

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **DISEÑO, MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA A FLUJO CONTINUO, PARA EVALUAR EL EFECTO EN CONDICIONES REALES CONTROLADAS DE INCRUSTANTES Y CORROSIVOS.**

Presentado ante la ilustre Universidad  
Central de Venezuela para optar al  
Título de Ingeniero Químico por los  
Bachilleres:

GÓMEZ, José Valentín

MATA, Johann Teodoro

Caracas, 2008

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **DISEÑO, MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA A FLUJO CONTINUO, PARA EVALUAR EL EFECTO EN CONDICIONES REALES CONTROLADAS DE INCRUSTANTES Y CORROSIVOS.**

**TUTOR:** Prof. Francisco Yáñez

Presentado ante la ilustre Universidad  
Central de Venezuela para optar al  
Título de Ingeniero Químico por los  
Bachilleres:

GÓMEZ, José Valentín

MATA, Johann Teodoro

Caracas, 2008

*A mis Padres*  
*A mi Hermano y Hermanas*

*Gracias a todos aquellos que hicieron posible este trabajo,  
siempre serán recordados.*

# EN BUSCA DE LA VERDAD.

正直な真実を捜すこと。

**Gómez F., José V  
Mata M., Johann T**

**DISEÑO, MONTAJE Y PUESTA A PUNTO DE UN SISTEMA A FLUJO CONTINUO, PARA EVALUAR EL EFECTO EN CONDICIONES REALES CONTROLADAS DE INCRUSTANTES Y CORROSIVOS.**

**Tutor Académico: Ing. MSc. Francisco Yáñez.**

**. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.  
2008**

**Palabras Clave:** Corrosión, Incrustación, Nucleación,  $\text{CaCO}_3$ , Sistemas de flujo continuo

**Resumen.** La finalidad del presente trabajo, es diseñar, construir y evaluar el desempeño de un sistema de flujo continuo sobre cupones de Acero inoxidable SAE 1010 en condiciones de fluido incrustante y corrosivo. Existen problemas presentes en muchas industrias, el deterioro de las tuberías por la acción de compuestos corrosivos e incrustantes que son transportados a través de ellas, son unos de ellos. Esto trae como consecuencia, grandes pérdidas económicas.

Para cumplir los objetivos propuestos, se realizaron ensayos de corrosión e incrustación en un equipo de flujo continuo con una solución ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al 5% p/p, y una solución incrustante ( $\text{CaCO}_3$ ) a 0.8 g/L, a 25° C de temperatura y presión atmosférica, para cupones de acero al carbono, tipo SAE 1010.

Durante el procedimiento, se realizaron constantes mediciones de pH, para corroborar los resultados obtenidos por el análisis de variación de peso. Seguidamente, las muestras fueron analizadas por microscopía óptica y electrónica para visualizar los productos de corrosión presentes en el material, y por difracción de rayos X para determinar el tipo de óxidos y cristales presentes en el material. Por último, la solución obtenida al finalizar cada ensayo, fue analizada por absorción atómica para determinar la cantidad de hierro o calcio disuelto en la misma.

Analizando los resultados obtenidos, se puede afirmar que el equipo diseñado y construido, cumple poderosamente sus objetivos, ya que la velocidad del fluido aumenta significativamente la velocidad de corrosión y de nucleación, siendo el acero SAE 1010 el más resistente al ataque ácido e incrustante.

También es importante destacar que los análisis realizados a las muestras arrojaron los datos necesarios para alcanzar los objetivos de este trabajo, aunque es aconsejable practicar otros tipos de análisis más exhaustivos que permitan determinar cuantitativamente cada uno de las especies presentes.

## INDICE GENERAL

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	1
ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACION.....	4
FENOMENOS DE CORROSION.....	5
FENOMENOS DE INCRUSTACION .....	6
OBJETIVOS .....	7
GENERAL.....	8
ESPECIFICOS .....	8
REVISION BIBLIOGRAFICA .....	10
ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN.....	11
1.1 CORROSIÓN.....	12
1.2 MECANISMO DE CORROSION .....	12
1.2.1 CORROSION QUIMICA.....	13
1.2.2 CORROSION ELECTROQUIMICA.....	13
1.3 FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN.....	15
1.3.1 POLARIZACIÓN POR ACTIVACIÓN.....	15
1.3.2 POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN .....	16
1.4 VARIABLES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN .....	17
1.4.1 PH DE LA SOLUCIÓN.....	17
1.4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA .....	19
1.4.3 LA VELOCIDAD DEL FLUIDO.....	19
1.5 CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.....	20
1.6 FORMAS DE LA CORROSIÓN.....	21
1.6.1 CORROSION UNIFORME.....	22
1.6.2 CORROSION LOCALIZADA.....	23

ASPECTOS GENERALES DE LOS FENOMENOS DE INCRUSTACION.....	26
2.1 SOLUBILIDAD .....	27
2.1.1 SOLUBILIDAD DE SÓLIDOS .....	27
2.1.2 SOLUBILIDAD DE GASES .....	28
2.2 ORIGEN DE LAS INCRUSTACIONES.....	29
2.3 FORMACIÓN DE LAS INCRUSTACIONES .....	31
2.4 TIPOS DE INCRUSTACIONES .....	33
2.5 CARBONATO DE CALCIO.....	35
2.6 MÉTODOS PARA DETERMINAR LA FORMACION DE $\text{CaCO}_3$ .....	37
2.6.1 ÍNDICE DE SATURACIÓN DE LANGELIER .....	37
2.6.2 ÍNDICE DE SATURACIÓN DE STIFF & DAVIS.....	38
2.6.3 MÉTODO DE J. ODDO Y M. TOMSON.....	39
2.7 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUIDO EN LA INCRUSTACION	40
ANALISIS DE ENSAYOS.....	42
3.1 ENSAYOS DE VARIACION DE PESO.....	43
3.2 TECNICAS DE MICROSCOPIA.....	43
3.2.1 MICROSCOPIA OPTICA.....	43
3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO .....	44
3.3 ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	44
3.4 DIFRACCION DE RAYOS X.....	45
3.5 VOLUMETRIA COMPLEJOMETRICA .....	46
METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	48
4.1 EQUIPO DE ENSAYOS CORROSIVOS E INCRUSTANTES A FLUJO CONTINUO.....	49
4.1.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO .....	50
4.1.2. OPERACIÓN DEL EQUIPO .....	53
4.1.3. MATERIALES DE PRUEBA Y REACTIVOS.....	53
4.2. METODOLOGIA DE ENSAYOS.....	54

4.2.1.	ELABORACIÓN DE LAS SOLUCIONES .....	54
4.2.2.	PROCEDIMIENTO PREVIO DE LOS CUPONES DE PRUEBA .....	56
4.2.3.	MÉTODO PARA LA COMPLETACION DE LAS PRUEBAS .....	56
4.3.	ANÁLISIS DE ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS .....	57
4.3.1.	VARIACION DE PESO .....	58
4.3.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	58
4.3.3	ABSORCIÓN ATÓMICA .....	59
4.3.4	MICROSCOPIA ÓPTICA .....	60
4.3.5	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	61
	ANALISIS DE RESULTADOS .....	62
5.1.	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EMPLEADO .....	63
5.2.	ANALISIS DE ENSAYOS DE CORROSION.....	63
5.2.1	DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN.....	64
5.2.2	PÉRDIDA DE PESO .....	69
5.2.3	FOTOMICROGRAFÍAS DEL MATERIAL.....	71
5.2.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	73
5.2.5	ABSORCIÓN ATÓMICA .....	74
5.3	ANALISIS DE ENSAYOS DE INCRUSTACIONES .....	75
5.3.1	DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN.....	75
5.3.2	GANANCIA DE PESO .....	76
5.3.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	76
5.3.4	FOTOMICROGRAFÍAS DEL MATERIAL.....	78
5.3.5	ABSORCIÓN ATÓMICA .....	82
	CONCLUSIONES .....	83
	RECOMENDACIONES .....	86
	BIBLIOGRAFIA .....	88

## INDICE DE FIGURAS

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
Figura 1: Reacciones electroquímicas de la corrosión del zinc con HCl en presencia de oxígeno .....	16
Figura 2: Polarización por concentración durante la reducción catódica de iones hidrogeno .....	17
Figura 3: Efecto del pH en la velocidad de corrosión (a) Hierro. (b) metales anfóteros (aluminio y zinc). (c) metales nobles .....	18
Figura 4: Efecto de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión. ....	20
Figura 5: Clasificación de la corrosión de acuerdo a su forma. ....	22
Figura 6: Formas de la corrosión .....	25
Figura 7: Solubilidad del carbonato de calcio en función de la temperatura .....	30
Figura 8: Solubilidad del carbonato de calcio en función de la presión parcial del CO <sub>2</sub> . ....	31
Figura 9: Nucleación Homogénea .....	32
Figura 10: Nucleación Heterogénea.....	33
Figura 11: Diagrama de distribución de las especies químicas del CO <sub>2</sub> a 25°C, en función del pH, sin efecto de fuerza iónica. ....	37
Figura 12: Diagrama del equipo de ensayos en flujo continuo.....	52
Figura 13: Cupones de muestra de acero SAE 1010.....	64
Figura 14: Corrosión por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 5% p/p en una prueba por cargas a las 24h. Vista lateral (a) y vista de perfil (b).....	65
Figura 15: Corrosión por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 5% p/p (a), 10% p/p (b), 25% p/p (c) y 50% p/p (d) en una prueba por cargas a las 24h.....	67
Figura 16: Fotomicrografía 5X para corrosión por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 10% p/p en una prueba por cargas a las 24h. ....	68
Figura 17: Corrosión por H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al 25 % p/p (a) y 50 % p/p (b), en una prueba por carga a 2 semanas de exposición.....	69

Figura 18: Fotomicrografía 5X para corrosión por $H_2SO_4$ al 25% p/p y 50% p/p en una prueba por cargas a 2 semanas de exposición. ....	69
Figura 19: Velocidad de corrosión por $H_2SO_4$ , en sistemas por carga, 1) 5% p/p. 2) 10% p/p. y flujo continuo 3) 5% p/p Caudal =5 L/min. 4) 5% p/p Caudal =12,5 L/min.....	70
Figura 20: Fotomicrografía. Corrosión por $H_2SO_4$ al 5% p/p a flujo continuo por 24h.(a) Cristales 5X, (b) capa ferrosa 10X, (c) ampollamiento 20X y (d) picadura 20X.....	73
Figura 21: DRX de corrosión por $H_2SO_4$ al 5% p/p a flujo continuo por 24h. ....	74
Figura 22: DRX de la muestra para un ensayo de incrustación luego de 24h. ....	77
Figura 23: Fotomicrografía a 350X de una muestra por carga luego de 24h.....	78
Figura 24 Fotomicrografía a 3000X de una muestra por carga luego de 24h.....	79
Figura 25: Fotomicrografía a 350X de una muestra a flujo continuo luego de 24h. .	80
Figura 26: Fotomicrografía a 3000X de una muestra a flujo continuo luego de 24h. .	80
Figura 27: Espectro donde se muestra la composición de los cristales. ....	81

## INDICE DE TABLAS

<b>Contenido</b>	<b>Pág.</b>
Tabla 1: Incrustaciones más comunes .....	34
Tabla 2 Composición química porcentual (% en peso, balance Fe) .....	63
Tabla 3 Velocidad de corrosión para acero SAE 1010 .....	71
Tabla 4 Contenido de Hierro (Fe) en solución.....	74
Tabla 5 Diferencia de peso a flujo continuo luego de la cristalización. ....	76

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Uno de los grandes problemas presentes en muchas industrias es el deterioro de las tuberías por la acción de compuestos corrosivos que son transportados a través de ellas, este fenómeno varía de acuerdo a las condiciones termodinámicas, ya sea presión, temperatura o concentración; a las propiedades químicas y variables de transporte presentes durante el desarrollo del fenómeno. Las formas más conocidas son las alteraciones químicas de los metales a causa del aire, como la herrumbre del hierro y el acero o la formación de un compuesto verde en el cobre y sus aleaciones (bronce, latón). Uno de los agentes corrosivos más comunes son: el agua de mar, los efectos corrosivos del agua dependen de la cantidad y tipo de sales y sólidos que se encuentren disueltos en ella; dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

El costo anual de los daños ocasionados por la corrosión es elevado, Si añadimos a ese costo el valor del tiempo improductivo originado en los paros obligatorios de la producción, mientras se realizan trabajos de reparación y pintura, tendremos una suma exorbitante de dinero gastado en la lucha contra la corrosión. Si no existiera la corrosión, la economía del mundo cambiaría radicalmente, desde los complejos industriales hasta los equipos del hogar estarían a salvo. El acero inoxidable y la hojalata no serían imprescindibles. El cobre se usaría solamente en conductores eléctricos. Muchas aleaciones caerían en desuso y las pinturas anticorrosivas no tendrían razón de ser.

Además de este problema se presenta una gran dificultad cuando se depositan diferentes tipos de sedimentos en tuberías o equipos, a este fenómeno se le da el nombre de incrustaciones.

Una incrustación es la acción y el efecto de cubrirse una superficie, con un cristal de sustancia mineral abandonada por el agua que la contiene en disolución. Las incrustaciones más frecuentes son las de naturaleza calcárea.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las incrustaciones calcáreas están asociadas a las aguas industriales, ya sea sistemas de producción de vapor, chillers o torres de enfriamiento. La incrustación forma un depósito muy adherente a la superficie rugosa de las tuberías. Los problemas asociados a estos depósitos se traducen en la pérdida de eficiencia del sistema por pérdida de la transferencia de calor, menor producción de vapor por unidad de tiempo, mayor consumo de insumos, y deterioro en los equipos. Dichas incrustaciones se sitúan en cualquier parte del sistema, de preferencia en ductos y tuberías.

En nuestra investigación realizaremos un estudio a escala de laboratorio, el cual va a mostrar como se comportan los fenómenos de corrosión con ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  y fenómenos de incrustación del  $CaCO_3$ , sobre cupones de acero al carbono del tipo SAE 1010.

Mediante el método de los cupones se realizara el estudio de los fenómenos anteriormente mencionados, también se aplicaran técnicas analíticas las cuales nos permitirán medir el impacto de la corrosión sobre cupones de estudio, luego de evaluada la corrosión se procederá de la misma forma a estudiar las incrustaciones, principalmente por el efecto que tiene esta sobre la caída de presión.

Con todos los resultados que arrojará la investigación se continuara con otro estudio de cómo evitar dichos problemas, esto será de gran beneficio para varias industrias, porque tendrán nuevas alternativas para luchar contra estos fenómenos perjudiciales y de esta manera reducir costos y alargar el tiempo de vida útil de las tuberías que conforman una parte vital de cualquier área de una planta de procesos.

## **ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACION**

## ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACION

La corrosión y las incrustaciones calcáreas son tópicos que han sido estudiados durante mucho tiempo por diferentes investigadores, generalmente orientados al área de la industria petrolera. En la actualidad prevalecen muchos trabajos y publicaciones que revelan una base de datos importante para una visualización precisa de los posibles resultados a obtener en este trabajo especial de grado. A continuación se presentan algunos de ellos con unas de sus conclusiones más importantes.

### FENOMENOS DE CORROSION

- Netto, T (2007) “On the effect of corrosion defects on the collapse pressure of pipelines”
  - Diversos modos de colapso de la tubería pueden ocurrir dependiendo de la geometría del defecto.
  - La interacción entre la ovalidad de la tubería y el defecto puede afectar la presión de colapso.
- Pardo, A (2007) “Corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel with Cu coatings in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”
  - El acero inoxidable sin capas de cobre, exhibe un comportamiento activo y una tendencia de disolver cuando está sumergido en el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 30% debido a la inestabilidad de la capa pasiva bajo estas condiciones.
  - Todas las capas de cobre estudiadas reducen perceptiblemente el índice de la corrosión del acero inoxidable AISI 304
- Pardo, A (2007) “Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behavior of AISI 304 and 316 stainless steels in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”
  - La resistencia a la corrosión general de aceros inoxidables en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 30% aumentó con la adición del molibdeno como elemento de la aleación.
  - La adición del manganeso no tenía ningún efecto significativo en el comportamiento de los aceros inoxidables en medio ácido.
  - Una reducción de la temperatura a partir de 50 a 25 °C disminuyó drásticamente la velocidad de corrosión.

FENOMENOS DE INCRUSTACION

- Yang, Q. (2001) “Investigation of induction period and morphology of CaCO<sub>3</sub> fouling on heated surface”
  - La duración del tiempo de inducción se vio fuertemente afectada por la temperatura de entrada del agua de enfriamiento y por la velocidad de flujo.
  - La resistencia del CaCO<sub>3</sub> a la transferencia de calor es similar independientemente de la forma o tipo de cristal presente.
  - Una vez que la superficie de transferencia de calor esta cubierta por una capa de cristales, la subsecuente deposición toma lugar sobre una capa rugosa, y el proceso de incrustación es acelerado por el flujo
  
- Stamatakis, E. (2004) “An improved predictive correlation for the induction time of CaCO<sub>3</sub> scale formation during flow in porous media”
  - La correlación actualmente propuesta es una versión mejorada de las formas funcionales similares sugeridas por otros investigadores, con la ventaja principal que se haya extraído de los datos experimentales obtenidos bajo condiciones de flujo continuo.
  
- Chen, T. (2006) “Influence of Mg<sup>2+</sup> on CaCO<sub>3</sub> formation—bulk precipitation and surface deposition”
  - El ion Mg<sup>2+</sup> inhibe la incrustación formada en la superficie del metal y la precipitación formada en la solución.
  - La presencia de Mg<sup>2+</sup> aumenta el tiempo de inducción de la formación de precipitado en la solución

## **OBJETIVOS**

### *GENERAL*

- Evaluar los factores de incrustación del Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y los factores de corrosión de Acido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sobre acero al carbono SAE 1010, en un sistema a flujo continuo, empleando la metodología de cupones y caída de presión.

### *ESPECIFICOS*

- Diseñar una técnica de medición de corrosión e incrustación en condiciones reales.
- Construir el equipo para estudiar la corrosión e incrustación.
- Realizar un análisis Físico-Químico del agua que se empleará para las pruebas.
- Promover la corrosión de piezas de acero al carbono SAE 1010 utilizando una solución de Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a una concentración de 5 % en peso.
- Promover la incrustación de  $\text{CaCO}_3$  en piezas de acero al carbono SAE 1010 con una solución de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) a 0,8 g/L y Cloruro de Calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) a 0,6 g/L
- Delimitar el tiempo necesario de exposición del material.
- Determinar la velocidad de corrosión mediante análisis de variación de peso del material.
- Calcular la velocidad del crecimiento de  $\text{CaCO}_3$  a través de la variación de peso
- Establecer cualitativamente los productos de corrosión a presentarse en el material, mediante Microscopía Óptica, para la solución empleada.
- Determinar el tipo de óxidos presentes en el material, mediante un análisis de Difracción de Rayos X, para la solución empleada ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

## OBJETIVOS

- Determinar la concentración de Hierro en el medio, mediante un análisis de Absorción Atómica, para la solución empleada ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- Evaluar la forma, tamaño y tipo de los cristales incrustados, mediante Microscopía Óptica
- Realizar un instructivo del funcionamiento del equipo a construir.

## **REVISION BIBLIOGRAFICA**

## **CAPÍTULO I**

### **ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN**

### 1.1 CORROSIÓN

La corrosión es la alteración de las características esenciales en un material debido a reacciones con sus alrededores. En el uso más común de la palabra, esto significa una pérdida de un electrón en los metales que reaccionan con agua y oxígeno.

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores (Hernandez 2002):

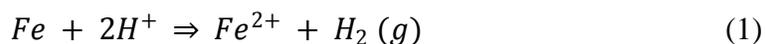
- Naturaleza de la substancia corrosiva. La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.
- Mecanismo de corrosión. Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.
- Morfología del metal corroído. La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

### 1.2 MECANISMO DE CORROSION

La corrosión de un metal implica su oxidación y ésta puede producirse por diferentes vías, pudiendo destacarse en general dos tipos de corrosión *química* y *electroquímica*.

### 1.2.1 CORROSION QUIMICA

La corrosión química se observa durante la acción directa de diferentes sustancias sobre los metales, sin que se produzcan o generen corrientes eléctricas. Puede considerarse corrosión química a la acción directa de un ácido sobre un metal, como ocurre con la producción de la siguiente reacción (Hernandez 2002):



En este caso la oxidación del metal y la reducción del ácido se producen prácticamente en el mismo punto, existiendo un contacto directo entre iones y átomos.

### 1.2.2 CORROSION ELECTROQUIMICA

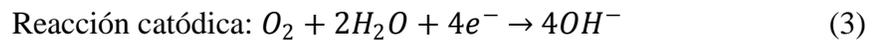
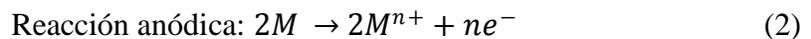
La corrosión electroquímica involucra la generación de corrientes eléctricas locales. Surge al poner en contacto metales o aleaciones con líquidos conductores de la electricidad como agua del suelo, agua de las calderas y diferentes medios reactivos. Es suficiente la presencia de una fina película líquida para que se produzca la corrosión electroquímica. Este tipo de corrosión se caracteriza por el surgimiento de corrientes eléctricas entre distintas partes del metal a consecuencia de reacciones electroquímicas en diferentes partes de la superficie de contacto del metal con el electrolito. Ahora bien, cualquier situación corrosiva requiere de un conductor electrolítico (humedad, agua salada, etc.) para establecer el circuito eléctrico (Hernandez 2002).

Es imprescindible la existencia de tres elementos para que ocurran los fenómenos de corrosión electrolítica, una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que este tipo de corrosión pueda tener lugar.

## ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN

En los procesos de corrosión electroquímica de los metales se tiene simultáneamente un paso de electrones libres entre los espacios anódicos y catódicos vecinos, separados entre sí, lo que entraña una corriente electrónica a través de la superficie límite de las fases. En el proceso anódico, el dador de electrones, los cede a un potencial galvánico más negativo, y dichos electrones son captados en el proceso catódico por un aceptor de electrones, con potencial más positivo.

Como vemos la corrosión electroquímica involucra dos reacciones de media celda, una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo (Rodríguez, y otros 1999):



Debido a que todas las reacciones son procesos termodinámicos, su espontaneidad está controlada por la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ).

La energía libre Gibbs es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes), la cual es definida por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Donde:

$\Delta G$  = Diferencia de energía libre

$\Delta H$  = Diferencia de entalpía

T = Temperatura absoluta (K)

$\Delta S$  = Diferencia de entropía

El criterio empleado para conocer la espontaneidad de una reacción química está definido como:

$\Delta G < 0$ Espontáneo.
$\Delta G > 0$ No espontáneo
$\Delta G = 0$ En el equilibrio.

El cambio de energía libre de Gibbs para una reacción en la que las especies presentes se encuentran en solución y se genera una diferencia de potencial que puede promover el transporte de partículas cargadas se expresa por medio de la relación.

$$\Delta G = -nFE \quad (5)$$

$n$  = Número de electrones transferidos.

$F$  = 96.490 C/mol  $e^-$  (Constante de Faraday)

$E$  = Potencial de la celda.

### 1.3 FENÓMENOS DE POLARIZACIÓN

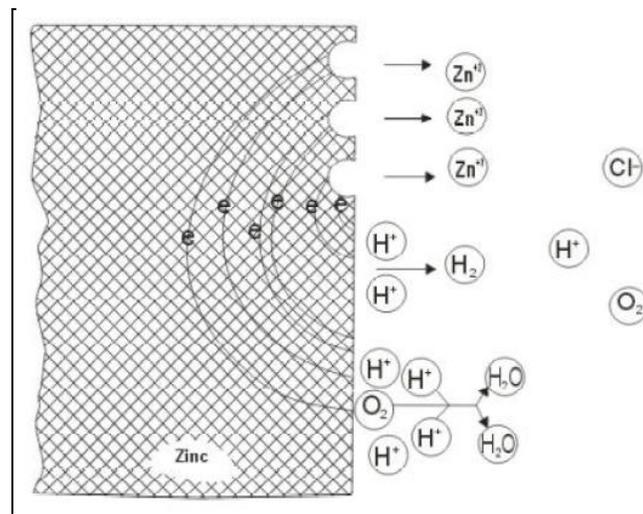
Es de interés primordial, el conocer la velocidad a la cual se desarrollan las reacciones catódicas y anódicas que puede ser determinada por varios métodos físicos y químicos. Cuando una reacción electroquímica se retarda, se dice que esta polarizada y hay dos tipos diferentes de polarización que son: *polarización por activación* y *polarización por concentración*.

#### 1.3.1 POLARIZACIÓN POR ACTIVACIÓN

La polarización por activación se refiere a aquellos factores retardadores de la reacción que son inherentes a la reacción misma como por ejemplo, la velocidad a la cual los iones hidrógeno se reducen a gas hidrógeno.

## ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN

La polarización por activación, es función de varios factores que incluyen la velocidad de transporte del electrón al ion hidrógeno en la superficie metálica, que naturalmente es inherente de un metal en especial y depende de la concentración de iones hidrógeno y de la temperatura del sistema, por lo que la velocidad de desprendimiento del hidrógeno es muy diferente para cada metal. Este tipo de polarización es generalmente el factor que controla la corrosión en ácidos fuertes. (Rodríguez, y otros 1999)



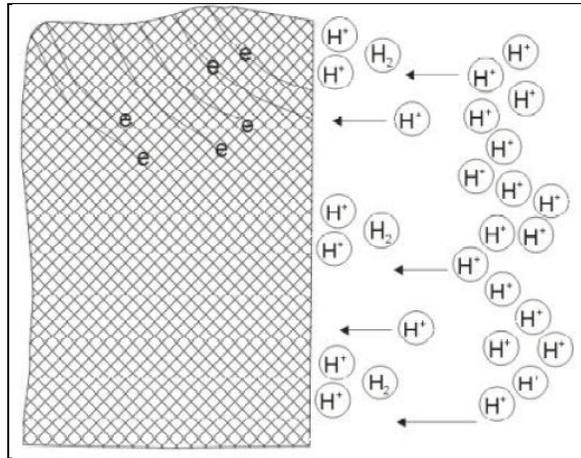
**Figura 1:** Reacciones electroquímicas de la corrosión del zinc con HCl en presencia de oxígeno

### 1.3.2 POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN

La polarización por concentración (Figura 2) se refiere al retardo de la reacción electroquímica como un resultado de los cambios de concentración en la solución adyacente a la superficie metálica. Si la reacción procede a muy alta velocidad y la concentración de iones hidrógeno de la solución es baja, se puede ver que la región cercana a la superficie metálica se agota en sus iones hidrógeno puesto que son consumidos en la reacción química. Bajo estas condiciones, la reacción es controlada por la velocidad de difusión de los iones hidrógeno a la superficie metálica. Este tipo

## ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN

polarización predomina cuando la concentración de las especies activas es baja, por ejemplo, en ácidos diluidos o en soluciones salinas y agua con oxígeno, ya que la solubilidad del oxígeno es muy baja en soluciones acuosas y en agua. (Hernandez 2002)



**Figura 2:** Polarización por concentración durante la reducción catódica de iones hidrogeno

### 1.4 VARIABLES QUE AFECTAN LA CORROSIÓN

Existen algunos agentes que afectan directamente el proceso de corrosión, estos se muestran a continuación: (Perry 2007)

#### 1.4.1 PH DE LA SOLUCIÓN

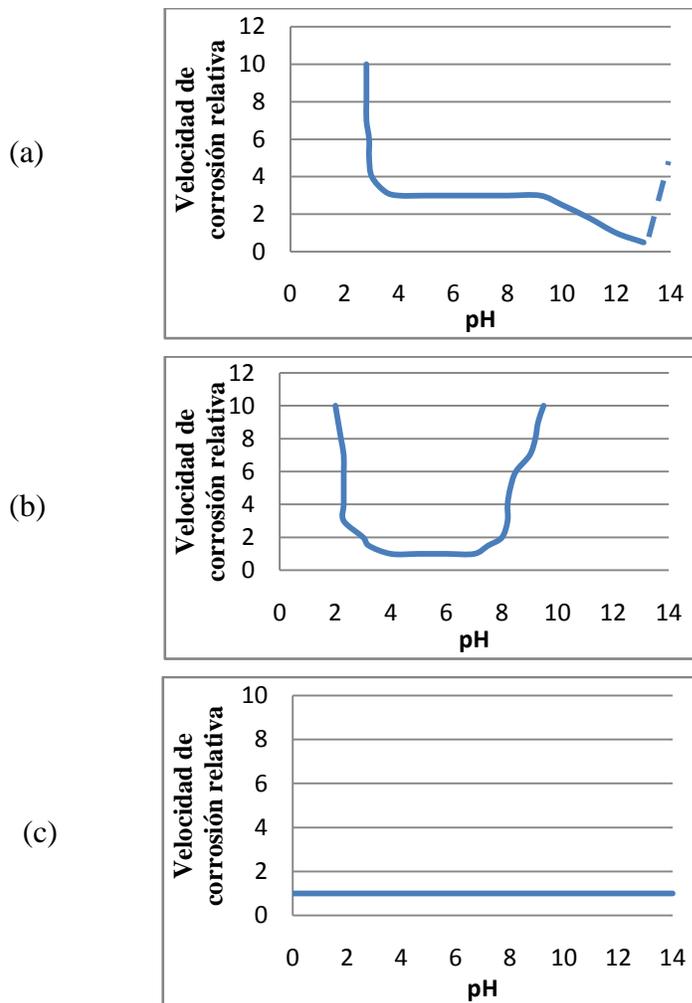
El índice de corrosión de la mayoría de los metales es afectado por el pH. La relación tiende a seguir uno de tres patrones generales:

- a. Los metales solubles en ácido tales como hierro tienen una relación según las indicaciones de la Figura 3.a. En la gama media del pH (4 a 10), la velocidad de la corrosión es controlada por el índice del transporte del oxidante ( $O_2$  generalmente disuelto) a la superficie del metal. El hierro es débilmente anfótero.

## ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN

Así mismo las temperaturas altas tales como las encontradas en calderas, la velocidad de la corrosión aumenta con el aumento de basicidad, como se muestra en la línea discontinua.

- b. Los metales Anfóteros tales como aluminio y zinc tienen una relación según las indicaciones de la Figura. 3.b. Estos metales se disuelven rápidamente en soluciones ácidas o básicas.
- c. Los metales nobles tales como oro y el platino no son afectados apreciablemente por el pH, según las indicaciones de la Figura 3.c.



**Figura 3:** Efecto del pH en la velocidad de corrosión (a) Hierro.

(b) metales anfóteros (aluminio y zinc). (c) metales nobles

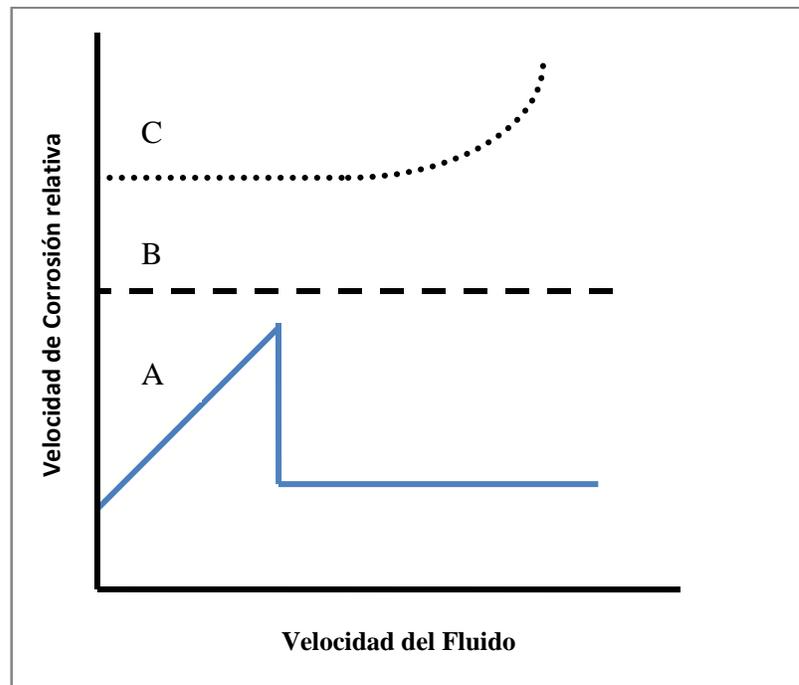
### 1.4.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La velocidad de la corrosión tiende a aumentar con un incremento de la temperatura. La temperatura también tiene un efecto secundario, su influencia en la solubilidad del aire (oxígeno), que afecta la corrosión. Además, la temperatura tiene efectos específicos cuando un cambio de temperatura causa los cambios de fase que introducen una segunda fase corrosiva. Los ejemplos incluyen los sistemas de condensación y los sistemas que implican compuestos orgánicos saturados con agua (Perry 2007).

### 1.4.3 LA VELOCIDAD DEL FLUIDO

Un aumento en la velocidad del movimiento relativo entre una solución corrosiva y una superficie metálica tiende con frecuencia a acelerar la corrosión. Este efecto es debido a la tasa más alta en la cual los productos químicos corrosivos, incluyendo las sustancias que oxidan (aire), se movilizan a la superficie metálica y a la tasa más alta en la cual fluyen los productos de la corrosión, que pudo acumularse y detener de otra manera la corrosión. Cuanto más alta es la velocidad, mas delgadas serán las películas (de productos de corrosión acumulado) que las sustancias corrosivas deben penetrar (Figura 4.C).

En los procesos de corrosión que son controlados por *polarización por activación*, la velocidad del fluido no tiene efecto sobre la velocidad de corrosión (figura 4.B), por el contrario, cuando el proceso de corrosión es controlado por *polarización por concentración*, este si se ve afectado por la velocidad del fluido, donde al aumentar la velocidad del fluido, también aumenta la velocidad de corrosión para luego descender con la formación de una capa de producto (figura 4.A)



**Figura 4:** Efecto de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión.  
(Henthorne 1971)

### 1.5 CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

Las técnicas gravimétrías consisten en obtener una medida directa de la velocidad de corrosión pesando al inicio y al final de la exposición la muestra metálica (probeta) una vez que se han eliminado los productos de corrosión. Por diferencia de masa, se determina la velocidad promedio de pérdida de masa en el periodo de tiempo considerado: una vez determinada, la velocidad de corrosión se obtiene mediante la ecuación (Rodríguez, y otros 1999):

$$V_{corr} = 87600 \frac{|m_i - m_f|}{\rho A t} \quad (6)$$

Donde:

$V_{corr}$ : Velocidad de corrosión (mm/año).

$m_i$ : Masa inicial (g)

$m_f$ : Masa final (g)

## ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN

$\rho$ : Densidad del material ( $\text{g/cm}^3$ ),

$A$ : área de exposición ( $\text{cm}^2$ ),

$t$ : tiempo de exposición (h).

Esta técnica de pérdida de masa es la más ampliamente utilizada en los estudios de corrosión, dado que es relativamente simple y precisa. Se debe asegurar que los productos de corrosión se puedan retirar de la muestra sin gran ataque del metal base. Para ello, se emplean distintas soluciones específicas para cada metal y los productos de corrosión se eliminan mediante ciclos sucesivos de limpieza en estas soluciones. Este tratamiento de ciclos se repite hasta la completa eliminación de los productos de corrosión. El método de inmersiones sucesivas, aunque lento, además de garantizar la eliminación total de los productos de corrosión, permite diferenciar la pérdida de masa del metal debida a la corrosión atmosférica de la debida al ataque por la solución empleada en la limpieza. (ASTM 1990)

También se puede calcular la velocidad de corrosión por medio de técnicas electroquímicas, convirtiendo la densidad de corriente a velocidad de corrosión por medio de la Ley de Faraday (Ambler y Bain 1955):

$$V_{corr} = 0.00327I \frac{(W_{eq})}{\rho} \quad (7)$$

Donde:

$I$ : densidad de corriente ( $\mu\text{A/cm}^2$ ).

$W_{eq}$ : es el peso equivalente de la probeta (g/coul).

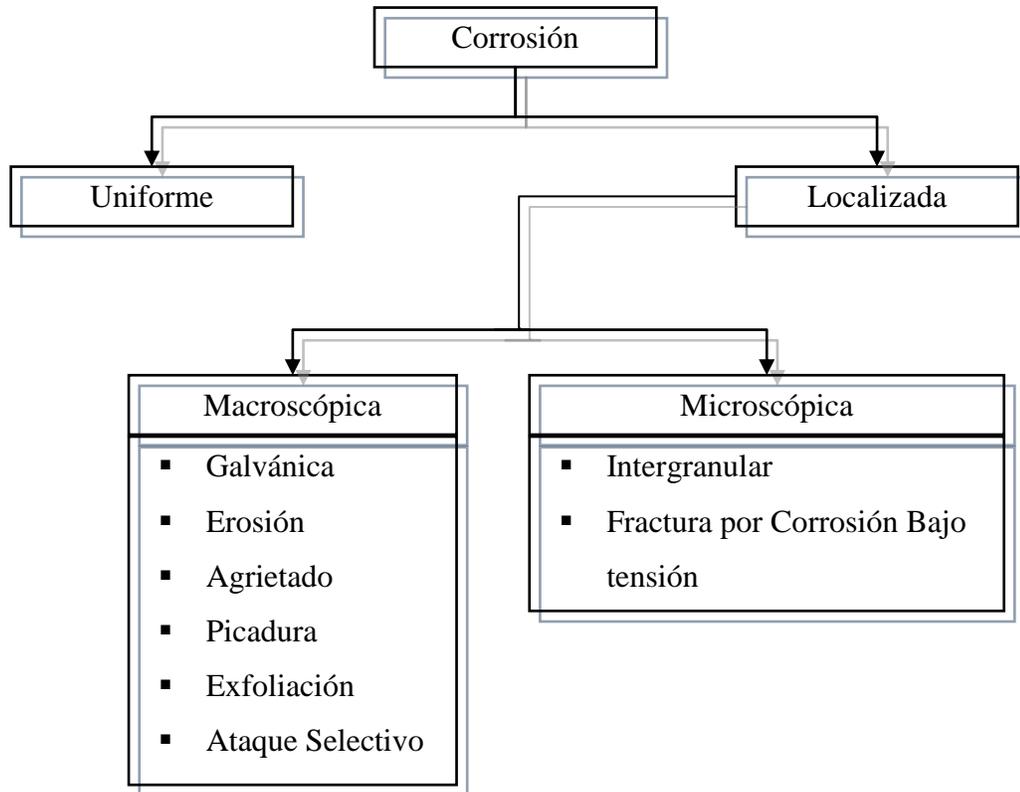
$\rho_p$ : densidad de la probeta ( $\text{g/cm}^3$ ).

### 1.6 FORMAS DE LA CORROSIÓN

La clasificación por morfología, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar que en caso de requerirse en forma más completa, necesita del

establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.

Los diferentes tipos de corrosión se presentan en la Figura 5, a continuación se enuncia cada una de estas formas.



**Figura 5:** Clasificación de la corrosión de acuerdo a su forma.

### 1.6.1 CORROSION UNIFORME

La corrosión uniforme se presenta cuando el material no exhibe diferencias en su microestructura y el ambiente que lo rodea tiene una composición uniforme. Toda el área superficial se corroe a la misma velocidad y podemos predecir la pérdida de material en un cierto período de tiempo. Por otra parte, la corrosión uniforme es la

forma más fácil de medir, por lo que las fallas inesperadas pueden ser evitadas simplemente por inspección regular (Fontana 1985). No obstante, la corrosión que se extiende sobre toda la superficie produce una mayor contaminación en el medio ambiente. (**Figura 6.b**).

### 1.6.2 CORROSION LOCALIZADA

La corrosión localizada es aquella donde la pérdida de metal ocurre en áreas discretas o localizadas. Este tipo de corrosión se puede subdividir en, (Hernandez 2002):

*La corrosión galvánica:* se presenta, cuando dos metales diferentes en contacto o conectados por medio de un conductor eléctrico, son expuestos a una solución conductora. En este caso, existe una diferencia en potencial eléctrico entre los metales diferentes y sirve como fuerza directriz para el paso de la corriente eléctrica a través del agente corrosivo, de tal forma que el flujo de corriente corroe uno de los metales del par formado (**Figura 6.c**).

- *Erosión:* Cuando el movimiento del medio corrosivo sobre la superficie metálica incrementa la velocidad de ataque debido a desgaste mecánico, este recibe el nombre de corrosión por erosión (**Figura 6.d**).

- *Corrosión por cavitación y desgaste (fretting):* son formas especiales de la corrosión por erosión. La primera es causada por la formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie del metal. Las altas presiones producidas por este colapso pueden disolver el metal, remover las partículas protectoras, etc (**Figura 6.e**).

- *Agrietamiento:* Las condiciones ambientales en grieta, pueden con el tiempo volverse muy diferentes de las existentes en una superficie limpia y abierta, por lo

## ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN

que un medio ambiente muy agresivo puede desarrollar y causar corrosión en las grietas (**Figura 6.f**).

- *Corrosión por picadura:* se presenta por la formación de orificios en una superficie relativamente poco atacada y las picaduras pueden tener varias formas (**Figura 6.g**).

- *Exfoliación:* es una corrosión subsuperficial que comienza sobre una superficie limpia, pero se esparce debajo de ella y difiere de la corrosión por picadura en que el ataque tiene una apariencia laminar. Capas completas de material son corroídas (**Figura 6.h**) y el ataque es generalmente reconocido por el aspecto escamoso y en ocasiones ampollado de la superficie.

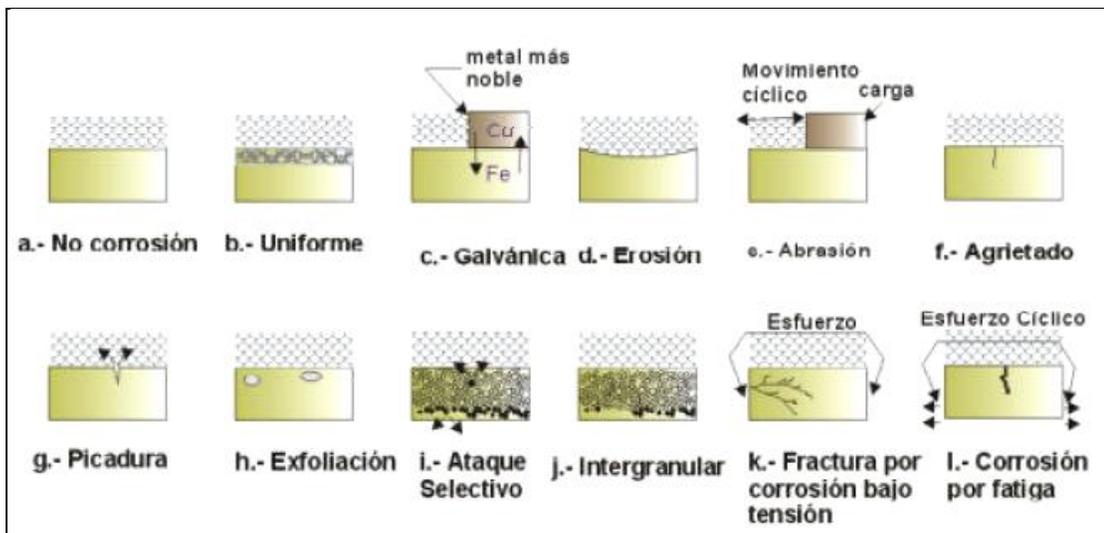
- *Corrosión por disolución selectiva:* se produce al efectuarse la remoción de uno de los elementos de una aleación siendo el ejemplo más común la eliminación del zinc en aleaciones de cobre-zinc, conocido con el nombre de dezincificación. Este fenómeno corrosivo produce un metal poroso (**Figura 6.i**) que tiene propiedades mecánicas muy pobres y obviamente el remedio a este caso es el empleo de aleaciones que no sean susceptibles a este proceso.

- *Intergranular:* Para entender este tipo de ataque es necesario considerar que cuando un metal fundido se cuela en un molde, su solidificación comenzó con la formación de núcleos al azar, cada uno de los cuales crece en un arreglo atómico regular para formar lo que se conoce con el nombre de granos o cristales. Los límites de grano son a veces atacados preferencialmente por un agente corrosivo y el ataque se relaciona con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en el límite. La corrosión generalmente ocurre, porque el agente corrosivo ataca preferencialmente el límite de grano o una zona adyacente a él, que ha perdido un elemento necesario para tener una resistencia a la corrosión adecuada. (**Figura 6.j**)

## ASPECTOS GENERALES DE LA CORROSIÓN

▪ *Fractura por tensión:* La acción conjunta de un esfuerzo de tensión y un medio ambiente corrosivo, dará como resultado en algunos casos, la fractura de una aleación metálica. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este ataque, pero afortunadamente el número de combinaciones aleación-corrosivo que causan este problema, son relativamente pocas. Sin embargo, hasta la fecha, este es uno de los problemas metalúrgicos más serios. **(Figura 6.k)**

▪ *Corrosión por fatiga:*, es una forma especial del tipo de corrosión de fractura por tensión y se presenta en ausencia de medios corrosivos, debido a esfuerzos cíclicos repetidos. Estas fallas son muy comunes en estructuras sometidas a vibración continua. La corrosión por fatiga, se incrementa naturalmente con la presencia de un medio agresivo, de tal forma que el esfuerzo necesario para producir la corrosión por fatiga, se reduce en algunas ocasiones hasta la mitad del necesario, para producir la falla en aire seco **(Figura 6.l)**.



**Figura 6:** Formas de la corrosión

## **CAPÍTULO II**

### **ASPECTOS GENERALES DE LOS FENOMENOS DE INCRUSTACION**

## 2.1 SOLUBILIDAD

Los sólidos, los gases y los líquidos pueden disolverse en el agua para formar soluciones. El agua en este caso se denomina el solvente y la sustancia, bien el sólido, el gas u otro líquido se denomina el soluto. Cuando una sustancia se introduce en el agua, parte de la misma pasará a la solución. Al poco tiempo, no se disolverá mas sustancia y se alcanza el equilibrio. La reacción de solubilidad se escribe generalmente como:



Introduciendo:

$$K_s = [A]^a [B]^b \quad (9)$$

Donde:

$K_s$  = Constante de solubilidad, que para una sustancia dada no cambia.

[ ] = Concentración molar, mol/l

### 2.1.1 SOLUBILIDAD DE SÓLIDOS

Cuando un sólido se disocia en sus componentes iónicos, se dice que esta experimentando la "disolución". Cuando los componentes iónicos de la solución cambian a estado sólido, se dice que está experimentando la "precipitación". Uno de los principios fundamentales de la precipitación es que aumenta el tamaño del precipitado si la reacción química se lleva a cabo en presencia de partículas previamente precipitadas.

2.1.2 SOLUBILIDAD DE GASES

Cierta fracción de los constituyentes del aire que se ponen en contacto con agua entran en solución. Esto significa que de los numerosos constituyentes del aire, algunos se disolverán en agua en mayor o menor grado. Los principales gases atmosféricos que entran en solución son el oxígeno, el nitrógeno y el dióxido de carbono, y todas las aguas expuestas a la atmósfera, tendrán parte de estos gases en solución. La cantidad disuelta en agua de un gas en particular depende de:

- Su solubilidad en el agua.
- Su presión parcial en la interfase aire/agua o en la interfase sedimento/agua.
- La temperatura del agua
- El nivel de sales en el agua.

Cuando el agua mantiene en solución una cantidad máxima de un gas determinado se dice que está saturada. Por ejemplo, cuando el oxígeno disuelto en agua está en equilibrio con el oxígeno disuelto en la atmósfera, el agua está saturada con el oxígeno al 100 por ciento. Cuando el contenido de O<sub>2</sub> excede al 100% se dice que esta sobresaturado (Kiely 1999).

**Efecto de la presión:** La solubilidad de un gas en cualquier solvente aumenta a medida que se incrementa la presión del gas sobre el solvente (Brown et al., 1993). La solubilidad de los gases está relacionada con la presión parcial del gas que existe por encima del agua mediante la Ley de Henry:

$$P_g = K_h x_g \quad (10)$$

Donde:

$P_g$  = presión parcial del gas, atm

$K_h$  = constante de la ley de Henry, atm

$x_g$  = fracción molar en el equilibrio del gas disuelto.

Por lo tanto:

$$x_g = \frac{n_g}{n_g + n_w} \quad (11)$$

Donde:

$n_g$ = mol de gas

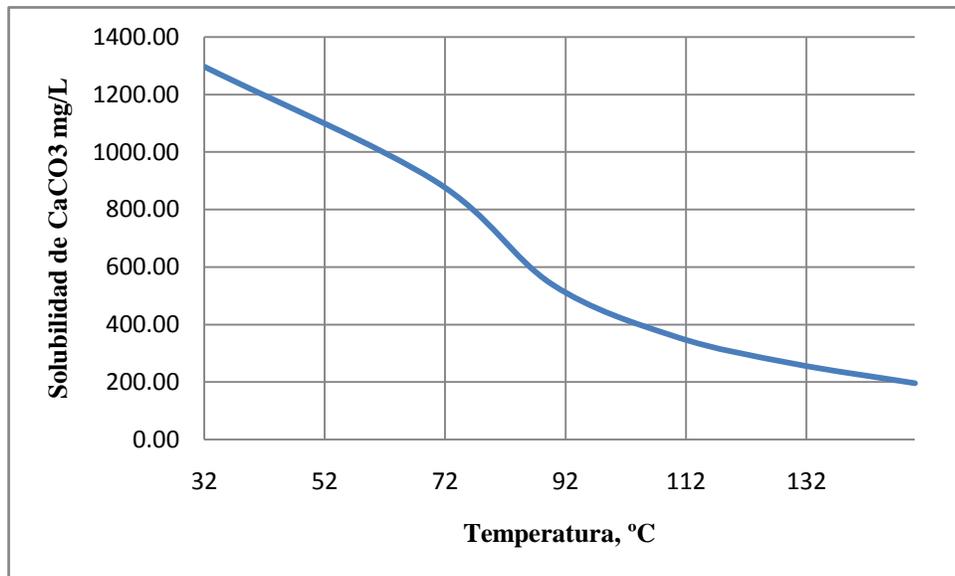
$n_w$ = mol de agua

La presión parcial  $P_g$  del gas en el aire es la concentración volumétrica por la presión del aire. Como el aire contiene aproximadamente el 21% de oxígeno, entonces la presión parcial para este es aproximadamente 0.21 atm.

## 2.2 ORIGEN DE LAS INCRUSTACIONES

En las incrustaciones minerales que se producen en los campos petroleros, el agua juega un papel fundamental, dado que el problema se presenta sólo cuando existe producción de ésta. El agua es un buen solvente para muchos materiales y puede transportar grandes cantidades de minerales. 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 [ $Sr^{+2}$ ]. La composición exacta tiene una compleja dependencia de la diagénesis de los minerales y de otros tipos de alteraciones que se producen a medida que los fluidos de la formación fluyen y se mezclan en el transcurso del tiempo geológico. La formación de las incrustaciones comienza cuando se perturba el estado de cualquier fluido natural de forma tal que se excede el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes. Las solubilidades de los minerales en sí mismas tienen una complicada dependencia respecto a la temperatura y la presión. Por lo general, un incremento de la temperatura provoca el

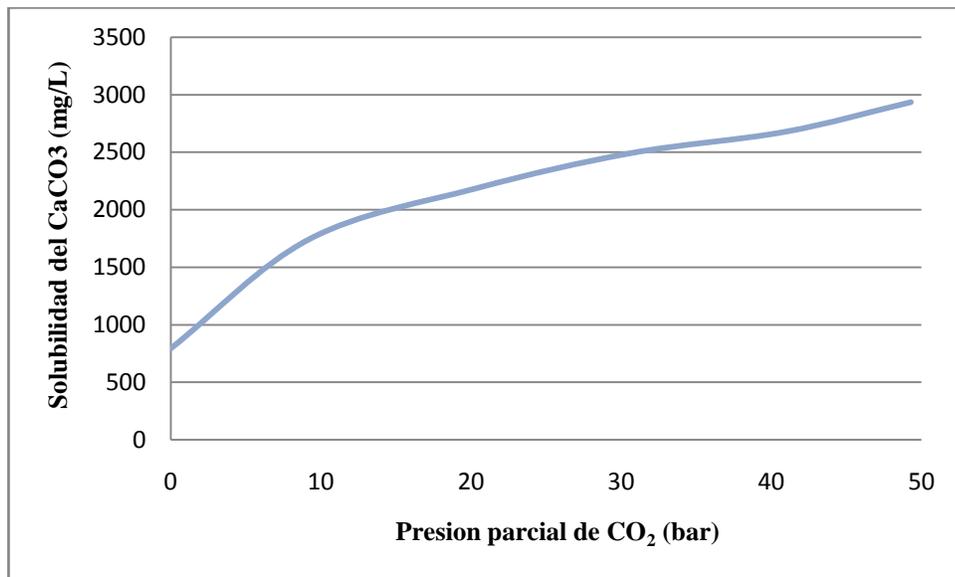
aumento de la solubilidad de un mineral en el agua: más iones se disuelven a temperaturas más elevadas. En forma similar, al descender la presión, la solubilidad tiende a disminuir y, como regla general, la solubilidad de la mayoría de los minerales disminuye por un factor de dos por cada 48 Mpa (7000 psi) de disminución de la presión. No todos los minerales se ajustan a la tendencia típica de la temperatura; por ejemplo, el carbonato de calcio presenta la tendencia inversa, es decir que la solubilidad en agua aumenta cuando las temperaturas disminuyen (Lyons 1996) (Figura 7). La solubilidad del sulfato de bario se duplica cuando la temperatura oscila entre 25 y 100°C (77 a 212°F), pero luego disminuye en la misma proporción a medida que la temperatura se acerca a los 200°C (392°F). Esta tendencia, a su vez, se ve influenciada por la salinidad de la salmuera del medio.



**Figura 7:** Solubilidad del carbonato de calcio en función de la temperatura

Una complejidad adicional es la solubilidad de los minerales de carbonatos en presencia de gases ácidos, como el dióxido de carbono [CO<sub>2</sub>] y el ácido sulfhídrico [H<sub>2</sub>S]. La solubilidad de los carbonatos aumenta a medida que aumenta la acidez del fluido, y tanto el CO<sub>2</sub> como el H<sub>2</sub>S a altos niveles de presión proporcionan suficiente acidez. Por lo tanto, el agua de formación, al estar en contacto con la roca carbónica y los gases

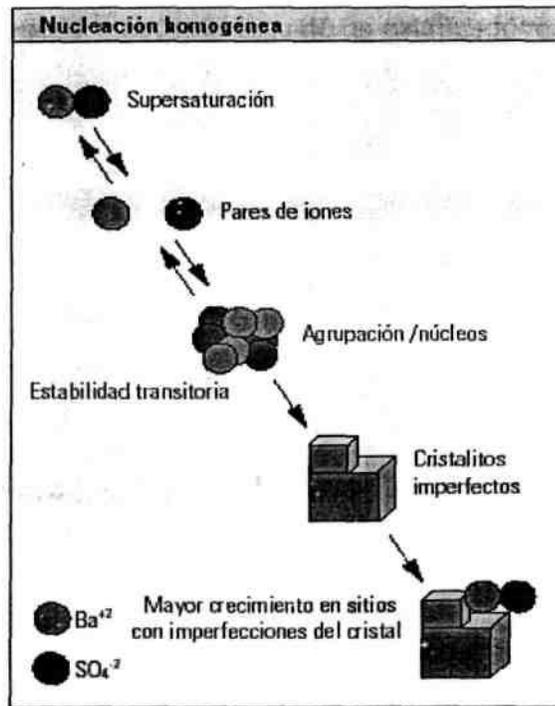
ácidos, puede ser rica en carbonatos disueltos. Esta tendencia presenta una dependencia compleja y no lineal con respecto a la composición de la salmuera, la temperatura y la presión del gas por encima de la fase líquida; este efecto de la presión del gas es varios órdenes de magnitud mayor que el efecto normal de la presión sobre la solubilidad de un mineral. En general, a medida que disminuye la presión, el CO<sub>2</sub> deja la fase acuosa provocando el aumento del pH, que conduce a la formación de incrustaciones calcáreas (Figura 8). (Lyons 1996)



**Figura 8:** Solubilidad del carbonato de calcio en función de la presión parcial del CO<sub>2</sub>.

### 2.3 FORMACIÓN DE LAS INCRUSTACIONES

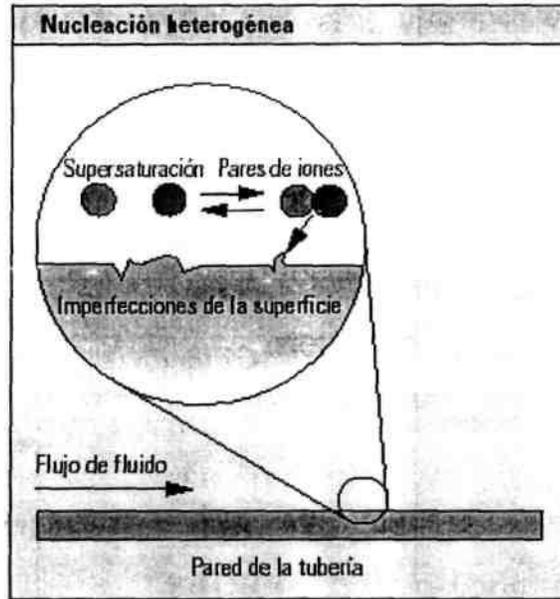
El primer desarrollo dentro de un fluido saturado es una formación de grupos de átomos inestables, proceso denominado *nucleación homogénea* (Figura 9).



**Figura 9:** Nucleación Homogénea

Los grupos de átomos forman pequeños cristales (semillero de cristales) provocados por fluctuaciones locales en el equilibrio de la concentración de iones en las soluciones sobresaturadas. A continuación, los cristales crecen por adsorción de iones sobre las imperfecciones de las superficies de los cristales, con lo cual aumenta el tamaño del cristal. La energía necesaria para que el cristal crezca proviene de una reducción de la energía libre superficial del cristal, que disminuye rápidamente a medida que aumenta el radio, una vez superado un cierto radio crítico. Esto implica que los cristales grandes tienden al continuo crecimiento de los mismos, y además que los cristales pequeños se pueden redissolver. Por lo tanto, dado un cierto grado de sobresaturación, la formación de cualquier semillero de cristales va a favorecer el aumento del crecimiento de incrustaciones minerales. El semillero de cristales, de hecho, actúa como un catalizador de la formación de incrustaciones. El crecimiento de cristales también tiende a iniciarse sobre una superficie preexistente de límite de fluidos, proceso denominado *nucleación heterogénea* (Figura 10). Los sitios en que se produce la

nucleación heterogénea incluyen los defectos en las superficies, como las asperezas en la superficie de los tubos o cañones en las tuberías cortas de producción, o incluso en las juntas y las costuras de las tuberías de producción y en los tubos de conducción. Un alto grado de turbulencia también puede hacer las veces de un catalizador para el depósito de sedimentos.



**Figura 10:** Nucleación Heterogénea

La comprensión de los fenómenos de nucleación ha permitido desarrollar productos inhibidores de incrustaciones, que utilizan químicos diseñados específicamente para atacar la nucleación y los procesos de formación de incrustaciones, de modo tal de reducir su incidencia (Crabtree, y otros 1999).

### 2.4 TIPOS DE INCRUSTACIONES

Las incrustaciones minerales que más preocupan a los productores de petróleo son el carbonato de calcio, el sulfato de calcio y el sulfato de bario. En la Tabla 1 se listan las incrustaciones comunes con las variables del sistema que afectan su ocurrencia.

**Tabla 1:** Incrustaciones más comunes

NOMBRE	FORMULA EMPÍRICA	VARIABLES PRINCIPALES
Carbonato de calcio (calcita)	CaCO <sub>3</sub>	Presión Parcial de CO <sub>2</sub> , temperatura, sales disueltas totales.
Sulfato de Calcio:	CaSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	Temperatura, sales disueltas totales, presión
Yeso(muy común)		
Anhidrita		
Sulfato de Bario	BaSO <sub>4</sub>	Temperatura, sales disueltas
Sulfato de Estroncio	SrSO <sub>4</sub>	
Compuestos de hierro:	FeCO <sub>3</sub> FeS Fe(OH) <sub>2</sub> Fe(OH) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Corrosión, gases disueltos, pH
Carbonato ferroso		
Sulfuro ferroso		
Hidróxido ferroso		
Hidróxido férrico		
Oxido férrico	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Las incrustaciones minerales se pueden formar en muchas áreas; la sobresaturación puede ocurrir en la superficie de formación a medida que los fluidos producidos entran a la tubería de producción; la incrustación se pueden formar también a lo largo de todo el tubo de producción, sobre los vástagos de succión y las bombas de los barrenos hacia abajo; asimismo puede manifestarse sobre los recipientes de superficie y sobre las superficies de calentamiento en el tratador calentador. En el sistema de manejo de agua, las incrustaciones pueden formarse en las bombas del agua de inyección, en las líneas de superficie que vayan a los pozos de inyección y en las superficies de las rocas en la formación de inyección.

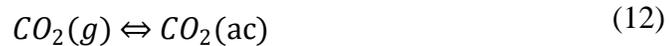
Algunas incrustaciones pueden removerse por tratamiento químico, proceso costoso que consume tiempo. Incrustaciones como el sulfato de calcio que no pueden removerse químicamente, pueden requerir el reemplazo de las líneas de superficie.

## 2.5 CARBONATO DE CALCIO

Los equilibrios del carbonato de calcio se perturban con frecuencia en las aguas de los campos petroleros por cambios en la temperatura, presión y pH. Debido a que la solubilidad del carbonato de calcio disminuye con el aumento de la temperatura, la inyección desde la -superficie hacia una formación caliente aumenta la posibilidad a que se deposite el carbonato de calcio. Su solubilidad aumenta a medida que se incrementa el contenido de sólidos disueltos totales (McCallion y Kemmer 1989).

*El sistema carbonato:* Las especies químicas inorgánicas que se originan en los minerales (por ejemplo, el  $\text{CaCO}_3$ ) y en la atmósfera ( $\text{CO}_2$ ) pueden llegar a disolverse en el agua. Se presenta un sistema carbonato simplificado mediante una serie de pasos, empezando por el  $\text{CO}_2$  atmosférico que se disuelve en vapor de agua (Kiely 1999):

- a) El  $\text{CO}_2(\text{g})$  gaseoso en la atmósfera se disuelve en el vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) para producir  $\text{CO}_2(\text{ac})$  acuoso:



El  $\text{CO}_2(\text{ac})$  acuoso reacciona con el  $\text{H}_2\text{O}$  en un medio acuoso, por ejemplo, un río de agua dulce, para formar ácido carbónico débil ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )

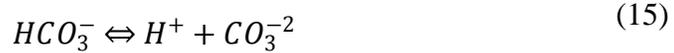


## ASPECTOS GENERALES DE LOS FENOMENOS DE INCRUSTACION

- b) En un medio de agua, el ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) es diprótico, es decir, se disocia en dos pasos: en primer lugar el ion bicarbonato  $HCO_3^-$  y en segundo lugar a ion carbonato  $CO_3^{2-}$ . La disociación a bicarbonato es:



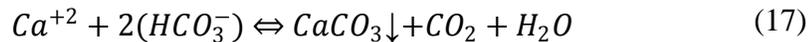
En segundo lugar, el ion bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) se disocia a ion carbonato  $CO_3^{2-}$  y a ion hidrogeno ( $H^+$ ):



La caliza ( $CaCO_3$ ) en estado sólido tiene la reacción de solubilidad:

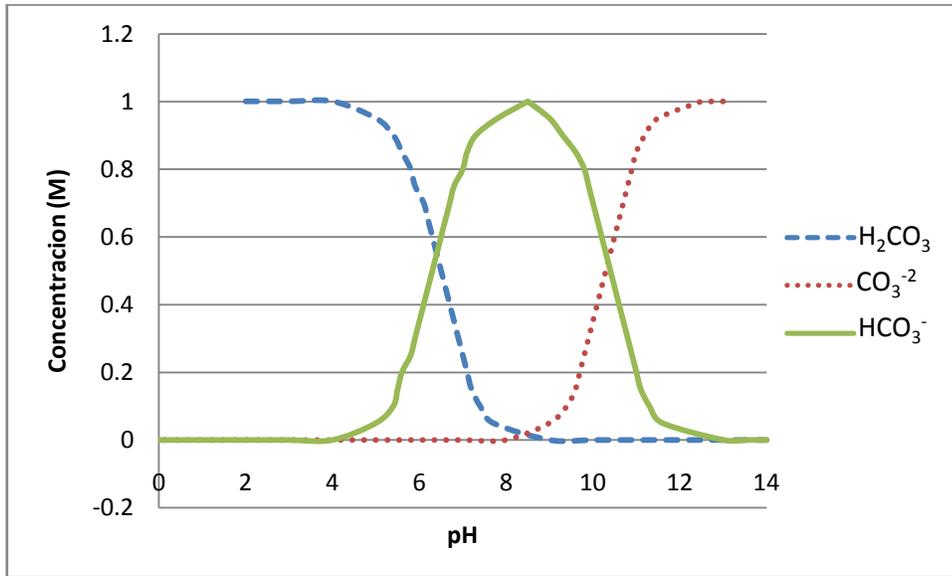


Finalmente la reacción general es:



Como se dijo anteriormente, la solubilidad del carbonato de calcio está influenciada por el contenido de dióxido de carbono presente en el agua y por la presión parcial del dióxido de carbono que se encuentra disuelto en el gas que está en contacto con dicha agua. Esto se puede explicar, de una forma sencilla, de acuerdo a la ecuación química anterior (ecuación 17), una disminución en la presión parcial del  $CO_2$  hace (según el principio de LeChatelier) que el equilibrio se desplace hacia la derecha, hacia la formación de carbonato de calcio y  $CO_2$ , con el fin de restablecer el equilibrio. El pH también tiene gran influencia en la solubilidad del sistema carbonato: a medida que aumenta el pH la concentración del ácido carbónico disminuye, mientras que la concentración del  $HCO_3^-$  aumenta; cerca del pH 8.5 el  $H_2CO_3$  se ha convertido casi por completo en  $HCO_3^-$  (en esta etapa la Figura 11 nos muestra que las concentraciones de  $H_2CO_3$  y  $CO_3^{2-}$  son aproximadamente iguales a cero) a medida que el pH es mayor de

8.5, el  $\text{HCO}_3^-$  decrece, en tanto que el  $\text{CO}_3^{2-}$  se incrementa. Así, solo después que casi se ha completado la primera reacción (ecuación 15), se inicia la segunda (ecuación 16). Al formarse el ion  $\text{CO}_3^{2-}$  y si las condiciones de presión y temperatura están dadas, se puede formar carbonato de calcio.



**Figura 11:** Diagrama de distribución de las especies químicas del  $\text{CO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$ , en función del pH, sin efecto de fuerza iónica.

## 2.6 MÉTODOS PARA DETERMINAR LA FORMACION DE $\text{CaCO}_3$

Existen diferentes formas para determinar la tendencia del agua a permitir la formación de cristales incrustantes en una superficie, aquí se muestran algunas de ellas.

### 2.6.1 ÍNDICE DE SATURACIÓN DE LANGELIER

Langelier desarrollo en 1936 un índice de aguas dulces para predecir el comportamiento corrosivo o incrustante del agua natural:

$$LI = pH - pHs \quad (18)$$

Donde:

pH: es el pH actual del agua

pHs: es el pH de saturación

LI: es el índice de Langelier.

Para el cálculo del índice es necesario tener la alcalinidad total, dureza de calcio, sólidos totales aproximados, pH y temperatura del agua, es por ello que el pHs depende de otros factores representados en esta otra ecuación:

$$pHs = 9.3 + \left( \frac{\log_{10}[TDS]-1}{10} \right) - 13.12 \log_{10}(T) + 34.95 + pCa^{+2} + pAlk \quad (19)$$

Donde:

TDS: sólidos disueltos totales (mg/L)

$pCa^{+2}$ : es el logaritmo negativo de la concentración del ion calcio en mol/L.

pAlk: es el logaritmo negativo de la alcalinidad total.

T: temperatura absoluta (K)

Un valor positivo para el índice de estabilidad indica que el agua esta sobresaturada y precipitara carbonato de calcio, y un valor negativo señala que el agua es corrosiva. Este índice de saturación sirve como un indicativo de la tendencia del agua a disolver o a precipitar carbonato de calcio.

## 2.6.2 ÍNDICE DE SATURACIÓN DE STIFF & DAVIS

El índice de Langelier ha sido modificado por Stiff & Davis para aguas de producción, donde la alta salinidad afecta la fuerza iónica e influencia la solubilidad de  $CaCO_3$ . Stiff & Davis denominaron a esta modificación como índice de estabilidad y lo representaron por SI y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$SI = pH - K - pCa^{+2} - pAlk \quad (20)$$

Donde:

SI: es el índice de saturación de Stiff & Davis.

K: es una constante empírica la cual es una función de la salinidad, composición y temperatura.

Se interpreta de igual manera que el método anterior, es decir, un índice positivo indica formación de carbonato de calcio y un índice negativo indica corrosión.

El índice de estabilidad de Stiff & Davis es el método mas comúnmente usado para predecir la tendencia a la formación de incrustaciones. Este método no siempre es correcto en su predicción, pero esto puede ser en parte causado por errores en la caracterización de agua (McCallion y Kemmer 1989).

### 2.6.3 MÉTODO DE J. ODDO Y M. TOMSON

Una desventaja del método de Stiff & Davis es que sólo es aplicable a un rango de presión y temperatura. Por esto, Oddo y Tomson desarrollaron un método simple que permite pronosticar la tendencia del agua a formar carbonato de calcio, utilizando parámetros medidos en el campo cuyos límites máximos de presión y temperatura son 18000 psi y 482 °F. El método consiste en calcular un índice de saturación (IS) conociendo o no el valor del pH y en función de constantes de equilibrio condicionales, que dependen a su vez de la temperatura, la presión y la fuerza iónica. De esta manera se elimina la necesidad de utilizar los coeficientes de actividad que usaron Stiff & Davis. El valor del índice de saturación indica la tendencia del agua a formar depósitos, si el signo es positivo el agua es potencialmente incrustante y si su valor es negativo el agua tiende a disolver los cristales de  $CaCO_3$

## ASPECTOS GENERALES DE LOS FENOMENOS DE INCRUSTACION

La ecuación de Oddo y Tomson para determinar el valor del índice de Saturación (IS), conociendo el valor del pH es la siguiente:

$$IS = \log([Ca^{+2}][HCO_3^-]) + pH - 2.76 + 9.88e^{-3}T + 0.61e^{-6}T^2 - 3.03e^{-5}P - 2.348\sqrt{\mu} + 0.77\mu \quad (21)$$

Donde:

$[Ca^{+2}]$ : es el valor concentración de calcio.

$[HCO_3^-]$ : es el valor de la concentración de bicarbonato. En este caso representa la alcalinidad total

$\mu$ : fuerza iónica

T: temperatura, °F

P: presión, psi

Como se puede apreciar la ecuación es un polinomio que relaciona la concentración iónica, la alcalinidad y el pH con las constantes condicionales de presión, temperatura y fuerza iónica (Oddo y Tomson 1992).

### 2.7 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUIDO EN LA INCRUSTACION

Para comprender los efectos de la velocidad del fluido en la formación de cristales se deben introducir ciertos conceptos importantes.

Las razones para la creación de una solución sobresaturada están asociadas con diferentes mecanismos. Sin embargo, muchas aguas que han llegado a ser sobresaturadas y propensas a incrustar, no producen siempre la cristalización. El carbonato de calcio sobresaturado puede ser metaestable en una solución por un cierto tiempo antes de precipitar. Así, un período del tiempo transcurre generalmente entre el logro de la sobresaturación y el crecimiento de cristales. Este retraso de tiempo, designado generalmente como tiempo de inducción ( $t_{ind}$ ), es influenciado considerablemente por el nivel de la sobresaturación, el estado de la agitación, la

presencia de impurezas, la viscosidad, etc. Mientras que el tiempo de inducción se puede ver afectado por muchos factores externos, no puede ser tomado como característica fundamental de un sistema. Ni puede ser confiado completamente, para producir la información básica sobre el proceso de nucleación. Sin embargo, a pesar de su complejidad y composición incierta, el tiempo de inducción se ha utilizado con frecuencia como medida del acontecimiento de la nucleación, bajo la suposición de que puede ser considerado como inversamente proporcional a la velocidad de nucleación, ( $\dot{N}$ ) (Stamatakis, y otros 2004):

$$t_{ind} \propto \dot{N}^{-1} \quad (22)$$

De acuerdo a lo anterior puede decirse que un incremento en el tiempo de inducción, significa que el proceso de nucleación tardara más en completarse. Por lo tanto suponiendo un sistema donde la temperatura del fluido y de la superficie que atraviesa son constantes, el tiempo de inducción se incrementa al reducir la velocidad del fluido. Además ocurre lo inverso, es decir, un incremento en la velocidad de flujo causara que los iones incrustantes se difundan mas fácilmente hacia la superficie donde ocurrirá la nucleación, lo que trae como consecuencia una disminución del tiempo de nucleación (Yang, y otros 2001).

## **CAPÍTULO III**

### **ANALISIS DE ENSAYOS**

Para poder tener un conocimiento claro de los valores obtenidos en las pruebas en el equipo, debe procederse a realizar una serie de análisis los cuales son definidos a continuación:

### 3.1 ENSAYOS DE VARIACION DE PESO

Los ensayos de variación de peso son las más comunes de todas las pruebas de medición. Un cupón de dimensiones estandarizadas, es expuesto al ambiente corrosivo o incrustante. El cupón es atacado por un período de tiempo definido y luego removido, limpiado y pesado para determinar la variación en la masa del cupón. Para esto se usará la ecuación 6

### 3.2 TECNICAS DE MICROSCOPIA

Para el reconocimiento de los efectos de los ensayos sobre el material de prueba, se emplearan diferentes técnicas de microscopia, dentro de las cuales se incluyen las siguientes. (Harvey 2000)

#### 3.2.1 MICROSCOPIA OPTICA

Esta técnica ha sido de gran utilidad, sobre todo en los campos de la ciencia en donde la estructura y la organización microscópica es importante, incorporándose con éxito a investigaciones dentro del área de la Química en el estudio de cristales, la Física en la investigación de las propiedades físicas de los materiales, la Geología en el análisis de la composición mineralógica de algunas rocas y por supuesto en el campo de la Biología, en el estudio de estructuras microscópicas de la materia viva, por citar algunas disciplinas de la ciencia. La microscopía permite determinadas aplicaciones diagnósticas. Numerosas estructuras cristalinas, pigmentos, lípidos, proteínas, depósitos óseos, etc.

### 3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Esta técnica emplea un microscopio, también conocido como Scanning o SEM (*Scanning Electron Microscopy*), es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas

### 3.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Es un método (a menudo denominada AAS) que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga.

La temperatura de la llama es lo bastante baja para que la llama de por sí no excite los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador y la llama se usan para atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito es hecha por el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito. En la AAS, la cantidad de luz absorbida después de

pasar a través de la llama determina la cantidad de analito en la muestra. La cantidad de energía absorbida por la muestra será proporcional al número de átomos de la muestra y a la capacidad de cada átomo de absorber energía.

El uso de la técnica de absorción atómica hace posible determinar elementos que se encuentran en solución en cantidades del orden de ppm que por otros métodos analíticos no podrían determinarse. Con este método se puede determinar los siguientes elementos disueltos. Sodio (Na), Manganeso (Mn), Cromo (Cr), Hierro (Fe), Cobre (Cu), Estroncio (Sr), Magnesio (Mg), Níquel (Ni), Potasio (K), Aluminio (Al), Zinc (Zn), Litio (Li), Rutenio (Ru). (Harvey 2000)

### 3.4 DIFRACCION DE RAYOS X

Es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases. (Harvey 2000)

Esta técnica es de aplicación en: Química Inorgánica, Cristalografía, Física del Estado Sólido, Física Aplicada, Mineralogía, Química Analítica, Química Orgánica, Farmacología; Ciencia de Materiales: cerámicos, materiales de la construcción, catálisis; Ciencias Ambientales: residuos sólidos cristalinos, polvos en suspensión, etc.

### 3.5 VOLUMETRIA COMPLEJOMETRICA

En las volumetrías complejométricas se mide el volumen de solución tipo, necesario para formar un complejo con un catión metálico del compuesto que se analiza. Muchos cationes metálicos reaccionan con especies dadoras de electrones llamadas ligandos, para formar compuestos de coordinación o complejos. El ligando debe tener por lo menos un par de electrones sin compartir.

Los complejos llamados quelatos, se producen por la coordinación de un catión y un ligando, en los que el catión (metálico) es parte de uno o varios anillos de cinco o seis miembros.

Los compuestos orgánicos más conocidos que forman quelatos utilizables en análisis cuantitativo son el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y la sal disódica del EDTA; estos compuestos se conocen comercialmente con los nombres de Titriplex I, II, y III respectivamente; también se utilizan los nombres de Complexonas, Vercenos o Secuestrenos. El más empleado de los anteriores compuestos es la sal disódica del EDTA, por la facilidad de disolución en agua; la solución se prepara por el método directo dado el carácter de reactivo tipo primario de la sal disódica.

El ácido etilendiaminotetraacético EDTA contiene cuatro hidrógenos ácidos; por esa razón se representa también como  $H_4Y$ .

El EDTA forma complejos estables con la mayoría de los cationes y siempre en relación molar 1:1 en la fórmula del complejo, independiente de la carga del catión, como se muestra en las siguientes reacciones:



Los iones formados en las reacciones anteriores son incoloros, de tal manera que para determinar el punto final se emplean indicadores llamados metalcrómicos. Estos tienen la propiedad de formar complejos con cationes como el  $Ca^{+2}$  y el  $Mg^{+2}$ , de distinto color al que presenta el indicador libre. (Harvey 2000)

## **CAPÍTULO IV**

### **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

En el presente capítulo se desarrollará una breve descripción de la construcción del equipo, los pasos a seguir para preparar los diferentes medios, ya sean corrosivo o incrustante, y finalmente, cada uno de los métodos para la realización de las prácticas para el alcance de los objetivos de este trabajo especial de grado.

### 4.1 EQUIPO DE ENSAYOS CORROSIVOS E INCRUSTANTES A FLUJO CONTINUO

Para los propósitos de éste trabajo especial de grado, se diseñó un equipo de ensayos corrosivos e incrustantes, tomándose en cuenta el efecto de la velocidad del fluido, sobre la corrosividad y la capacidad de crecimiento de cristales del material en exposición. Este equipo, ha sido desarrollado para ensayos corrosivos y de incrustantes de diferente índole, donde en un futuro se requiera estudiar el comportamiento de diferentes aleaciones metálicas o cualquier otro tipo de material, empleando la solución o el medio especificado, para el estudio de diferentes casos, ya sean sistemas ácidos o básicos, con reactividad selectiva al material utilizado. También, para experimentar con sistemas corrosivos e incrustantes bifásicos y donde la temperatura sea un factor importante a considerar, ya que fácilmente se puede adaptar un sistema de inyección de gases y de calentamiento de fluido. Por otra parte se pueden realizar estudios de la efectividad de diferentes anti-corrosivos o anti-incrustantes

Es de importancia resaltar que el desarrollo de éste equipo fue completado en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, el cual se encuentra en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU) ubicado dentro del claustro de la universidad. En las páginas siguientes se expone con mayor detalle la composición y operación del equipo.

### 4.1.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El equipo de ensayos corrosivos en flujo continuo, fue diseñado con materiales de construcción que no interfieran o alteren los resultados experimentales, con una posible corrosión o incrustación en los mismos. De esta manera, el equipo está compuesto por los siguientes elementos:

- Tanque de vidrio pirex graduado, con una capacidad de 8 L. (T-101)
- Tanque de Acero Inoxidable, con una capacidad de 250 L (T-102)
- Bomba centrífuga de, de ½ hp de potencia. (P-101)
- Tubería de PVC de 1 plg de diámetro nominal, cédula 80, con una longitud total de 18 m.
- Una (1) válvula de globo de acero inoxidable, para controlar la velocidad de flujo. (V-101)
- Dos (2) válvulas de bola de acero inoxidable, para abrir paso a la recirculación y/o al desagüe. (V-102 y V-103)
- Una sección de tubería de plexiglás de 2 plg. de diámetro, donde se introducirá el material de prueba, en este caso, hierro galvanizado, la cual puede ser sustituida por una tubería de algún otro material para ser probada. (PS-101)
- Dos (2) uniones de acero inoxidable y de 1 plg de diámetro para acoplar la sección de tubería de prueba con la línea principal.

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

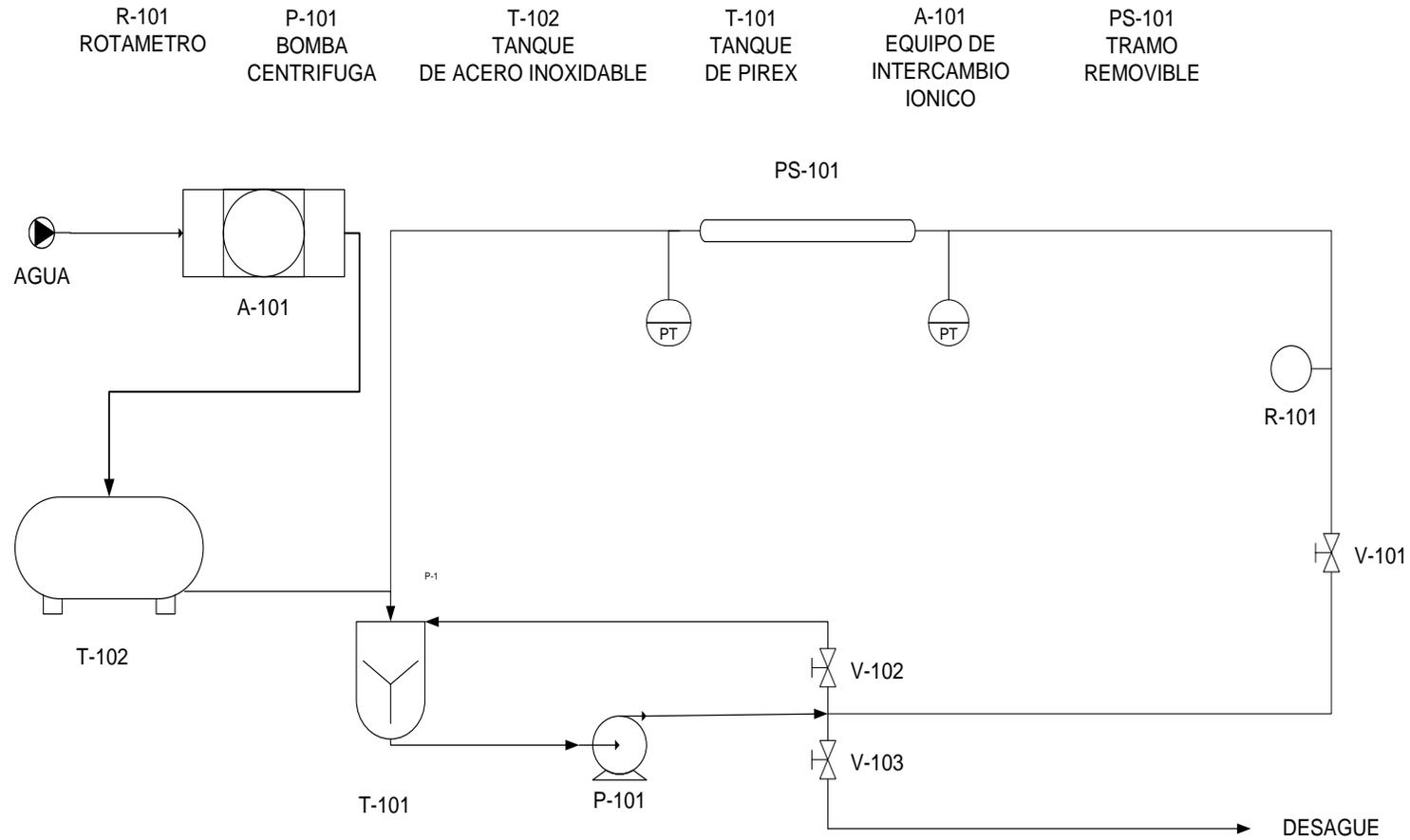
- Dos (2) rejillas o mallas de acero inoxidable de 200 Mesh, para evitar que los testigos de corrosión circulen por la línea del sistema.
- Dos (2) manómetros diferenciales de presión en “U” de vidrio, con mercurio y tetracloruro de carbono como fluidos manométricos.
- Rotámetro para líquido de rango 0 a 100 % para fluidos con densidad igual a 1g/mL. (R-101)
- Se dispone de un pH-metro de campo, marca Corning.

Adicionalmente, se definió:

- Un sistema de inyección de gases que consiste en una conexión acoplada a la línea principal después del rotámetro de líquidos.
- En cuanto al sistema de calentamiento, éste radica en resistencias eléctricas de calentamiento de 1500W, las cuales van insertadas en el tanque T-101, y un controlador de temperatura conectado a la resistencia, la cual controlara la temperatura del fluido para obtener un valor dependiendo de la temperatura deseada.

Para lograr los objetivos de este trabajo, fue innecesario el montaje de estos complementos en el equipo, por lo que simplemente se decidió dejar en el diseño, y no se logró ejecutar por falta de presupuesto.

A continuación se presenta en la Figura 12, el diagrama del equipo empleado, para afianzar el entendimiento de su configuración.



**Figura 12:** Diagrama del equipo de ensayos en flujo continuo

### 4.1.2. OPERACIÓN DEL EQUIPO

A efectos de este trabajo especial de grado, se realizaron ensayos de corrosión e incrustación atacando piezas de acero. Las piezas serán corroídas por una solución de  $H_2SO_4$  al 5%, también estarán sometidas a soluciones de  $CaCO_3$  para observar el desarrollo del fenómeno de incrustación.

El funcionamiento de este equipo consta del paso continuo del medio corrosivo o incrustante por todo el sistema, donde se comienza con la colocación de la solución corrosiva a emplear dentro del tanque de almacenamiento, se ensambla la sección de tubería donde se atacará el metal, luego se pone el sistema de bombeo en marcha controlando el flujo en un valor constante requerido, el cual finaliza su camino retornando al tanque. De esta forma, el fluido realiza el recorrido por todo el sistema y se permite su circulación continua por el número de horas o días necesarios para observar productos de corrosión.

### 4.1.3. MATERIALES DE PRUEBA Y REACTIVOS

Para el buen desarrollo de este Trabajo Especial de Grado se emplearon los siguientes materiales y reactivos:

- Piezas de acero al carbono SAE 1010 (anillos pall) de 1,5 cm de largo aproximadamente.
- Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 98% p/p. Cantidad necesaria para preparar 8 L de cada una de las soluciones al 5% p/p.

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

- Ácido Nítrico ( $HNO_3$ ) al 65% p/p. Cantidad necesaria para preparar 5 L de una solución al 10% p/p.
- Bicarbonato de Sodio ( $NaHCO_3$ ) grado analítico. Cantidad necesaria para soluciones de 0.8g/L
- Cloruro de Calcio ( $CaCl_2$ ) grado analítico. Cantidad necesaria para soluciones de 0.6g/L
- Agua destilada y desmineralizada. Cantidad necesaria para las soluciones.
- Acetona. Cantidad necesaria para el tratado previo del metal de prueba.
- Solución Clarke. (Norma ASTM G1-90)

### 4.2. METODOLOGIA DE ENSAYOS

Para la realización de los ensayos, se propone la siguiente metodología, ésta se presenta dividida en las siguientes etapas:

#### 4.2.1. ELABORACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Las soluciones preparadas para los ensayos se completarán por relación *peso en peso* (p/p), dicha relación se refiere a gramos de soluto en 100 g de disolución.

Para el cálculo de la cantidad de soluto a disolver, es necesario conocer el peso molecular (PM) y la densidad ( $\rho$ ) del soluto. Para diluir una solución o, un líquido puro, el número de moles de soluto se mantienen constantes. Dado que el número de moles es definido como el producto del volumen por la concentración, se puede escribir la siguiente ecuación:

$$V_{final} M_{final} = V_{inicial} M_{inicial} \quad (27)$$

Donde:

$M$ : Concentración molar (mol/L)

$V$ : Volumen de la solución (L)

De esta forma, el procedimiento seguido para preparar las soluciones acuosas es:

- a. Fijar el volumen final de solución.
- b. Fijar la concentración en relación p/p que se desea alcanzar en la solución acuosa y determinar la cantidad de soluto a necesitar.
- c. Hallar las concentraciones molares (mol/L) inicial y final, para así determinar mediante la ecuación 27, la cantidad de volumen (L) de soluto a agregar en el agua desmineralizada.
- d. Se coloca una cantidad de la sustancia a diluir en un beaker y empleando una pipeta, se extrae el volumen calculado en el paso anterior.
- e. El volumen contenido en la pipeta se vierte en un matraz volumétrico, de volumen igual al volumen final de la solución.
- f. Con una piseta, se añade el agua destilada o desmineralizada al matraz volumétrico hasta que la solución llegue al aforo.
- g. Agitar para homogenizar la solución.

### 4.2.2. PROCEDIMIENTO PREVIO DE LOS CUPONES DE PRUEBA

Los cupones de prueba se sumergieron en acetona por 5 minutos para desengrasarlos y así secarlos posteriormente. Luego, se procedió a sensibilizar dichas piezas con una solución de  $HNO_3$  al 10% p/p durante 30 segundos, para crear cierta homogeneidad en el material. Al culminar este tiempo se extrajeron las piezas, y se lavaron con agua destilada, para luego ser secadas en la estufa y finalmente utilizarlas en el ensayo.

### 4.2.3. MÉTODO PARA LA COMPLETACION DE LAS PRUEBAS

Para el arranque y posterior parada del sistema es necesario seguir los pasos descritos a continuación:

- a. Preparar las soluciones a emplear para el ataque, ya sea corrosivo o incrustante.
- b. Realizar el procedimiento previo de los cupones de prueba.
- c. Conectar la sección de tubería de prueba (PS-101), donde se colocará el material en estudio. En el caso de los cupones, se deben colocar las rejillas o mallas de acero inoxidable en cada extremo del tubo después de introducir las piezas y antes de acoplarlo al equipo.
- d. Abrir el tanque de almacenamiento (T-101), agregar la solución preparada y cerrar nuevamente.
- e. Encender la bomba pulsando el interruptor (I-101), quedando en la posición ON.
- f. Ajustar el caudal de flujo, en este caso a un 50 % (12,5 L/min) manipulando la válvula (V-101).

- g. Permitir un periodo de exposición necesario para observar el desarrollo de los fenómenos esperados
- h. Después de cumplido el período de exposición, se abre la válvula de reciclo (V-102) y se cierra la válvula de paso de flujo (V-101) hacia la sección de tubería de prueba.
- i. Se apaga la bomba colocando el interruptor (I-101) en la posición OFF.
- j. Se procede a retirar la sección de tubería expuesta o con las piezas del material sometidas a prueba (St-101), según sea el caso, para la toma de las muestras.

### 4.3. ANÁLISIS DE ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS

Previo a la completación de los análisis, se deben tomar las muestras sometidas a prueba. Para ello, se debe seguir un procedimiento de acuerdo al tipo de pieza en estudio:

En el caso de los cupones expuestos, luego de ser retiradas del equipo, se deben lavar con agua desmineralizada, enjuagarlas con un poco de acetona y secar colocándolas en papel adsorbente e introduciéndolas en una estufa a una temperatura no mayor de 100 °C.

En el caso de secciones de tubería completa, después de aplicar los pasos anteriores, se le realizan cortes transversales de 1 cm. de largo empleando un torno o esmeril, según sea el material de fabricación de la misma.

### 4.3.1. VARIACION DE PESO

Para realizar el ensayo de variación de peso, es necesario pesar las piezas de metal después del tratamiento previo, y antes de someterlas al medio de prueba. Al culminar el ensayo, se desmonta la sección en estudio del sistema.

En caso de hacer estudios con medios corrosivos se efectúa un proceso de decapado, el cual radica en eliminar mecánicamente todo el producto de corrosión posible, empleando un borrador eléctrico, luego sumergir las piezas del metal de estudio en una solución Clark, para eliminar químicamente los productos de corrosión restantes. (ASTM 1990)

Seguidamente se enjuagan los cupones con agua destilada y acetona, se secan para remover mecánicamente de nuevo los residuos posibles y así pesar finalmente las piezas.

Para la obtención de los resultados se emplea la ecuación 6, tal como se explicó en el marco teórico.

### 4.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para este análisis se empleó el equipo Xpert Pro, marca Phillips, con un goniómetro modelo 3050/ 60 y un detector modelo 3011/20, ubicado en el Laboratorio de DRX, del Instituto Nacional de Geología y Minas (INGEOMIN). El procedimiento aplicado es el siguiente:

- a. Se colocó la muestra en el portamuestra
- b. Se verificó que la temperatura y el voltaje del equipo se encontraban en las correctas condiciones de operación.

- c. Se introdujo el portamuestra lleno en el difractómetro.
- d. Se realizó la aplicación de los Rayos X bajo ciertos parámetros, por medio del programa Xfert, mediante la aplicación Desco 30, el cual realizó un recorrido completo variando los ángulos de incidencia de los mismos.
- e. Se esperó 30 minutos, tiempo suficiente para realizar todo el recorrido de aplicación de los rayos.
- f. Se sacó el portamuestra del equipo para retirar la muestra contenida en el mismo.
- g. Se generaron y estudiaron los difractogramas, para determinar los compuestos químicos presentes en la muestra.

### 4.3.3 ABSORCIÓN ATÓMICA

Este ensayo se realizó en el Laboratorio de Absorción Atómica del Instituto Nacional de Geología y Minas (INGEOMIN)., el cual cuenta con la tecnología necesaria para realizar este tipo de ensayo. El equipo opera de la siguiente forma:

- a. Se tomó 10 ml de la muestra recolectada en cada ensayo realizado.
- b. Se calibró el equipo de absorción atómica, empleando las curvas de calibración. El patrón de curvas utilizado dependía del elemento a analizar.
- c. Luego de calibrar el equipo se colocó el tipo de lámpara necesaria según el elemento a analizar.

- d. Cuando la muestra tenía una señal mayor que los patrones, debía ser diluida con agua destilada para disminuir la señal.
- e. Se realizaron las curvas correspondientes al análisis, para determinar la concentración del elemento deseado.

### 4.3.4 MICROSCOPIA ÓPTICA

El equipo Nikon Eclipse Me600 es un microscopio óptico industrial, con un rango de aumento de 5 a 100 X, el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Separaciones de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, y será empleado para este análisis. Para la aplicación de la técnica se procedió con los siguientes pasos:

- a. Se aplanó la muestra lo máximo posible, para que la luz no distorsionara la visualización.
- b. Se colocó la muestra aplanada en un portaobjetos.
- c. Se introdujo el portaobjetos en el microscopio y se realizó el ensayo, variando los lentes de enfoque.
- d. Se visualizó la imagen directamente en un computador y se tomaron las de mejor enfoque.
- e. Se realizaron tres estudios para cada muestra a diferentes aumentos de 5X, 10X y 20X.

Nota: No se aplicaron mayores aumentos, debido a que la imagen perdía nitidez y solo se observaba la pantalla en negro.

### 4.3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

- a. se procedió al encendido del equipo de microscopia electrónica de barrido (MEB),
- b. se introdujeron las muestras; las cuales fueron colocadas en un portamuestras.
- c. Se realizo una vista preliminar de las muestras en los computadores conectados al equipo de MEB,
- d. se observo inicialmente que se encontraban cristales depositados en la superficie, pero de manera opaca y un poco difusa.
- e. Para evitar este problema se retiraron las muestras del equipo de MEB y se llevaron a otro equipo donde se ejecuto un recubrimiento con oro
- f. se volvió a llevar las muestras y fueron introducidas en el equipo de MEB, allí se comenzó a enfocar de manera mas nítida y clara dichas muestras y
- g. se tomaron dos imágenes para cada muestra, una a 350X que mostraba un plano mas global y otra a 3000X que mostraba un punto mas especifico donde se observaba de manera mas exacta las formas de los cristales y el tamaño de los mismos.

## **CAPÍTULO V**

### **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

## ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión e incrustaciones realizados, caracterización del material empleado, fotomicrografías representativas de cada pieza, tablas, gráficos de valores de velocidad de corrosión y además del análisis superficial e identificación de los elementos presentes como productos de corrosión e incrustaciones.

### 5.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EMPLEADO

El material utilizado en este trabajo es un tipo de acero al carbono, el Acero SAE 1010, en forma de anillos pall (relleno de columnas empacadas).

Las características de la composición de fabricación de los cupones de prueba empleados en los ensayos de corrosión e incrustantes realizados, a continuación se presentan en la tabla 2. Estos datos son los otorgados por las normas de especificaciones SAE o AISI y ASTM respectivamente.

Tabla 2 Composición química porcentual (% en peso, balance Fe)

Material	C	Mn	P	S	Mo
Acero SAE 1010	0,08-0,13	0,30- 0,60	0,040	0,050	0,07

### 5.2. ANALISIS DE ENSAYOS DE CORROSION

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las diferentes pruebas de los ensayos de corrosión.

### 5.2.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN

En primer lugar, se sometió uno de los cupones (Acero SAE 1010) a una prueba de corrosión por carga, la cual consistió en colocar una de las piezas del metal en un beaker de 80 ml, con 60 ml de solución de Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) al 5% p/p. Esto con la finalidad de comparar las velocidades de corrosión entre pruebas por carga y en flujo continuo, para así posteriormente verificar la influencia de la velocidad de flujo en la misma. En la Figura 13, se aprecian los cupones empleados en las pruebas de ensayos corrosivos, los cuales son empaques de columna, tipo anillos pall.



Figura 13: Cupones de muestra de acero SAE 1010

Luego de transcurrir un tiempo de exposición de 24 horas, se observó la presencia de productos de corrosión depositados en el fondo del beaker y también formando una fina capa sobre el material de prueba (figura 14) esto permitió concluir que el tiempo de exposición mínimo necesario para las pruebas de ensayo corrosivo a flujo continuo es de 24 horas, ya que al evidenciarse la presencia de producto de corrosión en el sistema por cargas, para sistemas de flujo continuo la velocidad de corrosión se incrementará.

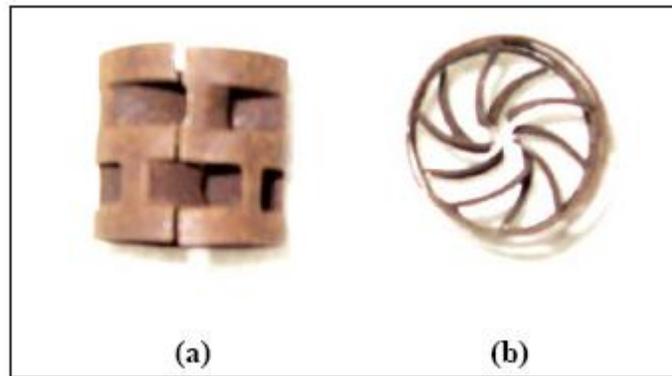


Figura 14: Corrosión por  $H_2SO_4$  al 5% p/p en una prueba por cargas a las 24h. Vista lateral (a) y vista de perfil (b)

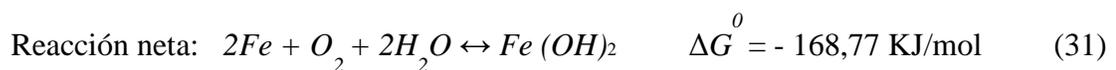
Cabe destacar, que el mecanismo de reacción que ocurre de manera espontánea en este medio electrolítico, es el que se presenta a continuación, formándose Hidróxido Ferroso e Hidróxido Férrico como compuestos solubles, gracias a la presencia del oxígeno disuelto en la solución, cuya concentración ronda los 9 ppm, según la figura 2 expuesta en el marco teórico de éste trabajo, ya que el equipo se encuentra como un sistema abierto al medio ambiente. También ocurre la formación de las sales Sulfato Ferroso y Sulfato Férrico, al reaccionar los iones sulfato con el metal.



De la combinación de estas ecuaciones anódica y catódica, resulta:



De esta forma la reacción total queda de la siguiente manera:

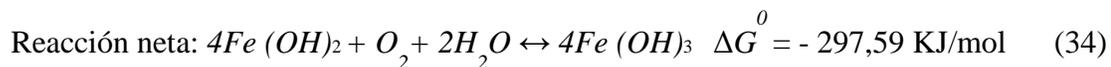
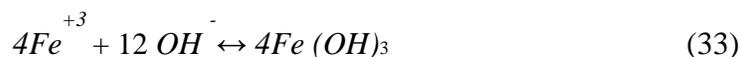


Por ser el Hidróxido Ferroso un compuesto muy inestable, el elemento Hierro presente, pasa a su siguiente estado de oxidación según la ecuación siguiente:

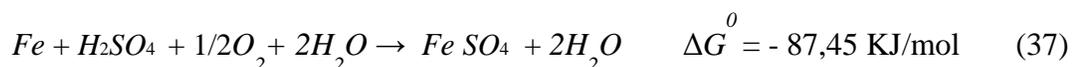
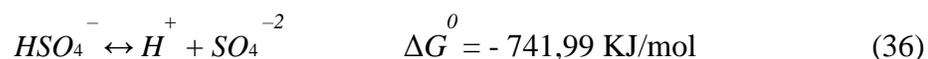
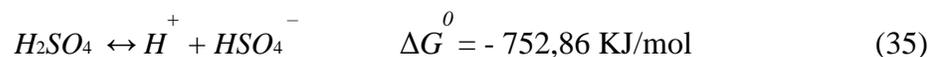
## ANÁLISIS DE RESULTADOS



Convirtiéndose la ecuación 32, en la nueva reacción anódica del sistema, que al combinarse con la ecuación catódica número 29, origina el Hidróxido Férrico como especie soluble, según la reacción siguiente:



Con la presencia del Ácido Sulfúrico en el medio, el cual presenta una doble disociación siguiendo las ecuaciones 35 y 36, las cuales al combinarse con las reacciones anódicas 28 y 32, se forman la sal de Sulfato de Hierro, que se presenta en la ecuación 37.



Adicionalmente, para verificar la influencia de la concentración del medio corrosivo, se realizó la misma prueba por carga para concentraciones de 2,5, 10, 25 y 50 % p/p, obteniéndose ciertamente que a mayor concentración de Ácido Sulfúrico, mayor es el desgaste del metal. En la figura 15 se evidencia dicho efecto a las 24 h de exposición.

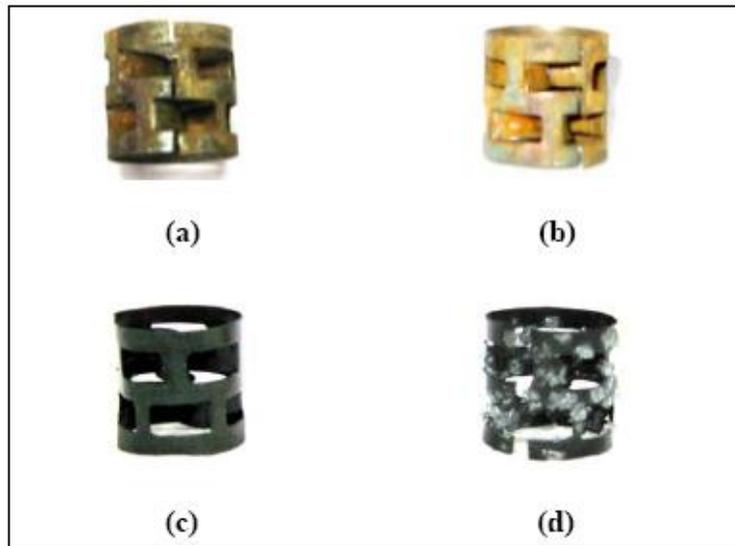


Figura 15: Corrosión por  $H_2SO_4$  al 5% p/p (a), 10% p/p (b), 25% p/p (c) y 50% p/p (d) en una prueba por cargas a las 24h.

En la figura 15 se observa que para una concentración de 2,5% p/p, comienza la formación de una capa de color naranja que puede identificarse como Hidróxido Férrico ( $Fe(OH)_3$ ) por sus características, dicho compuesto proviene de la reacción del metal con el Oxígeno disuelto en el medio, según ecuación 34 y se presenta en mayor cantidad, al aumentar la concentración de ácido a un 10% p/p, a pesar de que entran en competencia las reacciones 31, 34 y 37, ya que se observan áreas de tonalidad verdosa que son propias del Sulfato de Hierro.

Para la concentración correspondiente a 25% p/p, la capa de Hidróxido Férrico no se evidencia, debido a que el metal expuesto reacciona primordialmente con el Ácido Sulfúrico, formando la sal Sulfato de Hierro (II) o Sulfato Ferroso ( $FeSO_4$ ), ésta se presenta en forma de cristales, los cuales se observan claramente formados sobre la superficie de la muestra correspondiente a 50% p/p en concentración del ácido. Todos estos productos de corrosión se pueden observar mejor en la fotomicrografía presentada en la figura 16, donde la coloración naranja como se dijo anteriormente, corresponde al Hidróxido Férrico, la tonalidad verdosa pertenece al Sulfato Ferroso y las secciones de color plata, se refiere al metal expuesto.

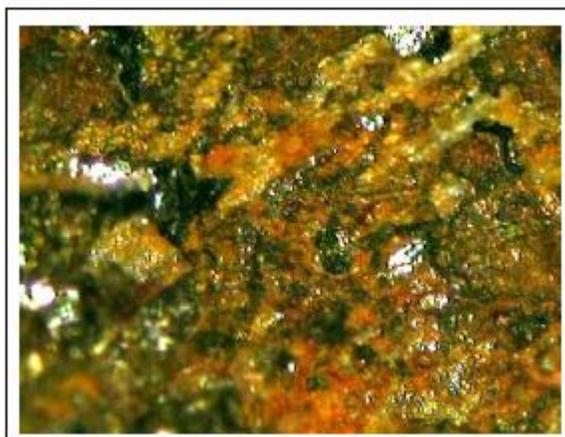


Figura 16: Fotomicrografía 5X para corrosión por  $H_2SO_4$  al 10% p/p en una prueba por cargas a las 24h.

Para el transcurso de dos (2) semanas, en la figura 17, se observa cuan degradado se encuentra el metal, al haber reaccionado casi por completo con el Ácido Sulfúrico (figura 17.a), y la formación de una pieza completa de cristal de Sulfato Ferroso ( $FeSO_4$ ), como producto final de la reacción 37 que se llevó a cabo por completo (figura 17.b), en piezas que se encontraban en una prueba por carga a concentraciones de 25 y 50 % p/p de  $H_2SO_4$ .

Seguidamente, se presenta la figura 17, para la corrosión por  $H_2SO_4$  en un tiempo de exposición de 2 semanas.



Figura 17: Corrosión por  $H_2SO_4$  al 25 % p/p (a) y 50 % p/p (b), en una prueba por carga a 2 semanas de exposición.

Al realizar una fotomicrografía con un aumento de 5X, de las piezas presentadas anteriormente, se puede apreciar la existencia de metal junto a los cristales de Sulfato Ferroso (figura 18.a) y un cristal de Sulfato ferroso netamente puro con una presencia de Hidróxido Férrico en su interior, que se identifica con los pequeños puntos de color naranja (figura 18.b).

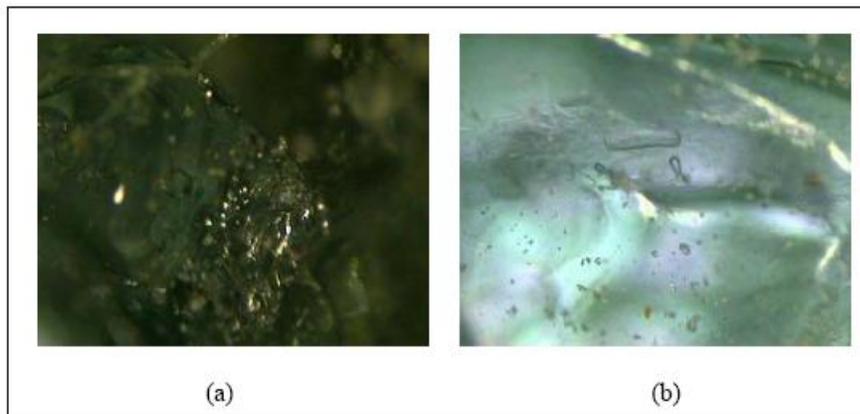


Figura 18: Fotomicrografía 5X para corrosión por  $H_2SO_4$  al 25% p/p y 50% p/p en una prueba por cargas a 2 semanas de exposición.

### 5.2.2 PÉRDIDA DE PESO

La velocidad de corrosión del material se determinó al emplear la ecuación 6, correspondiente a esta técnica, presentada en el marco teórico. En la tabla 3, se pueden apreciar los valores de velocidad de corrosión obtenidos en cada uno de los

## ANALISIS DE RESULTADOS

ensayos de corrosión realizados, para una concentración de 5% p/p de  $H_2SO_4$ , en un tiempo de exposición de 24 horas.

Para el caso de los ensayos en flujo continuo, se fijó un caudal, luego de realizar pruebas donde se evidencia el efecto corrosivo del mismo. Los resultados obtenidos para las pruebas de velocidad de flujo, se presentan explícitamente en la figura 19, a continuación.

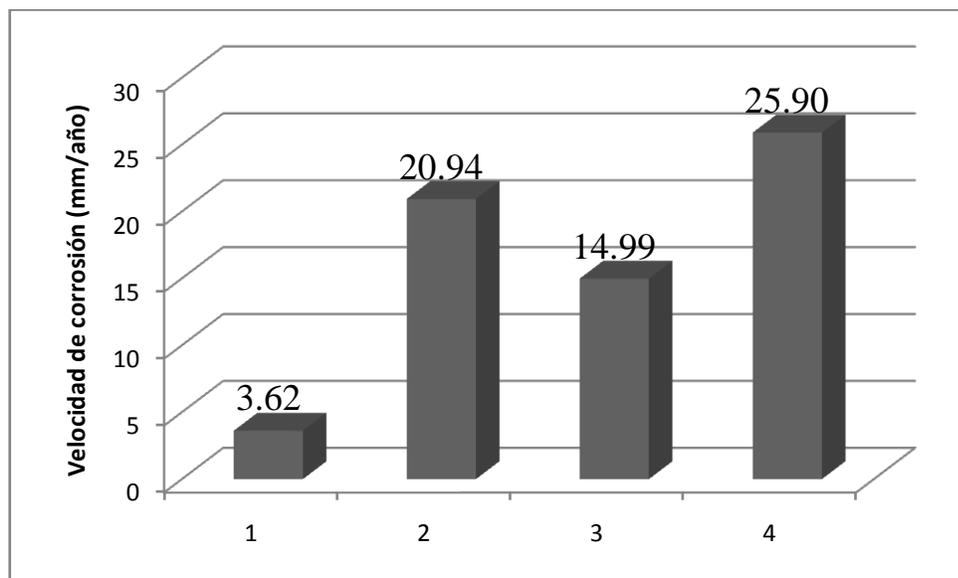


Figura 19: Velocidad de corrosión por  $H_2SO_4$ , en sistemas por carga, 1) 5% p/p. 2) 10% p/p. y flujo continuo 3) 5% p/p Caudal =5 L/min. 4) 5% p/p Caudal =12,5 L/min

Seguidamente se presentan los resultados obtenidos para los ensayos de pérdida de peso, en la tabla 3.

Tabla 3 Velocidad de corrosión para acero SAE 1010

Tipo de prueba realizada	Concentración	Velocidad de corrosión (mm/año)
Por carga	5%	3,62
Por carga	10%	20,94
En continuo Caudal =5 L/min	5%	14,99
En continuo Caudal =12,5 L/min	5%	25,90

Al observar en la tabla 3, los resultados obtenidos de los ensayos por carga, se verifica la enorme diferencia en la velocidad de corrosión, al incrementar la concentración de la solución. Para el caso continuo se puede visualizar que la velocidad de corrosión aumenta significativamente con el cambio en el caudal de flujo, de esta forma se comprueba la influencia del cambio de flujo en el desgaste del material en presencia de  $H_2SO_4$

### 5.2.3 FOTOMICROGRAFÍAS DEL MATERIAL

Del análisis superficial realizado con fotomicrografías, se pueden observar los productos y tipos de corrosión presentes en el material. A continuación en la figura 20, se presentan los cuatro (4) resultados más significativos obtenidos para la corrosión neta del material en exposición de Ácido Sulfúrico al 5% p/p durante 24 horas, donde se identifican como productos de corrosión (figura 20.a), al Hidróxido

## ANALISIS DE RESULTADOS

Férrico ( $Fe(OH)_3$ ) por las secciones con tonalidades naranjas y la formación de la sal Sulfato Ferroso ( $FeSO_4$ ) por la coloración verde de la pieza. Cabe destacar que no se observan los cristales de esta sal, ya que fueron arrastrados por el flujo en movimiento. En la figura 20.b, se visualizan las capas de ( $Fe(OH)_3$ ) en continua formación y desprendimiento, gracias a un aumento del enfoque. También se resaltan los tipos de corrosión del material, al realizar un mayor aumento del microscópico, donde se aprecian puntos negros en forma de burbujas (figura 20.c), lo que se conoce como corrosión por ampollamiento y hoyuelos negruscos (figura 20.d), denominados corrosión por picaduras.

La corrosión por ampollamiento presente en la figura 20, presume la presencia de Hidrógeno libre en el medio, algo que se origina a partir de la siguiente reacción catódica:



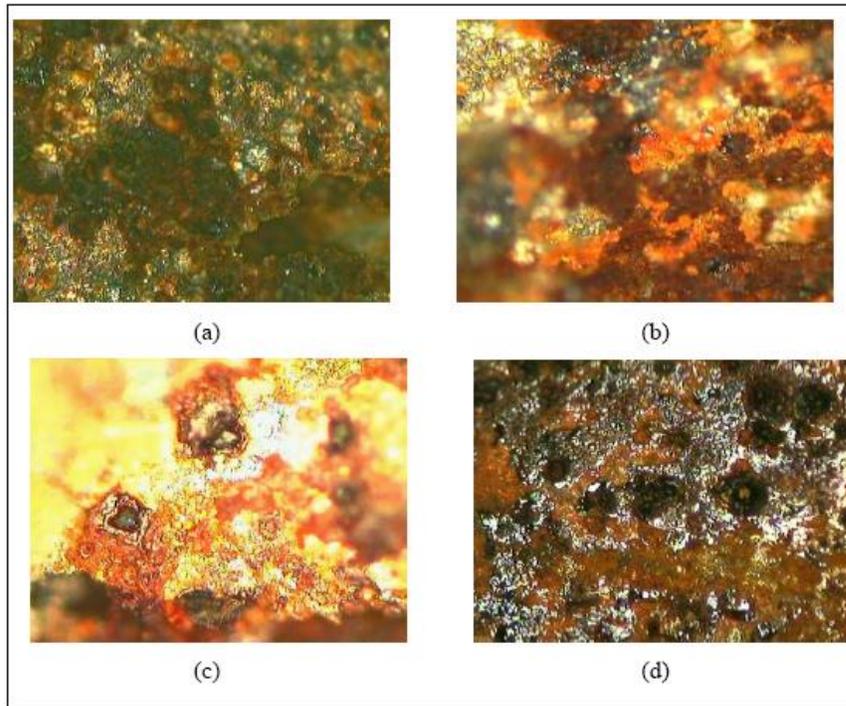


Figura 20: Fotomicrografía. Corrosión por  $H_2SO_4$  al 5% p/p a flujo continuo por 24h. (a) Cristales 5X, (b) capa ferrosa 10X, (c) ampollamiento 20X y (d) picadura 20X

#### 5.2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Con el fin de identificar los elementos presentes en cada una de las muestras, correspondientes a los ensayos corrosivos a flujo continuo, se realizó un análisis DRX representativo, del que se obtuvo lo siguiente:

En la figura 21, se presenta el difractograma correspondiente a la muestra corroída. En ella se observa la presencia de 30 picos aproximadamente, que pueden coincidir con la existencia de muchos elementos, sin embargo, la secuencia de mayor intensidad (los últimos tres picos más altos) corresponde a la presencia de Hierro, el cual puede estar en forma de Sulfato Ferroso ( $FeSO_4$ ), Sulfato Férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), Hidróxido Ferroso ( $Fe(OH)_2$ ) o de Hidróxido Férrico ( $Fe(OH)_3$ ). Esto permite certificar que hay productos de corrosión presentes en la muestra, más no delimitarlos cuantitativamente. Cabe destacar que el pico en el ángulo 31 corresponde a la

presencia de Aluminio, el cual es el material de fabricación del portamuestra, por lo que se acredita el descarte de ese pico resultante.

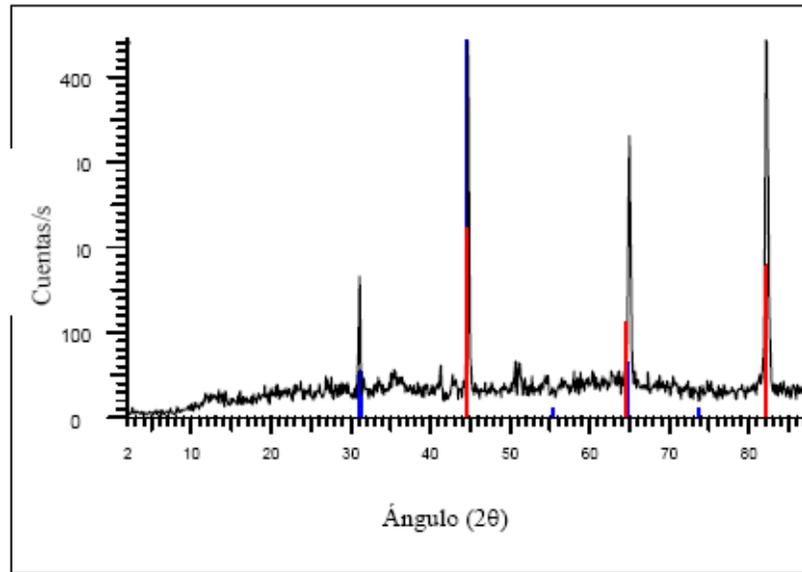


Figura 21: DRX de corrosión por  $H_2SO_4$  al 5% p/p a flujo continuo por 24h.

### 5.2.5 ABSORCIÓN ATÓMICA

Mediante este análisis se logró determinar la cantidad de Hierro presente en la solución, cuyos resultados se muestran en la tabla 4, a continuación.

Tabla 4 Contenido de Hierro (Fe) en solución.

Solución	Cantidad de Hierro (ppm)	Cantidad de Hierro (%)
$H_2SO_4$ al 5% p/p (inicial)	$48 \pm 2$	$0,0048 \pm 0,0002$
$H_2SO_4$ al 5% p/p (final)	$719 \pm 14$	$0,072 \pm 0,001$

## ANALISIS DE RESULTADOS

De la tabla 4 se confirma que ocurre la reacción de oxidación del Hierro, al entrar en contacto con la solución ácida. Como se puede observar, para la corrosión neta con Ácido Sulfúrico, existe un aumento de 650 ppm aproximadamente, de esta manera, se demuestra cuantitativamente la presencia de Hierro en especies solubles como Hidróxidos Ferroso e Hidróxido Férrico.

### 5.3 ANALISIS DE ENSAYOS DE INCRUSTACIONES

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las diferentes pruebas de los ensayos de incrustación.

#### 5.3.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN

En primer lugar, se sometió uno de los cupones (Acero SAE 1010) a una prueba de incrustación por carga, la cual consistió en colocar una de las piezas del metal en un beaker de 80 ml, con 60 ml de solución de Bicarbonato de Sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) con Cloruro de Calcio ( $\text{CaCl}_2$ ). Esto con la finalidad de observar el crecimiento de los cristales de Carbonato de Calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) entre pruebas por carga y en flujo continuo, para así posteriormente verificar la influencia de la velocidad de flujo en la misma.

Luego de transcurrir un tiempo de exposición de 24 horas, se observó la presencia de cristales de Carbonato de Calcio depositados en el fondo del beaker y también formando una fina capa sobre el material de prueba. Lo que permitió concluir que el tiempo de exposición mínimo necesario para las pruebas de ensayo incrustante a flujo continuo es de 24 horas, ya que al evidenciarse la presencia de dichos cristales en el sistema por cargas, siguiendo la bibliografía, para sistemas de flujo continuo la velocidad de nucleación de los cristales se incrementará y el tiempo de inducción disminuirá.

## 5.3.2 GANANCIA DE PESO

Para el caso de los ensayos en flujo continuo, se fijó un caudal máximo de 12,5 L/min, luego de realizar pruebas donde se evidencia la formación de cristales en el material de estudio. Los resultados obtenidos para las pruebas de velocidad de flujo, se presentan explícitamente en la tabla 5, a continuación.

Tabla 5 Diferencia de peso a flujo continuo luego de la cristalización.

<b>Anillos SAE 1010</b>	<b>Peso del Anillo (±0,0001gr.)</b>
Masa (inicial)	27,2353
Masa (final)	27,2660

Mediante la tabla se puede observar que hay una ganancia de peso muy pequeña en la muestra analizada, esto se debe a que los cristales de carbonato se depositaron en el recorrido de la línea de flujo.

## 5.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El equipo utilizado es un Xpert Pro, marca Phillips, con un goniómetro modelo 3050/60 y un detector modelo 3011/20. Los análisis fueron realizados utilizando radiación de cobalto rango de barrido entre  $(5 - 90)^\circ$ , a una velocidad constante (paso) de 0,02teta/seg. Sin filtros, en condiciones operativas estándar de 40Kv 20mA. El tiempo de cuenta es decir, la apertura del detector es de 0,25 seg.

## ANALISIS DE RESULTADOS

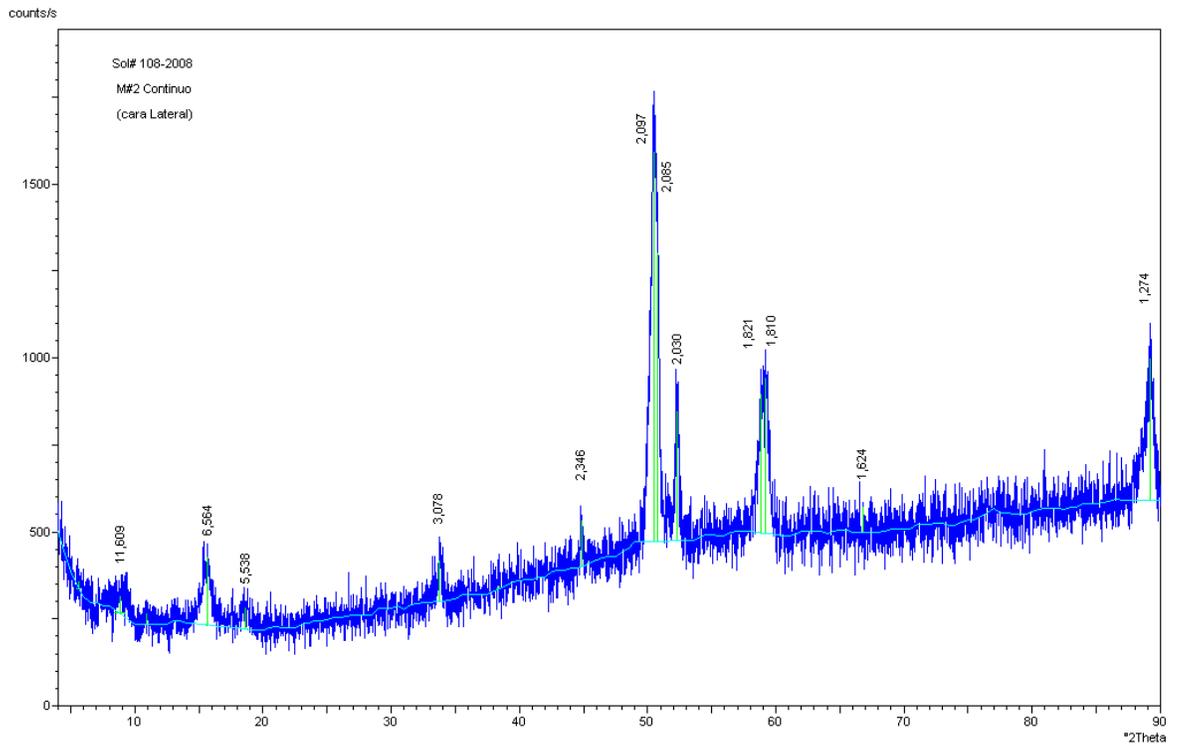


Figura 22: DRX de la muestra para un ensayo de incrustación luego de 24h.

En la figura 22 se muestra el análisis de difracción de rayos X para la muestra estudiada, ella esta compuesta por 3 fases cristalinas a saber, aluminio, en proporción abundante, esta señal emitida se debe al portamuestra utilizado por el equipo, cobre en proporción escasa y molibdenita; que es un sulfuro de molibdeno en proporción muy escasa. Se presenta una cristalinidad intermedia entre las fases halladas y no se presenta otro compuesto de carácter cristalino. Esto quiere decir que la ausencia de alguna fase mineral no descarta que este presente dentro de la muestra, solo permite establecer su carácter amorfo o su proporción relativa dentro de la muestra como trazas, que se encuentran enmascaradas dentro de los picos correspondientes a minerales de mayor abundancia relativa, esto nos permite saber que la concentración de cristales de Carbonato de Calcio en la muestra estudiada es muy bajo.

### 5.3.4 FOTOMICROGRAFÍAS DEL MATERIAL

Para el caso de los análisis por Microscopia Electrónica de Barrido, se observaron cristales de carbonato de calcio en la superficie de los anillos tipo Pall de acero inoxidable SAE 1010, donde se presentan imágenes de la muestra sometida a un proceso por cargas o estático. En la figura 23 podemos visualizar un campo amplio donde se observa cierta cantidad de cristales formados en la superficie de la muestra, de este modo se es consistente con la teoría, ya que el Carbonato de Calcio es altamente insoluble y se deposita en cualquier superficie disponible. En la figura 24 hay un mayor acercamiento, el cual nos permite ver con más detalle la forma de los cristales.

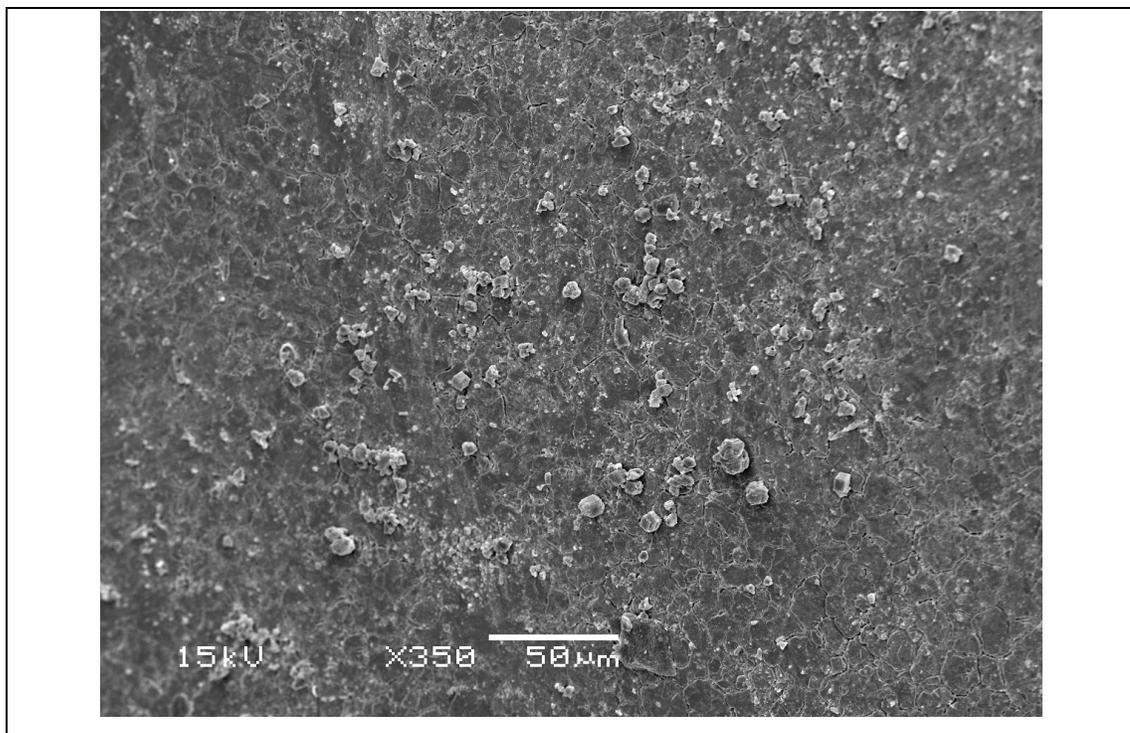


Figura 23: Fotomicrografía a 350X de una muestra por carga luego de 24h.

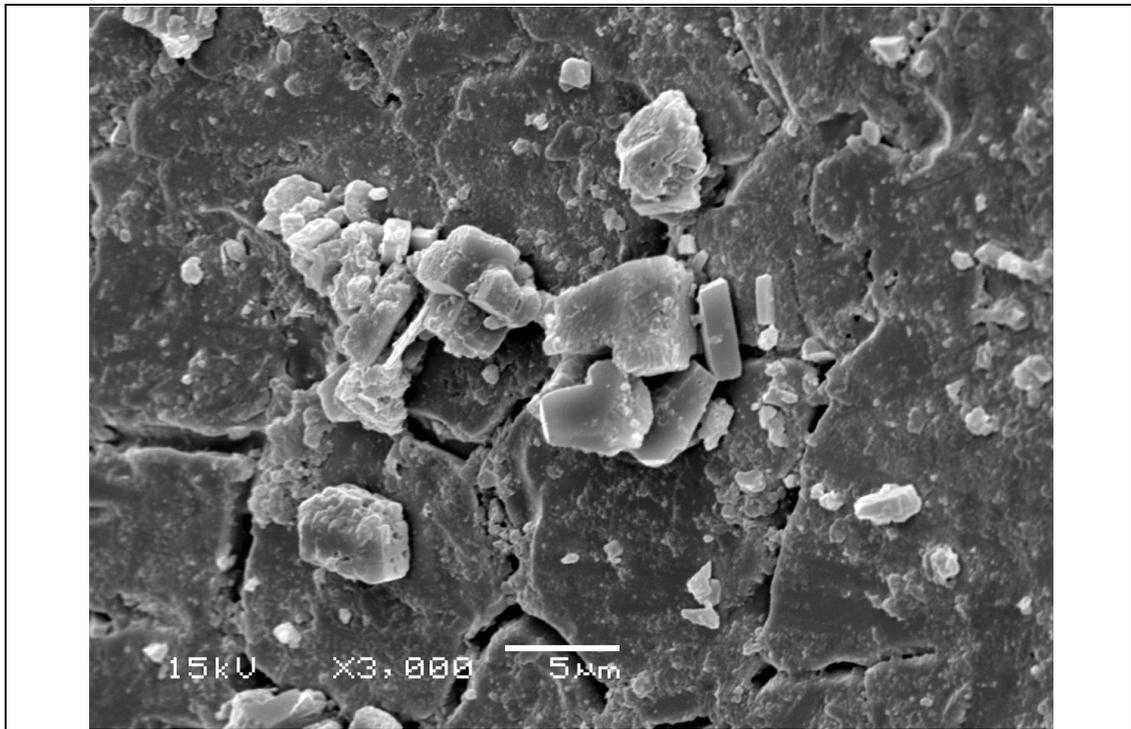


Figura 24 Fotomicrografía a 3000X de una muestra por carga luego de 24h.

Al igual que en las figuras anteriores, para la muestra de flujo continuo, se realizaron dos tomas distintas a la muestra una mas lejana y una mas cercana para apreciar con detalle los cristales. En la figura 25 se observa una micrografía amplia en la cual se divisa una mayor cantidad de cristales formados en la superficie de la muestra, de este modo se es consistente con la teoría y se comprueba que a mayor velocidad de flujo, la velocidad de nucleación de dichos cristales es mayor. La figura 26 permite ver con más detalle la forma de los cristales y la estructura, la cual es similar a la mostrada en la figura 24.

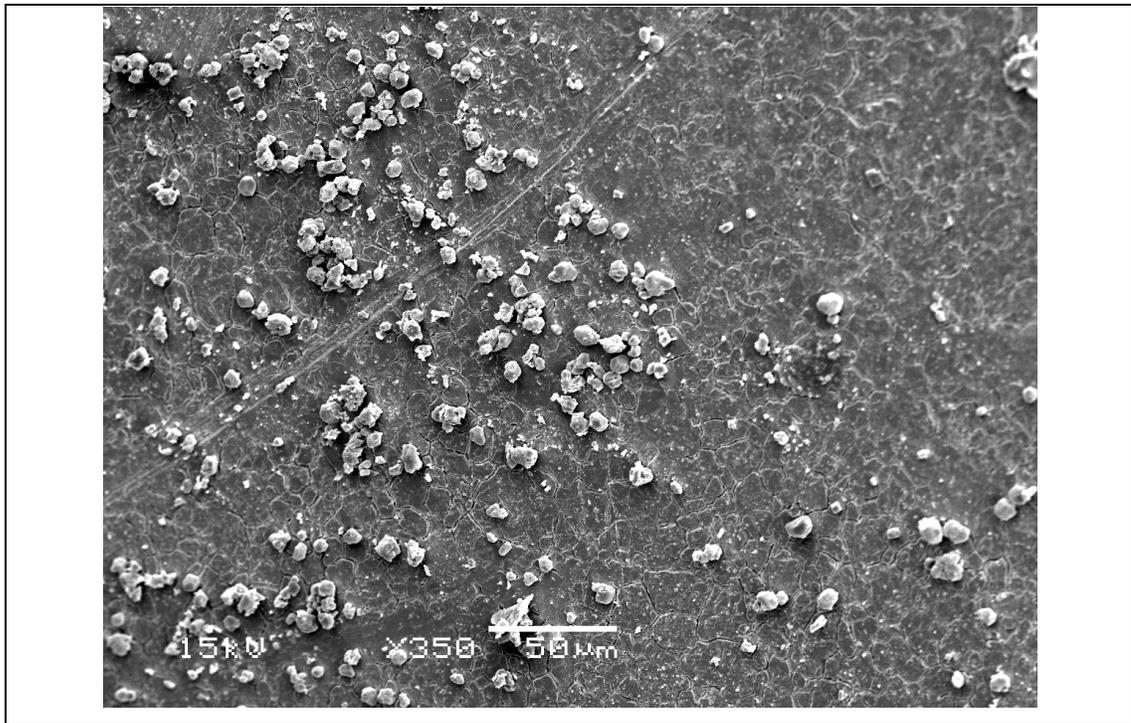


Figura 25: Fotomicrografía a 350X de una muestra a flujo continuo luego de 24h.

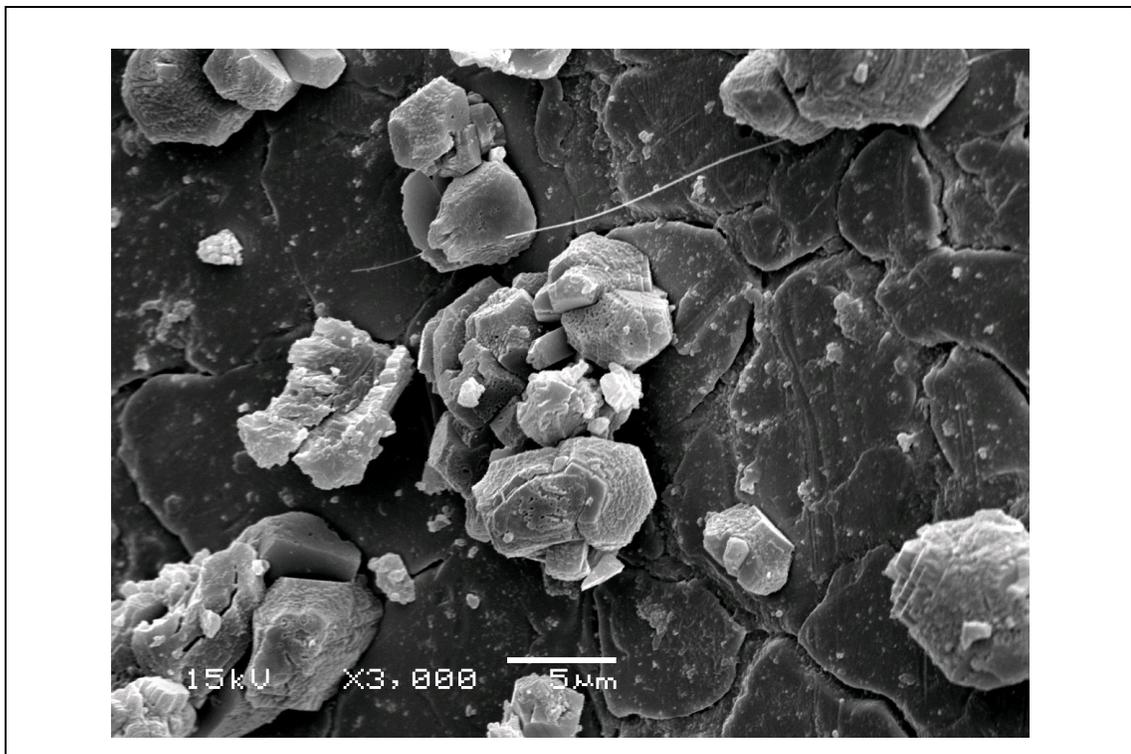


Figura 26: Fotomicrografía a 3000X de una muestra a flujo continuo luego de 24h.

## ANALISIS DE RESULTADOS

Para las figuras anteriores es evidente que el fenómeno de nucleación que predomina es la heterogénea, como se observa, los cristales se desarrollan en distintos puntos de las superficies y no de forma localizada.

A continuación se mostrara la composición de las muestras de estudio mediante un análisis de microscopia electrónica barrido (sem-edx) (Figura 27), la cual nos permitirá observar las especies o compuestos presentes:

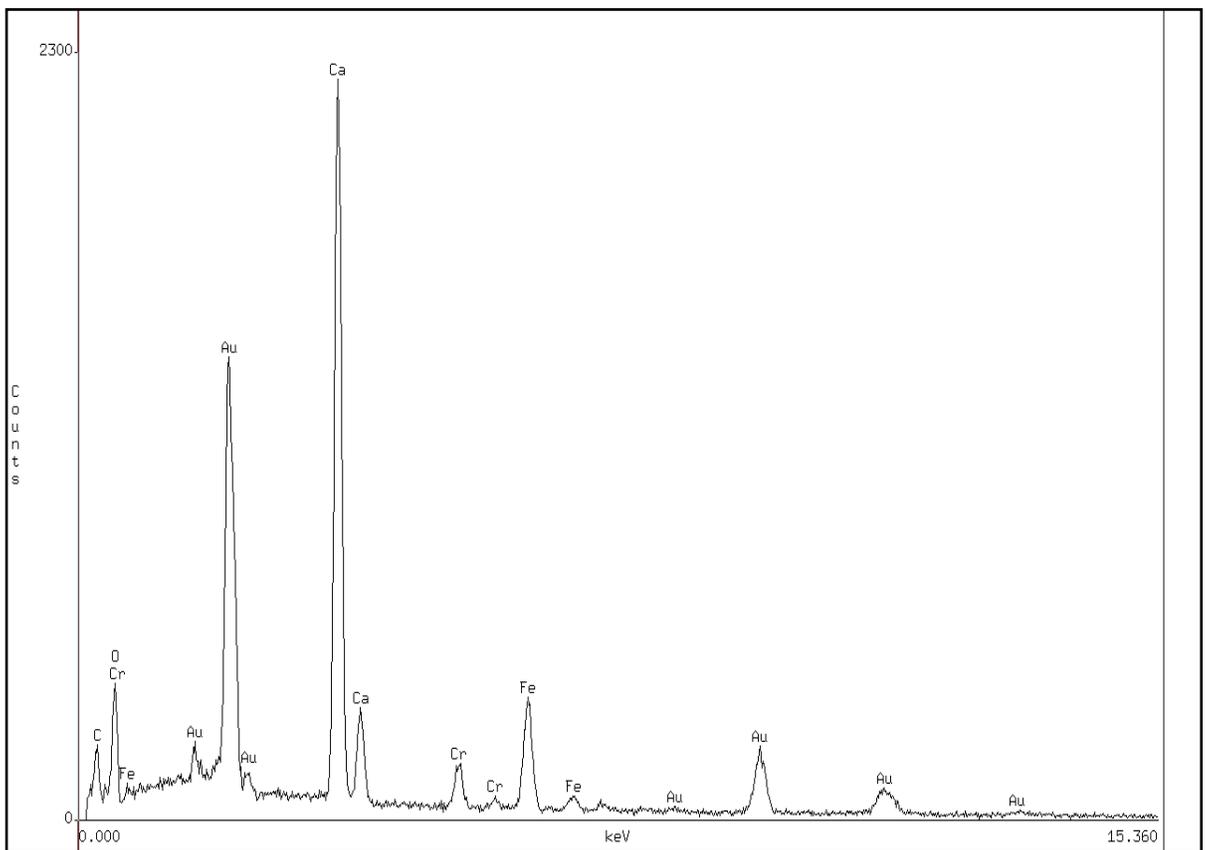


Figura 27: Espectro donde se muestra la composición de los cristales.

El espectro presenta señales de oro (Au) que se deben al recubrimiento, hierro (Fe) producto de la superficie del anillo, y una señal de mayor intensidad de calcio (Ca), oxígeno (O) y carbono (C) que pertenece a la composición de los cristales

depositados en la superficie del anillo . Normalmente el recubrimiento se realiza con grafito, pero por cuestiones de tiempo y disponibilidad del equipo se uso oro.

### 5.3.5 ABSORCIÓN ATÓMICA

Mediante este análisis se logró determinar la cantidad de Calcio presente en la solución, cuyos resultados se muestran en la tabla 4, a continuación.

**Tabla 4:** Contenido de Calcio (Ca) en solución.

Solución	Cantidad de Calcio (ppm)	Cantidad de Calcio (%)
$H_2O$ (inicial)	$801.2 \pm 0,2$	$0,8012 \pm 0,0002$
$H_2O$ (final)	$4,2 \pm 0,2$	$0,0042 \pm 0,0002$

Según los resultados reportados en la tabla anterior, podemos inferir que el calcio se deposito en forma de cristales de carbonato de calcio en los anillos pall de acero SAE 1010. de esta manera se muestra la disminución del calcio en la solución, también es bastante probable que se hayan depositado cristales de carbonato de calcio en diferentes puntos del sistema, esto dificulta cerrar un balance de masa del Calcio presente en el sistema.

## **CONCLUSIONES**

De los análisis realizados a las muestras tanto corrosivas como incrustantes del presente trabajo especial de grado, se pueden puntualizar las siguientes conclusiones:

- ☉ Un tiempo de exposición de la muestra de 24h es suficiente para observar la aparición de productos de corrosión y cristales incrustantes.
- ☉ Al aumentar la concentración del ácido en la solución esta se vuelve más corrosiva y causa mayor desgaste de los anillos.
- ☉ Los análisis de Absorción Atómica permitieron conocer la cantidad de hierro y calcio disueltos en la solución antes y después de cada ensayo.
- ☉ La masa de carbonato en los anillos fue muy baja respecto a la masa de los anillos.
- ☉ El Carbonato de Calcio se deposita a lo largo de la línea de flujo
- ☉ No fue posible completar un balance de masa para el Carbonato de Calcio
- ☉ Los análisis de difracción de rayos X (DRX) no determinaron eficazmente los elementos presentes en las muestras, para la formación de cristales incrustantes.
- ☉ Los análisis de microscopía óptica mostraron de una forma precisa y eficiente, tanto los productos formados por la corrosión y los tipos de corrosión presente.
- ☉ Los análisis de microscopía electrónica mostraron de una forma precisa y eficiente los cristales de Carbonato de Calcio formados en la superficie de los anillos de las muestras correspondientes

## CONCLUSIONES

- ☉ El equipo de ensayos corrosivos e incrustantes a flujo continuo diseñado y construido, reprodujo ambos fenómenos como era esperado
- ☉ El equipo de ensayos corrosivos e incrustantes a flujo continuo diseñado y construido, reprodujo la relación de proporcionalidad entre la velocidad del flujo sobre la velocidad de corrosión
- ☉ El equipo de ensayos corrosivos e incrustantes a flujo continuo diseñado y construido, reprodujo la relación de proporcionalidad entre la velocidad del flujo y la velocidad de nucleación de los cristales de Carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ).
- ☉ Los tipos de corrosión mas destacados en las muestras fueron por ampollamiento y por picadura.
- ☉ En general la nucleación que predomina en las muestras analizadas es la heterogénea.
- ☉ Los principales productos de la corrosión fueron el Sulfato Ferroso y el Hidróxido Férrico.

## **RECOMENDACIONES**

Para el estudio de fenómenos como la corrosión y las incrustaciones existen gran variedad de parámetros y variables que pueden afectar la evaluación, por esta razón daremos algunas recomendaciones necesarias para mejorar el estudio:

- ☉ Trabajar con diferentes velocidades de flujo para estudiar con mayor detalle el impacto del mismo sobre ambos fenómenos.
- ☉ Trabajar con diferentes materiales con la finalidad de tener más conocimiento de cómo afectan diferentes tipos de cristales y productos corrosivos a un sistema.
- ☉ Incluir un sistema térmico para observar la influencia de la temperatura sobre ambos fenómenos.
- ☉ Instalar una entrada para gases y un rotámetro de gases para estudiar el comportamiento de los fenómenos con fluidos distintos.
- ☉ Realizar análisis de difracción de rayos X, con programas de identificación de elementos mas avanzados, con la finalidad de observar productos de corrosión y cristales que se encuentren de forma escasa en las muestras.
- ☉ Instalar un sistema de purga más efectivo para agilizar los ensayos de muestreo.
- ☉ Colocar una línea de bombeo con varios tipos de bombas asociadas a diferentes ejemplos de fluido

## **BIBLIOGRAFIA**

- Ambler, H, y J Bain. *Journal of Applied Chemistry*, nº 5 (1955).
- ASTM. *Standard G1 – 90. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. 1990.
- Crabtree, M, D Eslinger, P Fletcher, A Johnson, G King, y M Miller. «La lucha contra las incrustaciones-Remocion y prevencion.» *Oilfield Review Magazine*, 1999: 32.
- Fontana, M. *Corrosion Engineering*. 3ª Ed. New York: McGraw-Hill, 1985.
- Harvey, David. *Modern Analytical Chemistry*. 1ª Ed. McGraw-Hill, 2000.
- Henthorne, M. *Fundamentals of Corrosion*. Vol. 1. 1971.
- Hernandez, J. *Monitoreo de la protección catódica a línea submarina No. 161 de 36"Ø Rebombeco/Dos Bocas de la Región Marina Suroeste en la sonda de Campeche*. Puebla, 2002.
- Kiely, Gerald. *Ingenieria Ambiental*. Madrid: McGraw-Hill, 1999.
- Lyons, William. *Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering*. Houston: Gulf Publishing Company, 1996.
- McCallion, J, y F Kemmer. *Manual de Agua*. Mexico: McGraw-Hill, 1989.
- Oddo, E, y B Tomson. «Scale control, prediction and treatment or how companies evaluate a scaling problem and what they do wrong.» *NACE*, nº 31 (1992).
- Perry. *Manual del Ingeniero Quimico*. McGraw-Hill, 2007.

## BIBLIOGRAFIA

- Rodriguez, Liboria, Joan Llongueras, Jorge Chavarin, y Luis Hernandez. *Corrosión Atmosférica (Micat-Mexico)*. Plaza y Valdez Editores, 1999.
- Stamatakis, E, A Stubos, J Palyvos, C Chatzichristos, y J Muller. *An improved predictive correlation for the induction time of CaCO<sub>3</sub> scale formation during flow in porous media*. Atenas: Elsevier, 2004.
- Yang, Q, Y Liu, A Gu, J Ding, y Z Shen. *Investigation of induction period and morphology of CaCO<sub>3</sub> fouling on heated surface*. Shanghai: Elsevier, 2001.