Evaluación de la velocidad de corrosión del acero grado tubería API-5L X52 en ambientes etanólicos

Evaluation of the corrosion velocity of carbon steel pipe line API-5L X52 on ethanolic enviroments

Gabriela K. Pedraza-Basulto[1*], Jamnie Y. Achem-Calahorra[2*], Jaime Escalante-García[3], Edmundo Castillo-Rosales[4], José A. Cabral-Miramontes[5], José G. Chacón-Nava.[1]

[1]Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., (CIMAV) Chihuahua, Chih., México
[2]Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua (UACH-FCQ) Chihuahua, Chih., Mex.
[3]Centro de Investigación en Química. Universidad Autónoma del Estado de Morelos (CIQ-UAEM) Cuernavaca, Morelos, México
[4]Instituto de Biotecnología. Universidad Nacional Autónoma de México. Campus Morelos (IBT-UNAM) Cuernavaca, Morelos, 62210, México
[5]Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA), Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) Apodaca, N.L. México.

***E-mail: gabrielakarina.pedraza@gmail.com**
jamnie.achem@gmail.com

Resumen- **El uso alternativo del etanol grado combustible, como sustituto total o parcial de los combustibles fósiles, permite su aplicación en las mezclas etanol-gasolina, esta adición incrementa su octanaje y reduce las emisiones de CO_2 de los automóviles. En este estudio, se evaluaron dos concentraciones de agua (0.5% y 5%) en volumen, en mezclas etanol-gasolina al 10%, 85% y 95% (%V) de etanol, utilizando la técnica electroquímica de resistencia la polarización lineal (RPL) en el acero grado tubería API-5L X52. Como técnicas complementarias se monitoreo el pH y la conductividad antes y después de cada ensayo. El objetivo de esta investigación es medir el efecto del agua en la velocidad de corrosión de las mezclas etanólicas, en el acero grado tubería API-5L X52. Como resultado se obtuvo que las soluciones con mayor concentración de agua (%V) presentaron el valor más alto de velocidad de corrosión, así como daño por corrosión localizada en ambos casos, lo cual se corroboró mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).**

Palabras clave- **Corrosión por Picadura, etanol, gasolina, Acero API-5L X52.**

Abstract- The alternative use of fuel grade ethanol as an total or partial substitution of fossil fuels, allows the application for ethanol-fuel blends, the addition of ethanol increases the octane and reduce the CO_2 emissions of cars. These investigation aim was to evaluate two different water concentrations (0.5% and 5%) volumes, in fuel grade ethanol blends of 10%, 85% and 95% (%V) of ethanol, using the electrochemical technique of lineal polarization resistance (LPR) for a carbon steel API-5L X52. Also the used of complementary technique pH and conductivity monitoring, before and after of each test. The object of these work was the evaluation of the effects of water content on the corrosion velocity for ethanolic blends, on carbon steel API-5L X52. The main result were that the blends with higher water content (%V) show the higher value of corrosion velocity, as well the most representative damage of pitting corrosion in both cases, the results were corroborated with scanning electron microscope (SEM).

Key Word- **Pitting Corrosion, ethanol, gasoline, carbon steel API-5L X52.**

I. INTRODUCCIÓN

Uno de los temas de mayor interés a nivel mundial, es el inmoderado uso de los recursos naturales, sin percatarse que la mayoría de éstos no son renovables, situación que deriva en innumerables efectos negativos, siendo uno de los más importantes el calentamiento global. Sin embargo, a pesar de toda preocupación por mejorar las condiciones que afectan al planeta, la población crece del mismo modo como lo hace la demanda por sus suministros, transporte y energía. El sector industrial y el ámbito científico, dirigen sus esfuerzos en el estudio de las bioenergías, en el caso de los biocombustibles, una de sus aplicaciones es añadir etanol grado combustible a la gasolina comercial. Lo que hace atractivo al etanol como un sustituto del combustible fósil es que proviene de fuentes renovables, lo que lo hace amigable para el medio ambiente. En comparación, un litro de etanol contiene solo 66% de la energía que provee un litro de gasolina, pero con un mayor nivel de octanaje, y cuando es mezclado con gasolina mejora

el rendimiento de esta. El etanol también mejora la combustión en vehículos y reduce la emisión de monóxido de carbono, hidrocarburos y carcinógenos. [1]

El etanol grado combustible es considerado químicamente estable en forma pura pero puede tener efectos corrosivos durante el almacenamiento, transportación y utilización, por su carácter higroscópico, por ejemplo, la contaminación por agua después de la condensación es considerada como el factor principal de la corrosión en tanques de almacenamiento y tuberías.[2]La técnica electroquímica de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) se utiliza para evaluar la velocidad de corrosión de diversas aleaciones metálicas, la cual permite identificare lo que ocurre en la superficie de éstas en diferentes medios ya sean soluciones acuosas u orgánicas.[3]

El etanol con contenido de agua menor al 1% (V), es conocido como etanol anhídro, es un compuesto químico (C_2H_5OH) de naturaleza orgánica que no se encuentra en estado natural.[4]La mayor dificultad de estudiar el comportamiento electroquímico de las aleaciones en los sistemas etanólicos, es su alta resistividad,[5]uno de los problemas más frecuentes de los aceros al carbón que conforman las lineas de tubería es la corrosión, sin embargo de acuerdo a lo reportado por Sridhar,[2] la forma más segura para hacer el transporte de soluciones etanólicas es a través de la infraestructura ya existente de oleoductos. A pesar de que se siguen los lineamientos de la Norma ASTM-D 4806 [6], que establece que porcentaje máximo de agua debe ser 1%(V), se han tenido efectos corrosivos, en las tuberías y diferentes dispositivos empleados en ambientes etanólicos. Motivo por el cual, es necesario evaluar las especificaciones que establece la norma antes mencionada. De acuerdo a la recomendación del reporte API 939-D[7]es necesario examinar la influencia del agua en diferentes concentraciones que permita hacer el proceso comercial y aceptable. Por esta razón se utilizó la dosificación de 0.5%(V) de contenido de agua la cual está bajo norma y la dosificación de 5%(V) de agua que sobrepasa las especificaciones establecidas por norma.

El objetivo de este trabajo es evaluar la velocidad de corrosión en mezclas etanol-gasolina al 10%, 85% y 95% (%V) de etanol con la adición de agua concentraciones del 0.5% y 5%, así como en un medio blanco (Glicerina) en el acero grado tubería API-5L X52, mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal (RPL) apoyada por MEB, así como medición de pH y conductividad.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Preparación de muestras

Los electrodos de trabajo fueron de acero grado tubería API-5L X52 en especímenes de 1 cm de diámetro embebidos en resina epóxica. Figura 1.

Figura 1. Electrodos de Trabajo de Acero Grado Tubería API-5L X52.

Preparación de las soluciones

La preparación de las soluciones se llevó a cabo a temperatura ambiente (25°C) utilizando etanol anhídro grado reactivo y adicionando 0.5 y 5%V, de agua. Así como ácido acético, cloruro de sodio y metanol de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM D-4806 [6], como se muestra en la Tabla 1.

Requerimiento	Mínimo	Máximo	Método de medición
Etanol (vol%)	92.1	—	ASTM D 5501
Metanol (vol%)	—	0.55	
Cloruros inorgánicos (mg/L)	—	32	ASTM D 512
Acidificación como ácido acético (mg/L)	—	5.6	ASTM D 1613
pH	6.5	9.0	ASTM D 6423

Tabla 1. Especificaciones para el uso de etanol como combustible de acuerdo a ASTM D-4806.

Parámetros de operación

Las pruebas de RPL se realizaron en una celda electroquímica modificada con una tapa Nylon Nylacero, y de esta manera evitar la oxigenación de la muestra, la Figura 2, muestra la celda electroquímica modificada con un arreglo de tres electrodos. La velocidad de barrido fue de 10 mV con un potencial de barrido de -20mV a +20mV. De acuerdo a la norma ASTM G5[8].

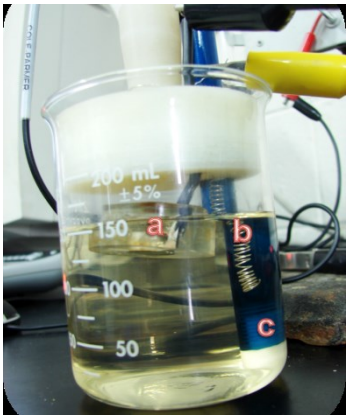

Figura 2. Celda electroquímica con arreglo de tres electrodos. (a) Electrodo de trabajo acero grado tubería API-5L X52, (b) Electrodo de Auxiliar de Platino y (c) Electrodo de Referencia Ag/AgCl/EtOH/LiCl.

Análisis de pH y Conductividad

Las mediciones de pH y la conductividad Figura 3 y Figura 4 se realizaron antes y después del ensayo de RPL.

Figura 3. pHmetro (DENVER INSTRUMENT #250).

Figura 4. Conductivimetro (CORNINGPINNACLE S41).

Microscopía

Una vez finalizado el ensayo de RPL, los electrodos de trabajo se analizaron por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), en un equipo JEOL JSM5800LV, como se aprecia en la Figura 5.

Figura 5. Preparación de los electrodos de trabajo para ser analizado por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En el Gráfico 1 se presentan los resultados de los ensayos de RPL, correspondientes a las mezclas E95, E85 y E10, se aprecia que en los casos donde la concentración de agua es de 0.5%(V) para las mezclas E85 y E95, se observa que la demanda de corriente es menor las de mayor contenido de agua 5%(V), para el caso de la mezcla 0.5E10 presenta un comportamiento análogo al medio inerte.

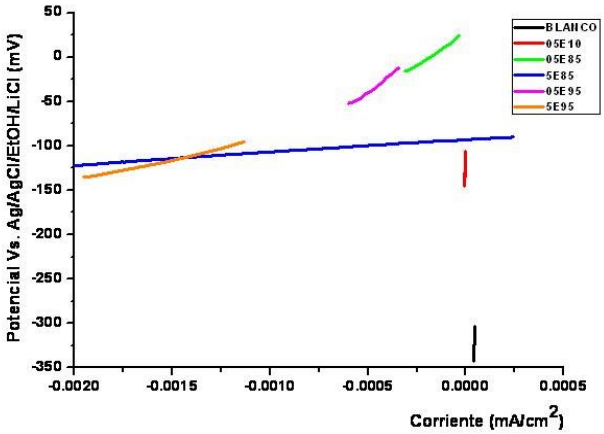

Gráfico 1. Resultados de los Ensayos de Resistencia a la Polarización Lineal.

La velocidad de corrosión para las soluciones con concentración de agua de 0.5%(V) tienen una velocidad de corrosión con un orden de magnitud de X10-03 observándose daños de corrosión localizada en la superficie del electrodo de trabajo a simple vista, mientras que para las soluciones con contenido en agua del 5%(V), presentaron un incremento en su velocidad de corrosión a magnitudes de x10-02. Gráfico 2.

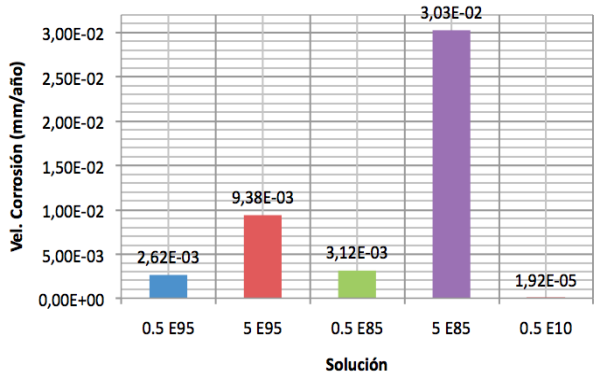

Gráfico 2.Velocidad de Corrosión para las soluciones E95, E85 y E10.

Microscopia

La Figura 6 muestra las micrografías obtenidas por MEB después de los ensayos de RPL, observándose que la solución 0.5E10 no tiene efecto sobre el acero, mientras que las soluciones 0.5E85 y 0.5E95, presentan picaduras de diámetros en promedio de 1.56 micras y las soluciones 5E85 y 5E95 las picaduras presentes tiene un promedio de 1.98 micras siendo estas menos densas, mas dispersas pero de mayor tamaño. Las soluciones con 5%(V) de agua presentaron al final del ensayo productos de corrosión, por lo que estos resultados ponen de manifiesto la importancia del contenido de agua y el daño por corrosión localizada bajo las condiciones de experimentación.

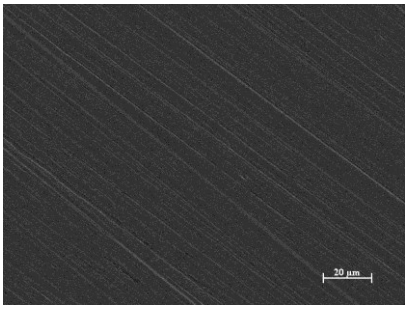

Figura 6. Micrografías obtenidas de MEB a 800X blanco.

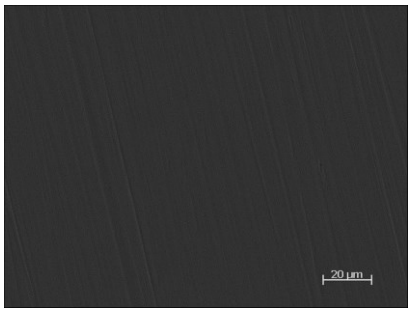

Figura 7. Micrografías obtenidas de MEB a 800X mezcla 0.5E10.

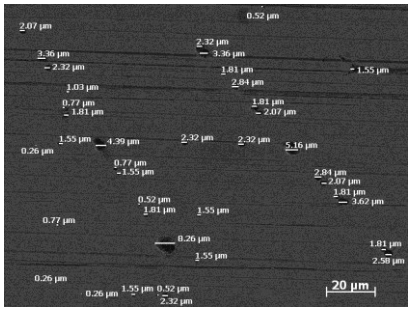

Figura 8. Micrografías obtenidas de MEB a 800X mezcla 0.5E85.

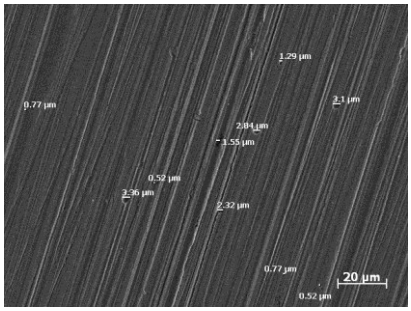

Figura 9. Micrografías obtenidas de MEB a 800X mezcla 0.5E95.

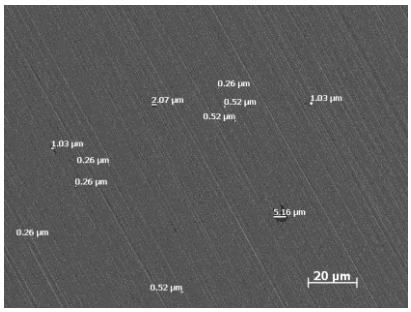

Figura 10. Micrografías obtenidas de MEB a 800X mezcla 5E85.

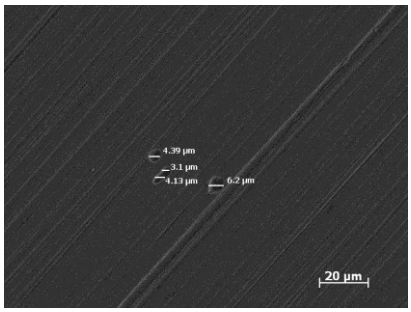

Figura 11. Micrografías obtenidas de MEB a 800X mezcla 5E95.

pH y Conductividad

Es importante destacar que en este ensayo se presentó un aumento de conductividad en las soluciones, (Gráfico 3), lo cual se atribuye a un proceso de disolución anódica, para las muestras con contenidos de 0.5%(V) presentándose daños por

corrosión localizada[9], mientras que para las muestras de 5%(V) se atribuye a la formación de herrumbre esto se corroboró con la tendencia a la acidificación del pH, como se aprecia en el Gráfico 4.

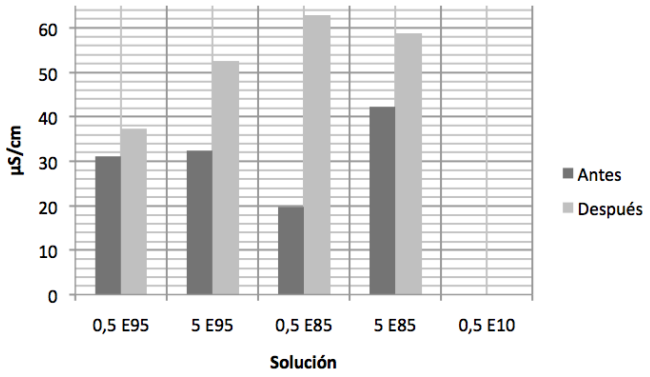

Gráfico 3. Conductividad de las soluciones E95, E85 y E10.

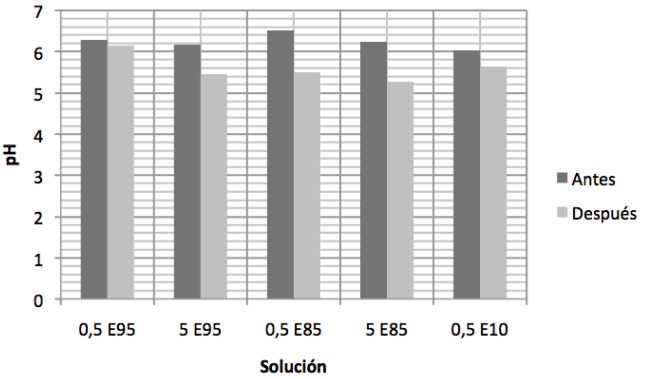

Gráfico 4. pH de las soluciones E95, E85 y E10.

IV. CONCLUSIONES

1. El acero grado tubería API-5L X52 en las soluciones de contenido de agua de 0.5%(V) y 5%(V) en los medios E95 y E85, presentaron evidencia de corrosión localizada.

2. El incremento en la velocidad de corrosión para las soluciones etanol-gasolina con 5%(V) de agua, se atribuye al proceso de formación de óxidos.

3. Las soluciones etanol-gasolina con una concentración de agua del 5%(V), presentan una tendencia de pH hacia valores ácidos alcalinos, lo cual se atribuye a un proceso de corrosión generalizada.

4. La conductividad presentó un incremento al finalizar los ensayos, lo cual es indicativo de un proceso de disolución anódica del material.

V. REFERENCIAS

[1] P. Gramm, "Use of Alternative Fuel in Transit Buses". *Report to Congressional Committees. Washington, D.C.* 230548: General Accounting Office. 1999.

[2] N. Sridhar ,K. Price , J. Buckingham. and J. Dante, "Stress Corrosion Craking of Carbon Steel In Ethanol". *Corrosion 62 (8) (2006)* pp.687.

[3]ASTM American Society for Testing Materials, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.ASTM-G59-97.1997.

[4] R. E. Reynolds, "Ethanol and Gasoline Ethanol Blends Coming to Hawaii" *Coming to Hawaii-Gasolines Ethanol Blends. USA: Downstream Alternatives Inc*., pp 42. 2007.

[5]G. A. Zhang and Y. F. Cheng, "On the Fundamentals of Electrochemical Corrosion of X65 steel in CO_2 Containing Formation Water in the Presence of Acetic Acid in Petroleum Production". *Corrosion Science 51 (2009)* 87–94.

[6]ASTM American Society for Testing Materials, Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignation Engine Fuel,. ASTM D 4806-07ª.2007.

[7]API Technical Report 939-D. Stress Corrosion Craking of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol: Review, Experience, Survey, *Field Monitoring, and Laboratory Testing, 2007*.

[8]ASTM American Society for Testing Materials, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements,ASTM-G5.1999.

[9]X. Lou, P.M. Singh, "Role of Water, Acetic Acid and Chloride On Corrosion and Pitting Behavior of Carbon Steel in Fuel-Grade Ethanol". *Corrosion Science 52 (2010)* 2303–2315.