EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO QUÍMICO SOBRE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DEL AGUA DE PRODUCCIÓN EN LA GERENCIA PRODUCCIÓN CIRA-INFANTAS-TECA

RICARDO DE HOYOS ARIAS

Ingeniero Químico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANTADER

FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA

MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

BUCARAMANGA

2016

EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO QUÍMICO SOBRE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DEL AGUA DE PRODUCCIÓN EN LA GERENCIA PRODUCCIÓN CIRA-INFANTAS-TECA

RICARDO DE HOYOS ARIAS
Ingeniero Químico

Trabajo de grado para optar título de Magister en Ingenieria Química

Director: DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATANO, Dr
Dr Ingenieria Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANTADER

FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA

MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

BUCARAMANGA

2016

Agradecimientos,

A mi familia por su constante apoyo y sacrificio que permitieron contar con el tiempo y dedicación requeridos para desarrollar el importante reto de la MAESTRIA. Principalmente para mis hijos, Ricardo Andres De Hoyos Herrera e Isabela Sofía De Hoyos Herrera fuente de mi inspiración y motivación.

Para ECOPETROL S.A, que con sus políticas de desarrollo al personal me brindo los recursos para continuar adquiriendo uno de los mayores bienes inmateriales como es la educación.

Por último y no menos importante, a mis compañeros de estudio, los cuales cuyo espíritu colaborativo y de camaradería proporcionaron un ambiente propicio para el desarrollo de conocimiento.

Tabla de contenido

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....11

2. OBJETIVOS.....21

2.1. OBJETIVO GENERAL.....21

2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS.....21

3. ESTADO DEL ARTE 22

3.1. Características químicas de los principales aditivos para tratamiento de crudo-agua...... 24

3.1.2. Biocidas. 26

3.1.3. Clarificador. 28

3.1.4. Secuestrante de oxígeno...... 32

3.1.5. Inhibidores de corrosión...... 32

3.1.6. Inhibidores de incrustación. 35

3.1.7. Comportamiento conductividad eléctrica vs concentración de surfactantes iónicos...... 36

3.2. Evaluación de la velocidad de corrosión mediante técnica de resistencia a la polarización y curvas..... 37

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 44

5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS 51

5.1. Análisis de resultados primer ciclo de corridas 52

5.2. Análisis de resultados segundo ciclo de corridas......63

6. CONCLUSIONES.....71

BIBLIOGRAFIA.....72

TABLAS

TABLA 1 PARÁMETROS DE CALIDAD DE AGUA RECOMENDADOS ICP. 12

TABLA 2. PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS AGUA DE INYECCIÓN 13

TABLA 3. DESCRIPCIÓN DEL TRATAMIENTO QUÍMICO. 15

TABLA 4.DISEÑO EXPERIMENTAL 46

TABLA 5. PARÁMETROS DE ENSAYO DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL. 47

TABLA 6. PARÁMETROS DE EVALUACIÓN CURVAS TAFFEL. 48

TABLA 7.MATRIZ DE EFECTOS 49

TABLA 8.CALCULO DE EFECTOS POR EXPERIMENTO 50

TABLA 9. FISICOQUÍMICA DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS PRIMER CICLO DE EXPERIMENTACIÓN 54

TABLA 10.RESULTADOS PRIMER CICLO DE CORRIDAS 58

TABLA 11. RESULTADOS MATRIZ DE EFECTOS PRIMER CICLO DE CORRIDA 59

TABLA 12. FISICOQUÍMICA DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS PRIMER CICLO DE EXPERIMENTACIÓN 63

TABLA 13. RESULTADOS SEGUNDO CICLO DE EXPERIMENTACIÓN 67

Figuras

FIGURA 1. PLAN DE DESARROLLO LA CIRA- INFANTAS 11

FIGURA 2. DIAGRAMA GENERAL DE TRATAMIENTO PARA REMOCIÓN DE GRASAS Y SÓLIDOS 14

FIGURA 3 DISTRIBUCIÓN DE COSTOS DE LEVANTAMIENTO 16

FIGURA 4. RESULTADOS DE ANÁLISIS DE FALLA EN POZOS INYECTORES 17

FIGURA 5. DESCRIPCIÓN MECÁNICA POZO INYECTOR 18

FIGURA 6. COMPORTAMIENTO RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN EN EL AGUA DE ESTACIONES LA CIRA INFANTAS 19

FIGURA 7. MOLÉCULA DE RESINA DE OXAQUILATO 25

FIGURA 8. MOLÉCULA GLUTARALDEHIDO 27

FIGURA 9. MOLÉCULA TÍPICA THPS 28

FIGURA 10. ESQUEMA DE ACCIÓN COAGULANTE- FLOCULANTE 29

FIGURA 11. ACCIÓN DE POLÍMEROS FLOCULANTES 30

FIGURA 12. MOLÉCULA DE POLICONDESADO CATIONICO 31

FIGURA 13. MOLÉCULA ÁCIDO POLICARBOXILICO 31

FIGURA 14. REACCIONES QUÍMICAS DE LOS PRINCIPALES SECUESTRANTES DE OXÍGENO[11] 32

FIGURA 15. MOLÉCULA TÍPICA DE IMODAZOLINA 34

FIGURA 16. MOLÉCULA FOSFONATO Y ESQUEMA DE ACCIÓN INHIBITORIA 36

FIGURA 17. VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA VS CONCENTRACIÓN DE SURFACTANTE 37

FIGURA 18. DETERMINACIÓN DE I_{CORR} POR EXTRAPOLACIÓN DE CURVA DE POLARIZACIÓN [9] 40

FIGURA 19. GRAFICO HIPOTÉTICO RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN [16] 42

FIGURA 20.MONTAJE CELDA BALÓN 48

FIGURA 21. RP VS TIEMPO- MUESTRA BLANCO 52

FIGURA 22. RP VS TIEMPO MUESTRAS PRIMER CICLO DE CORRIDAS (1) 56

FIGURA 23. GRÁFICO DE EFECTOS CICLO 1 59

FIGURA 24. RP VS TIEMPO MUESTRAS SEGUNDO CICLO DE CORRIDAS(1) 65

Anexos

ANEXO A. VELOCIDAD DE CORROSIÓN PRIMER CICLO DE CORRIDAS.....75

ANEXO B. VELOCIDAD DE CORROSIÓN SEGUNDO CICLO DE CORRIDAS..... 76

RESUMEN

TITULO: EVALUACION DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO QUIMICO SOBRE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DEL AGUA DE PRODUCCIÓN EN LA GERENCIA PRODUCCIÓN CIRA-INFANTAS-TECA.

AUTOR: RICARDO CESAR DE HOYOS ARIAS.

PALABRAS CLAVES: ELECTROQUIMICA, ESTABILIDAD, TRATAMIENTO, CORROSIÓN

DESCRIPCIÓN

Uno de los principales problemas en los sistemas recobro secundario por inyección de agua, es la corrosión. Los costos asociados a esta, en la Gerencia de producción y desarrollo Cira-Infantas-Teca superan los sesenta mil millones de pesos al año, por lo tanto los protocolos para evaluación y selección de inhibidores de corrosión deben ser confiables y asertivos. La veracidad del protocolo actual utilizado para la Gerencia, ha sido cuestionada debido que se ha detectado una inestabilidad electroquímica del agua durante los ensayos de Resistencia de Polarización, que es la técnica utilizada para la evaluación de inhibidores de corrosión. Con el objetivo de determinar el efecto de los diferentes agentes químicos, utilizados para el tratamiento de crudo y agua, sobre la estabilidad electroquímica del agua, en este trabajo se desarrolló una matriz experimental para cuantificar los efectos. Los agentes químicos estudiados incluye desemulsificantes, clarificadores y biocidas. Dichos agentes corresponden a surfactantes iónicos, que en diferente proporción afectan la conductividad y por ende la estabilidad electroquímica del agua. Este efecto es reflejado en los resultados de la matriz experimental, en los que se encontró que las interacciones entre el desemulsificante, biocida y clarificador generan inestabilidad en la electroquímica del agua y por lo tanto afectan la evaluación de inhibidores de corrosión. Estas interferencias se traducen en altas perdidas económicas por una inadecuada selección de inhibidores, lo que hace inminente la modificación de los protocolos actuales.

*Trabajo de aplicación.

**Facultad de escuela físico-químico. Escuela de Ingenieria Química. Maestría en Ingenieria química. Director: Dionisio Antonio Laverde Catano, Ph.D Ingenieria Quimica

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE INFLUENCE OF CHEMICAL TREATMENT ON ELECTROCHEMICAL STABILITY WATER PRODUCTION IN THE GERENCIA DE PRODUCCIÓN Y DESARROLLO CIRA-INFANTAS-TECA.

AUTHOR: RICARDO CESAR DE HOYOS ARIAS.

KEYWORDS: ELECTROCHEMISTRY, STABILITY, TREATMENT, CORROSION

DESCRIPCIÓN

One of the main problems in secondary recovery by water injection systems, is corrosion. The costs associated with this, in the management of production and development Cira-Infantas library over sixty billion pesos a year, so the protocols for evaluation and selection of corrosion inhibitors must be reliable and assertive. The accuracy of the current protocol used for management, has been questioned because it has detected an electrochemical instability of water during tests Polarization Resistance, which is the technique used to evaluate corrosion inhibitors. In order to determine the effect of different chemical agents used for the treatment of oil and water, the electrochemical stability of water, in this work an experimental matrix was developed to quantify the effects. The chemicals studied include demulsifiers, clarifiers and biocides. Such agents correspond to ionic surfactants, which at different rates affecting the conductivity and therefore the electrochemical stability of the water. This effect is reflected in the results of the experimental matrix in which it was found that the interactions between the emulsifier, clarifier biocide and generate instability in the electrochemical water and therefore affect the evaluation of corrosion inhibitors. These interferences result in high economic losses due to inadequate selection of inhibitors, which makes the impending changes to existing protocols**.**

*Application job.

**Facultad de escuela físico-químico. Escuela de Ingenieria Química. Maestría en Ingenieria química. Director: Dionisio Antonio Laverde Catano, Ph.D Ingenieria Quimica

INTRODUCCIÓN

En 1918, la Tropical Oil Company, o la "Troco", como era conocida, encontró a 22 kilómetros al sureste de Barrancabermeja lo que se convertiría en el primer y el más extenso campo de producción de petróleo en Colombia mediante la perforación de los pozos Infantas I, II y III. Continuando con la actividad exploratoria en la región, en el año de 1925 se descubrió el Campo La Cira mediante la perforación del pozo LC-58. Con estos descubrimientos se inició la explotación de los campos y ya en el año de 1939, el campo producía 64970 BOPD (barriles de petróleo por día).

En 1951, con la reversión de la Concesión de Mares, el campo pasó a manos de ECOPETROL. A partir de este momento se tomó la decisión de desarrollar el campo de manera secundaria, y en 1957 se inició la implementación del primer proceso de inyección de agua en Colombia, logrando alcanzar una máxima tasa de producción de 11780 BOPD en el año de 1974.No obstante, por diferentes razones se suspendió la inyección y solo se reactivó hasta el año 2006, cuando la producción había caído a 5300 BOPD y Ecopetrol firmó un contrato de colaboración con OXY. El objetivo era el de aumentar el factor de recobro al 35% en todas las áreas del yacimiento.

Uno de los factores de mayor impacto en el costo operativo de los proyectos de recobro secundario por re-inyección de agua son las fallas por corrosión en pozos inyectores, de ahí la importancia de tener certeza que el protocolo actual utilizado para la evaluación y selección de inhibidores de corrosión sea asertivo.

Este estudio se realiza para determinar el impacto de los agentes químicos usados para tratamiento de crudo y agua sobre la medición de la velocidad de corrosión utilizando la técnica de polarización lineal o resistencia a la polarización, usada dentro del protocolo de la compañía para evaluar y seleccionar inhibidores de corrosión.

Los campos de producción de crudo con sistema de recobro por inyección de agua constan de sistemas de tratamiento de crudo, con el objetivo de obtener crudo con un contenido de agua y sal mínimo para ser entregado a los clientes; e igualmente con un sistema de tratamiento de agua cuyos objetivos son:
1) proporcionar un agua de inyección con una calidad tal que no genere taponamiento de los poros del yacimiento y 2) minimizar los efectos de corrosión e incrustación. Estos sistemas de tratamientos son respaldados por productos químicos con objetivos y propiedades químicas particulares según su función. Una gran parte de estos químicos son surfactantes iónicos que afectan la electroquímica del agua y adicional a esto según sus estructuras químicas pueden tener efectos sinérgicos entre ellos.

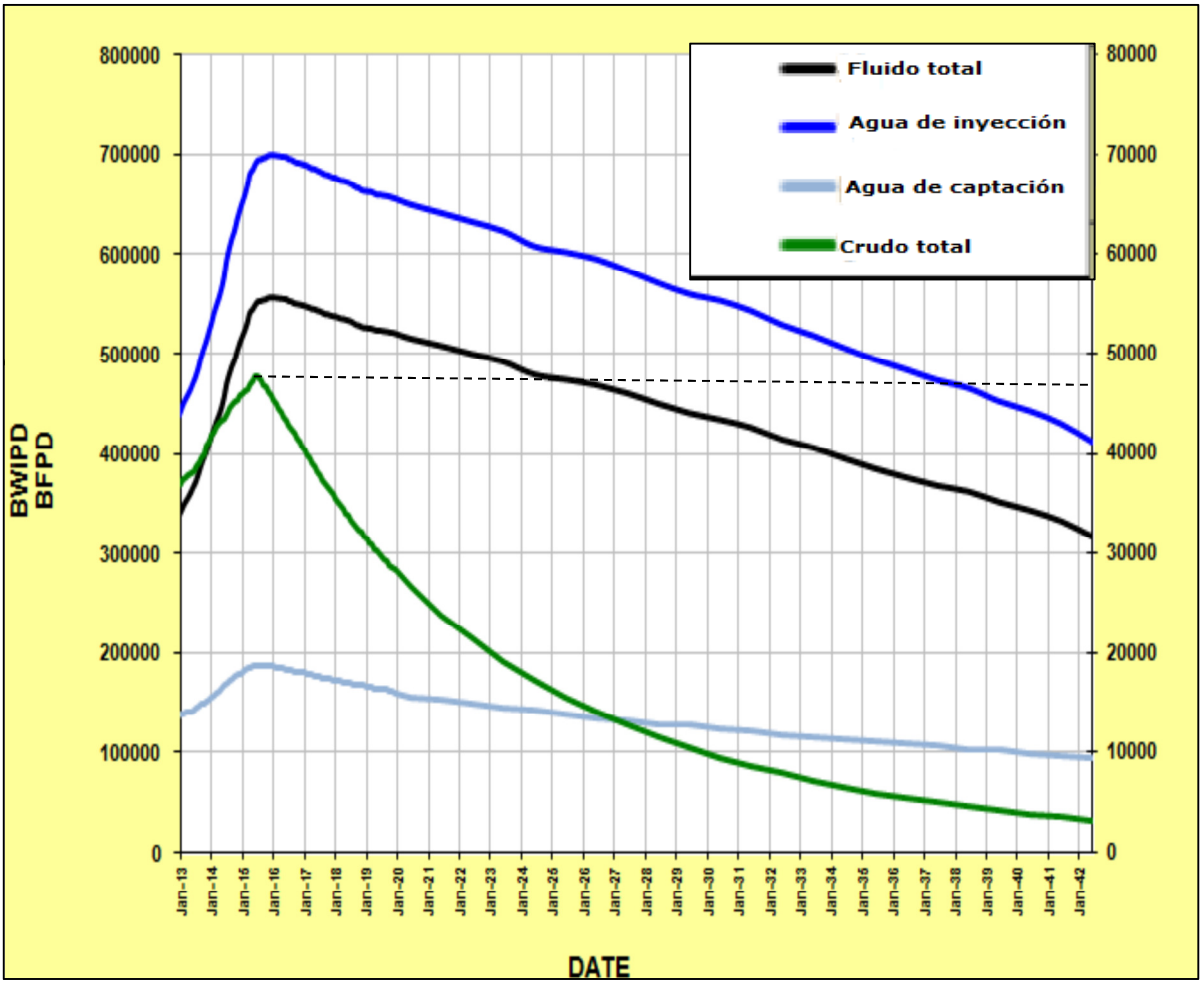
El tratamiento químico en los campos de producción consiste en su mayoría de: desemulsificantes, clarificadores, biocidas, inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustración y secuestrantes de oxígeno.

Este estudió determinó mediante una matriz experimental la magnitud de los efectos de varios de los productos químicos utilizados actualmente en la Gerencia de producción y desarrollo Cira-Infantas-Teca, sobre resistencia a la polarización, y de esta manera identificar modificaciones en los protocolos de prueba de inhibidores de corrosión que permita garantizar una selección asertiva, reduciendo los costos operativos causados por la corrosión química.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El proyecto de recuperación secundaria de la Cira Infantas (LCI) contempla en su plan de desarrollo llegar entre los años 2015-2016 a un máximo de 700000 barriles de agua inyectada por día con una producción de aceite de 47000 barriles por día (Figura 1). Debido a las limitaciones de fuentes de agua encontradas, se decide reinyectar el agua de producción y completar los volúmenes de agua requerida con agua captada de los ríos la Llana y la Colorada, en una relación agua producción –agua captada aproximada 70:30.

Figura 1. Plan de desarrollo La Cira- Infantas



Tomado del plan de desarrollo proyecto La cira infantas 2007

La inyección de agua se considera el método de recobro secundario más eficiente, ya que permite recuperar un buen porcentaje del hidrocarburo residual que ha quedado sin extraer, como consecuencia del agotamiento natural de la energía del yacimiento. En los procesos de recobro secundario de petróleo es muy importante tener en cuenta la calidad del agua a inyectar, la cual debe cumplir unos requerimientos mínimos en cuanto a parámetros tales como pH, turbidez, sólidos suspendidos, gases disueltos, contenido de grasas y aceites, bacterias, tamaño de partícula suspendidas en el agua, entre otros.
Como se dijo anteriormente, el agua para inyectar debe tener una calidad basada en los requerimientos de yacimiento, por tanto a través del Instituto Colombiano del Petróleo se investigaron los parámetros requeridos de calidad de agua para el campo LCI. Las recomendaciones realizadas por el Instituto Colombiano ICP, se describen en la tabla 1.

Tabla 1 Parámetros de calidad de agua recomendados ICP.

Parámetros	Limite
Aceite agua	**Menor a 5 ppm**
Solidos suspendidos totales	Menor a 5 ppm
Turbidez	Menor a 2 NTU
Intervalo de pH	6.5 y 8.5
CO_2 disuelto	menor 10 ppm
Oxígeno disuelto	Menor a 4 ppb
Hierro soluble	Menor a 1 ppm
Bacterias sulfatoreductoras	Menor a 10^2 ufc/ml
Tamaño de partícula sólidos suspendidos	5 -10 micras

Sin embargo, como se describe en la tabla 2, los contenidos de CO_2 superan los parámetros recomendados por tanto el agua de producción reinyectada es altamente corrosiva e incrustante. Esta situación genera taponamiento de los inyectores y aumento en el número de fallas por corrosión en las facilidades en fondo del pozo (downhole) y superficie.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos agua de inyección.

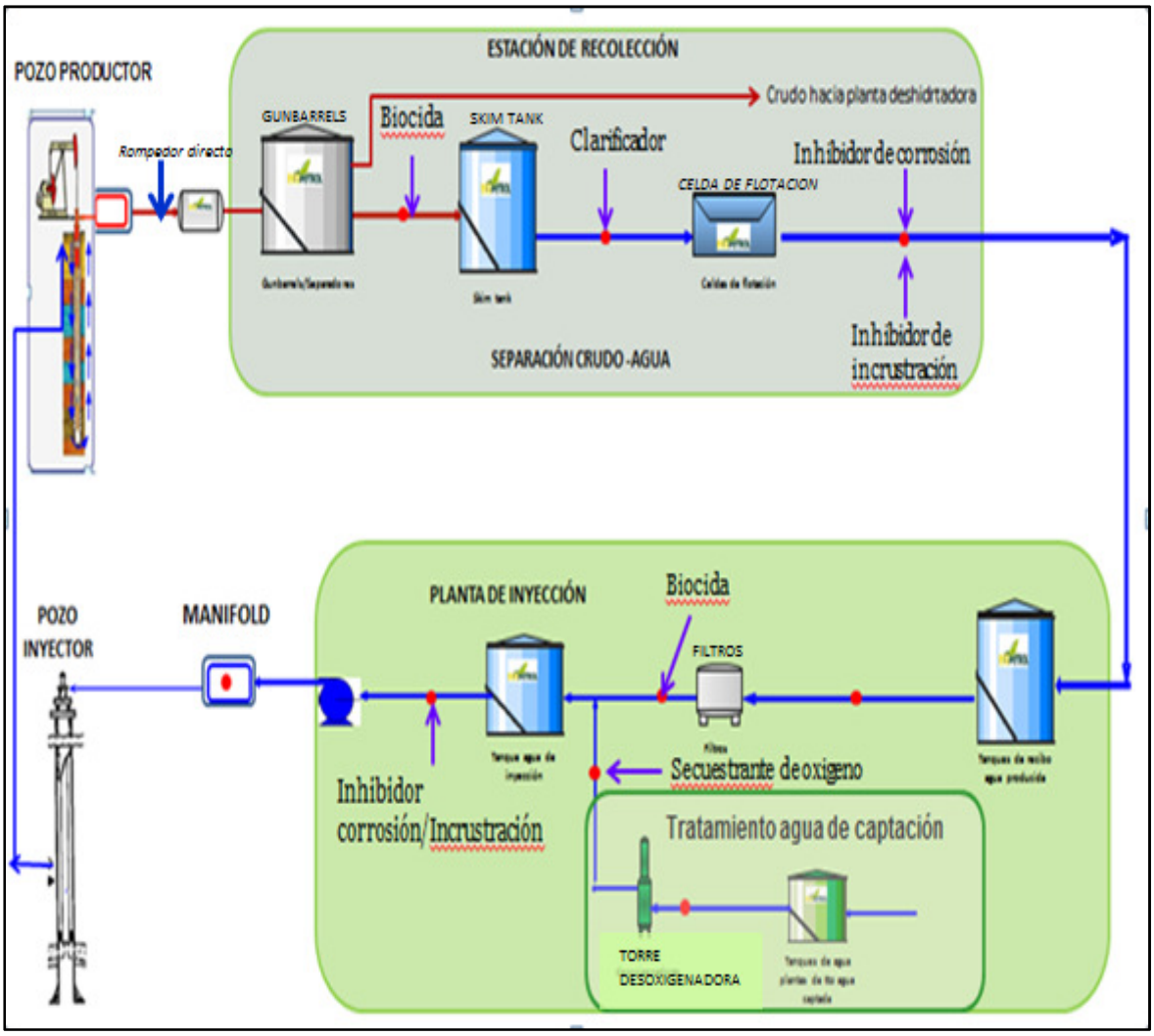
MUESTRA	H_2S mg/L	O2 ppb	CO2 mg/L	HCO_3 mg/L	CO_3 mg/L	Fe^{++} mg/L	Na^{+} mg/l	K^{+} mg/l	Ca^{++} mg/l	Mg^{++} mg/l	Ba^{++} mg/l	Sr^{++} mg/l	Fe^{++} mg/l	STD mg/l	SALINIDAD mg/l NaCl	SiO_2 mg/l	$SO_4^{=}$ mg/l
AGUA DE CAPTACIÓN	ND	5000	ND	30,5	0,0	ND	5,3	2,04	27,98	2,02	<0.2	<0.2	ND	157,4	116,2	10,5	55,6
AGUA DE PRODUCCIÓN	0,2	ND	100	702	0,0	10,0	2699,0	97,70	368,10	69,39	2,2	26,4	2,5	8956,8	8571,6		
MEZCLA DE AGUAS	ND	ND	50	549	0,0	1,0	9,6	2,45	24,79	2,51	<0.2	0,3	10,0	172,3	124,0	0	36,1

Para mantener en especificación los parámetros de calidad de agua y el control de corrosión e incrustación, se llevan a cabo una serie de tratamientos físicos y químicos. En la figura 2, se describe el diagrama general de tratamiento de agua de producción. La fase primaria de separación de aceite en agua y de sólidos suspendidos totales se realizan en las estaciones de recolección. Para tal fin se utilizan los tanques "skimming" y celdas de flotación, que mediante los principios de separación gravitacional y de flotación respectivamente, remueven la mayor parte de aceite en agua y sólidos suspendidos que pasan de entre 100-500 ppm a la entrada de estos equipos a 15 ppm a la salida de esta fase primaria.

En esta fase la operación de flotación es asistida con la inyección de un clarificador que contribuye con la formación de gotas de aceite de mayor tamaño facilitando su flotación.

Un tratamiento terciario o pulimento es realizado en las plantas de inyección, que mediante sistemas de filtración disminuyen las concentraciones de aceite en agua y sólidos suspendidos hasta valores por debajo de 5 ppm.

Figura 2. Diagrama general de tratamiento para remoción de grasas y sólidos



La línea azul de la figura 2 representa el flujo de tratamiento del agua de producción. El control biológico, control de la corrosión y control de incrustación se realiza mediante la inyección de productos químicos, los cuales se describen en la tabla 3.

Tabla 3. Descripción del tratamiento químico.

PRODUCTO	INGREDIENTES ACTIVOS	APLICACIÓN	DOSIFICACIÓN, ppm
Rompedor directo	Resina de oxalquilato	Continua	25
Clarificador	Policondesado cationico ácido policarboxilo cationico	Continua	0.8
Inhibidor de Incrustación	Derivado Acido fosfonico	Continua	3
Inhibidor de Corrosión	Derivado de Imidazolina	Continua	47
Secuestrante de oxigeno	Bisulfito de amonio	Continua	7
Biocida	Sulfato tetraquishidroximetilfosfonio Glutaraldehido	Por lote semanales	30

Aunque el rompedor directo es un surfactante utilizado para la separación del agua del crudo, se incluyó dentro de la descripción porque se mantienen residuales en el agua.

En la tabla 3, en la descripción del clarificador se presentan dos productos, debido a que en el momento de iniciar el proyecto, con el fin de disminuir la formación de residuos en las celdas de flotación, se está realizando la gestión para reemplazar el policondensado catiónico por el ácido carboxílico catiónico.

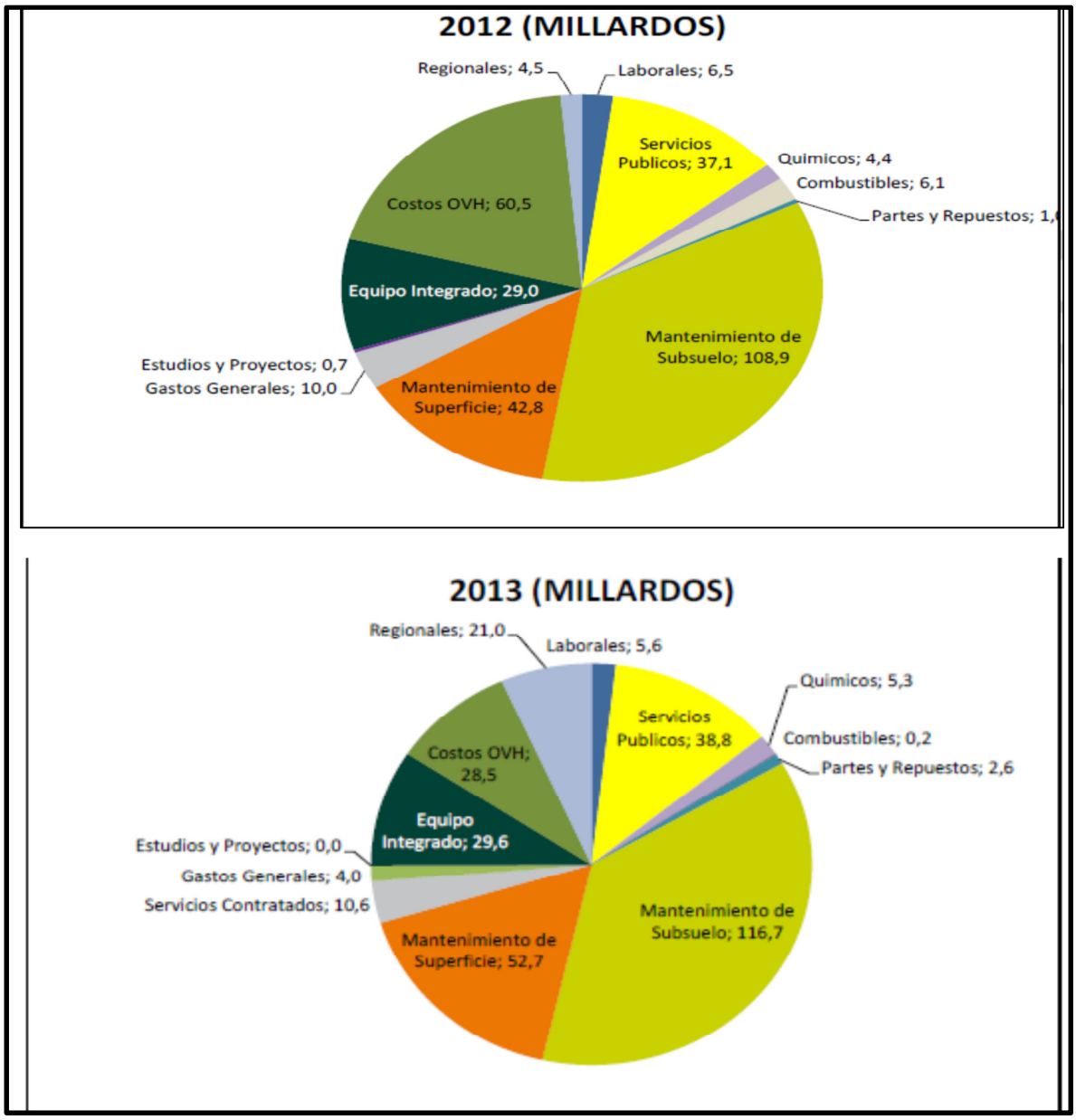
Con el objetivo de lograr una mayor eficiencia de control biológico se alternan semanalmente los dos tipos de biocidas que se presentan en la tabla 3.

No obstante el tratamiento aplicado para el control de la corrosión, se ha evidenciado que las fallas por corrosión en pozos inyectores y líneas de superficie no disminuyen, a pesar de los cambios en los inhibidores de corrosión utilizados. Estas fallas ocasionan incrementos en los costos de mantenimiento de subsuelo y superficie.

En la figura 3 se evidencia el incremento en costos de mantenimiento de subsuelo y superficie entre 2012-2013.

Del 2012 al 2013 el costo de mantenimiento de subsuelo se incrementa de $COP 108.9 millardos a $ COP 116.7 millardos. Y el costo de mantenimiento de superficies se incrementa de $ COP 42.8 millardos a COP 52.7 millardos

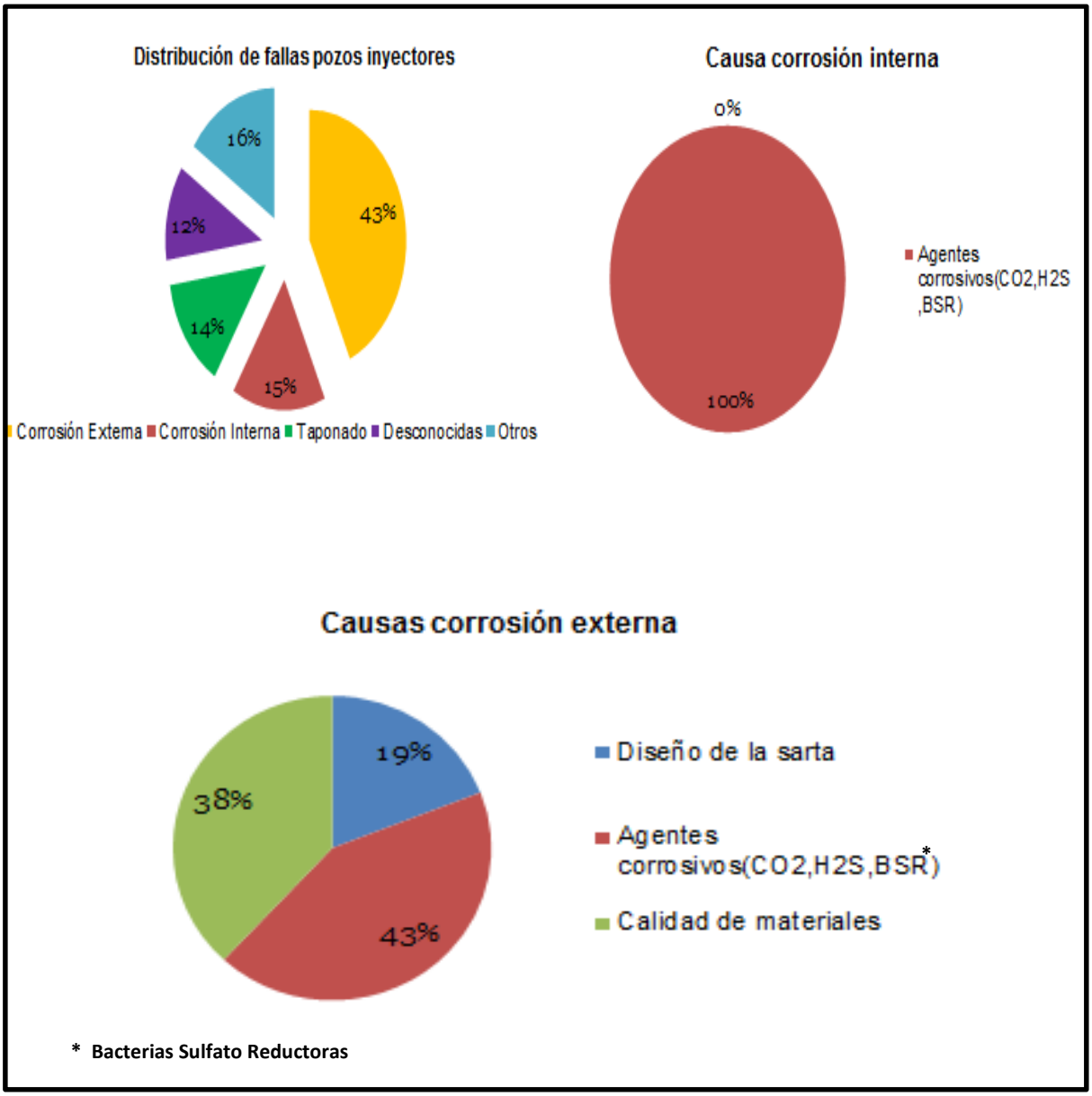
Figura 3 Distribución de costos de levantamiento



Tomado de : Informes ejecutivos La Cira-Infantas año 2012 -2013

Las morfologías de fallas por corrosión en pozos inyectores y líneas de procesos son principalmente por ataque de CO_2 y producto de la actividad bacteriana (bacterias sulfato-reductoras, BSR). Como se puede observar en la figura 4, que muestran los resultados de los análisis de falla realizados en el 2014.

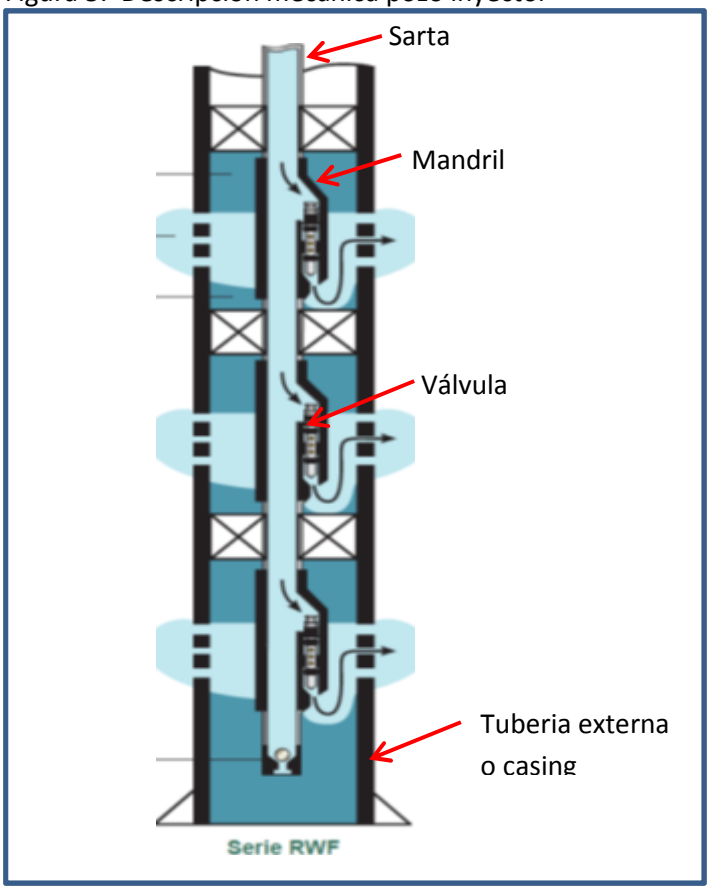
Figura 4. Resultados de análisis de falla en pozos inyectores



En el campo de producción y desarrollo la Cira-Infantas se ha implementado un sistema de inyección selectiva de agua, el cual permite un barrido de crudo completamente uniforme, permitiendo incrementar el recobro de reservas en los pozos productores. Para implementar este tipo de inyección se instalaron sartas especiales, que no son más que tramos de tuberías compuestas por dispositivos especiales llamados mandriles en los que se instalan válvulas que permiten realizar la inyección a diferentes caudales en las diferentes zonas de inyección. En la figura 5, se puede observar la descripción mecánica de un pozo inyector.

Se denomina corrosión externa a la corrosión que se presenta en la zona externa de la sarta y corrosión interna a la corrosión que se presenta en el interior de la misma.

Figura 5. Descripción mecánica pozo inyector

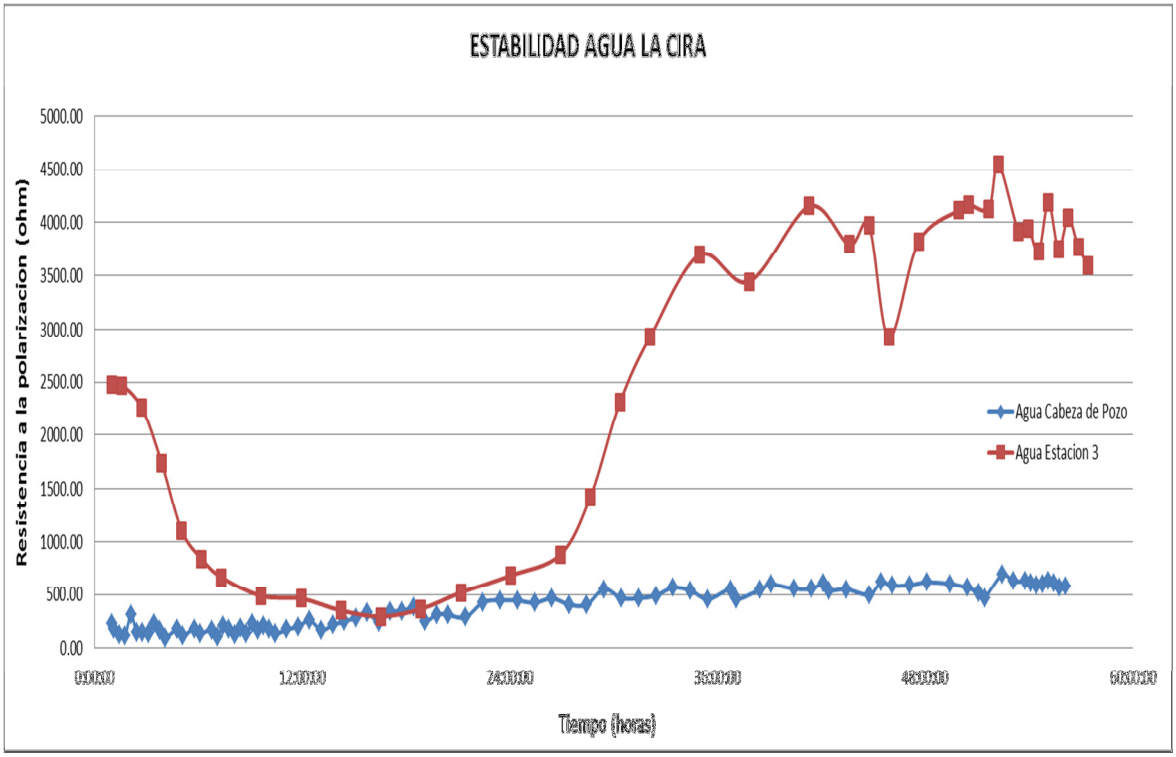


La selección del inhibidor de corrosión se realiza mediante la evaluación de eficiencia de dichos productos con el protocolo de best in class aplicado por Instituto Colombiano del Petróleo, ICP, el cual utiliza la técnica de resistencia a la polarización lineal para la medición de velocidad de corrosión.

El punto de partida de estos ensayos es la estabilización electroquímica del fluido, es decir, una resistencia a la polarización estable en el tiempo. La resistencia a la polarización es la resultante del potencial y la corriente producida al estimular un electrodo.

Durante los ensayos para evaluar inhibidores de corrosión para el agua de producción de las estaciones de la Cira–Infantas, se encontró que la resistencia a la polarización no estabilizaba. En la figura 6 se puede observar el comportamiento de la resistencia a la polarización del agua de la Estación 3 de la Cira-Infantas y lo compara con el comportamiento del agua libre de químicos.

Figura 6. Comportamiento resistencia a la polarización en el agua de estaciones la Cira Infantas



La curva roja mostrada en la figura 6 corresponde al comportamiento de la resistencia de polarización con el tiempo, del agua de producción la cual contiene residual de productos químicos. La curva azul de la figura corresponde a agua de producción sin residual de productos químicos. La evaluación del comportamiento de las curvas de resistencia a la polarización conduce a pensar que existe algún agente en el agua que genera dicha inestabilidad y la determinación del mismo es prioritaria con el fin diseñar el tratamiento químico que permita controlar e inhibir los fenómenos de corrosión.

El trabajo de aplicación tiene entonces como objetivo determinar qué agente o agentes agregado en el tratamiento químico genera la inestabilidad electroquímica y proponer posibles alternativas en los protocolos de prueba de inhibidores para evitar interferencias.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la influencia del tratamiento químico utilizado en el agua de producción de Gerencia de Operaciones y producción Cira-Infantas-Teca, en la estabilidad electroquímica del agua y la Resistencia a la polarización.

2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar y analizar el efecto del agente químico denominado rompedor directo sobre la estabilidad electroquímica del agua y la Resistencia a la polarización.

- Determinar y analizar el efecto del agente químico tipo clarificador sobre la estabilidad electroquímica del agua y la Resistencia a la polarización.

- Determinar y analizar el efecto del agente químico tipo biocida sobre la estabilidad electroquímica del agua y la Resistencia a la polarización.

- Determinar y analizar los efectos combinados de los agentes químicos: rompedor directo, biocida y clarificador sobre la estabilidad electroquímica del agua y la Resistencia a la polarización

3. ESTADO DEL ARTE

La separación efectiva del aceite y el agua es vital para garantizar la calidad del aceite y reducir el costo de producción de crudo. Sin embargo, esta se ve afectada por la presencia de mezclas cuasi estable como emulsiones agua-aceite y espumas. Para lograr una separación eficiente se utilizan aditivos químicos tales como desemulsificantes, también conocidos como rompedores directos, que se inyecta en la corriente de fluido antes de la separación primaria [20].

El tratamiento químico utilizado en el agua para ser reusada para inyección puede incluir los siguientes productos: clarificador, biocidas, secuestrante de oxígeno, inhibidor de incrustación e inhibidor de corrosión. El agua natural contiene sólidos disueltos, gases y en algunas ocasiones materia coloidal o suspendida, que puede afectar las propiedades corrosivas del agua en relación con el metal con el cual entra en contacto. El efecto puede ser por un lado estimulante y por el otro de supresión, pudiendo afectar la reacción catódica o anódica [17]. La tendencia corrosiva del agua dependerá de sus características químicas y físicas. También es importante la naturaleza del material con el cual el agua entra en contacto. Los inhibidores de corrosión añadidos al agua pueden proteger un material particular, y ser perjudicial para otros. Los desarrollos biológicos en un sistema de distribución también originan fenómenos de corrosión al proveer un ambiente donde pueden ocurrir interacciones físicas y químicas[5]. Estos fenómenos en conjunto con los fenómenos de incrustación, también están relacionados directamente con la velocidad del agua y el tiempo de retención hidráulico. Los aditivos químicos que se utilizan para contrarrestar problemas operativos, aunque individualmente pueden ser eficaces, no hay garantía de su comportamiento, cuando hacen parte de la compleja mezcla de aditivos en los fluidos de producción que entran en la separación primaria [19].

Teniendo en cuenta los problemas críticos y de gran impacto económico que generan los fenómenos corrosivos la selección de inhibidores de corrosión es realizada mediante protocolos que utilizan la técnica de resistencia a la polarización lineal para medir la velocidad de corrosión. La técnica de resistencia a polarización lineal es una forma práctica, no destructiva, económica y rápida de evaluar la velocidad de corrosión, sin embargo, tiene como desventajas el requerimiento de un potencial estable, no recomendable para ambientes resistivos y condicionamiento de su exactitud con la posibilidad de difusión iónica. Esta técnica electroquímica, de corriente directa, permite determinar la resistencia que presenta una superficie metálica a la transferencia de carga en la solución de prueba. El electrodo de trabajo es perturbado por un pequeño potencial cerca al potencial de corrosión, midiendo posteriormente la respuesta en corriente. La relación potencial / corriente determina la resistencia a la polarización, en donde la velocidad de corrosión será inversamente proporcional a esta resistencia

En este capítulo, se revisan brevemente las características químicas de los principales productos utilizados para el tratamiento de crudo y agua de inyección. Igualmente se describirán las bases conceptuales de los ensayos de resistencia a la polarización lineal como base para la evaluación y selección de inhibidores de corrosión.

3.1. Características químicas de los principales aditivos para tratamiento de crudo-agua.

3.1.1. Desemulsificantes(Rompedores directos). Los desemulsificantes son agentes de superficie activa, por lo general polímeros de peso molecular relativamente alto. Actúan debilitando la interfaz aceite-agua lo suficientemente para permitir que las gotas de la fase dispersa coalescan y se separen.

La acción de estos químicos puede ser por uno de los tres siguientes mecanismos: ellos pueden adsorberse en la interfase aceite / agua, desplazando al surfactante original y hacer la película intefacial lo suficientemente débil para promover la coalescencia. También pueden actuar como agentes floculantes, uniendo pequeñas gotas, que luego coalecen y crecen. Alternativamente (o simultáneamente) también pueden actuar como agentes humectantes de sólidos finos presentes en el crudo y por lo tanto reducir su capacidad para estabilizar emulsiones.

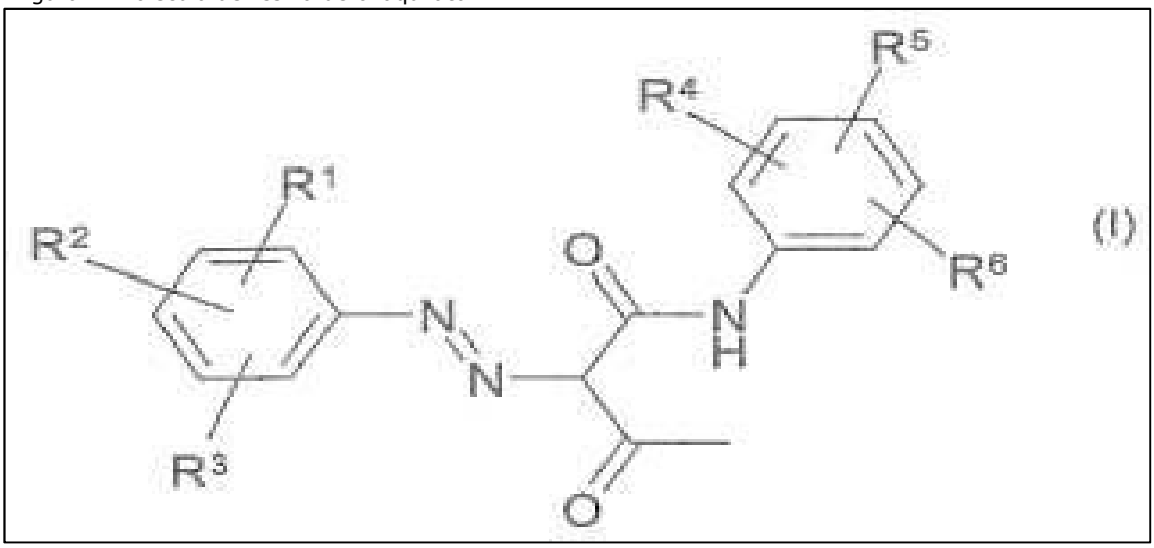
Teniendo en cuenta lo anterior, los desemulsificantes son una mezcla de productos químicos que contienen disolventes (por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, alcoholes de cadena corta, y nafta aromática pesada) y agentes tensoactivos(surfactantes) que funcionan como promotores para agentes de floculación, coalescencia o humectantes[12].

La mayoría de desemulsificantes comerciales que se utilizan en la actualidad, para romper emulsiones agua-aceite, son del tipo resinas de oxaquilato . Este grupo químico ofrece una amplia variedad de especies tales como ácidos grasos, alcoholes grasos y etoxilatos de alquilfenol. Adicional al oxaquilato, se ha encontrado que las poliesteraminas (derivados de bloque de óxido orgánico e inorgánico) proporcionan un rendimiento mejorado de desemulsificación[12]. Estos compuestos son del tipo surfactantes que se caracterizan por reducir la tensión interfacial. Tienen al menos un grupo hidrófobo (incompatible con el agua) y un grupo hidrófilo (afín al agua) en la misma molécula. En otras

palabras, una parte tiene una afinidad para medios no polares y el otro tiene una afinidad por los medios de comunicación polar [12].

En la figura 7 se puede observar una molécula típica de oxalquilatos de resina en disolventes orgánico. Donde R son cadenas de polialquenos independientes uno de los otros, derivados de C2-30 con un peso molecular promedio entre 300 a 5.000.

Figura 7. Molécula de resina de oxaquilato



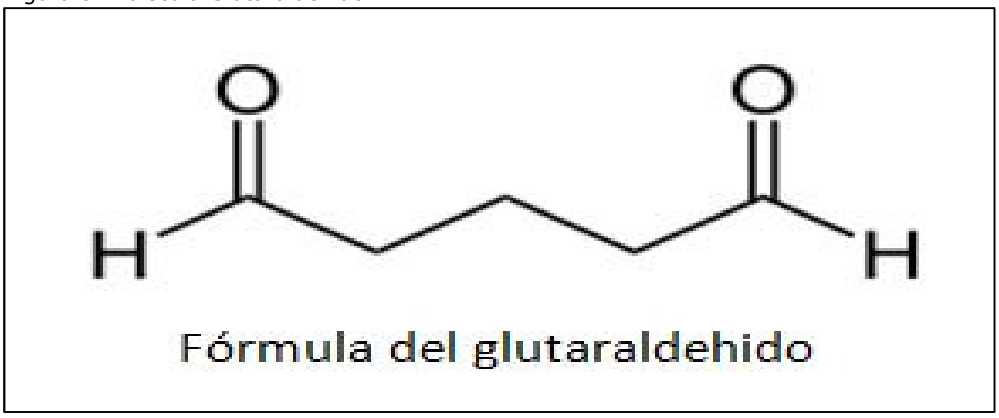
En esta molécula los grupos hidrófilos e hidrófobos se enlazan en la misma molécula por enlaces covalentes lo cual es característico de los surfactantes poliméricos.

3.1.2. Biocidas. En los sistemas de inyección de agua para recobro secundario los microorganismos se asocian en comunidades complejas que forman biopelículas sobre las superficies metálicas, agregadas de tal forma que dan estructura a nichos fisiológicos específicos. Estas biopelículas o biofilms son potencialmente más agresivos a las superficies metálicas que las células libres o planctónicas, y es lo que da origen a la biocorrosión. La biocorrosión es un proceso electroquímico que produce el deterioro de un material metálico en donde se encuentran involucrados microorganismos, ya sea iniciando, facilitando o acelerando el proceso [10].

Las bacterias reductoras de sulfato (BSR) son de especial interés en el control microbiológico de la corrosión debido a que producen ácido sulfhídrico, compuesto que es altamente dañino para las superficies metálicas. En los sistemas de tratamiento de aguas, provenientes de la deshidratación del petróleo, para la inyección en pozos de yacimientos, debe eliminarse o reducirse la presencia de bacterias sulfato reductoras (BSR) hasta alcanzar una cantidad de 100 ufc/mL o menos[14].Los productos químicos usados en el control del crecimiento de los microorganismos en los sistemas de tratamiento de agua de deshidratación se denominan biocidas. Estos contienen uno o más compuestos químicos tales como aldehídos, compuesto de amonio cuaternario y aminas. Uno de los biocida más ampliamente usado es el glutaaldehido.

El glutaaldehido es un dialdehido hidrofílico de bajo peso molecular, cuyo mecanismo de acción se basa en su capacidad alquilante de grupos sulfihidrilo, hidroxilo, carbonilo y amino, alterando así la síntesis de DNA, RNA y proteínas. La célula es incapaz de llevar a cabo sus funciones esenciales. Causa también destrucción de la pared de esporas e inhibe la esporulación y germinación. En la figura 8 se puede observar la molécula típica de glutaraldehido.

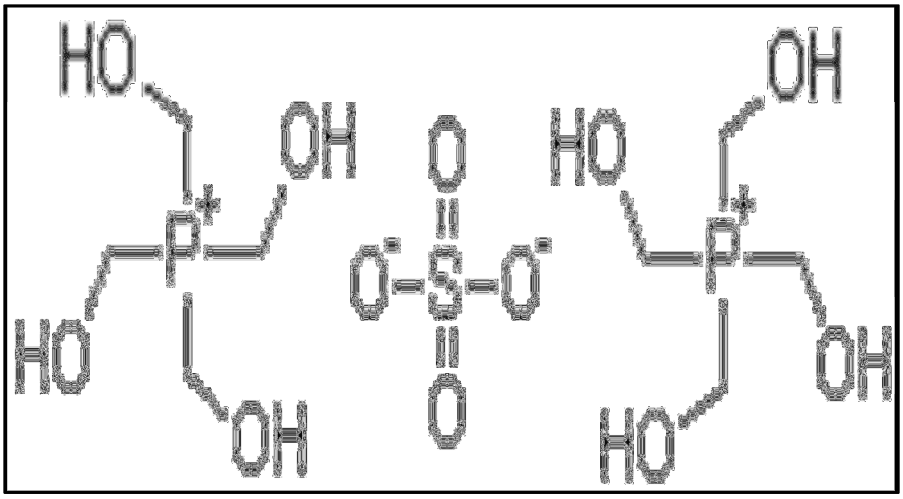
Figura 8. Molécula Glutaraldehido



El glutaraldehído es ampliamente usado para el control bacteriano en las aguas de deshitratación de petróleo pero no es eficiente para penetrar la biopelícula donde se establecen las BSR y es frecuentemente intercalado con otros productos químicos tales como sales de amonio cuaternario para aumentar su eficiencia en la penetración. Uno de los productos químicos intercalados con el glutaraldehido es el biocida comercial Sulfato de Tetrakis-hidroximetil-fosfonio conocido como THPS. Investigaciones han determinado que combinaciones de THPS, con biocidas como el Glutaraldehido , poseen propiedades biocidas sinérgicas[14].

Los biocidas de sulfato de tetrakishidroximetilfosfonio, conocido por el acrónimo THPS, es una sal de fosfonio cuaternaria con cadenas alifáticas cortas [6], contiene un grupo hidrofobo balanceado por el grupo hidrófilo con carga positiva. Esta propiedad le permite una rápida penetración en la estructura celular de las bacterias produciendo rápidamente una ruptura general de la membrana celular externa, salida del contenido celular y fin de las funciones celulares. En la figura 9 se puede observar la molécula típica del THPS.

Figura 9. Molécula típica THPS



El biocida cuaternario típico tiene un grupo alquilo graso y tres grupos metilo, pero en el caso de las sales de fosfonio(THPS) los grupos metilo son sustituidos con grupos hidroximetilo sin afectar sustancialmente la actividad biocida. También pueden estar sustituidos por al menos un grupo arilo, por ejemplo las sales de benzalconio, sin pérdida de su poder tensioactivo ni de su actividad biocida[6].

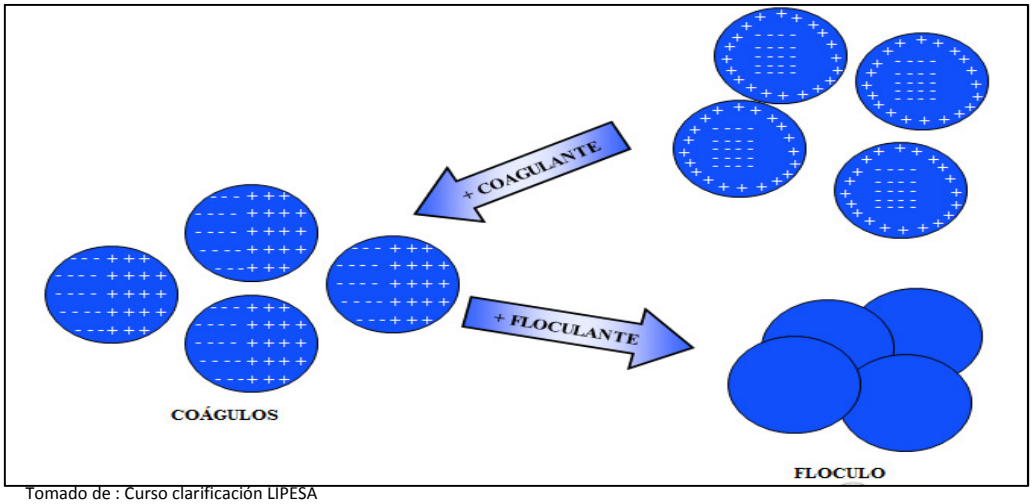
3.1.3.Clarificador. La clarificación del agua tiene por objeto retirar los sólidos suspendidos, sólidos finamente divididos y materiales coloidales, convirtiéndolos en partículas más grandes que se pueden remover con mayor facilidad. La clarificación incluye los subprocesos de coagulación, floculación y separación de partículas.

La coagulación es el proceso de formación de pequeñas partículas gelatinosas mediante la adición de un coagulante al agua y la aplicación de energía de mezclado. Desde el punto de vista electrostático, el propósito de la coagulación es reducir el potencial zeta por adición de iones específicos e inducir la desestabilización de las partículas para aglomerarlas [3].

La floculación es el proceso mediante el cual se juntan las partículas desestabilizadas o coaguladas para formar un aglomerado más grande llamado

flóculo y se debe a un mecanismo de formación de puentes químicos o enlaces físicos. En la figura 10 se esquematiza la acción del coagulante y floculante.

Figura 10. Esquema de acción coagulante- floculante

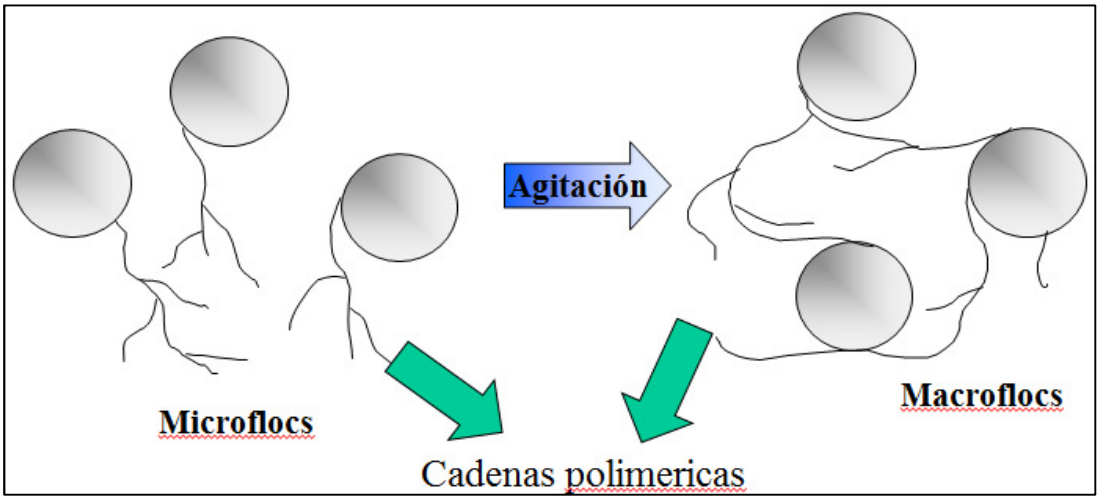


Tomado de : Curso clarificación LIPESA

Los procesos de coagulación y floculación se pueden realizar de dos formas: una es utilizando agentes químicos por separado, es decir, un agente coagulante y agente floculante, y otra forma utilizando polímeros que realizan las dos acciones. Teniendo en cuenta que para la clarificación del agua de producción generalmente se utiliza polímeros, se realizara énfasis en estos últimos.

Los polímeros utilizados para el fin mencionado anteriormente son polímeros aniónicos, catiónicos (de polaridad muy variable) o neutros, los cuales pueden presentar forma sólida (polvo) o líquida. Son sustancias de un alto peso molecular, de origen natural o sintético. Requieren ensayos de coagulación y floculación antes de su elección. En la figura 11, se representa el mecanismo de acción de las cadenas poliméricas.

Figura 11. Acción de polímeros floculantes

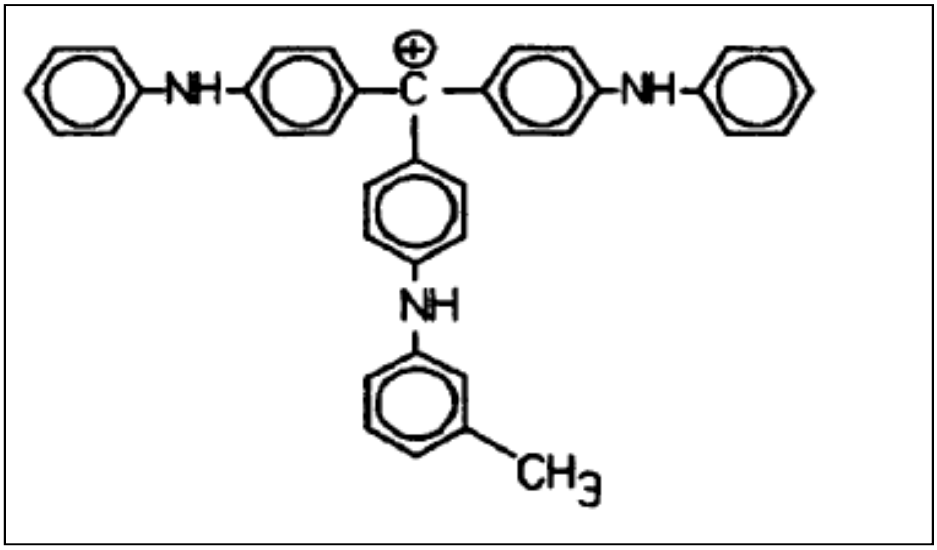


El proceso de remoción de aceite del agua de producción para los sistemas de re-inyección de agua, se realiza en tres etapas básicas. La etapa primaria consiste en la separación gravitatoria de las gotas de crudo mayores a 100 micras (aceite libre) que se logran con equipos como "skim tank" y piscinas API, que proporcionan el suficiente tiempo de residencia para la separación del crudo libre. La segunda etapa del proceso, que es la etapa de clarificación, busca separar el crudo emulsionado que normalmente está conformado por gotas menores a 50 micras, por lo tanto los procesos gravitacionales no son suficientes. Normalmente en esta etapa se utilizan procesos de flotación asociada a la adición de polímeros clarificadores. Y por último, la etapa de pulimento que consiste en filtración de partículas mayores a 5 micras.

Los polímeros clarificadores son sustancias de un alto peso molecular, de origen natural o sintético. Los comúnmente usados son los polímeros catiónicos que actúan como surfactantes catiónicos que bajan la tensión superficial y forman micelas en medio acuoso. En flotación se absorben sobre superficies cargadas negativamente y las tornan hidrófobas, lo que permite la adhesión de las burbujas sobre las partículas y la separación.

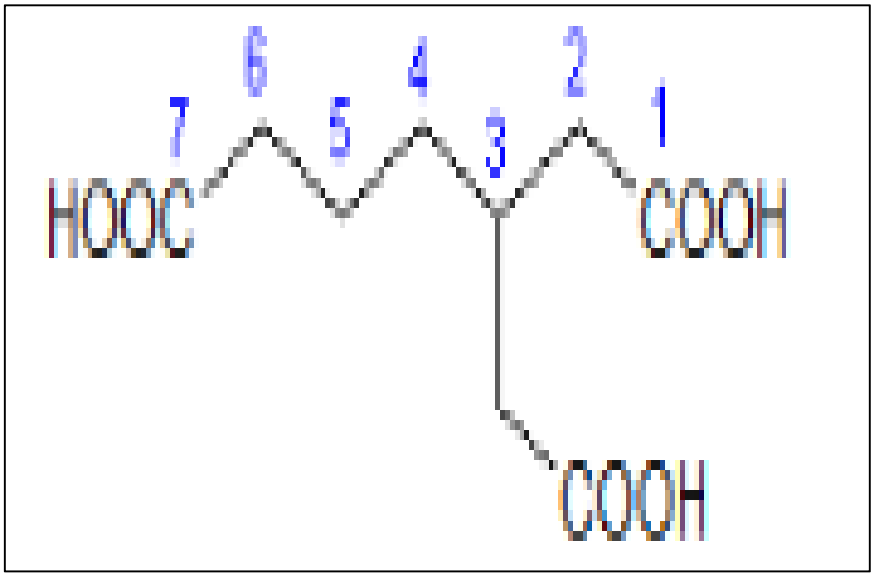
Unos de los más utilizados son los policondensados catiónicos, cuya molécula típica se observa en la figura 12.

Figura 12. Molécula de policondesado cationico



Estas moléculas son de alto peso molecular y en la etapa de clarificación generan residuos y emulsiones complejas de romper, por lo tanto una reciente tendencia es utilizar molécula de menor peso molecular como son los ácidos policarboxilico catiónicos, los cuales sin perder su acción clarificadora, no generan residuos indeseables.

Figura 13. Molécula ácido policarboxilico



3.1.4.Secuestrante de oxígeno. Como es ampliamente conocido, el oxígeno es un agente altamente corrosivo, por lo tanto es indeseable su presencia en los sistemas de re-inyección de agua para recobro secundario. Los secuestrante de oxígeno actúan atrapando el oxígeno disuelto en el agua. En el cuadro de la figura 14 se resumen las reacciones de los secuestrantes de oxígenos más comunes.

Figura 14. Reacciones químicas de los principales secuestrantes de oxígeno[11]

Sulfito de Sódio (Na_2SO_3), con catalizador.

$2\ Na_2SO_3 + O_2$ ---------- $2\ Na_2SO_4$

Se requiere 8 ppm en peso de Na_2SO_3 para remover 1 ppm de O_2

Sulfito de Amonio (NH_4HSO_3), con catalizador.

$NH_4HSO_3 + ½\ O_2$ ---------- HNH_4SO_4

Se requieren 6.2 ppm de NH_4HSO_3 por cada 1 ppm O_2.

Bióxido de Azufre (SO_2), con catalizador.

$SO_2 + H_2O$ ---------- Na_2SO_3

$Na_2SO_3 + ½\ O_2$ ---------- H_2SO_4

Se requieren 4 ppm en peso de SO_2 para remover 1 ppm de O_2

Hidrazina (N_2H_4)

$N_2H_4 + O_2$ ---------- $N_2 + H_2O$

Se requiere 1 ppm en peso de N_2H_4 para remover 1 ppm de O_2.

Como se puede observar, los secuestrantes son sustancias altamente reactivas con el oxígeno que al reaccionar, producen sustancias inertes en el sistema.

3.1.5. Inhibidores de corrosión. Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que se agregan a un ducto para reducir su velocidad de corrosión, que actúan ya sea formando películas sobre la superficie metálica, tales como los molibdatos, fosfatos o etanolaminas, o bien entregando sus electrones al medio [18].

Teniendo presente el carácter electroquímico de la corrosión acuosa, puede afirmarse que podrá lograrse una reducción de la velocidad de corrosión mediante [13]:

- ✓ Inhibición anódica : Se caracteriza por una polarización de la reacción parcial anódica con reducción de la corriente de corrosión y desplazamiento del potencial hacia valores más positivos

- ✓ Inhibición catódica: El resultado es un aumento de la polarización en la reacción catódica con disminución de la corriente de corrosión y desplazamiento del potencial hacia valores más negativos.

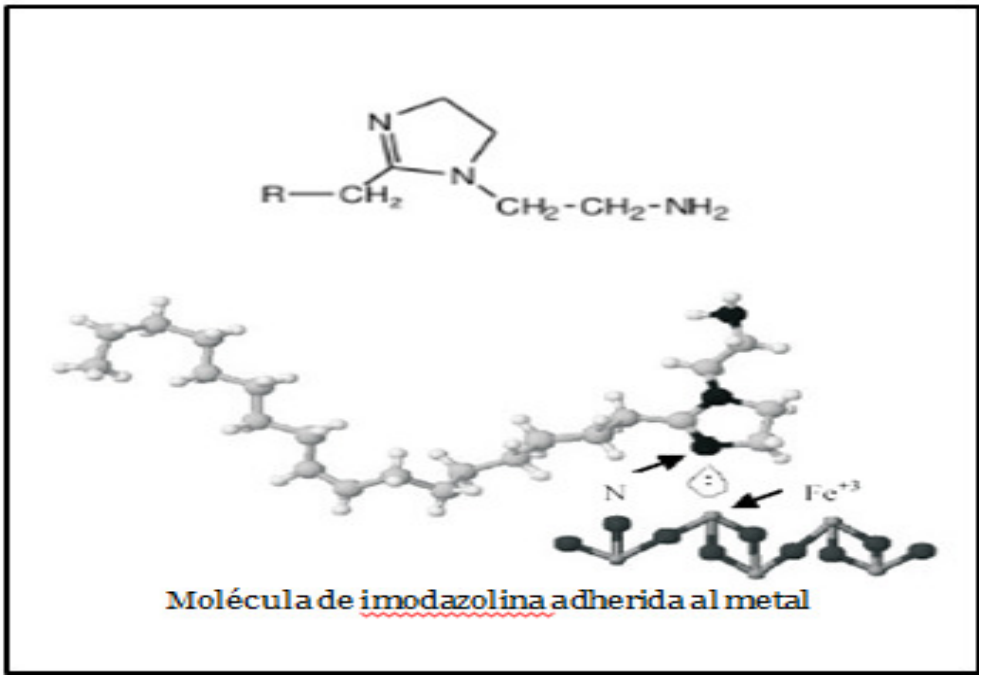
- ✓ Inhibición mixta : Resulta frecuentemente que un inhibidor modifica ambas curvas simultáneamente, en tal caso la inhibición se denomina mixta y el desplazamiento del potencial de corrosión es pequeño o nulo.

Así mismo, los inhibidores se pueden clasificar por su modo de actuar dando las características y propiedades especiales que los distinguen en

- ✓ Aniónicos o pasivadores
- ✓ Catódicos
- ✓ Orgánicos
- ✓ Inductores de precipitados

Hoy en día, compuestos orgánicos nitrogenados se cuentan entre los de mayor uso como inhibidores de corrosión. Entre estos están las imodazolinas. Es generalmente aceptado que la inhibición de dichos compuestos resulta de la adsorción de películas del inhibidor sobre la superficie metálica. La adsorción de esas moléculas sobre la superficie del acero al carbono ocurre por transferencia de carga parcial entre la molécula y el metal, formando un enlace covalente [18]. En la figura 15 se puede observar la molécula típica de imodazolinas.

Figura 15. Molécula típica de imodazolina



La acción inhibitoria de los derivados de las imodazolinas es de tipo mixto actúa bloqueando sitios activos en el metal, debido a la presencia en su estructura molecular de dos zonas iónicas. En el dominio anódico la molécula se adsorbe a la superficie metálica mediante interacciones donador-receptor entre un átomo de nitrógeno del anillo imidazolina y un ion férrico o ferroso del óxido formado en la superficie del acero. En el dominio catódico el efecto catiónico del compuesto sugiere que la molécula se protona mediante el amarre de un ion hidrogeno de la solución. Este proceso parece ocurrir mediante la donación del par de electrones del átomo de nitrógeno en el grupo funcional aminoetil de la cadena. Después de protonarse, la adsorción de la imodazolina será dada por interacción electrostática con la superficie metálica negativamente cargada.

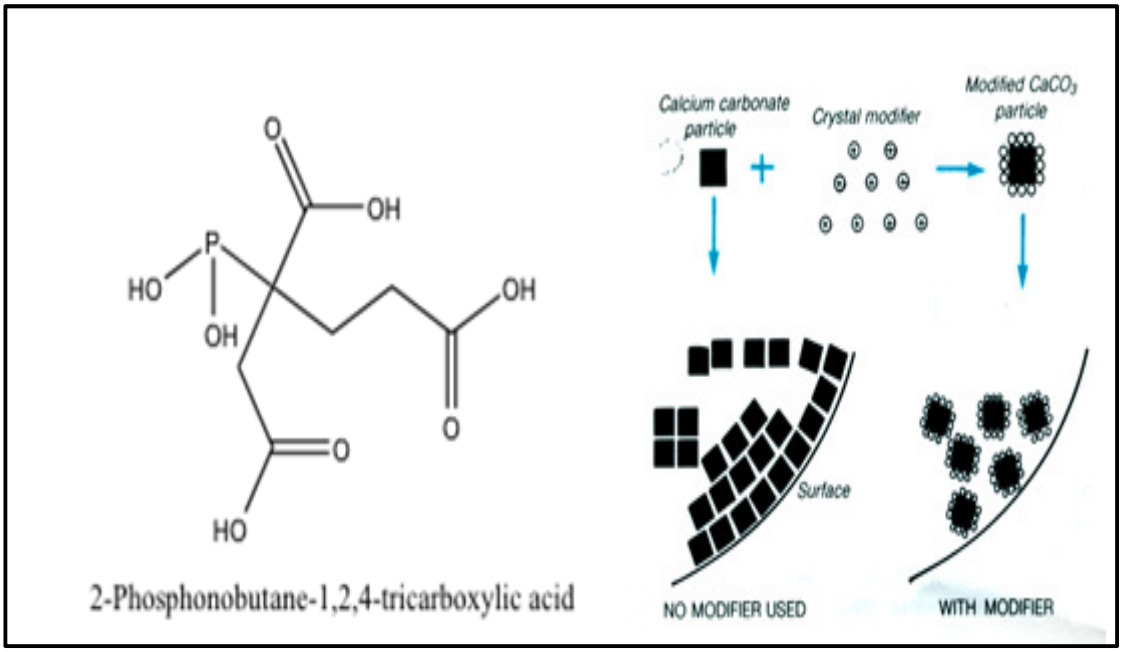
3.1.6.Inhibidores de incrustación. La American Society for Testing of Materials [ASTM] define incrustación como un tipo específico de depósito inorgánico formado a partir de una solución acuosa directamente en contacto con una superficie confinada. En general, mantiene su forma inicial cuando se trata de remover por medios mecánicos. Usualmente es cristalina y densa, frecuentemente laminada y ocasionalmente de estructura columna[4]

El agua subterránea de ambientes profundos se enriquece con iones mediante la alteración de los minerales sedimentarios. El agua que se encuentra en los yacimientos de carbonatos y areniscas cementadas con calcita por lo general contiene una gran cantidad de cationes bivalentes de calcio [Ca^{+2}] y magnesio [Mg^{+2}].

Con frecuencia, los fluidos que se encuentran en una formación de areniscas contienen cationes de bario [Ba^{+2}] y estroncio [Sr^{+2}]. Estos iones disueltos tienden a formar sales que si exceden su límite de solubilidad precipitan generando la incrustación.

Las incrustaciones pueden ser evitadas o minimizadas usando los inhibidores de incrustación. Entre los inhibidores más usados están los fosfonatos orgánicos. El mecanismo de acción inhibitoria de este tipo de compuestos es del tipo dispersante, es decir, cuando se inicia la incrustación muchos cristales diminutos se forman y precipitan del agua, es en ese momento que los iones fosfonatos cubren los pequeños cristales antes que ellos se agrupen y crezcan[1]. En la figura 16 se puede apreciar la molécula típica de fosfonato y el mecanismo de acción inhibitoria.

Figura 16. Molécula fosfonato y esquema de acción inhibitoria

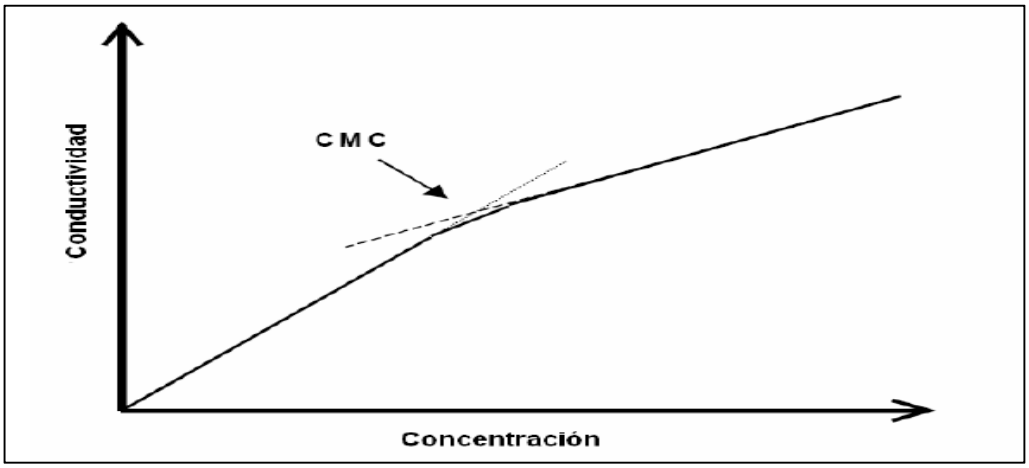


Tomado de : VEOLIA WATER TECHNOLOGIES

3.1.7.Comportamiento conductividad eléctrica vs concentración de surfactantes iónicos. Los productos químicos desemulsificante, clarificador, biocida tipo THP e inhibidores de corrosión se definen como surfactantes iónicos debido a que en sus moléculas cuenta con una zona lipofílica y otra hidrofílica o polar. Adicional a esto, el grupo hidrófilo se disocia en fase acuosa.

Los polímeros surfactantes iónicos generan variaciones en la conductividad electrolítica de las soluciones acuosas de la cuales hacen parte[16] . La adición de surfactante iónico a una solución acuosa incrementa el número de portadores de carga y consecuentemente un incremento en la conductividad eléctrica. En la figura 17, se puede observar la variación de la conductividad eléctrica vs concentración de surfactante.

Figura 17. Variación de la conductividad eléctrica vs concentración de surfactante



Tomado de: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leip/covarrubias_m_l/capitulo4.pdf

La concentración micelar critica (CMC), es la concentración a partir de la cual las interacciones hidrófobas entre moléculas de surfactantes se tornan suficientemente importantes respecto a las interacciones hidrofílicas surfactante/agua para que se forme espontáneamente una asociación y por ende la formación de agregados llamados micelas[16]. Teniendo en cuenta que la difusión de las micelas a través de la solución acuosa es lenta, por ende el transporte de carga también se hace lento, lo que explica el cambio de linealidad entre la concentración de surfactante y la conductividad después del punto de CMC, observado en la figura 17.

3.2. Evaluación de la velocidad de corrosión mediante técnica de resistencia a la polarización y curvas

La técnica comúnmente usada para medir velocidad corrosión en superficies metálicas a nivel de laboratorio es la denominada resistencia a la polarización o polarización lineal. Con esta técnica se obtiene una curva de polarización que relaciona el potencial con la densidad de corriente, de la misma se obtiene la pendiente para luego, aplicando la ecuación de Stern-Geary, encontrar la densidad de corrosión [2]. Esta técnica es rápida, simple y relativamente económica.

En un artículo publicado en Journal of Electrochemical Society en 1957, Stern y Geary escribieron "…. Se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendietes de Taffel lo cual es una nueva aproximación experimental al estudio de electroquímica de los metales corroyéndose…"[15]. La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a continuación:

$$i_{corr} = B / Rp \qquad 1$$

$$B = (b_a b_c) / \left[\; 2.303(b_a + b_c) \; \right] \qquad 2$$

Donde ba y bc son las pendientes de Taffel anódica y catódica respectivamente.

La ecuación de Stern Geary(ec 1) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión(icorr)con la resistencia a la polarización. La constante B de la ecuación 2 sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes Taffel.
Es claro a partir de esta relación que es indispensable un comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico para que la ecuación de Stern Geary pueda ser aplicable [15].

Dependiendo del experimentador la determinación de la velocidad de corrosión por el método de polarización lineal se puede realizar de dos formas. La primera, es realizar la extrapolación de Taffel para determinar los valores de las pendientes anódicas y catódicas para definir B y seguidamente la resistencia a la polarización, Rp, y finalmente determinar velocidad de corrosión. La segunda opción es, conociendo que la mayor parte de las pendientes Taffel oscilan entre 60 y 120mV, se aproxima suponiendo que

ambas pendientes tuvieran el segundo valor (120mV). De esta forma el valor de B = 26 mV, lo cual se debería usar con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no necesariamente tendrías que tener estos valores.

Sin embargo, si se aplica la suposición anteriormente mencionada los valores de velocidad de corrosión serán comparables y serán del mismo orden de magnitud que si se usaran las pendientes de Taffel reales.

La técnica de polarización lineal es el resultado de aplicación de bajo campo de la ecuación de Butler-Volmer, por esta razón solo se puede aplicar cuando exista control activacional. Es decir, solo aplica a las reacciones electrolíticas en las cuales la velocidad está controlada por el proceso de transferencia de carga [15].

La técnica de polarización lineal se aplica a materiales expuestos a electrolitos conductores, es decir la resistividad del medio es baja y libre de películas resistivas, pues la Rp es una técnica inclusiva que globaliza las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas [8].

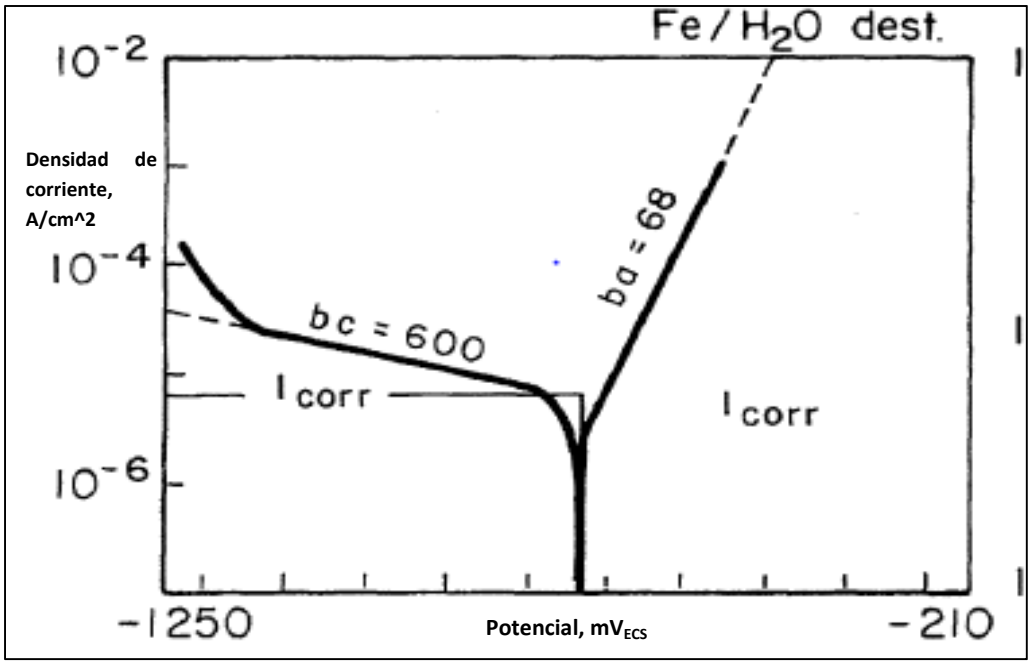
La practicidad de la técnica de polarización lineal para la obtención de velocidades instantáneas de corrosión la ha convertido en método universalmente utilizado; a pesar de que se trata de un procedimiento inexacto, basado en una relación "aproximadamente lineal" (de ahí el nombre de "método de polarización lineal", con el que también es conocido) entre la polarización aplicada y la respuesta en corriente, en el entorno del potencial de corrosión [15].

Entre las limitaciones principales del método de resistencia de polarización, reconocidas desde sus comienzos, aparte de su carácter de procedimiento aproximado, están las debidas al desconocimiento de las pendientes de Tafel, ba y bb y su posible variación con el tiempo, lo que condiciona el valor de la

constante B. Dado el interés practico del método se ha desarrollado un catálogo cada vez más amplio de valores de B que cubran la mayor cantidad de sistemas [8].

Para la determinación de las pendientes Taffel a nivel experimental, normalmente se usa el método de intercepción que además de determinar la icorr por extrapolación de los tramos rectos que frecuentemente exhiben las curvas de polarización en coordenadas semilogarítmicas, y también proporciona valores de las pendientes de Taffel en el momento de realizar las medidas. En la figura 18 se puede observar la aplicación de este método[9].

Figura 18. Determinación de I_{corr} por extrapolación de curva de polarización [9]



Tomado de : revista metalurgica 1996;32(1):10-17.

En los sistemas electroquímicos controlados por difusión, se presenta un fenómeno especial en que la corriente catódica se ve limita por la concentración de los reactivos catódicos, es decir, por el transporte de masa a través del electrolito (difusión) . En estos casos se aplica una aproximación. Se dice que se tiene una corriente limite, con una pendiente de Taffel catódica que

tiende al infinito. De esta forma la ecuación de Stern Geary se sintetiza a la expresión:

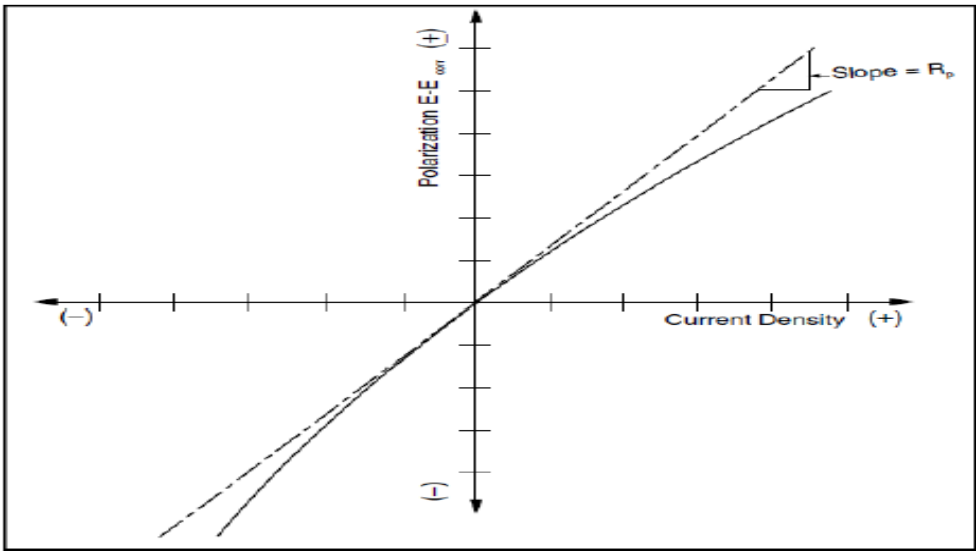
$$i_{corr} = b_a/(2.303R_p)$$

3.2.1.Procedimiento experimental para determinar la resistencia a la polarización (Rp). La práctica experimental de Resistencia a la Polarización es documentada al detalle en la norma ASTM G-59-91 "Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica".
El procedimiento de acuerdo a la norma es el siguiente:

1. Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia a 2 o 3 mm de la superficie del electrodo de trabajo.
2. Registrar el potencial de corrosión después de 5 min.
3. Aplicar un potencial 30 mV más negativo que el potencial registrado.
4. Un minuto después de que se aplique el potencial, se inicia un barrido en dirección anódica a 0.6V/h(10mV/min), registrando potencial y corriente continuamente.
5. Terminando el barrido cuando se alcanza 30mV más positivo que el potencial de corrosión.
6. Determinar gráficamente la resistencia a la polarización Rp, como la tangente a la curva en el origen de la gráfica.

En la figura 19 se aprecia una representación gráfica de la resistencia a la polarización.

Figura 19. Grafico hipotético Resistencia a la Polarización [16]



Con el valor determinado de la constante B y Rp se calcula la velocidad de corrosión de la siguiente forma[2] :

$$V_{corr} = 0.129 \times \frac{PE}{D} \times i_{corr}$$

Donde

Vcorr= Velocidad de corrosión (mpy)

PE = Peso equivalente

D =Densidad (g/cm3)

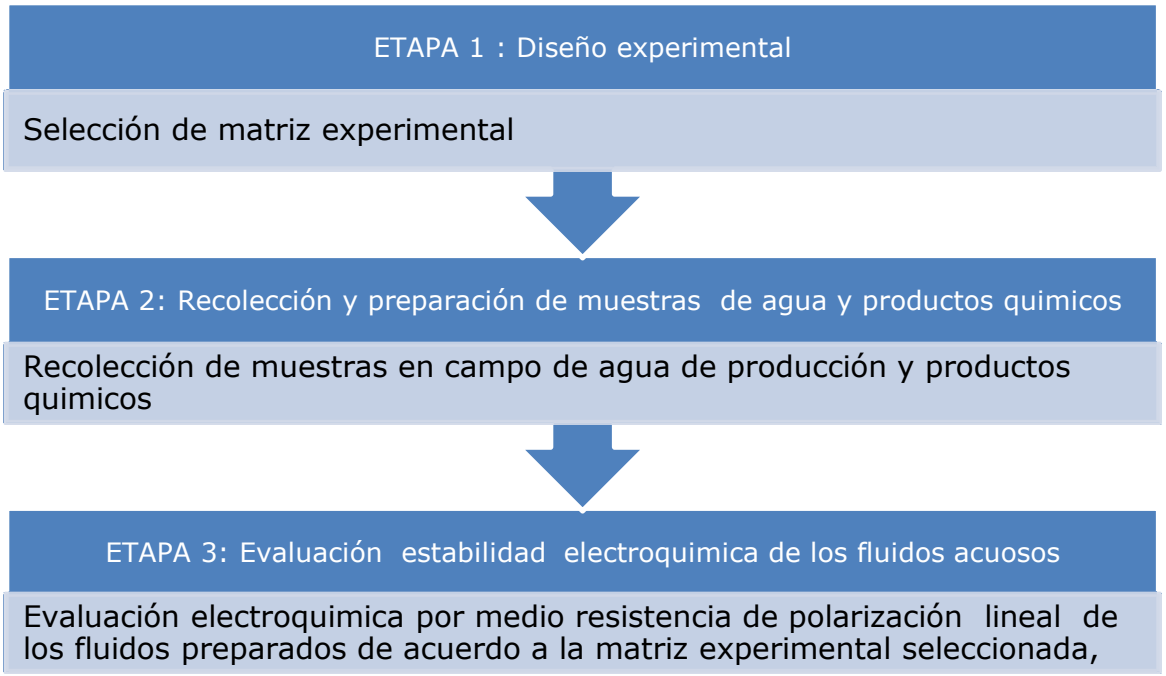
Icorr = Densidad de corriente(A/cm2)

Una consideración experimental a tener en cuenta en sistemas donde el potencial no es estable es aplicar perturbación en corriente y registrar el potencial (curvas galvano-estáticas o galvano-dinámicas)[15].

En resumen, la técnica de resistencia a la polarización lineal es una forma práctica, no destructiva, económica y rápida de evaluar velocidad de corrosión; sin embargo, tiene como desventajas el requerimiento de un potencial estable, no recomendable para ambientes resistivos y condicionamiento de su exactitud con la posibilidad de difusión iónica.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental en este trabajo de aplicación se basa en las siguientes etapas:



a. Etapa 1: Diseño experimental

Teniendo en cuenta el tipo de problema planteado y el objetivo de la investigación, se estableció una estrategia experimental que permitiera identificar el efecto del biocida, rompedor directo y clarificador y/o combinación de los mismos sobre el tiempo de estabilización electroquímica del agua de producción. La estrategia o matriz experimental aplicada es la matriz experimental factorial 2k. Se seleccionaron estos tres agentes químicos dada su naturaleza de surfactantes iónicos. A continuación se describen los puntos tenidos en cuenta para el diseño de experimentos:

- Objetivo del experimento

Determinar la influencia en la estabilidad electroquímica del agua de los productos químicos del tratamiento de agua.

- Fuentes de variación

  - ✓ Factores: Las variables a las que se va evaluar su efecto sobre la estabilidad electroquímica del agua son los productos químicos clarificador(A), rompedor directo(B) y biocida(C).

  - ✓ Niveles : Como nivel alto para el experimento se estableció la dosificación máxima utilizada en campo para cada uno de los químicos, y como nivel mínimo correspondiente a ausencia de dosificación.

  - ✓ Diseño experimental: Se construyó un diseño factorial, con 3 factores y 2 niveles 2^3. La matriz experimental para la investigación es la siguiente:

Tabla 4.Diseño experimental

FACTORES	**Rompedor directo**	**Clarificador**	**Biocida**
	A	**B**	**C**
NIVELES	Dosificación	Dosificación	Dosificación
Nivel alto	55 ppm	0.8 ppm	29 ppm
Nivel bajo	0 ppm	0 ppm	0 ppm
VARIABLE DE RESPUESTA	Tiempo de estabilidad		
DISEÑO EXPERIMENTAL	Se consideró diseño 2^3, es decir 3 factores cada uno evaluados a dos niveles		
Corrida	**Bloque**	La corrida número 8 es la prueba blanco que es la realización del experimento sin la presencia de ninguno de los factores	
1	A		
2	B		
3	AB		
4	C		
5	CA		
6	CB		
7	CBA		

b. Etapa 2: Recolección y preparación de muestras de agua y productos químicos

Las muestras acuosas para ejecutar el plan de experimentación se prepararon a partir de una muestra de 5 galones de agua proveniente del pozo LC-2521, la cual por medición de residuales se identifica como libre de químicos.; y muestras de los productos químicos rompedor directo, biocida y clarificador. Teniendo en cuenta que en campo el tratamiento biológico se realiza con dos tipos de biocida, uno cuya base es el Sulfato tetraquishidroximetilfosfonio más conocido con THPS; y el otro es a base de Glutaraldehido se tomaron muestras de ambos para aplicar el plan experimental con cada uno de estos compuestos;

igualmente con dos tipos de clarificadores que en el momento se estuvieron probando en campo uno correspondiente a un poli condesado catiónico y el otro un ácido policarboxilo catiónico.

c. Etapa 3. Evaluación estabilidad electroquímica de los fluidos acuosos

El ensayo utilizado para la evaluación de la estabilidad electroquímica del agua de producción es la resistencia a la polarización lineal, bajo el procedimiento de laboratorio UST-LIM-I-022 "INSTRUCTIVO DE ENSAYO PARA LA EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA POR RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN". Los parámetros a utilizar en esta técnica se presentan en la tabla 5 .

Tabla 5. Parámetros de ensayo de resistencia a la polarización lineal.

Equipo	Potenciostato ACM Instruments
Potencial Inicial, Mv	-30 vs EOC
Potencial Inicial, Mv	30 vs EOC
Velocidad de barrido(mV/s)	0.166
Área del electrodo de trabajo(cm^2)	9

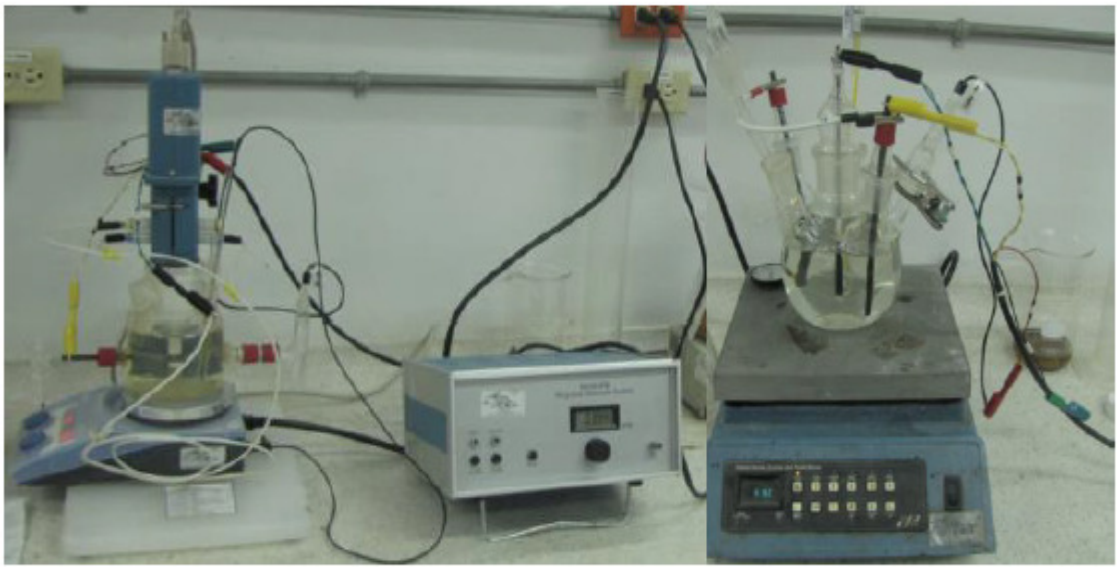
Para la determinación de las pendientes anódicas y catódicas requeridas para la aplicación de la ecuación de Stern- Geary, se realizó bajo el procedimiento de laboratorio UST-LIM-I-023 "INSTRUCTIVO DE ENSAYO PARA LA EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA POR CURVAS TAFEL". Los parámetros utilizados en esta técnica se muestran en la tabla 5. Para la determinación de las pendientes anódicas y catódicas requeridas para la aplicación de la ecuación de Stern- Geary, se realizó bajo el procedimiento de laboratorio UST-LIM-I-023 "INSTRUCTIVO DE ENSAYO PARA LA EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA POR CURVAS TAFEL". Los parámetros utilizados en esta técnica se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de evaluación curvas Taffel.

Equipo	Potenciostato ACM Instruments
Potencial Inicial, vM	-250 vs EOC
Potencial Inicial, vM	250 vs EOC
Velocidad de barrido(mV/s)	0.3
Área del electrodo de trabajo(cm^2)	9

Para la realización de los ensayos se utilizan las celdas electroquímica tipo balón, como electrodo de trabajo acero al carbono 1020, como electrodos de referencia el de Ag/AgCl y auxiliar de grafito en ambas celdas. En el figura 20 se presenta montaje para la realización de la prueba.

Figura 20.Montaje celda balón



La magnitud del efecto y la dependencia del mismo por la combinación de factores se analizaron mediante la matriz de efecto que se muestra en la tabla 7. Las ocho respuestas obtenidas se combinaron para obtener ocho informaciones: el valor medio, tres efectos principales, tres efectos de interacción de dos factores y un efecto de interacción de tres factores.

La matriz de efectos que se muestra en la tabla 7, y establece cómo se combinaron las respuestas para calcular el efecto. El signo positivo o negativo en las tres primeras columnas de la matriz indica presencia o no de cualquiera de los factores (positivo si está presente o negativo si no lo está) en cada una de las corridas. Para las cuatro últimas columnas el signo es el producto de la combinación correspondiente, por ejemplo, en la corrida número 1, para asignar el signo al bloque AB, se multiplican los signos correspondientes a las columnas 1 y 2 de la corrida 1.

Cada efecto se calcula sumando o restando las respuestas de acuerdo con el orden de signos de su columna como se describe en la tabla 8.

Tabla 7.Matriz de efectos

	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
0	−	−	−	+	+	+	−
1	+	−	−	−	−	+	+
2	-	+	−	−	+	−	+
3	+	+	−	+	−	−	−
4	-	-	+	+	−	−	+
5	+	-	+	−	+	−	−
6	-	+	+	−	−	+	−
7	+	+	+	+	+	+	+

Asumiendo que de 1 a y 8 sean resultados de las corridas y/o experimentos realizados, los efectos de cada uno de los factores se calcularán tal como muestra la tabla 8.

Tabla 8.Calculo de efectos por experimento

Efecto	
promedio	$(+ y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8) / 8$
A	$(- y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8) / 4$
B1	$(- y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8) / 4$
C1	$(- y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8) / 4$
AB1	$(+ y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8) / 4$
AC1	$(+ y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8) / 4$
B1C1	$(+ y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8) / 4$
AB1C1	$(- y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8) / 4$

Con la matriz de efectos completa se determinará los efectos principales, efectos de interacción de dos y tres factores y se procederá a la interpretación de resultados.

5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se describen y analizan los resultados obtenidos de la implementación del plan de experimentación presentado anteriormente.

El primer ciclo de corridas se realizaron con soluciones preparadas a partir del agua libre de químicos (agua de pozo LC 2521) y los productos químicos rompedor directo, clarificador tipo policondensado catiónico y biocida tipo sulfato tetraquishidroximetilfosfonio(THP), los cuales de ahora de adelanta se representarán con la nomenclatura A,B1 y C1 respectivamente.

El segundo ciclo de corridas se realizaron con soluciones preparadas a partir del agua libre de químicos y los productos químicos rompedor directo, clarificador tipo ácido policarboxilico y biocida tipo glutaraldehido, los cuales de ahora de adelante se representarán con la nomenclatura A, B2 y C2 respectivamente.

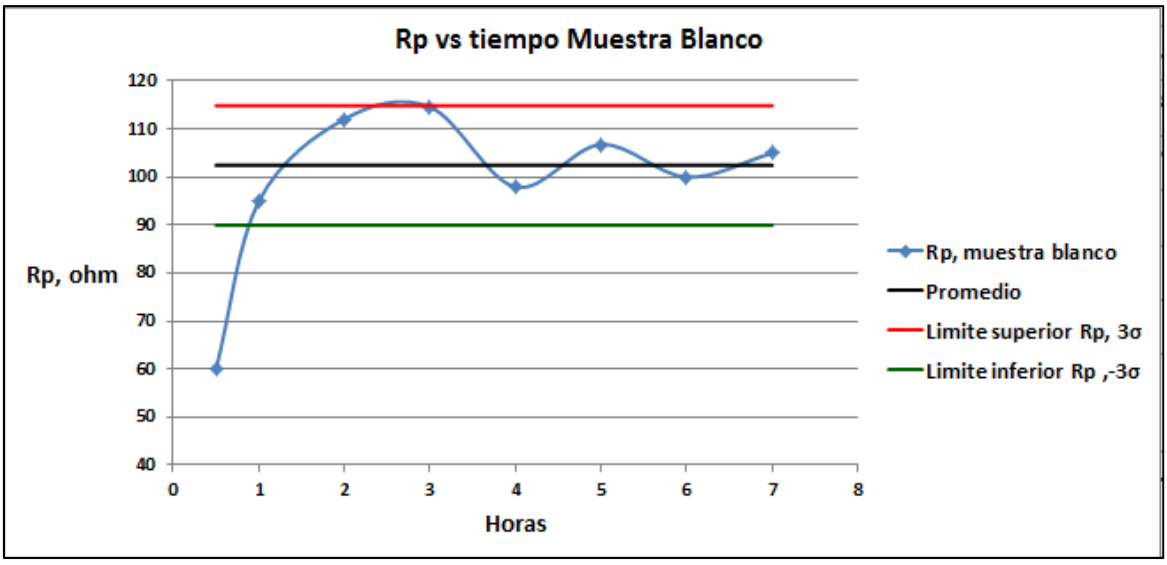
Las evaluaciones electroquímicas se realizan en celda tipo balón, corriendo pruebas de resistencia a la polarización lineal (Rp) de manera continua. El criterio de estabilidad electroquímica del agua durante cada corrida se estableció como: tiempo en el cual la variación de la resistencia a la polarización (Rp) se mantuviera entre más o menos 3 veces la desviación estándar (σ) de los datos obtenidos. Es decir, los valores de Rp obtenidos después del tiempo de estabilización estarían ubicados dentro del rango calculado.

5.1. Análisis de resultados primer ciclo de corridas

Para establecer un tiempo de estabilización base para evaluar los efectos de los agentes químicos, se grafica la tendencia de la resistencia a la polarización en el tiempo, para la muestra blanco. Esta tendencia se puede observar en la figura 21.

Para establecer el criterio de tiempo de estabilización se aplicó la técnica de desviación estándar, explicada en el anterior numeral. Esta técnica estadística proporciona un rango dentro del cual Rp se considera estable. Los distintos valores dentro de ese rango corresponde a la variación normal de la experimentación, valores por encima o por debajo del rango no correspondería a la incertidumbre normal del experimento, correspondería a una variabilidad anormal.

Figura 21. Rp vs tiempo- muestra blanco



En la figura 21 se observa que después de una hora los valores se mantienen dentro del rango de aceptación de estabilidad, y después de 4 horas la variabilidad dentro del rango es menor y se mantiene próxima al promedio. Teniendo en cuenta lo anterior, se selecciona como tiempo de estabilidad base 4 horas. Este tiempo es consistente con el tiempo en el que el sobrepotencial y la densidad de corriente mantiene su linealidad, lo cual se determinó en el

trabajo "Obtención de curvas Galvanostáticas y ensayos de resistencia a la polarización en varillas de construcción ASTM A42 en solución de agua al 3,5% de cloruro sodio" [2]. Trabajar dentro del rango de linealidad del potencial y la densidad de corriente, proporciona mayor exactitud a la técnica de resistencia a la polarización, tal como se mencionó en el numeral 3.2.1.

En la tabla 9, se presentan los resultados del análisis fisicoquímico de cada una de las soluciones preparadas para realizar el primer ciclo de corridas. Se puede observar un leve incremento en la conductividad de las soluciones en comparación con el blanco. La presencia de los agentes químicos afecta la conductividad debido a su carácter de surfactantes iónicos. Como se mencionó en el capítulo 3, los surfactantes iónicos generan variaciones en la conductividad electrolítica de las soluciones acuosas de la cuales hacen parte, estas sustancias incrementan el número de portadores de carga y consecuentemente un incremento en la conductividad eléctrica.

Otros parámetros como, pH, contenidos de iones metálicos, salinidad y contenido de iones HCO3-, no sufren variaciones considerables para la diferentes soluciones.

Tabla 9. Fisicoquímica de las soluciones acuosas primer ciclo de experimentación

PARAMETRO / MUESTRA	Na^{+} mg/L	K^{+} mg/L	Ca^{++} mg/L	Mg^{++} mg/L	Ba^{++} mg/L	Sr^{++} mg/L	Fe^{++} mg/L	SALINIDAD mg/L NaCl	pH	HCO_3^{-} mg/L	CONDUCTIV. mS/cm @ 25°C
Blanco	4238	94	1148	174	148	59	8	13632	7	651	17
A	4234	94	1147,5	174	148	59	8	13039	7	773	18
B1	4237	94	1147	174	148	59	8	13011	7	773	17,5
AB1	4235	94	1148	174	148	59	8	13688	7	691	19
C1	4230	94	1148	174	148	59	8	11809	7	691	18,1
C1A	4240	94	1148	174	148	59	8	12063	7	691	17,7
C1B1	4241	94	1148	174	148	59	8	13059	7	651	18
C1B1A	4235	94	1148	174	148	59	8	13069	7	651	17,1

En la figura 22, se muestra la gráfica Rp vs Tiempo para cada una de las muestras del primer ciclo de corrida. Como criterio de selección de tiempo de estabilidad, se usó la misma técnica estadística que para la muestra blanco.Se puede observar en los gráficos, que cada muestra tiene un nivel de variabilidad diferente, sin embargo, después del tiempo de estabilización todas se aproximan al valor promedio. La muestra correspondiente a C1B1A, mostró un cambio de rango de Rp, en comparación con las otras muestras. El rango de Rp para la muestra C1B1A estuvo entre los 250-600 ohm, mientras que de las otras muestras, el rango se mantuvo entre los 80-190 ohm. Este incremento de Rp, podría ser causado por el efecto sinérgico de los tres agentes químicos tipo surfactantes iónicos. Como se mencionó en el capítulo 3, los surfactantes fomentan la formación de micelas en el interior de las soluciones, el incremento de concentración de las mismas hace lento el transporte de carga, por ende incrementa la resistividad del sistema.

Una observación detallada de las gráficas de la figura 22, pone en evidencia la peculiaridad de cada curva, lo que es una manifestación del efecto particular de cada agente químico y el efecto combinado de los mismos, sobre el comportamiento de Rp en el tiempo, y por consiguiente en el tiempo de estabilización.

Figura 22. Rp vs Tiempo muestras primer ciclo de corridas (1)

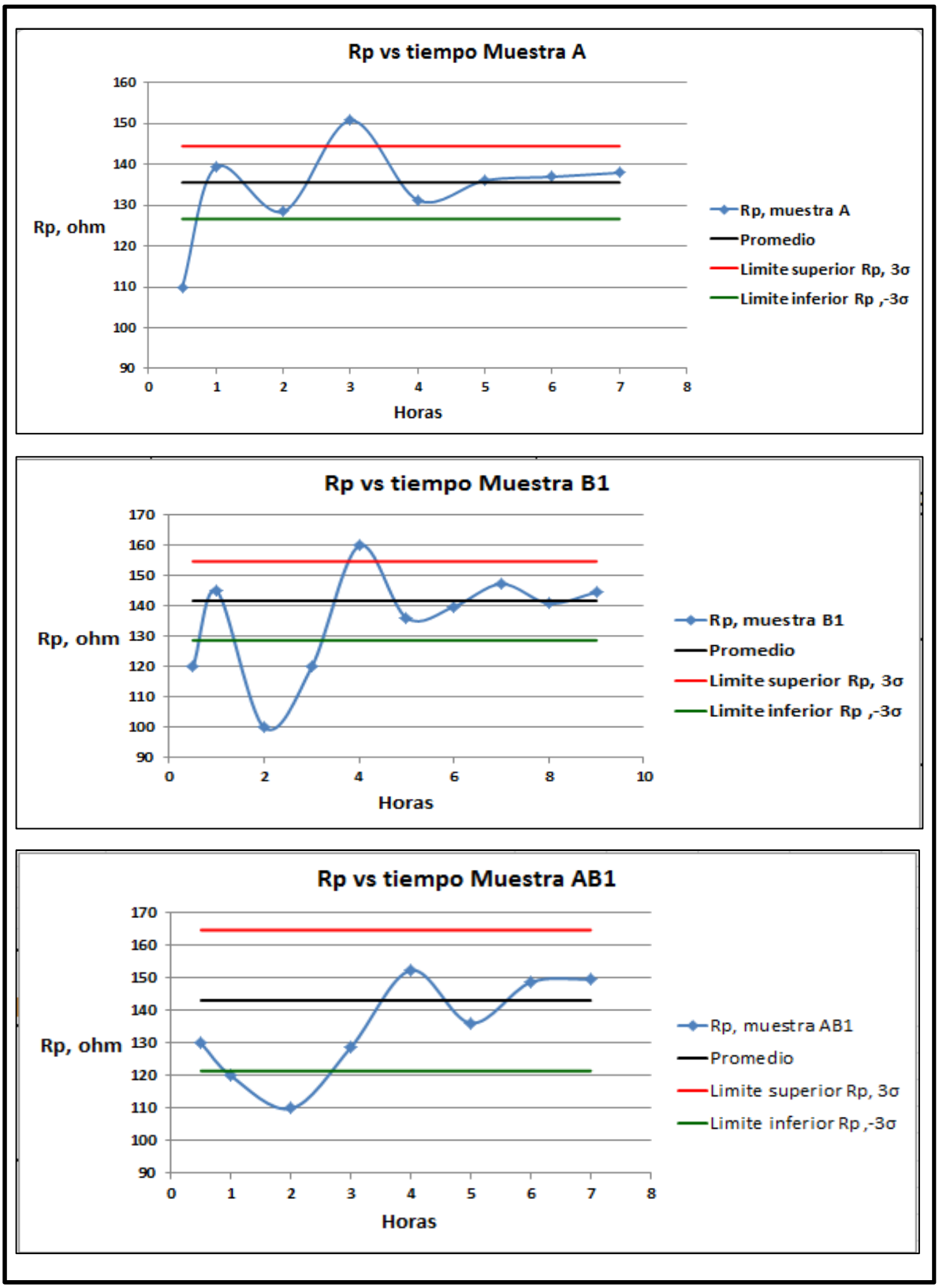
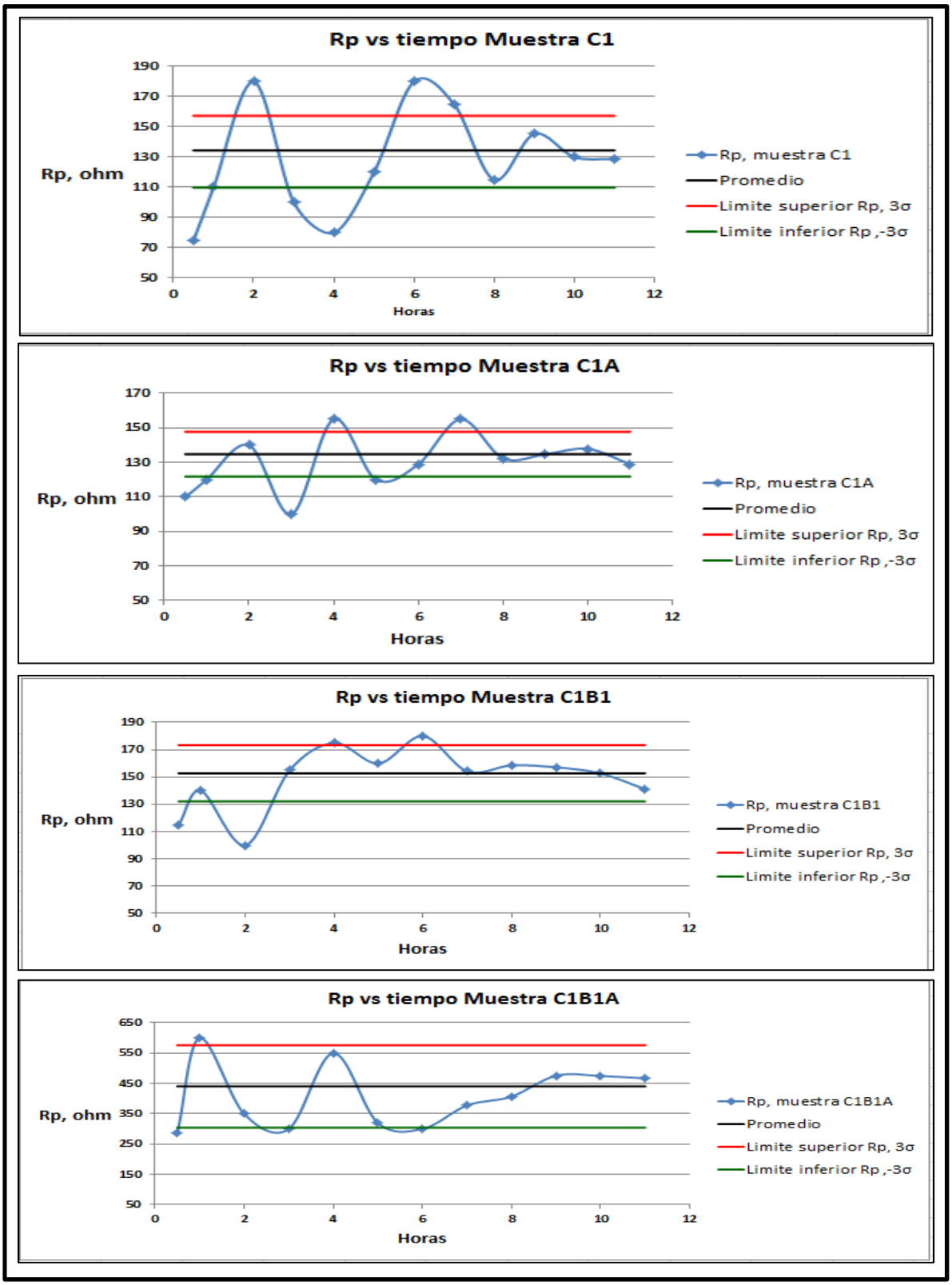


Figura 22. Rp vs Tiempo muestras primer ciclo de corridas (2)



En la tabla 10 se resumen los resultados de tiempo de estabilización del primer ciclo de corridas. Cada tiempo de estabilización se seleccionó a partir del criterio en el numeral anterior.

Tabla 10.Resultados primer ciclo de corridas

CORRIDA	DESCRIPCIÓN BLOQUE	Tiempo de estabilización
0	BLANCO	4
1	A	4
2	B1	6 horas 43 min
3	AB1	4
4	C1	Mayor a 9,5 horas
5	C1A	8 horas y 27 min
6	C1B1	8 horas y 27 min
7	C1B1A	Mayor a 9 horas 14 minutos

Tomados de: informe 100164702 Instituto colombiano del petróleo

De acuerdo con los resultados obtenidos y mostrados en la tabla 9, se observa principalmente que las muestras identificadas como corrida 4 bloque C1 y corrida7 bloque C1B1A los tiempos de estabilización se incrementaron considerablemente frente al tiempo de referencia (4 horas). Igualmente sucedió con la corrida 5 bloque C1A y Corrida 6 Bloque C1B1, las cuales, lograron estabilizar pero en un tiempo aproximado de 8 horas y 27 minutos, muy superior al considerado como referencia. Esto indica, una afectación en la estabilidad electroquímica del agua por la presencia de los productos químicos. Es de resaltar que el factor común en las corridas que presentaron mayores cambios en el tiempo de estabilidad es C1 correspondiente al Sulfato

tetraquishidroximetilfosfonio(THP). Lo cual es congruente con su carácter de surfactante iónico, que modifica la electroquímica de la solución y por ende la Rp de la misma.

La corrida 2, bloque B1(policondensado catiónico) con un tiempo de estabilización de 6 horas con 43 minutos, aunque se alcanza estabilidad en tiempo superior a 4 horas, estabiliza antes que las muestras con presencia de C1(THP), luego el factor B1 tiene una afectación menor en el tiempo de estabilización.

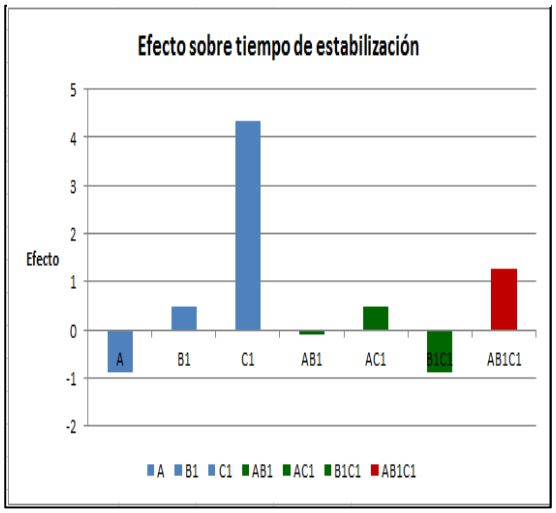
Para conocer la magnitud del efecto de cada factor y descubrir si el mismo depende de qué valor tomen los otros factores se calcula la matriz de efectos tal como se explicó en la etapa 3 de la metodología experimental del capítulo precedente.

Los resultados de aplicar la matriz de efecto presentada en la tabla 7 del numeral 4, se resumen en las tablas 11 y figura 23. Esta última, es la representación gráfica de los valores mostrados en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados matriz de efectos primer ciclo de corrida

		Efecto
	promedio	6.85125
1	A	-0.8775
2	B1	0.4775
3	C1	4.3475
4	AB1	-0.1025
5	AC1	0.4775
6	B1C1	-0.8775
7	AB1C1	1.2525

Figura 23. Gráfico de efectos ciclo 1



Efectos principales

Los efectos principales se midieron a partir de la magnitud de los efectos individuales de cada factor, es decir los efectos correspondientes a las corridas 1,2 y 3. La magnitud de estos efectos se ilustra en las barras azules de la figura 23.

El factor que provoca un mayor efecto sobre el tiempo de estabilidad es el C1 correspondiente a 29 ppm de THP. El valor C1 = 4,34 indica que el tiempo de estabilidad aumenta en esta magnitud. El factor B1 también aumenta el tiempo de estabilidad (B1 = 0,4775), aunque su efecto es mínimo y descartable teniendo en cuenta la magnitud de los otros efectos. Finalmente, el factor A es el que tiene menor influencia. El signo negativo de su efecto (A = – 0.8775) indica que el tiempo disminuye mínimamente con dicho factor.

Observando sólo los efectos principales el factor que impacta el tiempo de estabilización del agua producción es C1 correspondiente al biocida Sulfato tetraquishidroximetilfosfonio(THP). Sin embargo esta interpretación se deberá matizar al considerar las interacciones.

El efecto del biocida tipo THP sobre la electroquímica del agua y por consiguiente en la medición de la velocidad de corrosión es congruente con el estudio de la referencia[7], en el cual se muestra la evaluación de los efectos inhibitorios de corrosión del biocida THP y determinaron mediante ensayos electroquímicos, que los potenciales de corrosión medidos respecto a la condición del biocida, presentan un recorrido hacia la parte más positiva, este cambio en el potencial es característico de biocidas de tipo anódico/catódico. La naturaleza surfactante de THP, puede alterar la electroquímica del agua, ya que afecta el transporte de carga en el interior de la solución e incrementa la conductividad. Su acción también contribuye a la formación micelas, que hacen más lento el transporte de carga. Por lo tanto, la combinación de estos dos efectos, por un lado incremento de conductividad por la presencia del

biocida y por otro lado la formación de micelas que frena la conductividad, da como resultado un incremento de tiempo que el sistema requiere para alcanzar la estabilidad en el potencial.

Como se mencionó en el numeral 3.2, la técnica de resistencia a la polarización lineal, Rp, es ampliamente usada para la evaluación y selección de inhibidores de corrosión. Teniendo en cuenta que solo en la Gerencia Cira-Infantas-Teca, el 60% de las fallas en los pozos inyectores es causado por corrosión y esto representa aproximadamente setenta mil millones de pesos al año ($ 70 millardos), cualquier factor que afecte la selección del inhibidor de corrosión tiene implicaciones económicas considerables. Por lo tanto, la determinación del efecto anteriormente mencionado, introducirá mejoras en los protocolos de selección de inhibidores de corrosión que redundaran en ahorros económicos considerable.

Efectos de interacción de dos factores

El análisis de efectos de dos factores se realiza con el fin determinar si existen sinergias o neutralización de los efectos combinados. Para realizar este análisis, se aplica la matriz de efectos para dos factores, mostrada en la tabla 7. Los resultados de esta, se ilustra en las barras verdes de la figura 23.

Los efectos AB1, B1C1 y AC1 miden la influencia que tiene una combinación de factores en sobre el tiempo de estabilización. Comparando la magnitud de los efectos entre dos factores, barras verdes en la figura 23, con los efectos principales, barras azules en la figura 23, se puede decir que el efecto de la presencia del biocida THP(C1) no es influenciado de forma considerable por la presencia del rompedor directo (A) o del clarificador(B1).

Por tanto el efecto del THP sobre el tiempo de estabilización del agua es indiferente a la presencia del rompedor directo o del clarificador.

La insignificante influencia que tienen la presencia del rompedor directo y el clarificador sobre el efecto del biocida en el tiempo de estabilización, es debido a que teniendo un peso molecular menor, al de los otros dos factores, facilita e incrementa el transporte de carga a través de la solución de forma tal, que el aporte proporcionado, ya sea por el rompedor directo o por el clarificador es despreciable.

La ínfima magnitud del efecto de interacción de rompedor directo-clarificador, AB1, corrobora lo antes mencionado, con respecto a que su considerable peso molecular, no le permite aportar de forma considerable en el transporte de carga como si lo hace el biocida THP.

En resumen, de la determinación de efectos de interacción entre dos factores, se concluye que no existe efecto sinérgicos o de neutralización entre los agentes químicos rompedor directo(A), clarificador(B1) y biocida(C1).

Efecto de interacción de tres factores

La magnitud de este efecto se ilustra en la barra roja de la figura 23. El análisis de este, tiene como objetivo determinar el efecto sinérgico o de neutralización que podrían tener la presencia de los tres factores, rompedor directo(A), clarificador(B1) y biocida(C1).

La magnitud del efecto AB1C1 de 1.25, comparado con la magnitud del efecto principal del biocida de 4.24, lo hace un efecto a considerar. El análisis de este resultado, conduce a pensar en que existe sinergia entre los tres factores. La adición del efecto sobre el transporte de carga que proporciona la presencia del clarificador y el rompedor directo es lo suficiente para hacer sinergia con el efecto biocida THP.

El efecto de los tres factores, es el más importante, porque a escala industrial el rompedor directo, el clarificador y el biocida se inyectan en las corrientes para el tratamiento de crudo y agua, por lo tanto es normal la presencia de los tres en el agua Conociendo el efecto sinérgico que tienen estos tres factores sobre el tiempo de estabilización y por ende en la medición de la resistencia a la polarización, es de vital importancia económica que los protocolos de evaluación de inhibidores de corrosión tengan esto en cuenta, ya que una selección inadecuada de un inhibidor para la industria tendría una afectación económica que estaría por encima de los sesenta mil millones de pesos al año.

5.2. Análisis de resultados segundo ciclo de corridas.

El segundo ciclo de corridas se realizaron con soluciones preparadas a partir del agua libre de químicos y los productos químicos rompedor directo, Clarificador tipo ácido policarboxilico y biocida tipo gluta-aldehido, los cuales de ahora de adelanta se representaran con la nomenclatura A, B2 y C2 respectivamente. En la tabla 12 se puede observar la fisicoquímica de las soluciones preparadas para las corridas

Tabla 12. Fisicoquímica de las soluciones acuosas primer ciclo de experimentación

PARAMETRO / MUESTRA	Na^+ mg/L	K^+ mg/L	Ca^{++} mg/L	Mg^{++} mg/L	Ba^{++} mg/L	Sr^{++} mg/L	Fe^{++} mg/L	SALINIDAD mg/L NaCl	pH	HCO_3^- mg/L	CONDUCTIV. mS/cm @ 25°C
B2	4237	94	1147	174	148	59	8	13011	7	773	17,2
AB2	4235	94	1148	174	148	59	8	13688	7	691	17,6
C2	4230	94	1148	174	148	59	8	11809	7	691	17,5
C2A	4240	94	1148	174	148	59	8	12063	7	691	18
C2B2	4241	94	1148	174	148	59	8	13059	7	651	18,1
C2-B2-A	4235	94	1148	174	148	59	8	13069	7	651	19

No se muestran la fisicoquímica del blanco y de la solución con Rompedor directo porque los resultados de estas dos, ya se analizaron en la tabla 9.

Se puede observar, que tal como se presentó en el análisis fisicoquímico de la anterior corrida, existe un leve incremento en la conductividad de las soluciones en comparación con el blanco. La presencia de los agentes químicos afecta la conductividad. Las soluciones con mayor incremento son las que cuentan con la presencia del biocida(C2)combinado con los otros dos agentes. Esto es una manifestación del efecto sinérgico entre el efecto del biocida-Gluta-aldehido(C2) con los otros dos agentes. Debido a que el Gluta-aldehido no es un surfactante iónico, su presencia individual en la solución no afecta de forma considerable la conductividad, sin embargo, su carácter hidrofílico y bajo peso molecular contribuyen al transporte de carga cuando en la solución están presente el rompedor directo(A) y/o el clarificador tipo ácido policarboxílico(B2) que si son surfactantes iónicos.

En las gráficas de la figura 24, se presentan la curvas Rp vs Tiempo, para cada una de las soluciones del segundo ciclo de corridas.

Figura 24. Rp vs Tiempo muestras segundo ciclo de corridas(1)

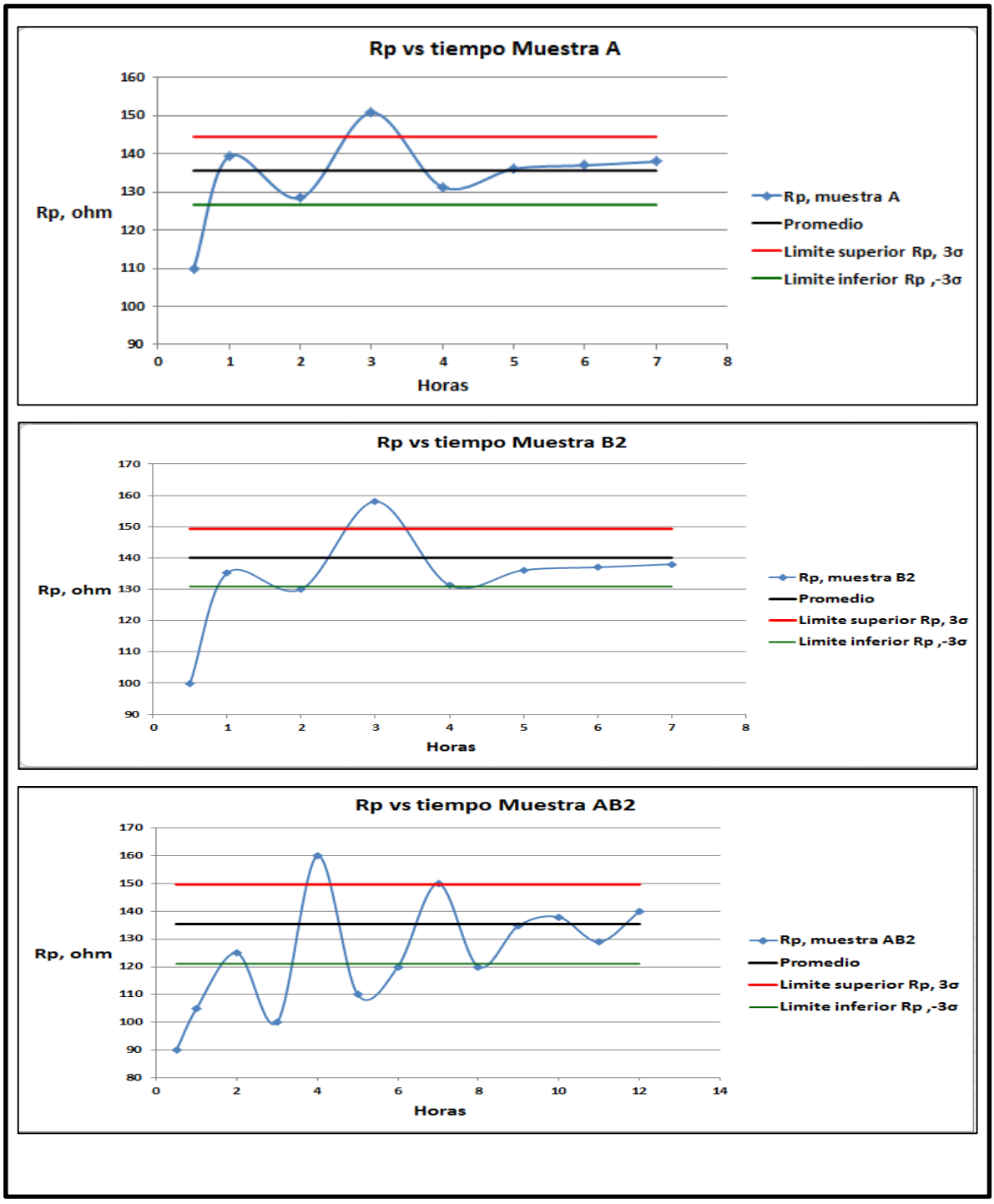
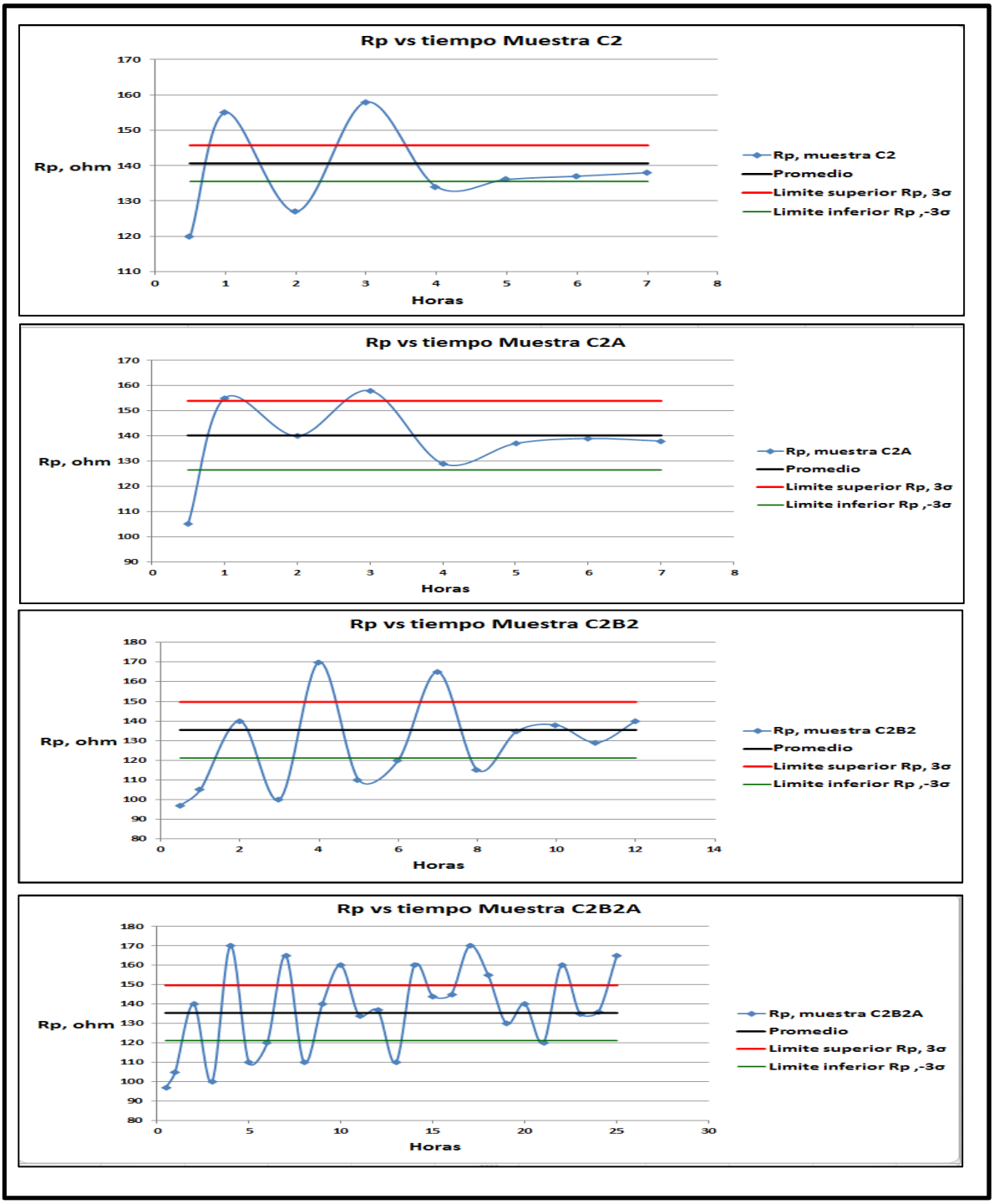


Figura 24. Rp vs Tiempo muestras segundo ciclo de corridas(2)



El resumen de resultados de tiempos de estabilización se presenta en la tabla 13. Teniendo en cuenta que para la corrida 7, correspondiente a la solución que contiene rompedor directo(A), Clarificador(B2) y Biocida(C2), no se encontró tiempo de estabilización, la matriz para determinar la magnitud de

efectos(tabla 7) no es aplicable. Por lo tanto el análisis se realiza a partir de los resultados de las gráficas Rp Vs Tiempo, y los tiempos de estabilización encontrados.

Tabla 13. Resultados segundo ciclo de experimentación

CORRIDA	DESCRIPCIÓN BLOQUE	Tiempo de estabilización
0	BLANCO	4
1	A	4
2	B2	4
3	AB2	10.42
4	C2	4.41
5	C2A	4.33
6	C2B2	9
7	C2B2A	No mostro estabilidad

Resultados tomados informe 100164702 Instituto colombiano del petroleo

En las gráficas de la figura 24 y la tabla 13 de resultados, se observa que a diferencia de los resultados del primer ciclo de corrida, el efecto sobre el tiempo de estabilización es mayor por la interacciones de dos o más agentes químicos que por los efectos por los agentes individuales. Esto se evidencia en las corridas 1,2 y 4 que corresponde a soluciones con la presencia de un solo agente químico, rompedor directo(A), clarificador tipo ácido policarboxilico(B2) o biocida tipo glutaraldehido(C2).

El efecto del rompedor directo es igual que en el primer ciclo de corridas;no afecta el tiempo de estabilización lo cual se puede explicar dado que aunque, es un surfactante iónico y proporciona facultades de transporte de carga, a su vez es un polímero de alto peso molecular que hace lento su movilidad. Estas dos características neutralizan la acción final que podría tener la presencia de este agente químico sobre el tiempo de estabilización.

El clarificador tipo ácido policarboxílico (C2) teniendo una naturaleza hidrófila más alta que clarificador tipo policondesado catiónico, no afecta de forma considerable la conductividad del agua, por lo que su efecto sobre el tiempo de estabilización es nulo.

Al igual que el ácido policarboxílico (claricador) el biocida tipo glutaraldehido es hidrófilo y de bajo peso molecular por lo que no proporciona afectación sobre la conductividad del medio y por ende en el tiempo de estabilización.

No obstante, que los efectos individuales de cada agente químico sobre el tiempo de estabilización es insignificante, el efecto de las interacciones entre dos y tres agentes es considerable, al punto que con la presencia de los tres agentes, el sistema en un periodo de 24 horas no mostro estabilización. Esto es una muestra clara de sinergia entre los agentes químicos. En la referencia [19], se presenta un estudio realizado con respecto a la sinergia entre los diferentes agentes químicos utilizados en la industria de producción de crudo y gas. Dentro del estudio determinaron la acción sinérgica entre desemulsificante e inhibidor de corrosión sobre la estabilidad de las emulsiones.

En el caso particular de estudio, las interacciones clarificador (B2) – rompedor directo(A) y clarificador (B2)- biocida(C2), incrementa el tiempo de estabilidad. El clarificador y rompedor directo ambos son surfactantes iónicos, por lo tanto ambos afectan en cierto grado el transporte de carga en el interior de la solución, por lo tanto al encontrase presentes en la misma solución se refuerzan, generando que su afectación final sea considerable. Esta misma situación se presenta en la interacción clarificador(B2)-biocida(C2)

En el caso de la interacción de los tres agentes químicos clarificador (B2) – rompedor directo(A) y clarificador (B2)- biocida(C2), en el cual no se encontró un tiempo de estabilización durante 24 horas de prueba; adicional al efecto sinérgico causado por la naturaleza iónica del surfactante, entra en acción otro fenómeno, las acciones de repulsión y atracción entre las zonas hidrófilas e hidrófobas de las diferentes moléculas. Este fenómeno, no es significativo con la presencia de dos de los agentes, ya que los efectos se equilibran, pero cuando entra un tercer agente con carácter iónico, se presenta un desbalance de las repulsiones y atracciones lo cual afecta la movilidad de las cargas. Este constante cambio en la movilidad genera que no se alcance un tiempo de estabilidad.

En los anexos 1 y 2, se presentan resultados de velocidades de corrosión medida para cada uno de los medios estudiados. Para evaluación de la velocidad de corrosión mostrada, se tomó como referencia, en todos los casos, un tiempo de estabilización de 4 horas, que es el tiempo de estabilización resultante para el blanco. Esto con el fin, de evaluar cómo afecta a la medición de velocidad de corrosión, tomar un dato de tiempo de estabilización estimado.

Las corridas cuyo tiempo de estabilidad es similar al tiempo de estabilidad del blanco (4 horas), la velocidad de corrosión medida es concordante con la del blanco. Este es el caso de las corridas 1 y 3 del ciclo 1; y de las corridas 1,2,4 y 5 del segundo ciclo. Mientras para las corridas en que los tiempos de estabilización diferían del tiempo del blanco, las velocidades de corrosión medidas no son congruentes con los resultados del blanco y aparentemente las velocidades de corrosión serían menores, lo cual crea una alta incertidumbre en el resultado medido de la velocidad de corrosión. Incertidumbre que representa miles de millones de pesos a la industria del petróleo, al seleccionar de forma errónea un inhibidor de corrosión.

De aquí, radica la vital importancia de contar con protocolos de selección de inhibidor de corrosión bajo la técnica de Resistencia a la Polarización lineal pero eliminando los factores que generen afectación en la medición.

6. CONCLUSIONES

1. Existe un efecto de interferencia de los productos químicos clarificador, biocida y rompedor directo sobre la medición de la velocidad de corrosión con la técnica de resistencia a la polarización lineal utilizada dentro del protocolo actual para la selección de inhibidores de corrosión. Por lo tanto, el protocolo debe ser modificado de tal forma que asegure la ausencia de estos productos en las muestras utilizadas para la selección del inhibidor de corrosión.

2. La presencia de los productos químicos desemulsificantes, clarificador y biocida iónicos en las muestras para evaluación de inhibidores de corrosión mediante la técnica de resistencia a la polarización genera estimación de valores de velocidad de corrosión que en apariencia son menores al de muestras sin presencia de productos químicos pero en realidad dicha disminución esta relacionada a la limitación de la técnica en discriminar la formación de películas resistivas y la interacción iónica de los diferentes agentes químicos.

3. Los biocidas del tipo no iónicos, tal como el glutaldehido no proporcionan interferencias considerables en la medición de la velocidad de corrosión por la técnica de resistencia a la polarización lineal.

BIBLIOGRAFIA

1. Castro HF, Gamez CJ. Evaluación de la depositación de incrustraciones en sistema de bombeo electrosumergible del campo cantagallo(tesis de pregrado)Bucaramanga, Colombia:Universidad Industrial de Santander; 2009.

2. Corte DE, Estrella JP. Obtención de curvas Galvanostáticas y ensayos de resistencia a la polarización en varillas de construcción ASTM A42 en solución de agua al 3,5% de Cloruro sodio(tesis de pregrado)Guayaquil,Ecuador:Escuela Superior Politécnica del Litoral;2010.

3. Cogollo Florez JM. Clarificación de aguas usando coagulantes polimerizados: Caso del hidroxicloruro de aluminio. DYNA.2010;165:18-27.

4. Del Valle Barrero N. Evaluación de los factores que afectan la precipitación de incrustraciones en los pozos productores con alto corte de agua de campos Zapatos-Mata, Area mayor oficina, Estado Anzoaregui(tesis pregrado). Barcelona, España: Universidad de Oriente;2009.

5. De Sousa C, Correia A, Colmenares MC. Corrosión e incrustaciones en los sistemas de distribución de agua potable: Revisión de las estrategias de control (tesis pregrado)Valencia, Venezuela: Universidad de Carabobo;2010.

6. Downward BL, Talbot RE. TetrakisHydroxymethylPhosphonium Sulfate (THPS) A New Industrial Biocide with Low Environmental Toxicity. Corrosion.1997;401:2-10.

7. Figueroa Y, Bruzual Y, López G, Rodriguez C, Prin JL, Bravo N. Evaluación de eficiencia de biocida como inhibidor de la corrosión inducida por microorganismos. Rev. LatinAm. Metal. Mat.2012;85:8-11.

8. Genesca J. Técnica de extrapolación de Tafel o de intersección. Departamento Ingenieria Metalurgica Universidad Nacional Autónoma de Mexico. Disponible en : http://labcorr.net/libro/Tafel2.pdf.

Acceso el 20 de Noviembre 2015.

9. Gonzales JA, Albeñiz J, Feliu S. Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes.rev. metal.1996;32(1):10-17.

10. Hoye P, inventor; Albright & Wilson Limited, titular. Composiciones biocidas y tratamientos. UE patent 90300845.6. 1994 Dic 16.

11. Otalora JS. Chemical Process in Oil(tesis pregrado).Honolulu, USA: Atlantic International University;2012.

12. Ortiz Gonzales D. Effect of Surfactants on Asphaltene Interfacial Films and Stability of Water-in-Oil Emulsions (tesis de maestria).Calgary, Canada ; 2009.

13. Pizarro R. Protección contra la corrosión mediante el empleo de inhibidores. Rev. Per. Quim. 2006;9(1):25-32.

14. Romero JM, Zapata I. Corrosión microbiana aerobia en el interior de acueductos de la industria petrolera(tesis doctoral). México D.F.: Universidad Nacional Autónoma de Mexico 2003

15. Rodriguez FJ. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión(sitio internet). Departamento Ingenieria Metalurgica Universidad Nacional Autónoma de Mexico. Disponible en: http://labcorr.net/libro/LPR.PDF.

Acceso el 15 de Noviembre 2015.

16. Salager JL. Surfactantes en solución acuosa. Venezuela:FIRP;1993

17. Shreir L, Jarman R, Burstein Y. Corrosión. Inglaterra. Butterworth Heinemann ;2000.

18. Reynaud AG, Casales M, Chacon JG, Martinez L, Martinez A, Gonzales JG Efecto de la imidazolina [IM-NH17] en el proceso de corrosión del acero api5l-x52 en salmueras acidificadas. RIIT .2009;X(4):364-372.

19. Yang M, Stewarf AC, Davies GA. Interactions Between Chemical Additives and Their Effects on Emulsion Separation. SPE. 1996; 36617:453

20. Urdahl O , Movik A E, Sjoblom J. Water in Crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf 7 Intefacial Pressure and Emulsion Stability. Colloids and Surfaces. 1993;74: 293.

ANEXOS

Anexo A. Velocidad de corrosión primer ciclo de corridas.

CORRIDA	DESCRIPCIÓN BLOQUE	Velocidad de corosión , mpy
0	BLANCO	7.05
1	A	6.75
2	B1	4.62
3	AB1	5.7
4	C1	3.96
5	C1A	4.92
6	C1B1	4.31
7	C1B1A	5

Tomado de: Resultados tomados informe 100164702 ICP

Anexo B. Velocidad de corrosión segundo ciclo de corridas.

CORRIDA	DESCRIPCIÓN BLOQUE	Velocidad de corosión , mpy
0	BLANCO	7.05
1	A	6.5
2	B2	6.96
3	AB2	1.84
4	C2	6.5
5	C2A	7.98
6	C2B2	5
7	C2B2A	4