



EFFECTO DEL pH EN LA CORROSIÓN DE ACERO EN AGUAS AMARGAS DE LA INDUSTRIA PETROLERA

E. M. Esparza Zúñiga¹, M. A. Veloz Rodríguez^{1*}, J. Uruchurtu Chavarín², V. E. Reyes Cruz¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carr. Pachuca Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo.

²Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Av. Universidad 1001, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Mor.

*Tel (771)923-1006, Fax (771)921-3990, mveloz@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos de la evaluación electroquímica de un sistema que está compuesto de acero al carbono AISI 1018, inmerso en agua amarga de la industria del petróleo, modificando el pH desde 5.5 hasta 8.5 sin agitación, a 50°C. La evaluación y caracterización de la superficie del electrodo, fueron realizadas utilizando curvas de polarización, ruido electroquímico y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados de las curvas de polarización mostraron que la rama anódica no es muy sensible al cambio de pH, contrario a la rama catódica, además las imágenes de MEB mostraron la presencia de productos de corrosión únicamente a un pH de 8.5, pero en todos los sistemas se observó la presencia de algunas cavidades o picaduras. Asimismo, los resultados de tiempo obtenidos de la técnica de ruido electroquímico (corriente) muestran que a pH 7.25 y 8.5, se tienen oscilaciones con amplitudes más grandes, contrario a las de pH 7 y 7.5, por lo que las primeras podrían tener corrosión más localizada. Estos resultados denotan que dependiendo de los valores de pH se pueden formar productos de corrosión y en sentido opuesto, ocasionar daños al material debido a las picaduras o cavidades.

Palabras Clave: Corrosión, Aguas amargas, Acero AISI 1018, pH.



CTS085
439 – 447

31 DE MAYO – 4 DE JUNIO, 2010
ZACATECAS, MÉXICO



1. INTRODUCCIÓN

Prácticamente todos los medios ambientes son corrosivos en algún grado, entre éstos se encuentran los relacionados con el petróleo; pues se presentan una gran cantidad de fallas en las tuberías que están en contacto con medios amargos [1], durante los procesos de producción, tales como la refinación.

En estos medios se han realizado estudios para observar las diferentes velocidades de corrosión y crecimiento de películas con el fin de conocer y en su momento poder modificar las características del proceso de la corrosión. Entre éstos los más significantes fueron aquellos realizados en medios acuosos con contenidos de cloruros y H₂S [2], donde se observó la formación de una capa de productos de corrosión de sulfuros, a un pH alcalino, donde se forman capas protectoras y adherentes. Por otro lado para un hierro puro en presencia de sulfuros y cloruros [3], se observó que, con el decremento de los niveles de pH, se obtuvo un incremento en las corrientes de corrosión y una disminución de la masa de protección del sulfuro de hierro.

Lo anterior, indica que es importante realizar un estudio del comportamiento del acero al carbono AISI 1018, variando el pH en el medio corrosivo real, que permita caracterizar los fenómenos que ocurren en el sistema.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se utiliza una celda típica de tres electrodos con el acero al carbono AISI 1018 como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y finalmente un electrodo de calomel saturado como referencia.

Los electrodos fueron sumergidos en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo variando el pH entre 5.5 y 8.5 a intervalos de 0.25, en una temperatura de 50°C y sin agitación. La solución fue de-aireada con nitrógeno durante media hora. El electrodo de trabajo con un área superficial de 0.7 cm², se pulió antes de cada experimento, con una lija de 600 SiC.

Se trazaron curvas de Polarización con una velocidad de barrido de 1 mV/s, en el intervalo de potenciales de $E_{corr} \pm 300$ mV, con un tiempo de inmersión de 10 minutos, previo a cada experimento. El equipo utilizado fue un potencióstato-galvanostato Autolab Mod. PGSTAT 30 con el software proporcionado por la misma compañía. Posteriormente, las muestras obtenidas de

cada barrido anódico y catódico, así como el acero al carbono que no estuvo expuesto al medio corrosivo, se analizaron en el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y en el detector de energía dispersiva (EDS).

También se utilizó la técnica de ruido electroquímico en donde se usó una celda simple que consiste de dos electrodos de trabajo “idénticos” de acero al carbono AISI 1018, y un electrodo de referencia de calomel. Los electrodos y la solución de trabajo tuvieron el mismo tratamiento y condiciones que para la técnica de polarización. La tasa de muestreo fue de un punto por segundo y se hicieron 1024 registros en la serie de tiempo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema, cuando se modifica el pH. En ésta, se observa que las corrientes anódicas no son sensibles al cambio en el pH ya que todas son muy similares entre sí. Por otro lado, en la rama catódica (Figura 1), se observa que las corrientes de reducción son menores para pH's de 7, 7.5, y 8.5, contrario al pH 7.75, que es el que tiene mayores corrientes de reducción. Sin embargo, todas las corrientes de reducción, indican un probable control por difusión. Las imágenes obtenidas por MEB, para el barrido anódico, muestran la ausencia productos de corrosión y la presencia de algunas cavidades o picaduras en los pH de 5.5 a 8.25 pH (mostradas en la Figura 2), pero a pH 8.5 se observa la formación de productos de corrosión porosos, como se ve en la Figura 3.

Ahora bien, al igual que en el barrido anódico, las imágenes de MEB del barrido catódico (Figura 2), no muestran la formación de productos de corrosión, pero si la presencia de algunas cavidades o picaduras de 5.5 a 8.25 pH, pero a un pH 8.5 se observa la formación de una pequeña cantidad de productos de corrosión intentando formar capas compactas (Figura 3), debido probablemente al cambio brusco de pH interfacial.

Asimismo los resultados de EDS a diferentes pH, indican la ausencia de oxígeno^γ, por lo que no se tienen productos de corrosión de 5.5 a 8.25 pH, pero en algunos casos se observan cloruros los cuales podrían estar acumulados en las cavidades o picaduras [4]. Sin embargo a pH 8.5 se observa la presencia de oxígeno^γ, cloruros y de calcio, lo que indica que los productos de corrosión que se están formando son óxidos, hidróxidos, calcitas o aragonitas de diferentes estequiometrías, tal como se observó en la literatura [5].

^γ Los resultados de EDS no mostraron la presencia de oxígeno a pH de 5.5 a 8.25, contrario a pH de 8.5 donde si se observó oxígeno.

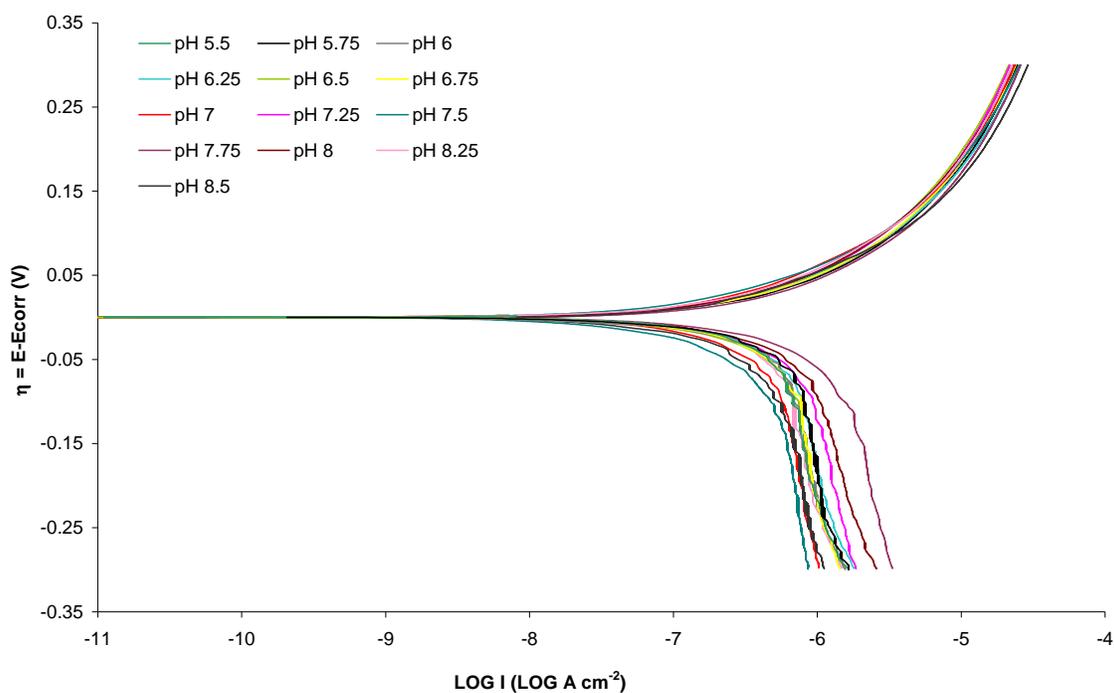


Figura 1. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono AISI 1018 sumergido en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo modificando el pH, a una temperatura de 50°C. La velocidad de barrido es de 1 mVs⁻¹.

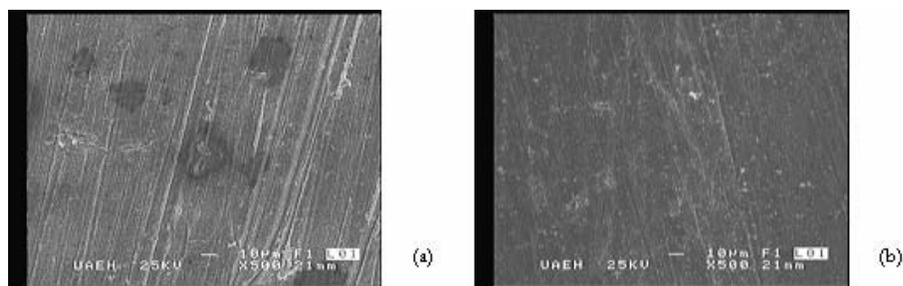


Figura 2. Superficie resultante de la exposición del acero al carbono AISI 1018, modificando el pH a 50°C, en el medio amargo realizando un barrido anódico pH 8 (a) y catódico pH 7.75(b).

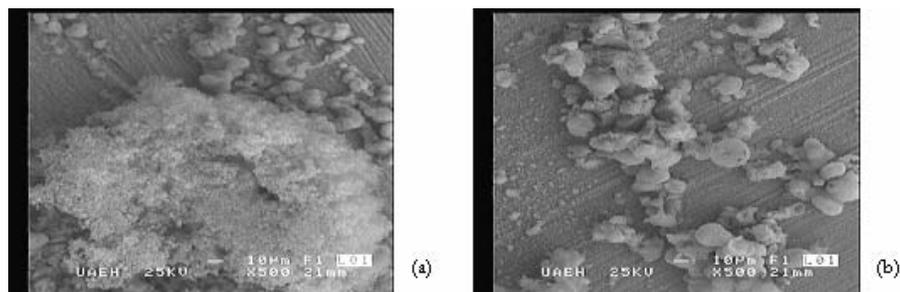


Figura 3. Superficie resultante de la exposición del acero al carbono AISI 1018, a pH 8.5, a 50°C, en el medio amargo realizando un barrido anódico (a) y catódico (b).

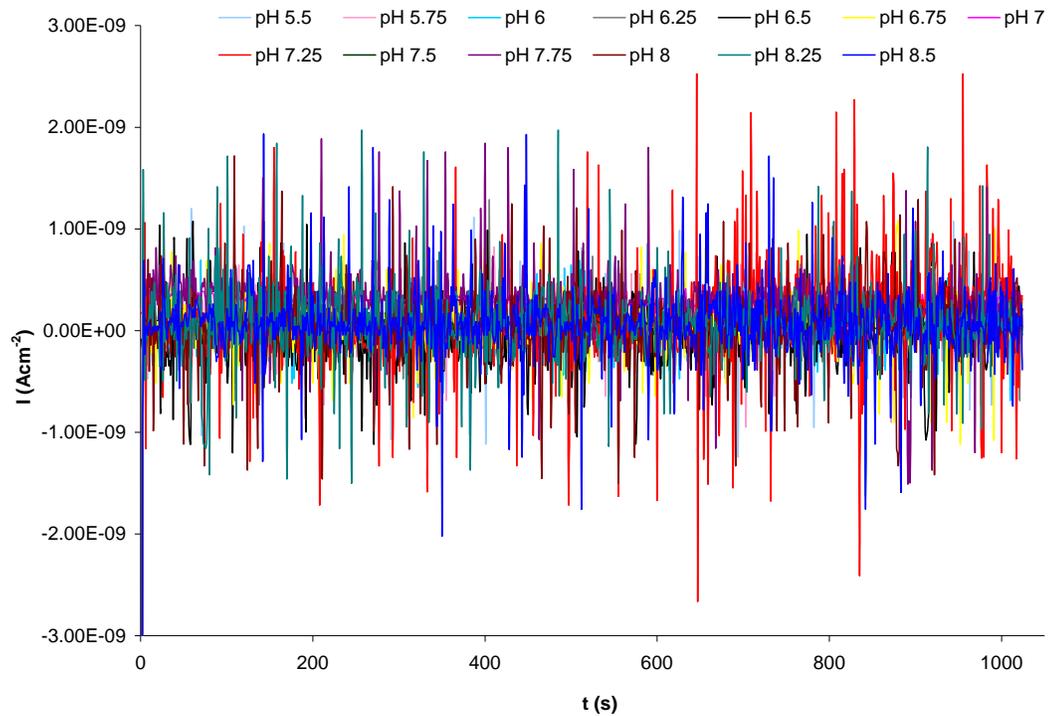
Ahora bien, con el fin de realizar un análisis cuantitativo de los parámetros de corrosión obtenidos a las diferentes concentraciones de cloruros, se construyó la Tabla I a partir de los resultados de polarización lineal y Tafel. En ésta se muestran el Potencial de corrosión (E_{corr}), la Resistencia a la polarización (R_p), y las Pendientes de Tafel anódica (b_a) y catódica (b_c).

En la Tabla I se observa que los valores del potencial de corrosión, son más catódicos que a pH 8.5, lo que implica que la reacción de reducción se ve favorecida con la disminución en el pH. Esto se corrobora con las pendientes catódicas que se obtienen ya que son valores muy altos indicativos de la presencia de procesos difusivos, posiblemente del hidrógeno o de los cloruros entrando por las cavidades. Por otro lado la resistencia de polarización muestra valores altos a pH 7, 7.5 y 8.5, contrario a pH 5.75, 7.75 y 8 indicando superficies más activas en estas últimas, asimismo el aumento en el pH, permitió la formación de productos de corrosión a pH 8.5, incrementando en consecuencia la resistencia a la polarización.

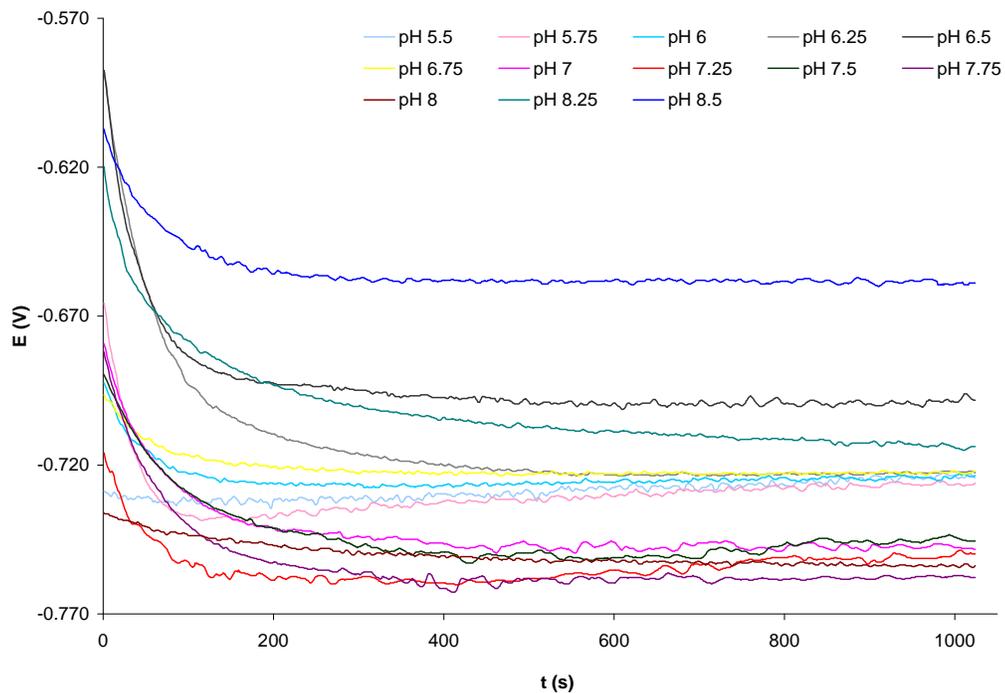
En cuanto a la corriente de corrosión, que está directamente relacionada con la velocidad de corrosión, se observa que está en el mismo orden de magnitud excepto a pH 7, 7.5 y 8.5, indicando que, aparentemente, el aumento en el pH tiene un efecto en ella.

Tabla I. Parámetros de corrosión obtenidos de las curvas de polarización para el acero al carbono AISI 1018 sumergido en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo, modificando el pH, a una temperatura de 50°C.

pH	E_{corr} (V vs. ESC)	$I_{corr}^{R_p}$ (Acm^{-2})	R_p (Ωcm^2)	b_a ($Vdec^{-1}$)	b_c ($Vdec^{-1}$)
5.5	-0.7359	1.31E-05	861	0.2251	-1.3872
5.75	-0.7323	1.43E-05	790	0.2227	-1.4377
6	-0.7289	1.26E-05	895	0.2212	-1.2447
6.25	-0.7254	1.28E-05	881	0.2106	-0.9835
6.5	-0.7257	1.15E-05	978	0.2276	-1.2789
6.75	-0.7277	1.22E-05	929	0.2180	-1.4720
7	-0.6941	9.78E-06	1155	0.2002	-1.1836
7.25	-0.7346	1.37E-05	825	0.2466	-0.9256
7.5	-0.6972	6.25E-06	1805	0.2042	-1.5842
7.75	-0.7362	1.68E-05	670	0.2707	-0.9518
8	-0.7603	1.37E-05	822	0.2423	-0.8564
8.25	-0.7265	1.18E-05	953	0.2064	-1.0575
8.5	-0.6635	8.32E-06	1357	0.1938	-1.2938



(a)



(b)

Figura 4. Corriente (a) y potencial (b) obtenidos mediante ruido electroquímico para un sistema de acero al carbono AISI 1018 sumergido en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo, modificando el pH, a una temperatura de 50°C. La tasa de muestreo es de una muestra por segundo.

En la Figura 4a y b, se muestran los resultados de la serie de tiempo obtenidos de la técnica de ruido electroquímico para corriente y potencial. En la Figura 4a, se muestra que a pH 7.25 y 8.5, se tienen oscilaciones con amplitudes más grandes (2.5×10^{-9} a -2.6×10^{-9} Acm⁻²), contrario a las de 7 y 7.5 pH (6.1×10^{-10} a -2.8×10^{-10} Acm⁻²), por lo que las primeras podrían tener corrosión más localizada.

En la Figura 4b se muestra una caída de potencial lenta en el acero al carbono en los diferentes pH, con excepción de pH 5.5, en sentido catódico asociado con la región de actividad, alcanzando el estado estacionario las de 6.25, 6.5, 7.75 y 8.5.

En la Figura 4a y b se observa que, a pH 5.5, 5.75, 6, 6.75, 7, 7.25, 7.75 y 8, las oscilaciones en corriente exhiben algunos aumentos relativamente rápidos y en esos mismos períodos se presentan pequeñas caídas del potencial correspondientes, lo cual podría representar que hay procesos del picado que están repasivando los sitios activos, como resultado de la reacción catódica; pero no son tan predecibles, ni en amplitud, ni en tiempo de ocurrencia, como para el acero al carbono con 0.025M de NaCl [6].

Posteriormente, se hizo un análisis local de datos, a partir del registro 500 en adelante con los cuales se obtuvieron los resultados cuantitativos de la técnica de ruido electroquímico (Tabla II).

Tabla II. Parámetros de corrosión obtenidos la técnica de ruido electroquímico para el acero al carbono AISI 1018 sumergido en una muestra de agua amarga proveniente de la industria del petróleo a diferente pH, con una temperatura de 50°C.

pH	σ de I (A)	σ de P (V)	Rn (k Ω cm ²)	I.L.
5.5	1.41E-10	1.80E-03	9121	0.95846
5.75	1.41E-10	1.76E-03	8900	0.96771
6	1.22E-10	7.71E-04	4499	0.98279
6.25	1.04E-10	4.30E-04	2941	0.97597
6.5	2.04E-10	8.27E-04	2886	0.99588
6.75	1.68E-10	3.14E-04	1336	0.99119
7	3.22E-11	8.97E-04	19845	0.15223
7.25	3.77E-10	2.59E-03	4894	0.92047
7.5	2.84E-11	2.51E-03	62919	0.70856
7.75	1.97E-10	6.74E-04	2433	0.73268
8	2.29E-10	6.85E-04	2133	0.99428
8.25	2.07E-10	1.98E-03	6835	0.97884
8.5	2.42E-10	5.75E-04	1697	0.98406

Como puede observarse en la Tabla II el índice de localización es cercano a 1.0, excepto para pH 7, lo que sugiere que los diferentes sistemas presentan corrosión localizada, pero en el caso del pH neutro, se tiene más corrosión generalizada. Asimismo la desviación estándar de la corriente es mayor para los sistemas con un pH 7.25, 8, 8.5, implicando que la velocidad de corrosión es mayor que para el resto de los sistemas que tienen menor desviación estándar de la corriente.

En cuanto a la R_n , se puede observar que tiene un comportamiento no previsible, ya que la mayor resistencia se presenta a 7.5 pH y la menor a 6.75, lo cual podría indicar que el efecto del pH permite la formación y redisolución de productos de corrosión como resultado de la reacción catódica [6-8].

4. CONCLUSIONES

Los resultados anteriores, indican que la variación en el pH, sin agitación, no presenta la formación de productos de corrosión, salvo a pH de 8.5, aunque son visibles las picaduras o cavidades que pueden ocasionar daños muy severos al material expuesto y el efecto se presenta principalmente en la reacción de reducción.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a SEP-CONACyT (proyecto 023889) y a PROMEP (UAEHGO-PTC-293). Al Dr. Juan Hernández Ávila, por su apoyo en MEB. Estella Esparza externa su gratitud al CONACyT por la beca otorgada para sus estudios de doctorado.

6. REFERENCIAS

- [1] Z. Foroulis, *Corros Prevent Contr.* 40, 84, (1993).
- [2] R. Cabrera-Sierra, M. Miranda-Hernández, E. Sosa, T. Oropeza, I. González. *Corros Sci.* 43, 2305, (2001).
- [3] H. Hoffmeister. *Corrosion.* 64, 483, (2008).
- [4] E. McCafferty, N. Hackerman. *J. Electrochem Soc.* 119, 999, (1972).

- [5] J. Marín, Estudio de los procesos de corrosión e incrustación del acero al carbono, en agua de sistemas de enfriamiento. Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México, 2004.
- [6] R. Cottis, S. Turgoose. *Electrochemical Impedance and Noise*. p. 71 NACE Internacional, USA, (1999).
- [7] E. Sosa, R. Cabrera, M. T. Oropeza, F. Hernández, N. Casillas, R. Tremont, C. Cabrera, I. González. *Electrochim Acta*. 48, 1665, (2003).
- [8] J. Kearns, J. Scully, P. Roberge, D. Reichert, J. Dawson, Eds. *Electrochemical Measurement for Corrosion Applications*. p. 247 ASTM, USA, (1996).