

Citrinina como inhibidor de corrosión en medio dulce para un acero API 5L X52

De Santiago Barrios Iván Emiliano¹, Espinoza Vázquez Araceli^{2,3}, Rodríguez Gómez Francisco Javier¹, Figueroa Saldívar Mario Alberto³, Figueroa Vargas Ignacio Alejandro⁴, Orozco Cruz Ricardo²

¹Universidad Nacional Autónoma De México, Departamento de Corrosión. Av. Universidad No. 3000, Coyoacán Ciudad de México. C.P. 04510. México.

²Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, 94292, Veracruz, México

³Departamento de Farmacia, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

⁴Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04360, México.

*Autor para correspondencia: ivan.desantiago96@gmail.com

Recibido:

27/julio/2021

Aceptado:

26/octubre/2021

Palabras clave:

Corrosion,
inhibidores,
citrinina

Keywords:

Corrosion,
inhibitors,
citrinin

RESUMEN

Los problemas de la corrosión son frecuentes en la industria del petróleo donde la extracción de los crudos suele estar contaminado hasta con 26 mil ppm de cloruros provenientes de agua de mar. Los inhibidores de corrosión son ampliamente utilizados en el control y prevención de este fenómeno, sin embargo, la mayoría de los compuestos usados para este fin resultan demasiado tóxicos, costosos y dañinos tanto para el medio ambiente como para el ser humano. Esta situación ha creado la necesidad de encontrar inhibidores de corrosión que sean ambientalmente amigables y de bajo costo. Para simular las condiciones de basicidad en los ductos, se empleó cloruro de sodio saturado con dióxido de carbono. Por lo que, en este proyecto se evalúa a un inhibidor (citrinina) en condiciones de medio dulce para observar la influencia que tiene bajo diferentes velocidades de rotación y temperatura, así como un análisis cinético. Finalmente, la citrinina muestra protección contra la corrosión en condiciones estáticas alcanzando un 87% a 20 ppm.

ABSTRACT

Corrosion problems are frequent in the oil industry where crude extraction is usually contaminated with up to 26 thousand ppm of chlorides from seawater. Corrosion inhibitors are widely used in the control and prevention of this phenomenon, however, most of the compounds used for this purpose are too toxic, expensive and harmful both for the environment and for the human being. This situation has created the need to find low cost and environmentally friendly corrosion inhibitors. To simulate the basicity conditions in the pipelines, sodium chloride saturated with carbon dioxide was used. Therefore, in this project an inhibitor (citrinin) is evaluated under sweet medium conditions to observe the influence it has under different rotation rates and temperature, as well as a kinetic analysis. Finally, citrinin shows protection against corrosion under static conditions reaching 87% at 20 ppm.

Introducción

Corrosión

La corrosión puede ser definida como la destrucción o deterioro de un material por la reacción química o electroquímica con el medio que lo rodea, y tiene como consecuencia la liberación de iones en el ambiente (API, 2012). De igual manera de acuerdo con la norma ASTM G15-08 (ATSM G15-08) la corrosión es: "La reacción química o electroquímica entre un material y su medio ambiente, que produce un deterioro del material y sus propiedades".

Corrosión en la industria petrolera

Los efectos de la corrosión sobre equipos industriales producen pérdidas económicas que llegan a cifras muy importantes (en países industrializados hasta el 3% del PIB) (Mackay, 2016). De todas las fallas que ocurren en la industria del gas y del petróleo, la más importante es la corrosión.

Clasificación de Aceros

Fundamentalmente los aceros son aleaciones formadas de hierro y una pequeña adición de carbono que puede oscilar entre 0.04% y 2.11% en peso, así como otros elementos aleantes como el manganeso, silicio, cromo, fósforo entre otros. Con base en el contenido de carbono las aleaciones hierro-carbono se clasifican en dos grupos:

- Aceros: hasta un 2.11% en peso de C.
- Hierros: más de 2.11 y hasta 6.67% de C

El acero proporciona muchos beneficios a nivel industrial que lo hacen ser de los materiales más utilizados debido a su bajo costo y a las propiedades que proporciona tales como la ductilidad, la dureza, la resistencia a la tracción, la maleabilidad entre otras. Dichas propiedades están en función de la composición química y al tipo de tratamiento al que son sometidos los aceros.

Según la SAE (ASTM, 2008) los aceros también pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Aceros al carbono
- Aceros de media aleación
- Aceros resulfurados
- Aceros de media aleación
- Aceros inoxidables
- Aceros para herramientas

Haciendo énfasis en los aceros al carbono, estos son aquellos que poseen un porcentaje de carbono menor al 0.9%, además que poseen buenas propiedades como la

resistencia mecánica además de ser de bajo costo. Los aceros al carbono se pueden identificar mediante la nomenclatura 10XX donde "XX" es el porcentaje de carbono presente. De acuerdo con su porcentaje de carbono, se pueden clasificar en: aceros de bajo carbono, con un porcentaje de hasta 0.3%; aceros de medio carbono, con un porcentaje entre 0.3 y 0.53%; y aceros de alto carbono, con un porcentaje de hasta 0.90%

Aceros grado API

La especificación API 5L del American Petroleum Institute se utiliza principalmente para el transporte de gas natural y petróleo. Estas tuberías API 5L son sin costura y soldadas. Su objetivo principal es el transporte de agua, petróleo y gas de un lugar a otro. La capacidad del fabricante determina el tamaño de la tubería. Un tubo API 5L se fabrica siguiendo las especificaciones establecidas por la Organización Internacional de Normalización (ISO) 3183 (Olvera, et al., 2013) PSL 1 y PSL 2 son los dos niveles de especificación de producto que han sido reconocidos por el comité técnico.

Para solucionar los problemas de corrosión se utilizan los inhibidores de corrosión.

Inhibidores de corrosión

A partir de la norma ISO 8044:2015 (NFR-005-PEMEX, 2009) se define a los inhibidores de corrosión como: Sustancias químicas que cuando están presentes en el sistema de corrosión a una concentración adecuada disminuyen la velocidad de corrosión, sin cambiar significativamente la concentración de cualquier agente corrosivo. A su vez se pueden clasificar de acuerdo con su composición química o al tipo de reacción que interviene.

Los inhibidores de corrosión comerciales se encuentran disponibles bajo ciertos nombres o marcas que usualmente no proporcionan ninguna información acerca de su composición química.

Las formulaciones comerciales generalmente consisten en una sustancia activa (el inhibidor), algún tipo de solvente y otros aditivos tales como surfactantes, des emulsificantes, formadores de película, etc. (Geethanjali and Subhashini, 2015).

La citrinina

La citrinina es una micotoxina que fue aislada por primera vez en 1931 como una sustancia cristalina de color amarillo limón. La citrinina se recristaliza en alcohol como finas agujas y se descompone a 175°C, es un ácido fuerte, soluble en alcohol y dioxano. Se estudiaron sus propiedades como potencial antibiótico, pero se descubrió que tenía efectos tóxicos, al estudiar el

compuesto en ratas se encontró que produce fallo renal luego de una dosis simple (Martínez, 1998). Se puede apreciar en la figura 1 la molécula de este compuesto.

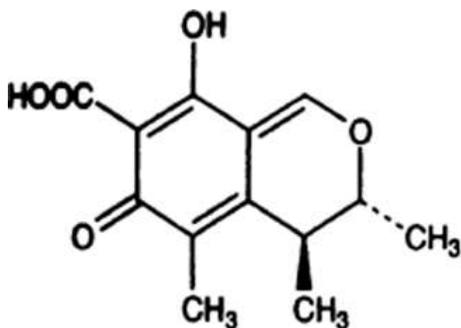


Figura 1. Estructura molecular de la citrinina.

En este proyecto se pretende determinar el efecto de la citrinina como inhibidor de corrosión en medio dulce mediante técnicas electroquímicas, así como comparar la mejor concentración de la citrinina en función de las condiciones hidrodinámicas establecidas en medio salino dulce, finalmente determinar el efecto de la citrinina a la mejor concentración en función del tiempo de inmersión.

El proyecto se basa en la hipótesis de que la citrinina presenta actividad como inhibidor de corrosión de tipo formador de película por adsorción en medio salino dulce y en condiciones estáticas.

Metodología

Se comenzó mediante la preparación de soluciones al 3% de NaCl saturada con CO₂ y caracterización del acero API 5L X52. Posteriormente se realizaron una serie de pruebas electroquímicas, la secuencia de pruebas en condiciones estáticas y dinámicas fue la siguiente: Medición de potencial a circuito abierto (OCP), impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización cíclicas (CPC).

La medición de OCP se realiza contra electrodo de plata/cloruro de plata en un equipo Gill AC durante 30 minutos. En la impedancia electroquímica la amplitud de la señal será de 10 mV y el intervalo de frecuencias será de 10 kHz a 10 MHz, empleando potencióstato Gill AC, electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y contraelectrodo de grafito. Las CPC se realizaron con sobrepotenciales desde -500 mV hasta +500 mV con el mismo arreglo experimental ya descrito en (d). Velocidad de barrido 1 mV/segundo. Las concentraciones de inhibidores empleadas son 0, 5, 10, 20 y 50 ppm.

Todos los ensayos se realizarán por triplicado. En las figuras 2 y 3 se muestran los equipos montados para la realización de las pruebas.



Figura 2. Sistema de trabajo para pruebas estáticas.



Figura 3. Sistema de trabajo para pruebas dinámicas.

Resultados y discusión

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para evaluar la eficiencia de la citrinina como inhibidor de corrosión a través de las diversas pruebas realizadas (EIS, CPC, OCP) así como un análisis termodinámico mediante la isoterma de Langmuir. Primeramente, se

realizará un análisis detenido a las pruebas realizadas en condiciones estáticas y posteriormente se describirán los resultados bajo condiciones dinámicas.

Análisis metalográfico

El primer análisis realizado a la pieza de estudio fue de tipo metalográfico, a través de un microscopio óptico con la finalidad de corroborar el acero que se tiene a partir de la microestructura. Como se observa en la figura 4 se valida que efectivamente se trata de un acero de bajo carbono, ya que, hay presencia de ferrita y perlita, lo cual nos hace referencia a un acero hipo eutectoide.

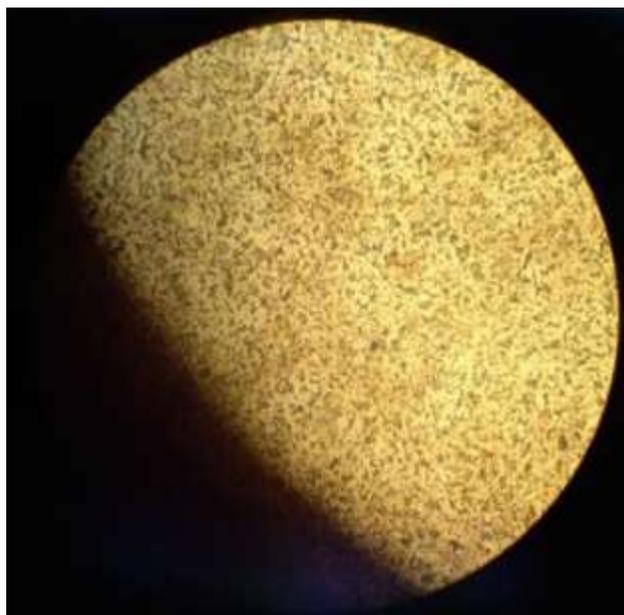


Figura 4. Metalografías realizadas a 40 aumentos atacadas con Nital 2 por 5 segundos.

Potencial a circuito abierto

La primera prueba realizada fue potencial a circuito abierto (OCP) para condiciones tanto estáticas como dinámicas. Como se observa en la figura 5, en condiciones estáticas se valida que el potencial se estabiliza después de 1800 segundos para las diversas concentraciones, así como para la muestra testigo.

Por otro lado, en condiciones dinámicas ocurre el mismo comportamiento en el mismo lapso, de igual se puede corroborar a partir de las figuras 5 y 6 para 100 y 500 RPM respectivamente.

Cabe resaltar a 100 revoluciones por minuto con una concentración de inhibidor de 20 ppm, hay una especie de ruido ya que en los primeros 100 segundos lo más probable es que se haya movido el equipo o haya ocurrido alguna alteración externa que propiciara este comportamiento.

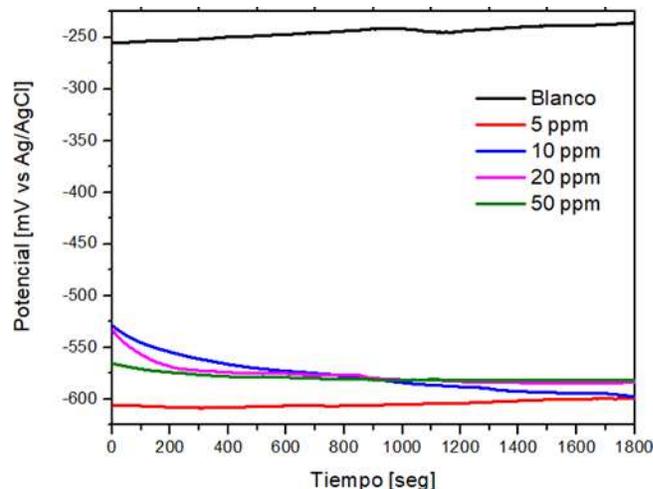


Figura 5. Potencial contra tiempo (OCP) en condiciones estáticas.

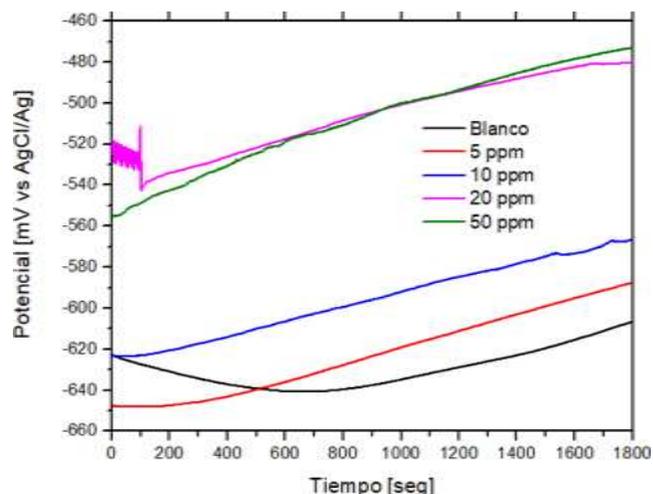


Figura 6. Potencial contra tiempo en condiciones dinámicas (100RPM).

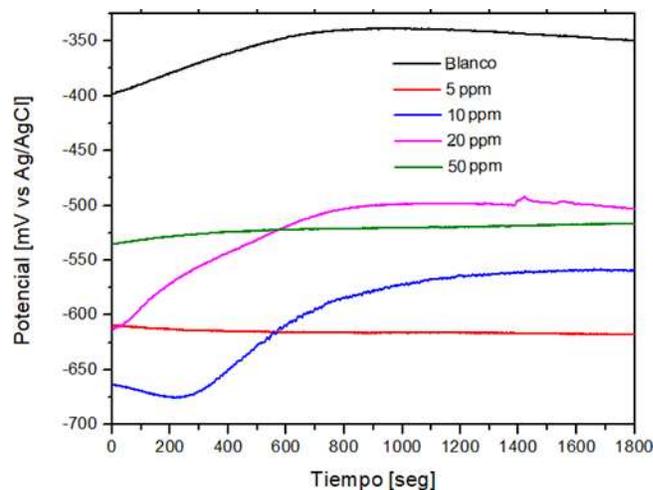


Figura 7. Potencial contra tiempo en condiciones dinámicas (500RPM).

Curvas de polarización

Posteriormente, se analizó el comportamiento del inhibidor a diferentes concentraciones bajo condiciones estáticas y dinámicas a partir de realizar curvas de polarización cíclicas con sobrepotenciales desde -500 mV hasta +500 mV y una velocidad de barrido 1 mV/segundo, como se observa en la figura 8 bajo condiciones estáticas, las concentraciones donde el inhibidor actúa de manera óptima son 5, 20 y 50 ppm, ya que el potencial de corrosión se está desplazando a valores más positivos lo cual nos indica que el inhibidor actúa correctamente, dicho comportamiento también ocurre para condiciones dinámicas como se observa en la figura 9.

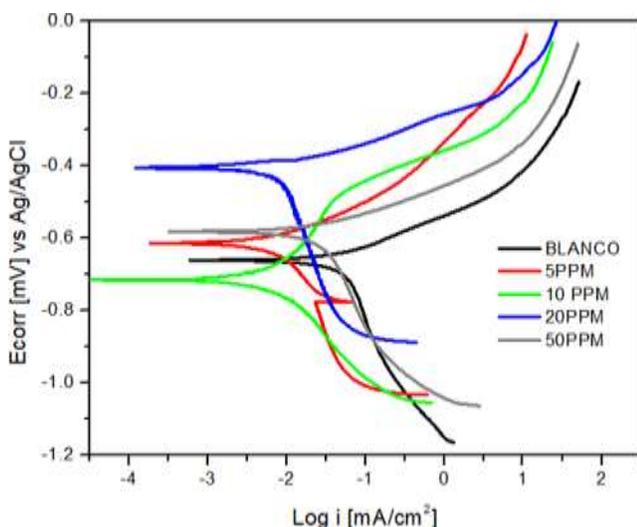


Figura 8. Curvas de polarización en condiciones estáticas.

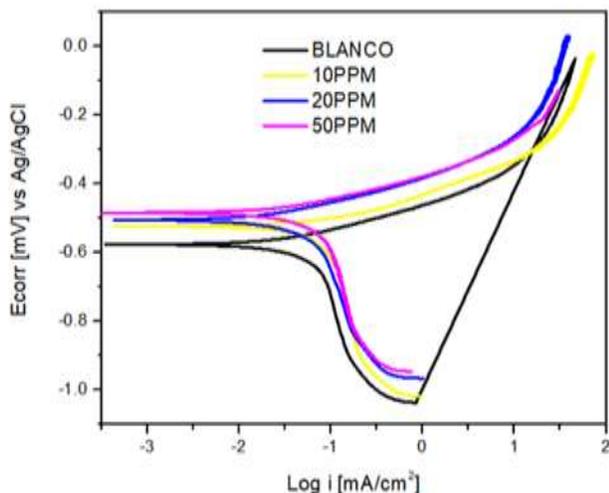


Figura 9. Curvas de polarización cíclicas en condiciones dinámicas (100 RPM).

Bajo condiciones estáticas las concentraciones donde se presentan mayores eficiencias calculadas son 5, 10 y 20 ppm.

Dichos valores son bastante aceptables, sin embargo, bajo estas condiciones este inhibidor no lograría ser aceptado según las especificaciones de la norma de PEMEX (Roberge, 2000). Por otro lado, bajo condiciones dinámicas, las eficiencias obtenidas fueron negativas lo cual indica que el inhibidor no logra absorberse correctamente en la superficie del metal y por lo tanto no logra proteger el metal de la corrosión.

La única concentración donde el inhibidor actúa de manera correcta fue a 20 ppm, sin embargo, el valor es demasiado bajo comparado con las eficiencias obtenidas en condiciones estáticas.

Mediante un análisis a partir de extrapolaciones de Taffel se obtuvieron las eficiencias del inhibidor, los resultados se exhiben en las tablas 1 y 2.

Tabla 1. Eficiencias calculadas en las CP en condiciones estáticas.

Concentración [ppm]	E _{Corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	Eficiencia (%)
0	-657.12	49.5	-
5	-614.6	6.8	86.12
10	-712.9	7.7	84.30
20	-405.3	7.8	84.11
50	-581.5	27.9	43.64

Tabla 2. Eficiencias calculadas en las CP en condiciones dinámicas (100 RPM).

Concentración [ppm]	E _{Corr} (mV)	I _{corr} (μA/cm ²)	Eficiencia (%)
0	-575.63	57.9	-
5	-	-	-
10	-530.3	95.2	64.42
20	-503.9	48.2	16.60
50	-484.7	73.2	26.48

Cabe resaltar que a 500 RPM no se muestran CPC ni eficiencias ya que las curvas no muestran una tendencia coherente, de igual manera las eficiencias calculadas dieron valores negativos por lo que no es relevante el análisis y se concluye que a esta velocidad no se está protegiendo el metal.

Espectroscopia de Impedancia electroquímica

Finalmente, para la interpretación de EIS en condiciones estáticas y dinámicas se utilizó el circuito equivalente que se muestra en la figura 10.

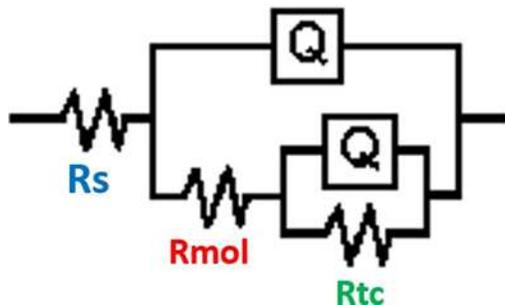


Figura 10. Circuito equivalente utilizado.

Donde Rs es la resistencia a la solución, Rmol es la resistencia de las moléculas orgánicas adsorbidas y la Rtc es la resistencia a la transferencia de carga.

Al tratar los resultados de la prueba se llegó a la construcción del diagrama de Nyquist el cual nos indica que bajo condiciones estáticas solo hay una constante de tiempo que corresponde y a la resistencia a la transferencia de carga, se observan en la figura 11, que para todas las pruebas realizadas a diferentes concentraciones, sólo se formó un semicírculo al hacer el ajuste (el ajuste está representado por líneas continuas para cada concentración).

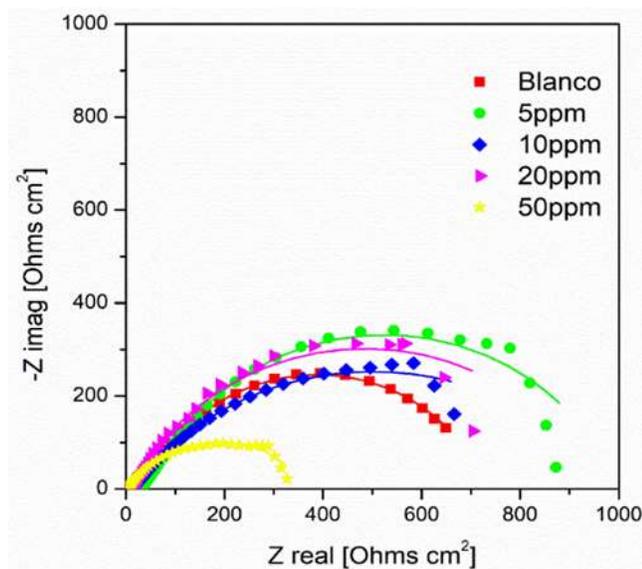


Figura 11. Gráfico de Nyquist en condiciones estáticas.

De igual manera se realizó el diagrama de Bode ángulo de fase para obtener otra interpretación del mecanismo que está ocurriendo, como se observa en la figura 12.

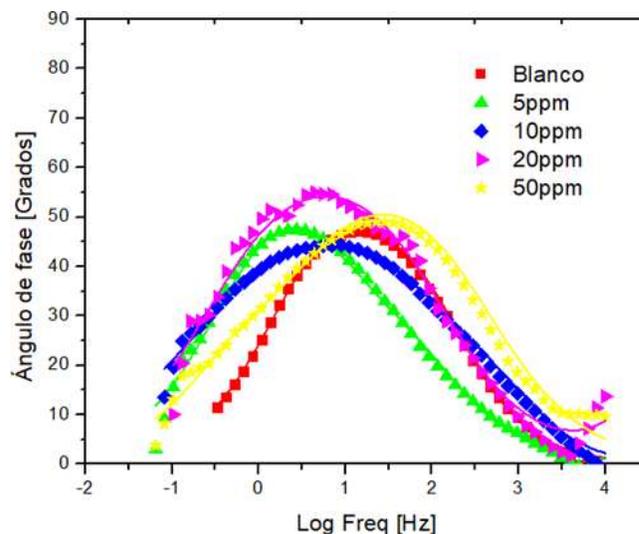


Figura 12. Diagrama de Bode ángulo de fase en condiciones estáticas.

Como se puede observar en la tabla 3, las concentraciones donde se presentan las mayores eficiencias son 20 y 50 ppm, sin embargo, al analizar dichos valores se determina que no se cumple la especificación de la norma de PEMEX (NRF-005-PEMEX-2009), para que el inhibidor pueda ser aceptado.

$$\frac{\frac{1}{(R\ blanco)} - \frac{1}{(R\ tot)}}{\frac{1}{(R\ blanco)}} (100)$$

Tabla 3. Eficiencias calculadas en las pruebas de impedancia en condiciones estáticas.

Concentración [ppm]	Resistencia total (Ohm)	Eficiencia (%)
5	943.3	40.9
10	1233.3	54.8
20	4300.2	87.04
50	2112.7	73.64

Bajo condiciones dinámicas se realizaron los mismos análisis, el primer diagrama obtenido corresponde al de Nyquist el cual se muestra en la figura 13, dicho gráfico nos indica que sólo hay una constante de tiempo debido a la forma del semicírculo.

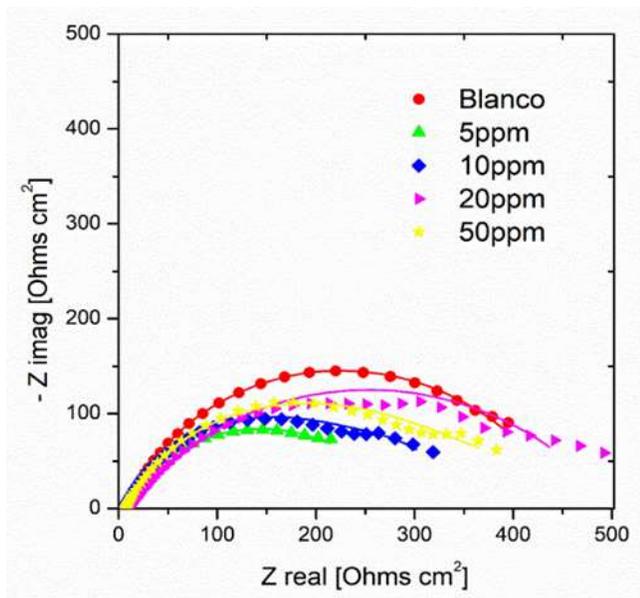


Figura 13. Diagrama de Nyquist en condiciones dinámicas (100RPM).

Cabe resaltar que en condiciones dinámicas tanto para 100 como para 500 RPM el inhibidor no está propiciando a proteger el metal debido a que el valor de Z real es menor que en el caso de condiciones estáticas. A partir del diagrama de Nyquist presentado en la figura 14 vemos que solamente hay una constante de tiempo en las concentraciones de 5 y 50 ppm, sin embargo, a 10 y 20 ppm se observan dos constantes de tiempo que corresponden a la resistencia a la transferencia de carga y a la resistencia de las moléculas orgánicas adsorbidas.

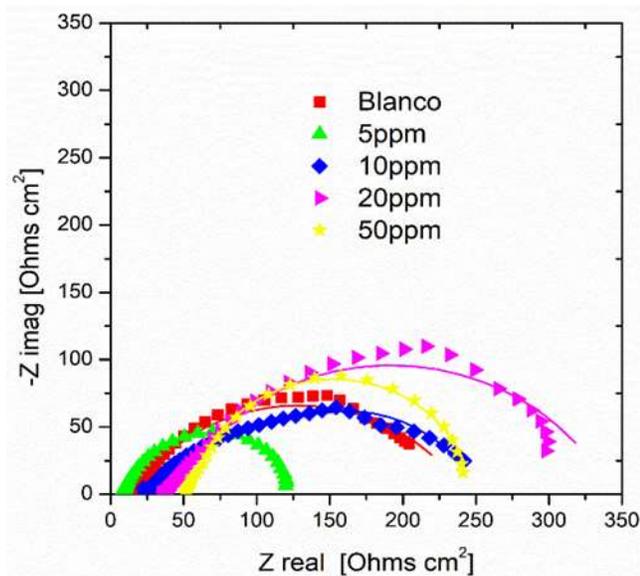


Figura 14. Diagrama de Nyquist en condiciones dinámicas (500RPM).

De igual manera se realizaron los cálculos de las eficiencias del inhibidor, como se observa en la tabla 4, con 100 revoluciones por minuto solamente a 20 ppm se obtiene un valor positivo de eficiencia mientras que en las demás concentraciones el inhibidor no propicia a proteger el metal debido a que no se está adsorbiendo correctamente en la superficie del metal.

El mismo comportamiento ocurre a 500 RPM como se observa en la tabla 5, ya que de igual manera sólo a 20 ppm el valor de eficiencia es positivo, sin embargo, no es relevante ya que es demasiado bajo.

Tabla 4. Eficiencias calculadas en la prueba de impedancia bajo condiciones dinámicas (100 RPM).

Concentración [ppm]	Resistencia total (Ohm)	Eficiencia (%)
5	285.896	-
10	341.65	-
20	571.822	23.35
50	682.2314	35.75

Tabla 5. Eficiencias calculadas en la prueba de impedancia bajo condiciones dinámicas (500 RPM).

Concentración [ppm]	Resistencia total (Ohm)	Eficiencia (%)
5	117.799	-
10	230.91	-
20	306.52	7.99
50	276.8	-

Análisis termodinámico

Finalmente, se realizó un análisis termodinámico en condiciones estáticas para saber qué tipo de proceso está involucrado utilizando el modelo de Langmuir.

Dicha isoterma establece que hay una monocapa en la superficie metálica y nos sirve para determinar el proceso de adsorción que sigue la molécula orgánica. A partir de la ordenada al origen se obtiene la K_{ads} , por lo que se puede determinar el ΔG_{ads} , de acuerdo con este valor, se corrobora que el proceso es combinado (físico-químico).

Como se observa en la figura 15 se tomaron cuatro puntos para obtener la ecuación de la recta y así obtener los valores correspondientes, dichos valores se muestran en la tabla 6. Cabe resaltar que no se realizó un análisis termodinámico para condiciones dinámicas, ya que, como se obtuvieron resultados negativos tanto para 100 RPM como para 500 RPM, estas no se toman en cuenta para construir la isoterma debido a que con 2 puntos no se presenta un ajuste lineal.

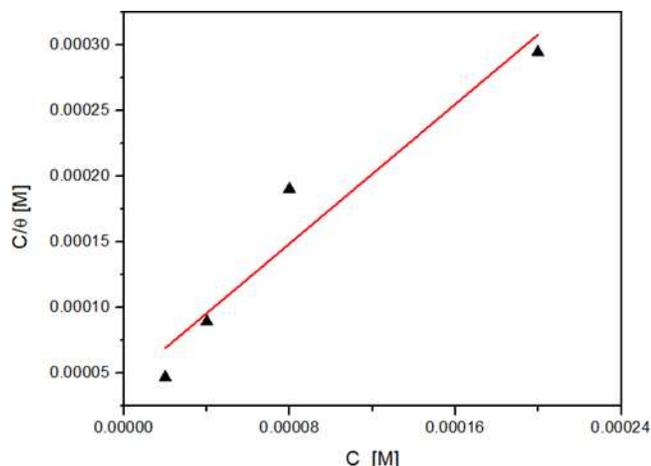


Figura 15. Isoterma de Langmuir en condiciones estáticas.

Tabla 6. Datos experimentales para obtener el ΔG_{ads} bajo condiciones estáticas.

Ordenada al origen	Ln Kads	Kads	ΔG_{ads}	Factor de correlación [R ²]
0.00004	11.8	138750	-26.8	0.9337

Conclusiones

Dada la hipótesis y las metas presentadas al inicio del proyecto podemos concluir lo siguiente: la concentración en la que el inhibidor presenta mayor eficiencia son 20 ppm (aprox. 87%) y 0 RPM. Por otro lado, vemos que las condiciones dinámicas no propician a inhibir la corrosión, debido a que el inhibidor no logra adsorberse correctamente en la superficie de la pieza.

Cabe resaltar que el compuesto utilizado, en este caso la citrinina muestra un proceso físico y químico con base en la isoterma de Langmuir en condiciones estáticas.

Finalmente, la citrinina no puede ser aceptado por PEMEX como inhibidor de corrosión debido a que no cumple con los parámetros establecidos de la norma NRF050-PEMEX, aunque si tiene aplicación para tanques de almacenamiento.

Referencias

API 5L: Specification for Line Pipe (2012). 45th edition, American Petroleum Institute, Northwest Washington, D.C.,

ASTM G15-08, (2008). Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing.

ASTM International (20210). West Conshohocken, PA.

Geethanjali, R., Subhashini, S. (2015). Investigation of corrosion inhibition efficiency of some synthesized water soluble terpolymers on N-80 steel in HCl, NaCl and simulated oil well water. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 33(2), 85-104.

ISO 8044, (2015). Corrosion of metals and alloys – Basic terms and definitions, ISO, 2015, www.iso.org/obp/ui/.

Mackay, B., Jackson, J. E., Melot, D., Scheie, J., & Vittonato, J. (2016). La corrosión: La lucha más extensa. *Oilfield Review* [Internet], 36-51.

Martínez R. (1998). Influencia de la actividad acuosa sobre la producción de citrinina y deoxinivalenol en trigo (tesis de doctorado). Universidad de Buenos Aires.

Martinez, S., Štern, I. (1998). Corrosion Metals and alloys-Basic terms and definitions.

NRF-005-PEMEX-(2009), Protección interior de ductos con inhibidores, PEMEX.

Olvera Martínez ME, Mendoza Flores J, Genescá J. Capítulo 6. "Efecto del flujo turbulento sobre el proceso de corrosión por CO₂ y la determinación de la eficiencia de inhibidores de corrosión". Valdez Salas B, & Shcorr Wiener M (eds.) Corrosión y preservación de la influencia industrial. Barcelona, España: OmniaScience; 2013 pág. 103-129.

Peck W. D., Bachu S., Knudsen D. J., Hauck T., Crotty C. M., Gorecki C. D., Melnik A. (2013). CO₂ storage resource potential of the Cambro-Ordovician Saline System in the water stern interior of North America. *Energy Procedia*, 37, 5230-5239.

Roberge P.R. (2000). Handbook of Corrosion Engineering Ed. McGraw-Hill, 2000, p.19-833.