

Influencia del ácido sulfhídrico y el ácido acético en la corrosión de testigos de acero bajo carbono en salmuera nace 1d182 por el método de la rueda

José C. De la Cruz Morales¹, Verence Morales Bajío¹, Liliana J. Cosmes López^{1,2}, Jesús Torres Calderón^{1,2}, Román Cabrera-Sierra^{1,2,*}

RESUMEN

Se analiza la influencia del ácido acético en la preparación de la salmuera NACE ID182 en presencia de ácido sulfhídrico la velocidad de corrosión de cupones de acero bajo carbono, empleando un evaluador dinámico, equipo de la rueda. Las pruebas realizadas, utilizaron una relación en volumen de 80:20 salmuera – keroseno, a 60 °C y 24 horas. En presencia de ácido sulfhídrico, se determinaron los valores más bajos de pérdida de peso y velocidad de corrosión, correspondiendo a las salmueras I y II; mientras que en las salmueras III y IV, estos parámetros se incrementaron notablemente, probablemente debido a la presencia de ácido acético. Este último, disminuye el pH de las soluciones, favoreciendo la oxidación del acero y su ampollamiento durante su exposición.

Palabras clave: Método de la rueda, NACE ID182, H₂S, Corrosión.

ABSTRACT

Weight loss and corrosion rates of carbon steel coupons immersed in NACE ID 182 brine in the presence of hydrogen sulfide and acetic acid were evaluated using the wheel test method; these corrosion tests were performed using a brine – kerosene ratio 80-20 % vol., 60 °C and 24 h. Minor weight loss and corrosion rates were measured in the presence brines I and II (comprising H₂S), while in brines III and IV (also containing CH₃COOH), these parameters notably increased. As the pH decreased by adding acetic acid, the oxidation of the steel was favored during its immersion. It is important to note that a blistering damage was observed on the steel surfaces in the presence of acetic acid (brines III and IV).

Key words: Wheel test method, NACE ID182, H₂S, Corrosion.

INTRODUCCIÓN

La corrosión interior en ductos enterrados se debe, principalmente, a la fase acuosa (llamada salmuera) transportada junto con el hidrocarburo, cuya corrosividad se incrementa en presencia de gases como: ácido sulfhídrico (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂), así como de sedimentos, flujo, acidez, entre otros, lo que favorece diferentes escenarios de corrosión que pueden coexistir en diversas secciones de un mismo ducto (Pemex, 2009). Como parte de la protección interior, se dosifican inhibidores de corrosión, los cuales tienen la finalidad de formar una película semiprotectora a nivel superficial por la interacción del inhibidor con el acero; generalmente de tipo fílmico (de alta persistencia) y formulados a base de aminas o amidas (Hausler, 1972). La eficiencia o efectividad de estos inhibidores se evalúa a nivel laboratorio, empleando diferentes métodos de prueba como: *Método de la Rueda* (NACE ID182, 2017), *Cilindro Rotatorio* y *Electrodo de Cilindro Rotatorio* (ASTM G185, 2020) y *Jaula Rotatoria* (ASTM G184 2020), para

simular diferentes escenarios de corrosión. En el caso particular de la empresa estatal Petróleos Mexicanos (PEMEX), previo a su aceptación y dosificación en campo, se establece una eficiencia mínima de inhibición del 90 % en cualquiera de las concentraciones de 5, 10, 25 y 50 mg/L (Pemex, 2009).

De los métodos mencionados, la prueba requerida con mayor frecuencia es el de la Rueda (NACE ID182, 2017), la cual establece que el montaje experimental se realiza en tres etapas y sólo al inicio se agrega el inhibidor. En la segunda etapa, se retiran los cupones de acero y son inmersos al medio corrosivo sin el inhibidor por un periodo de una hora, para eliminar el excedente de inhibidor; finalmente, en una tercera etapa los cupones son expuestos en salmuera fresca por un período de tiempo determinado (24 a 72 horas), con el fin de evaluar la persistencia de la película protectora. Al término de la prueba, los cupones se someten a un procedimiento de limpieza químico-mecánica para eliminar los productos de corrosión formados (ASTM G1, 2017) y se registran los valores de pérdida de peso tanto en ausencia de inhibidor (blancos) como en presencia del mismo. A partir de estos resultados se determinan la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición a diferentes concentraciones.

Pese a que es un método de evaluación ampliamente utilizado por diferentes laboratorios de pruebas que constantemente determinan la eficiencia y/o la selección de inhibidores de corrosión, la forma de introducir el ácido sulfhídrico en la salmuera es diferente. En la Norma NACE ID182 2017, el H₂S se genera *in situ* por la reacción entre el ácido acético (CH₃COOH) y sulfuro de sodio nanohidratado (Na₂S·9H₂O), con el inconveniente de que este reactivo tiene que encontrarse en forma fresca o reciente, debido a que fácilmente adsorbe humedad y puede disminuir su actividad con el tiempo de uso (a esto se le llama envejecimiento), disminuyendo la cantidad de ácido sulfhídrico que pueda ser formado. De esta manera, algunos laboratorios de pruebas han adoptado la introducción de este gas en la salmuera, empleando un sistema externo donde el ácido sulfhídrico se genera por la reacción de un sulfuro de hierro (FeS) y ácido clorhídrico concentrado HCl (De la Cruz, 2017-2018); de forma adicional, en algunos casos se adiciona el ácido acético y/o solo a un pH de 3.5.

Con la finalidad de analizar la influencia del ácido acético y homologar el montaje experimental, se realizaron estudios de corrosión empleando el evaluador dinámico. El montaje

¹Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Corrosión del Departamento de Metalurgia y Materiales, ESIQIE, UPALM.

²Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Química Industrial, ESIQIE, UPALM.

*rcabrerass@ipn.mx

experimental se realizó en una sola etapa, utilizando las siguientes salmueras de prueba: I) salmuera NACE ID182 conteniendo aproximadamente 500 mg/L de H₂S, generado *in situ* por la reacción del CH₃COOH y Na₂S·9H₂O, II) salmuera NACE ID182 conteniendo de 500 a 600 mg/L de H₂S, III) salmuera NACE ID182 en presencia de CH₃COOH (aproximadamente 81.93 mg/L, pH 3.5) y en presencia de 500 a 600 mg/L de H₂S y IV) salmuera NACE ID182 en presencia de CH₃COOH (1700 mg/L) y 500 a 600 mg/L de H₂S; cabe mencionar que en las soluciones II, III y IV, el ácido sulfhídrico se genera de forma externa para posteriormente suministrarse a la salmuera de prueba. Estas pruebas de corrosión se realizaron empleando un evaluador dinámico a velocidad constante (30 – 32 rpm), con una relación en volumen de 80:20 de salmuera – keroseno, a una temperatura de 60 °C, durante 24 horas y en ausencia de inhibidor de corrosión (blancos).

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Las pruebas de corrosión se realizaron utilizando cupones de acero al carbono SAE 1010 de forma rectangular (norma SAE -Society of Automotive Engineers-) suministrados por Control 5 S.A. de C.V., con especificaciones de 2 plg x 3/8 plg x 0.009 plg (área 1.54275 plg²); los cuales presentaron una superficie libre de grasa y humedad. Estos cupones son identificados y pesados ($w_{inicial}$) en una balanza analítica marca Mettler Toledo modelo XSE204 con una precisión de 0.1 mg, la cual se encuentra calibrada por un laboratorio certificado ante la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). Es importante mencionar que, se emplearon seis cupones nuevos por condición estudiada.

Preparación de salmuera NACE en medio amargo

La composición química de la salmuera NACE ID182 es: 9.62 % Cloruro de Sodio (NaCl), 0.305 % Cloruro de Calcio (CaCl₂), 0.186 % Cloruro de Magnesio hexahidratado (MgCl₂·6H₂O) y 89.89 % de agua destilada. Enseguida se burbujea Nitrógeno (N₂) durante 30 minutos, para desplazar el oxígeno (O₂) disuelto y, finalmente, se agrega sulfito de sodio (Na₂SO₃, 4 mg/L) para secuestrar las trazas de oxígeno. Los reactivos utilizados son grado analítico. El pH inicial de la salmuera fue de 6.25. A partir de esta salmuera, los medios corrosivos se prepararon de la siguiente manera: Solución I) se adicionan 1 700 mg/L de CH₃COOH glacial (pureza 99 %) y 3 530 mg/L de Na₂S·9H₂O (pureza 98 %), para generar una concentración de 526 mg/L de H₂S; Solución II) este gas corrosivo se genera externamente y se introduce a la salmuera una [H₂S] de 562 mg/L, es decir NO se adiciona ácido acético ni sulfuro de sodio; Solución III) se adiciona un volumen de 0.080 mL de CH₃COOH, para obtener un pH de 3.5 y se introduce una [H₂S] de 583 mg/L y Solución IV) se adicionan 1 700 mg/L de CH₃COOH y se introduce una [H₂S] de 583 mg/L. La concentración de H₂S utilizada en las soluciones II, III y IV están basados en la norma NRF-005-PEMEX-2009, donde se indica una variación de 500 a 600 mg/L. La sulfhidración de estos medios se logra al introducir una corriente de H₂S, generada a partir de la reacción de un sulfuro de hierro comercial (FeS) con HCl y la concentración de H₂S indicada en las salmueras I a IV, se determinó yodimétricamente, mayores detalles se describen en la siguiente referencia (De la Cruz, 2017-2018). Con la finalidad de simular la fase hidrocarburo en las pruebas realizadas, se dispuso de keroseno deodorizado grado reactivo; previo a su uso, se efectuó un proceso de filtración con carbón activado con el fin de

eliminar posibles trazas de inhibidor. El evaluador dinámico que se empleó fue diseñado y comercializado por la empresa Control 5 S.A. de C.V., el cual consta de una unidad giratoria con velocidad de rotación mecánica de 30 a 32 (rpm), control de temperatura y un carrusel con capacidad de 52 botellas dentro de una cámara hermética para mantener constante la temperatura.

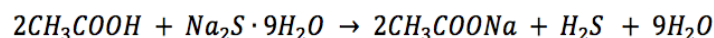
Las soluciones de prueba fueron preparadas en el siguiente orden: keroseno, salmuera (medio amargo), empleando una relación en volumen de salmuera – keroseno 80-20; enseguida se adiciona el cupón de acero, previo al sellado de las botellas, se burbujea Nitrógeno (N₂) con el objetivo de mantener una atmósfera inerte en el espacio vacío de las botellas. El volumen que se empleó fue de 180 mL y el tiempo de prueba fue de 24 horas a una temperatura de 60 °C. Terminadas las pruebas de corrosión, la limpieza química de los cupones se realiza introduciéndolos en alcohol isopropílico, posteriormente a una solución de ácido clorhídrico inhibido (2 g de Trióxido de antimonio (Sb₂O₃) y 5 g de Cloruro estano (SnCl₄) por cada 100 mL de HCl concentrado) por un período de uno a cinco minutos a temperatura ambiente, seguido por una solución de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) al 10 % y finalmente se realiza un lavado mecánico (ASTM G1, 2017), empleando un corcho de hule, detergente neutro y agua. Finalmente se realiza el pesado de los cupones (w_{final}), utilizando la balanza analítica Mettler Toledo Modelo XSE204 ya mencionada con una resolución de 0.0001 g.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de analizar los resultados de pérdida de peso y velocidad de corrosión de los cupones de acero, expuesto a los diferentes medios corrosivos, a continuación, se describen los equilibrios ácido – base para cada salmuera y el cálculo del pH teórico (pH_{teórico}). Cabe mencionar que este último influye de manera importante en la oxidación del acero, cuando la concentración de H₂S en los medios corrosivos es similar.

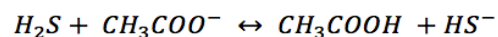
SALMUERA I

Para el primer medio, se tiene la siguiente reacción:



De acuerdo a la Norma NACE ID182 se espera que esta reacción se lleve a cabo de manera eficiente, llevando consigo la formación de 500 mg/L de H₂S. Sin embargo, durante la preparación de la salmuera, no se logró cuantificar esta cantidad de H₂S, por lo que fue necesario adicionar una cantidad mayor de Na₂S·9H₂O hasta alcanzar una concentración de 526 mg/L (Salmuera I). Esta variación en la cantidad de sulfuro agregado, podría deberse a los inconvenientes mencionados anteriormente, como las condiciones de conservación del reactivo y evitar en lo posible su hidratación.

Por otro lado, es importante mencionar que la formación tanto del H₂S como del acetato de sodio (CH₃COONa), pueden presentar la siguiente reacción de neutralización (Yañez-Sedeño Orive, 2003):



La constante de equilibrio de esta reacción está determinada por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{[CH_3COOH][HS^-]}{[H_2S][CH_3COO^-]} = \frac{10^{-7}}{10^{-4.8}} = 10^{-2.2}$$

Realizando un balance de masa, se obtiene la ecuación 1:

$$\frac{x^2}{([H_2S]-x)([CH_3COO^-]-x)} = 10^{-2.2} \quad (1)$$

En esta ecuación la variable x está relacionada con la concentración del ácido acético $[CH_3COOH]$ y el ion bisulfuro $[HS^-]$ formados en la reacción; mientras que las concentraciones iniciales del $[H_2S]$ y $[CH_3COO^-]$, se indican en la tabla I. La solución de la ec. 1, permite calcular el valor de x , la cual es igual a la $[CH_3COOH] = [HS^-] = 0.001536$ M; a partir de este resultado se pueden determinar las concentraciones finales de $[H_2S]_f$ y $[CH_3COO^-]_f$. Para el primer caso, la $[H_2S]_f = 0.0155 - 0.001536 = 0.01396$ M y $[CH_3COO^-]_f = 0.0283 - 0.001536 = 0.02676$ M.

Con base en estos resultados y empleando el equilibrio de la disociación del CH_3COOH , se puede determinar la $[H^+]$ y el $pH_{teórico}$ de la salmuera I, como se indican en las ecuaciones 2, 3 y 4:

$$\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = 10^{-4.8} \quad (2)$$

$$[H^+] = \frac{10^{-4.8} \times [CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad (3)$$

$$pH = -\log[H^+] \quad (4)$$

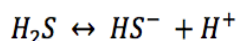
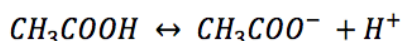
SALMUERA II

A diferencia del medio anterior, la sulfhidración de la salmuera II se realizó mediante un sistema externo, por lo que no se empleó ácido acético ni sulfuro de sodio; de esta manera, considerando la formación de H_2S como ácido débil, se puede determinar un $pH_{teórico}$ de acuerdo a la ecuación 5 (Yañez-Sedeño Orive, 2003):

$$pH = \frac{pK_a - \log[H_2S]}{2} \quad (5)$$

SALMUERAS III y IV

Para los medios III y IV, se consideró la adición por separado de CH_3COOH y H_2S , los cuales presentan las siguientes reacciones de disociación (Yañez-Sedeño Orive, 2003):



De acuerdo a estas reacciones, la acidez proviene por efecto

del ion común (H^+) y principalmente se debe a la disociación del CH_3COOH , debido a que presenta el mayor valor de pK_a . Para calcular la $[H^+]$ proveniente del ácido acético, se emplea la siguiente ecuación 6

$$[H^+]_{CH_3COOH} = \sqrt{[CH_3COOH] \times K_{a_{CH_3COOH}}} \quad (6)$$

Donde: $[CH_3COOH]$ es la concentración de ácido acético (según los medios III y IV, ver Tabla I), expresado en molaridad y K_a se refiere a su constante de acidez ($K_{a1} = 1.5849 \times 10^{-5}$).

Para determinar la $[H^+]$, provenientes del H_2S , se utiliza la ecuación 7 (Yañez-Sedeño Orive, 2003):

$$10^{-7} = \frac{[H^+]_{H_2S} \times ([H^+]_{CH_3COOH} + [H^+]_{H_2S})}{[H_2S] - [H^+]_{H_2S}} \quad (7)$$

Donde: $[H^+]_{H_2S}$ se debe a la concentración de protones proveniente de la disociación del H_2S y la $[H_2S]$ se refiere a su concentración inicial (ver Tabla I).

De acuerdo a la ecuación 7, y empleando los resultados de $[H^+]_{CH_3COOH}$ empleando las dos concentraciones de ácido acético, se puede determinar la $[H^+]_{H_2S}$ en cada caso. Estos resultados son: 1.07×10^{-5} M (Salmuera III) y 2.6×10^{-6} M (Salmuera IV).

A partir de estos resultados se puede determinar la $[H^+]_{total}$ y el cálculo de $pH_{teórico}$ de acuerdo a las ecuaciones 8 y 9:

$$[H^+]_{Total} = [H^+]_{CH_3COOH} + [H^+]_{H_2S} \quad (8)$$

$$pH = -\log[H^+]_{Total} \quad (9)$$

Los resultados de $pH_{teóricos}$ y $pH_{experimentales}$ para las salmueras I, II, III y IV, se indican en la Tabla I, así como los datos de concentración de H_2S , CH_3COOH y CH_3COO^- . Se puede observar que los valores de pH determinados experimentalmente son menores a los determinados de forma teórica; la diferencia es de 0.33 a 0.58 unidades de pH para los medios II, III y IV y 0.84 unidades de pH para el medio I. Se podría considerar que estas variaciones en pH son aceptables, dado que se ha tratado de describir los equilibrios ácido – base en salmueras con alta salinidad, cuyos valores de pK_a utilizados, no fueron los más correctos para este tipo de soluciones acuosas.

En cuanto a las cuatro salmueras se esperaría que la corrosividad y velocidad de corrosión, fueran semejantes, debido a la similitud en composición química incluyendo la $[H_2S]$; sin embargo, observando el parámetro de pH, parecería que los medios III y IV son los más

Tabla I. Resultados de concentración de H_2S , CH_3COOH , CH_3COO^- y pH de las diferentes salmueras evaluadas.

	H_2S , M	CH_3COOH , M	CH_3COO^- , M	pH teórico	pH exp
Salmuera I	0.0155	0	0.0283	6.04	5.2
Salmuera II	0.0165	0	0	4.39	4.05
Salmuera III	0.0171	0.0014	0	3.79	3.46
Salmuera IV	0.0171	0.0283	0	3.17	2.59

NOTA: $pK_a H_2S = 7$; $pK_a CH_3COOH = 4.8$

ácidos lo que podría influir en la pérdida metálica de los cupones de acero y por ende su velocidad de corrosión. De las diferentes salmueras, el medio IV es el que presenta mayor contenido de ácido acético, menor pH y probablemente mayor corrosividad.

En la Tabla 2, se presentan los resultados de pérdida de peso y velocidad de corrosión de cupones corrosimétricos expuestos en los diferentes medios amargos, empleando el evaluador dinámico. En esta tabla, se puede observar que la pérdida de peso en cada solución, se encuentran en el mismo orden de magnitud, despreciando únicamente el indicado en rojo, considerando que fue el dato que presenta mayor diferencia en una media aritmética y por ello fue omitido en los cálculos.

Como puede observarse, en el medio I, se obtiene los menores valores de pérdida metálica de los aceros variando en un intervalo de apenas 3.7 a 4.3 mg; para el medio II, éstos varían de 15.8 a 17.1 mg, seguido por los medios III y IV, incrementándose de 21.6 a 24.2 y 41.9 a 48.1 mg, respectivamente. En la evaluación de inhibidores de corrosión, la pérdida de peso de los cupones corrosimétricos utilizados como blancos son muy importantes para determinar su eficiencia, considerando que se comparan con la pérdida de peso en presencia de inhibidor como se indica en la siguiente ecuación (NACE ID182, 2017):

$$\%EI = \frac{(CR_{bco} - CR_{inh})}{CR_{bco}} \times 100 = \frac{(\Delta W_{bco} - \Delta W_{inh})}{\Delta W_{bco}} \times 100 \quad (10)$$

Donde:

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

Tabla 2. Resultados de pérdida de peso y velocidad de corrosión de cupones corrosimétricos expuestos a diferentes salmueras corrosivas, empleando el evaluador dinámico.

	Peso inicial, g	Peso final, g	Diferencia de peso, g	Velocidad de corrosión, mpa	Velocidad de corrosión promedio, mpa
SALMUERA I	0.8476	0.8439	0.0037	6.8	6.982
	0.8522*	0.8505*	0.0017*		
	0.8524	0.8490	0.0034	6.25	
	0.8527	0.8489	0.0038	6.98	
	0.8369	0.8331	0.0038	6.98	
SALMUERA II	0.8671	0.8628	0.0043	7.90	30.20
	0.8563	0.8400	0.0163	29.96	
	0.8632	0.8474	0.0158	29.04	
	0.8645	0.8474	0.0171	31.43	
	0.8663	0.8499	0.0164	30.14	
SALMUERA III	0.8537	0.8375	0.0162	29.77	42.21
	0.8530	0.8362	0.0168	30.87	
	0.8541	0.8307	0.0234	43.00	
	0.8492	0.8272	0.0221	40.62	
	0.8554	0.8316	0.0238	43.74	
SALMUERA IV	0.8533	0.8306	0.0227	41.72	82.79
	0.8534	0.8292	0.0242	44.47	
	0.8669	0.8453	0.0216	39.70	
	0.8555	0.8074	0.0481	88.40	
	0.8565	0.8121	0.0444	81.60	
SALMUERA IV	0.8535	0.8065	0.0470	86.38	82.79
	0.8527	0.8108	0.0419	77.00	
	0.8520	0.8082	0.0438	80.49	
SALMUERA IV	0.8528	0.8077	0.0451	82.88	

* Nota: El valor marcado en rojo no fue considerado para obtener el resultado promedio de pérdida de peso.

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

La importancia de esta ecuación está asociada con los valores de pérdida de peso en ausencia de inhibidor de corrosión (DW_{bco}), bajo las diferentes condiciones de prueba.

Para alcanzar una eficiencia mayor al 90 % (ecuación 10), como lo establece la normativa de PEMEX, 2009, la pérdida de peso promedio de los cupones en presencia de inhibidor debe ser máximo el 10 % de lo obtenido en los blancos. De lo anterior, es importante mencionar los resultados obtenidos en la salmuera I, debido a que, en presencia de inhibidor, la pérdida de peso promedio máximo debe ser 3.8 diezmilésima de gramo, requiriéndose el uso de una balanza analítica con mayor resolución, lo que podría explicar la complejidad y la falta de reproducibilidad en la evaluación de inhibidores de corrosión empleando esta técnica en la industria petrolera (NACE ID182, 2017). 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 alta 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). En caso contrario, se promueve una mayor incertidumbre al obtener los resultados de eficiencia de un inhibidor. Esto es importante de mencionar, debido a que en la mayoría de las ocasiones 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.

A diferencia del medio I, cuando el proceso de sulfhidración se realiza de manera externa (por burbujeo), se observa que la oxidación del acero se incrementa hasta en un orden de magnitud, alcanzando valores accesibles de 16.43 mg (salmuera II). También se puede mencionar que la pérdida de peso incrementó, conforme el pH de las salmueras es menor (mayor volumen de ácido acético adicionado) y considerando que la concentración de H_2S es similar en todas las condiciones, se alcanzaron valores promedio de casi 23 y 45.1 mg, para las salmueras III y IV, respectivamente. Se podría establecer que los resultados obtenidos para las soluciones II, III y IV, son adecuados para llevar a cabo la evaluación de inhibidores de corrosión, minimizando los inconvenientes del método de prueba. Los resultados son congruentes, si se considera que a pH's más ácidos, se incrementa la solubilidad de los compuestos de hierro, principalmente sulfuros de hierro, los cuales precipitan y posterior a la prueba se dispersan en la fase de hidrocarburo.

Cabe mencionar que, la pérdida de peso está asociada con la velocidad de corrosión del acero en cada medio corrosivo, la cual se puede calcular empleando la siguiente ecuación:

$$CR = \frac{Kx\Delta W}{AxtxD} \quad (11)$$

donde:

CR es velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año (mpa), K es una constante para homologar unidades. Esta constante tiene un valor de 22 mil 285, considerando 1 año = 365.25 días, 1 plg^3 es 16.39 cm^3 y un factor de mil para transformar a milésimas de pulgada por año; DW es la pérdida de peso en g ($w_{inicial} - w_{final}$),

A es el área del electrodo (1.54275 plg^2), t es el tiempo de prueba en días y D es la densidad del acero (7.86 g/cm^3).

Con base en los resultados obtenidos (ver tabla 2), se puede sugerir que el realizar el proceso de sulfhidración de manera externa, se obtienen mejores resultados de pérdida de peso y velocidad de corrosión, empleando el método de la rueda NACE ID182.

Otro factor importante de mencionar está relacionado con el daño superficial de los cupones, posterior a las pruebas de corrosión. En la Figura 1, se muestra las fotografías de cupones corrosimétricos, antes de ser expuestos a las salmueras de prueba (a), y posterior a las pruebas de corrosión (b-e). En esta figura se puede observar que para los medios I y II, la oxidación de los cupones es homogénea y menor debido a la opacidad de los cupones siendo mayor para el medio II, presentándose la formación de unas ampollas; mientras que para los medios III y IV, es más notorio el daño superficial, así como la formación de ampollas sobre toda la superficie de los cupones.

De la misma manera, se puede observar que la cantidad de ampollas y su tamaño se incrementan conforme el contenido de CH_3COOH en las salmueras es mayor, principalmente en los sistemas III y IV. En literatura especializada en el campo de la corrosión, es bien sabido que el ampollamiento del acero se debe a la absorción de hidrógeno atómico (H^0) formado superficialmente, debido a la reducción de iones H^+ y/o especies protonadas como el CH_3COOH y H_2S . Este hidrógeno se incorpora a la estructura del acero, lo que favorece su recombinación y la formación de hidrógeno molecular (H_2), provocando la formación de burbujas comúnmente relacionadas con el ampollamiento del material (Sosa, 2002). Con base en lo anterior y considerando las imágenes de los cupones parecería que el fenómeno de ampollamiento se favorece conforme el contenido de ácido acético es mayor; es decir, en presencia de este ácido, se incrementa la absorción del H^0 en la estructura del acero.

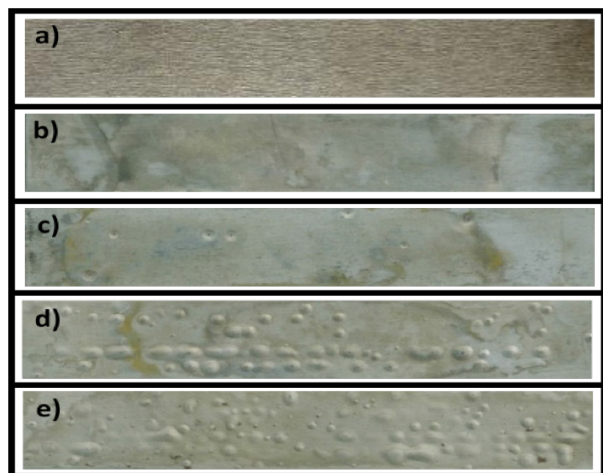


Fig. 1. Imágenes de cupones corrosimétricos de acero bajo carbono, a) antes de ser inmerso y posterior a la inmersión en las salmueras corrosivas: b) (Salmuera I), c) (Salmuera II), d) (Salmuera III) y e) (Salmuera IV).

Tomando en consideración el ampollamiento de los cupones en presencia de ácido acético, se recomienda realizar la evaluación de inhibidores de corrosión empleando las salmueras III o IV, debido

a que será importante determinar si el inhibidor disminuye este tipo de daño en el acero. Esto puede ser utilizado como otro criterio en la selección de inhibidores de corrosión comerciales, y evaluar su desempeño en la inhibición del ampollamiento del acero.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el proceso de corrosión de cupones de acero bajo carbono expuestos por 24 h a 60°C , empleando una relación en volumen de salmuera – keroseno de 80:20 % vol., utilizando el evaluador dinámico. Se evaluaron diferentes formas de suministrar ácido sulfhídrico (H_2S) en salmueras NACE ID182 (medios I y II) y diferentes concentraciones de ácido acético (CH_3COOH) en la misma salmuera (medios III y IV). De las diferentes salmueras evaluadas, se determinó que la pérdida de peso y velocidad de corrosión se incrementa, conforme se adiciona ácido acético e incrementando la acidez del medio. Desde el punto de vista práctico en cuanto a evaluación de inhibidores de corrosión, se sugiere emplear los medios II, III y IV, debido a los valores de pérdida de peso obtenidos en este estudio.

REFERENCIAS

1. **NRF-005-PEMEX-2009**. Protección interior de ductos con Inhibidores.
2. 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.
3. **NACE Publication ID182 (2017 Edition)**. Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications.
4. **ASTM G185-06 (Reapproved 2020)**^{e1}. Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode. ASTM International.
5. **ASTM G184-06 (Reapproved 2020)**^{e1}. Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage. ASTM International.
6. **ASTM G1-03 (Reapproved 2017)**^{e1}. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International.
7. De la Cruz, J. C.; Brito, A. de J.; Cariño, O. A., García Asiain, G.; Cabrera-Sierra R. Evaluación de velocidades de corrosión de cupones corrosimétricos en medio amargo, utilizando el evaluador dinámico. *Petroquimex* **2017** (28-33) y **2018** (20-26).
8. Yañez-Sedeño Orive, P.; Pingarrón Carrazón, J. M.; Manuel de Villena Rueda, F. J. Problemas resueltos de Química Analítica, Síntesis: Madrid, España; 2003; pp. 36 – 42. ISBN 978-84-975607-1-9
9. Sosa, E.; Cabrera-Sierra, R.; García, I.; Oropeza, M. T.; González, I. The role of different surfaces damages in corrosion process in alkaline sour media. *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 1515-1528.