.2*
	6	0.9574	0.9246	0.0328	57.58

* Resultados que están fuera de tendencia y no son considerados para el análisis.

des de corrosión promedio son: 42.08 mpa, 44.42 mpa y 44.42 mpa, conforme la relación de salmuera – keroseno es mayor. De acuerdo a estos datos no se registra una tendencia definida en cuanto a la corrosividad del medio, además de mostrar una variación de al menos 4.3 mg para una relación de 90:10; estos resultados, como ya se mencionó, se deben a la presencia de oxígeno molecular en la salmuera.

De acuerdo a los resultados obtenidos de pérdida de peso, variando la temperatura de prueba, la relación en volumen Salmuera – Hidrocarburo, en ausencia y presencia de oxígeno molecular, se alcanza una mayor corrosividad en la salmuera NACE (medio amargo) para una temperatura de 60 °C. Esto podría deberse a que, bajo estas condiciones de prueba, utilizando el equipo de la rueda, se tiene las condiciones más apropiadas que favorecen la oxidación del acero, debido a un mayor contacto con la salmuera, un incremento en la cinética de oxidación y probablemente una menor protección del acero; debido a la formación de sulfuros de hierro en mayor proporción. Por el contrario, es probable que, en otras condiciones de prueba, la estabilidad y protección de los productos de corrosión formados sean diferentes, lo que puede influir en la oxidación de los cupones.

Basado en lo anterior, se propone que una temperatura de 60 °C, es la más adecuada para realizar las pruebas de eficiencia de inhibidor, utilizando el método de la rueda, y con el fin de minimizar la variación de los resultados de pérdida de peso, se sugiere burbujear N₂ durante la preparación de la salmuera NACE 1D182. En la normativa de Pemex (NRF-005-Pemex-2009), se ha establecido que la prueba de eficiencia de inhibidores de corrosión se debe de llevar a cabo bajo condiciones experimentales lo más cercano a las condiciones de operación de cada ducto; es decir, temperatura, corte de agua (porcentaje de fase acuosa en campo), concentración de gases, salinidad de la salmuera, entre otros; inclusive se ha sugerido utilizar salmuera de campo. Sin embargo, uno de los inconvenientes al evaluar la eficiencia de inhibidores de corrosión, está relacionado con la diversidad en composición química que presentan las salmueras en campo (diferente salinidad). De esta manera, el uso de la salmuera NACE 1D182 es la más adecuada, debido a su composición química con alto contenido de sa-

les en comparación con otras salmueras de trabajo, por ejemplo, la indicada en la NACE 1D196 y la ASTM D1141 [10,11].

Por otro lado, la eficiencia de inhibición del proceso de corrosión (EI), se puede determinar a partir de los datos de velocidad de corrosión o pérdida de peso, utilizando la siguiente ecuación:

$$\%EI = \frac{(CR_{bco} - CR_{inh})}{CR_{bco}} \times 100 = \frac{(\Delta W_{bco} - \Delta W_{inh})}{\Delta W_{bco}} \times 100$$

donde:

ΔW_{bco} es la diferencia de pesos promedio de los cupones corrosimétricos inmersos en salmuera NACE sin inhibidor, g.

ΔW_{inh} es la diferencia de pesos promedio de los cupones corrosimétricos inmersos en salmuera NACE con inhibidor, g.

La equivalencia mostrada en la ecuación 3, se puede derivar sustituyendo los parámetros de la ecuación 2. La importancia de esta ecuación, está asociado con los valores de pérdida de peso en ausencia de inhibidor de corrosión (blancos), bajo diferentes condiciones de prueba. A manera de ejemplo se puede considerar la pérdida de peso promedio (31 mg), obtenido para una relación de 50:50 volumen Salmuera – Keroseno y 60 °C (ver Tabla II). Para alcanzar una eficiencia mayor al 90 por ciento (ecuación 3), como lo establece la normativa vigente de Pemex¹, la pérdida de peso promedio de los cupones en presencia de inhibidor debe ser máximo de 3.1 mg (0.0031 g).

La corrosión interior en ductos enterrados se debe, principalmente, a la fase acuosa (salmuera) transportada junto con el hidrocarburo, cuya corrosividad se incrementa en presencia de gases corrosivos.



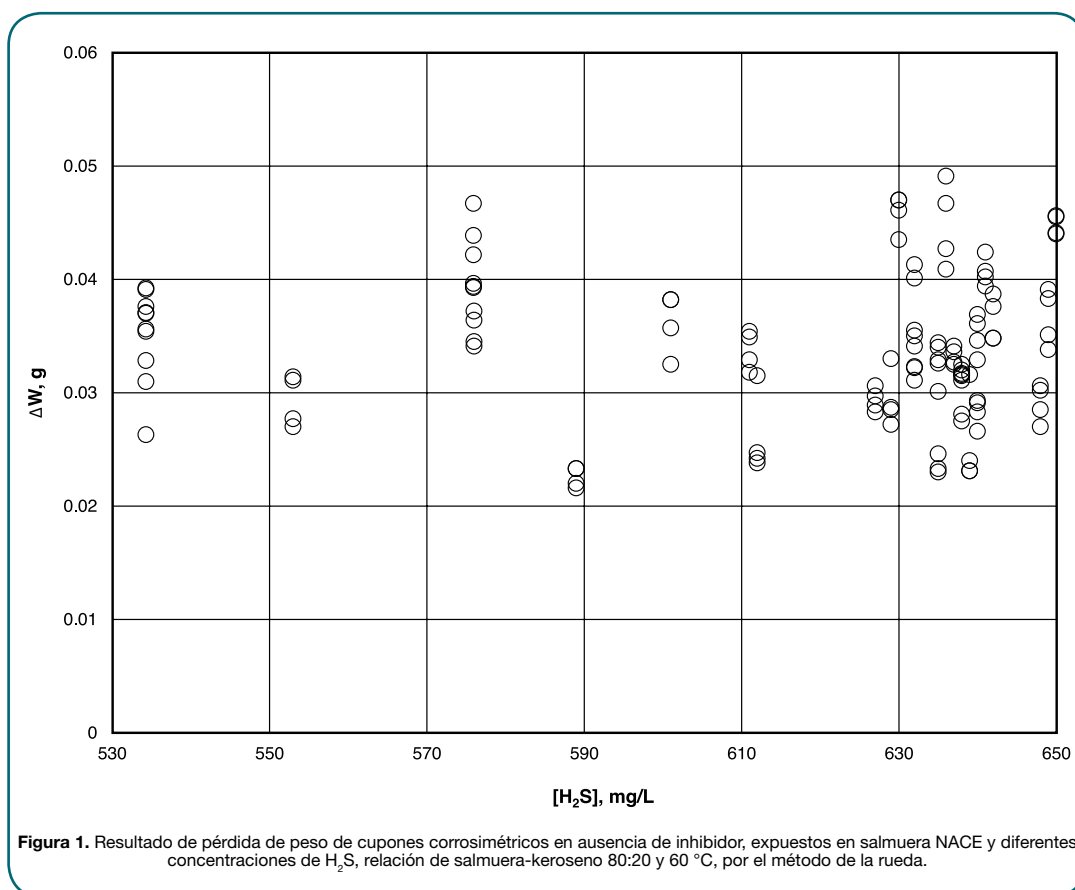


Figura 1. Resultado de pérdida de peso de cupones corrosimétricos en ausencia de inhibidor, expuestos en salmuera NACE y diferentes concentraciones de H₂S, relación de salmuera-keroseno 80:20 y 60 °C, por el método de la rueda.

Sin embargo, conforme los valores de pérdida de peso sean menores a 18 mg, por ejemplo, los obtenidos a 40 °C y relaciones en volumen 80:20 y 90:10, la incertidumbre de las mediciones se incrementa; requiriéndose el uso de una balanza con mayor exactitud, para detectar valores en el orden de milésimas a diezmilésimas de gramo. En cualquier caso, si se toma en consideración la dificultad de realizar el montaje experimental de la prueba y el factor humano, resulta imprescindible contar con una balanza analítica de gran precisión; la cual deberá encontrarse en perfectas condiciones físicas, ambiente controlado y respaldada por servicios de calibración por un laboratorio que cuente con certificación con dependencias como la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA) y/o el Centro Nacional de Metrología (CENAM). Esto es importante de mencionar, debido a que en la mayoría de las veces la balanza analítica utilizada NO cuenta con estos estándares de calibración ofrecidos por un laboratorio acreditado ante la EMA, y las condiciones de instalación no son adecuadas.

Los inconvenientes antes mencionados en el método de la rueda, se pueden minimizar si las

pruebas de eficiencia se realizan a una temperatura de 60 °C y variando la relación en volumen de salmuera - keroseno (50:50, 80:20 o 90:10); ya que tienen una pérdida de peso promedio de al menos 30 mg. Para establecer la relación en volumen de salmuera - keroseno a utilizar, es necesario conocer el corte de agua o porcentaje de salmuera transportado junto con el hidrocarburo en campo; sin embargo, en la realidad la mayoría de veces resulta difícil definir este parámetro, debido en gran parte a la velocidad del flujo transportada. De acuerdo con simulaciones de flujo de fluidos en ductos, en su mayoría, las velocidades de flujo son < 1 m/seg donde predomina un régimen de transporte estratificado y zonas con acumulación de líquidos lo que justifica las variaciones en el corte de agua en el ducto. Tomando en cuenta los resultados de pérdida de peso mostrados en la Tabla II, y la posible influencia que pudiera tener la partición del inhibidor en fase acuosa, se ha adoptado una relación en volumen de salmuera - keroseno de 80:20, para llevar a cabo la evaluación de inhibidores de corrosión comerciales; esto último considerando que los inhibidores de corrosión evaluados, son solubles en fase acuosa y dispersables en hidrocarburo.

Cabe destacar que, durante la fase de experimentación, la variable que podría impactar de manera importante en los resultados de pérdida de peso es la concentración de H_2S ; puesto que se ha informado en la literatura¹² que la velocidad de corrosión del acero depende de la concentración del H_2S . Con el fin de evaluar la influencia de este gas corrosivo, se realizaron 32 pruebas de corrosión con el equipo de la rueda, empleando una relación en volumen de 80:20, burbujeando N_2 a la salmuera y 60 °C, variando el contenido de H_2S en un intervalo de 530 a 650 mg/L. En la Figura 1 se muestran los resultados de pérdida de peso de 128 cupones expuestos al medio corrosivo. Se observa que aparentemente no existe una tendencia definida en la pérdida metálica, conforme la concentración de H_2S es mayor, al menos para este intervalo de concentración. Tomando en consideración que estas pruebas de corrosión se realizaron variando la $[H_2S]$, el tiempo, los analistas y los reactivos, se determinó una pérdida de peso promedio de 34.6851 mg (μ) y una desviación estándar (s) de 0.00866438. Este resultado de pérdida de peso promedio es congruente con el obtenido en la Tabla II de 34.55 mg, para una relación de 80:20 % vol. Además, se observa una mayor dispersión de los resultados de pérdida de peso para con-

centraciones de $H_2S \geq 630$ mg/L (Figura 1); es importante resaltarlo debido a que la $[H_2S]$, sugerida en la NRF-005-Pemex-2009 considera un intervalo de 500 a 600 mg/L.

Cabe señalar que los resultados de pérdida de peso mostrados en la Figura 1, se pueden utilizar como carta de control (control de calidad) en la evaluación de inhibidores de corrosión en diferentes laboratorios; dependiendo de la tolerancia considerada en cuanto a variación de los resultados. Mientras, en la Figura 2 se representa cada una de las 32 pruebas acompañada de su incertidumbre, misma que fue calculada partiendo de la repetibilidad de la pérdida de peso en los cupones corrosimétricos y considerando la incertidumbre de la balanza analítica.

La incertidumbre de la repetibilidad se calculó con base en el número de repeticiones y la desviación estándar (s), de cada prueba. Se observa que al menos el 75 por ciento de los resultados de pérdida de peso se encuentran en el intervalo de \pm una desviación estándar ($\mu + s$). De esta manera, se puede establecer que las pruebas de corrosión son satisfactorias, si la pérdida de peso de los cupones, incluyendo las incertidumbres de la repetibilidad

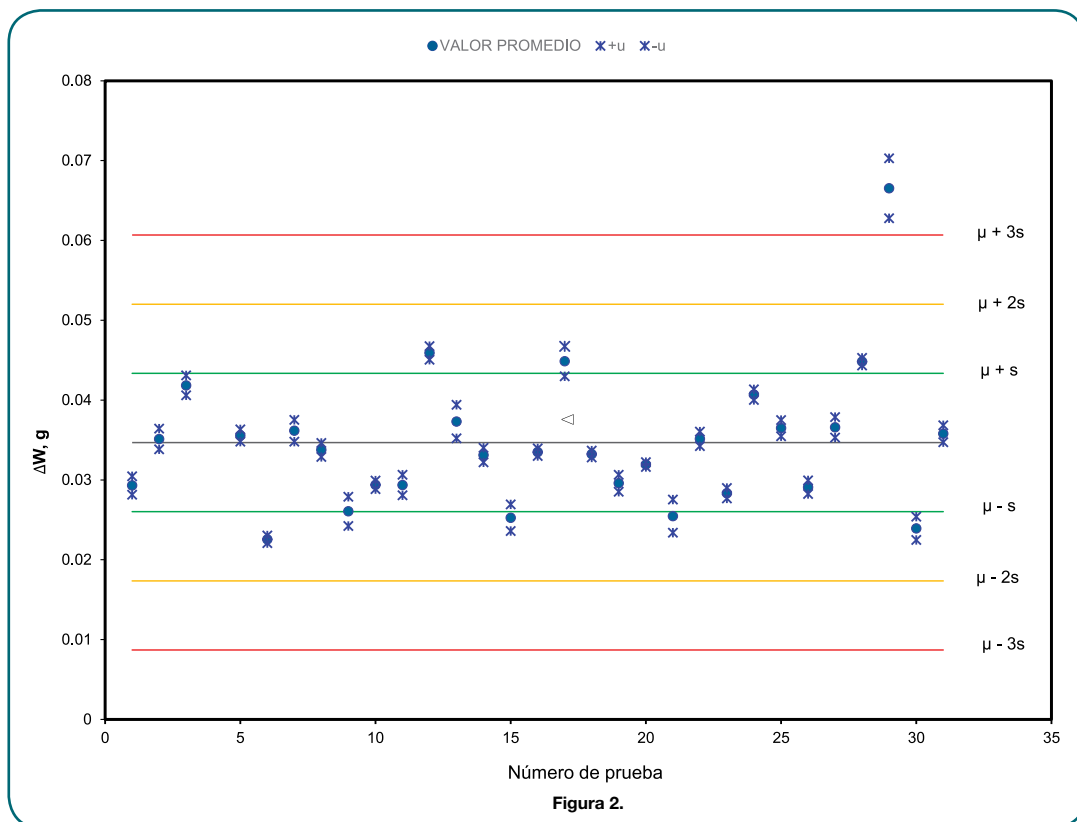


Figura 2.



y la balanza, se encuentran en el intervalo de 0.02602 (26.02 mg) y 0.04335 g (43.35 mg).

Basado en lo anterior, resulta de gran importancia documentar los valores de pérdida de peso en cada reporte de evaluación de inhibidores, las dimensiones de los cupones, la secuencia experimental empleada, la concentración de H₂S utilizada y el certificado de calibración de la balanza analítica; esta forma de presentar estos resultados por diferentes laboratorios de pruebas, permitirán minimizar la falta de repetibilidad que se tiene al utilizar este método de evaluación.

La estimación de la incertidumbre se obtuvo a partir de las siguientes expresiones:

$$U_{rep} = \frac{s_r}{n}$$

$$CR = \sqrt{U_{rep}^2 + U_{balanza}^2}$$

donde:

s_r es la desviación estándar de la repetibilidad
 n es el número de repeticiones de la prueba
 $u_{balanza}$ es la incertidumbre combinada de la balanza, 0.000105

Conclusiones

Se realizaron diferentes pruebas de corrosión de cupones corrosimétricos de acero al carbono SAE 1010 en contacto con salmuera NACE en presencia de H₂S, se empleó el equipo de

la rueda o evaluador dinámico. Estas pruebas se realizaron variando la relación en volumen de las fases salmuera – keroseno (50:50, 80:20 y 90:10) y diferentes temperaturas (40, 60 y 80 °C); así como, se evaluó la influencia de burbujear N₂ durante la preparación de la salmuera. Se determinaron valores de pérdida de peso mayor para una temperatura de 60 °C, seguido por 80 y 40 °C. Los resultados obtenidos a 60 y 80 °C, muestran una tendencia a incrementar conforme el contenido de salmuera es mayor; además, cuando la salmuera es nitrogenada, los valores de pérdida de peso presentan una menor dispersión y una mayor repetibilidad.

La pérdida de peso de los cupones en blanco (ausencia de inhibidor) es el parámetro de mayor impacto en la determinación de la eficiencia de inhibición. Esto debido a que para alcanzar eficiencias mayores al 90 por ciento, se requiere que el peso promedio de los cupones, máximo sea un 10 por ciento en presencia de inhibidor. Finalmente, la reproducibilidad y la confiabilidad del método es difícil de conseguir, tomando en cuenta la incertidumbre de la balanza, el factor humano y la complejidad del montaje experimental.

Agradecimientos

R. Cabrera-Sierra agradece el apoyo recibido por el proyecto SIP 20144051 para la realización de este proyecto.

Información de los autores

- Laboratorio de Corrosión del Departamento de Metalurgia y Materiales (IPN-ESIQIE-CIDIM). Edifs. 6 y 8 P.B. UPALM Zacatenco, México, D.F. C.P. 07738. Tel. (55) 57296000 exts. 54245 y 54250.
- Departamento de Mantenimiento a Ductos y Vías de Acceso Bellota Jujo. Gerencia de Mantenimiento y Logística Sur. Prolongación Av. Juárez S/N, Zona Industrial de Pemex, Comalcalco, Tabasco. C.P. 86388. Tel. (99) 33106500 ext. 34026.
- Instituto Politécnico Nacional (IPN-ESIQIE), Departamento de Ingeniería Química Industrial. Edif. 7, UPALM Zacatenco, México, D.F. C.P. 07738. Tel. (55) 57296000 ext. 54231. rcabrerass@ipn.mx

Referencias

- NRF-005-Pemex-2009. Protección interior de ductos con Inhibidores.
- Hausler, R. H.; Goeller, L. A.; Zimmerman, R. P.; Rosenwald, R. H. Contribution to the filming amine theory: An interpretation of experimental results. *Corros.* 1972, 28, 7-16.
- NACE International Publication 1D182 (2005 Edition). Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications.
- ASTM G59 (2009). Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM International.
- ASTM G185 (2012). Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode. ASTM International.
- ASTM G184 (2012). Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage. ASTM International.
- ASTM G170 (2012). Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oilfield and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory. ASTM International.
- ASTM G1-03 (Reapproved 2011). Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International.
- Bonnell, A.; Dabosi, F.; Deslouis, C.; Duprat, M.; Keddani, M.; and Tribollet, B. Corrosion study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques. *J. Electrochem. Soc.* 1983, 130, 753-761.
- NACE International Publication 1D196 (1996). Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors.
- ASTM D1141-98 (Reapproved 2013). Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. ASTM International.
- Videm, K. and Kvarekval, J. Corrosion of carbon steel in carbon dioxide-saturated solutions containing small amounts of hydrogen sulfide. *Corros.* 1995, 51, 260-269.