

158
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO DEL ACIDO AMINOTRIMETILENOSFONICO Y SU SAL DE ZINC,
COMO INHIBIDORES DE INCRUSTACION Y CORROSION.



T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
GERMAN VADILLO BERNARD

MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA LE ORIGIN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	1
I. CORROSION	
1.1 La corrosión.	11
1.2 Principios de polarización potenciodinámica.	18
1.3 Algunos métodos para evaluar la velocidad de corrosión.	20
1.4 El acero al carbón.	33
II. INCRUSTACION	
2.1 Incrustaciones más frecuentes.	36
2.2 El sulfato de calcio.	44
2.3 El carbonato de calcio.	48
2.4 Algunos aspectos sobre el agua.	54
2.5 Corrosión por agua y pronóstico de cuando es incrustante y/o corrosiva.	58
III. INHIBIDORES DE INCRUSTACION Y CORROSION	
3.1 Tratamientos más comunes del agua para inhibir incrustación y corrosión.	66
3.2 Inhibidores de incrustación y corrosión.	77
3.3 El ácido aminotrimetilenfosónico y su sal de zinc.	79
IV. TECNICA EXPERIMENTAL	
4.1 Determinación de pK's y curva de titulación del ATMP.	88
4.2 Caminos para formar la sal de zinc del ATMP.	91
4.3 Velocidad de corrosión por pérdida de peso y relación ATMP-Zn.	95
4.4 Pruebas de corrosión por métodos electroquímicos.	96
4.5 Pruebas de depósitos de sulfato y carbonato de calcio.	98

V.	RESULTADOS	
5.1	Curva de titulación del ATP.	101
5.2	Resultados de corrosión.	103
5.3	Resultados de incrustación.	108
VI.	DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	110
VII.	CONCLUSIONES	117
VIII.	SUGERENCIAS	118
IX.	BIBLIOGRAFIA	120

RESUMEN

Este trabajo tiene la finalidad de encontrar la concentración óptima y mejorar la aplicación del ácido aminotrimétilefosfónico (ATMP) y su sal de zinc, como inhibidores de incrustación y corrosión en acero al carbón (1035), simulando en el laboratorio un medio incrustante y corrosivo por separado, basándose en normas y técnicas electroquímicas. Así mismo se hace una compilación de teoría en corrosión e incrustación, haciendo ver que estos fenómenos generalmente se presentan simultáneamente. Este estudio está orientado al tratamiento de aguas de proceso y recuperación secundaria de petróleo.

ABSTRACT

This paper's objective is to find an optimum concentration for aminotrimethylenphosphonic acid (ATMP) - as well as its zinc salt - as inhibitors of deposits and corrosion on carbon steel (1035) pipes, through a lab simulation of scaling environment and separately a corrosive environment, based on norms and electrochemical methods. Another of the goals is to compile theory on corrosion and scaling, showing that this phenomena usually appear simultaneously. This study is oriented toward the treatment of processing water and secondary oil recovering.

INTRODUCCION

Los cada vez más graves problemas económicos a que se enfrenta el mundo son resultado en parte, de la gran demanda que va en aumento, de los recursos que dispone el hombre hoy por hoy. Este fenómeno está induciendo a todas las personas que tienen de alguna manera una relación honesta con el manejo de los recursos, en el mejor de los casos, a plantear soluciones prácticas en la optimización de estos, y también por otro lado buscar otro tipo de recursos que se puedan explotar en forma razonable de acuerdo al contexto en cuestión. Es posible darse cuenta de la importancia de las materias primas con tan solo ver como se cotizan a diario en el mercado mundial según la oferta y la demanda, como por ejemplo: productos agrícolas, hidrocarburos, carbón y minerales.

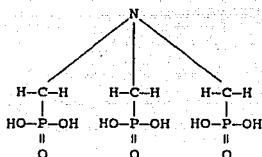
En cuanto a la manufactura de metales y sus aleaciones, encontramos reportados datos muy significativos de países desarrollados, como la pérdida económica que hay por efecto de la corrosión, esto es en promedio, el 3% del producto interno bruto¹. Aún con todos los beneficios y aplicaciones de los metales, el problema de corrosión se presenta. Esto es justificable, puesto que la Naturaleza trata de recuperar lo que se le ha quitado. Por lo que nos vemos envueltos en una guerra contra el ataque de los elementos aliados de la Naturaleza como el: oxígeno, cloruros, sulfatos y bacterias. Pero las armas con que contamos, sin ser absolutamente efectivas, nos permiten el estudio y dominio de las formas de ataque y lograr tener un noble aliado llamado: "TIEMPO".

"Nunca se ganará la guerra, pero sí se puede fijar la hora de la rendición".

La idea de el presente trabajo es aplicar un agente que retarde la corrosión y la formación de depósitos. Hay muchas formas de corrosión e incrustación. Este estudio trata la corrosión que se presenta en medio húmedo, cuando el metal o aleación está en contacto con un electrólito. Para esto, se propone una molécula orgánica como inhibidor de corrosión que es la sal de zinc del ácido aminotrimetilenfosfónico (ATMP)².

Este ácido lo fabrican y venden en México Polaquimia, Buchman Laboratories y Monsanto anunciándolo como sigue³:

- inhibe corrosión
- inhibe incrustación
- presenta efecto umbral
- dispersante
- defloculante
- Estabilizador de H₂O₂



Aunque se comercializa como inhibidor de corrosión, esta molécula es corrosiva para aleaciones que contienen cobre y latón, para acero sólo es satisfactoria en concentraciones de 50 a 100 mg/l y en concentraciones todavía más altas del orden de 500 mg/l actúa como pasivador. Por otro lado se confirma que es un buen reactivo para inhibir incrustación. Tiene un poder de secuestro mucho mayor a comparación de otros quelantes conocidos y frecuentemente aplicados.

Es importante recordar que los problemas de incrustación y corrosión rara vez se presentan por separado, la primera parte de la tesis se dedica a la corrosión y la siguiente al problema de la incrustación, que no deja de ser más importante que la corrosión.

Las dificultades más frecuentes por incrustación son: baja transferencia de calor en puntos localizados en donde hay temperaturas superiores al perfil normal de temperatura, obstrucción total o parcial de tuberías, aumento en la presión de los tubos no tapados, estallamientos y una baja eficiencia. Existen muchos tipos de incrustación, los cuales pueden clasificarse en tres categorías y nombrar según el tipo en: biológica, orgánica e inorgánica.

Para los fines del estudio sólo se analizan las incrustaciones más frecuentes que son las de tipo inorgánico, sugiriendo métodos para prevenirlas y evitarlas. Sin embargo, se debe tener un buen criterio para saber cuando es apropiado quitar la incrustación, ya que en algunos casos es deseable como una protección de las tuberías para prevenir la corrosión. Se sabe de casos en los que la misma incrustación es corrosiva, debido a que hay especies químicas como los cloruros que pueden pasar a formar parte del depósito y atacar la superficie metálica.

El vehículo de las incrustaciones es el agua, nacen y van creciendo en forma perpendicular al fluido. El crecimiento de los cristales se favorece muchísimo cuando el fluido formador de la incrustación permanece estancado en las tuberías y en la mayoría de los casos, cuando aumenta la temperatura.

En la siguiente página, se pueden ver algunas composiciones y clasificaciones de depósitos en función de la temperatura.

La mayoría de los tipos de incrustación provienen de los procesos geológicos. Directa o indirectamente, son los responsables del origen de las incrustaciones. También algunos procesos biológicos contribuyen tanto a la incrustación como a la corrosión. Por ejemplo, el transporte de algunos sedimentos y piedras que se van disolviendo y arrastrando al mar son parte del alimento de organismos como el coral, que va fijando y reduciendo; o una ostra que transforma las sales en una perla.

En experimentos realizados se confirma, que en donde es atacado el metal por corrosión se forma un centro activo para el inicio de un depósito. En algunos de los procesos que están bajo tierra donde hay incrustación, como en un pozo de petróleo o de agua, la selección de materiales es un factor muy importante, ya que la incrustación y corrosión son críticos para su rentabilidad, puesto que cantidades enormes de agua son arrastradas junto con el petróleo.

Composición y clasificación de depósitos por aguas incrustantes.

TEMP.	<100°C	>100°C	>100°C	>>100°C
CONDICIONES:	Con o sin evaporación.	Sin evaporación.	Con evaporación	Depósitos de vapor-
EQUIPO DONDE SE HACE LA INCRUSTACION	Tanques, sist. de enfriamiento, calentadores ind. de agua, tuberías.	Alimentación a calentadores, sist. de enfriamiento.	Generadores de vapor.	Aspas de turbinas, válvulas.
COMPOSICION	<p><u>Aragonita</u> $2CaCO_3$ <u>Baterita</u> $BaSO_4$ <u>Yeso</u> $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ <u>Calcita</u> $CaCO_3$ <u>Geotita</u> $\alpha Fe_2O_3 \cdot H_2O$ <u>Hidroxipatita</u> $Ca_3(PO_4)_2(OH)_2$ <u>Acetite</u> Compuestos de carbón. <u>Biológicos:</u> 1) Bacterias sin esporas 2) Bacterias con esporas 3) Hongos 4) Algas y diatomeas 5) Crustaceos</p>	<p>Los anteriores depósitos y: <u>Anhidrita</u> $CaSO_4$ <u>Fosfato de magnesio</u> <u>basico</u> $Mg_3(PO_4)_2$ $Mg(OH)_4$ <u>Brucita</u> $Mg(OH)_2$ <u>Magnetita</u> Fe_3O_4 <u>Serpentino</u> $3MgO \cdot SiO_2$ $2H_2O$ Depósitos biológicos rara vez encontrados.</p>	<p>Los anteriores depósitos menos los biológicos <u>Acetita</u> $Na_2O \cdot Fe_2O_3$ $4SiO_2$ <u>Analcita</u> $Na_2O \cdot Al_2O_3$ $4SiO_2 \cdot 2H_2O$ <u>Hidróxido de calcio</u> $Ca(OH)_2$ <u>Cobre</u> <u>Cu</u> <u>Cuprita</u> Cu_2O <u>Oxido de hierro</u> FeO <u>Hematita</u> Fe_2O_3 <u>Xenonitita</u> $5CaO \cdot SiO_2$ H_2O 2 <u>Fosfato de hierro y sodio</u> $NaFePO_4$ <u>Tenorita</u> CuO <u>Tenardita</u> Na_2SO_4</p>	<p>Estos depósitos fueron encontrados en las aspas de turbinas, válvulas y otros equipos en contacto con vapor. <u>Silicio amorfo</u> SiO_2 <u>Analcita</u> $Na_2O \cdot Al_2O_3$ $4SiO_2 \cdot 2H_2O$ <u>Burqueita</u> Na_2CO_3 $2Na_2SO_4$</p>

La siguiente tabla es una estimación según Nordell⁴ de los volúmenes de agua que manejan diferentes industrias:

Industria del:	Ton. de H ₂ O / Ton. Material
Acero	250
Aluminio	1200
Papel	700
Petróleo	681.3 litros H ₂ O/barril de petróleo crudo
Petróleo Refinado	2914.45 litros H ₂ O/barril de petróleo refinado

Una de las industrias más grandes productoras de pigmentos usa 60 millones de toneladas de agua por 400 toneladas al año de pigmentos.

Aproximadamente 753,000 litros de agua se necesitan para hacer una tonelada de rayón viscoso; 2,271,000 litros para hacer una tonelada de hule sintético; 1,135.5 litros para un barril de cerveza y de 600 a 1000 m³ por tonelada de carbón quemado para generar vapor.

En la explotación del petróleo, en 1912 se descubrió accidentalmente que si se inyectaba agua a los pozos vacíos, se podía recuperar una mayor cantidad de este energético. Al principio se utilizó agua blanda y fresca, de los alrededores, pero conforme fue bajando la disposición del líquido, se optó por reutilizar el agua que se produce con el petróleo de los pozos. Esta agua al tener una dureza muy alta era necesario tratarla, calentarla y separarla. En algunos casos esto no era posible, teniendo que utilizar otro tipo de agua de otros pozos para mantener continua la extracción. Al mezclar el agua de pozos diferentes no siempre hay compatibilidad entre ellas por lo que se presentan cambios drásticos en las propiedades químicas del agua y consecuentemente un aumento en los sólidos disueltos totales y precipitación de sales; sin contar con los problemas de corrosión.

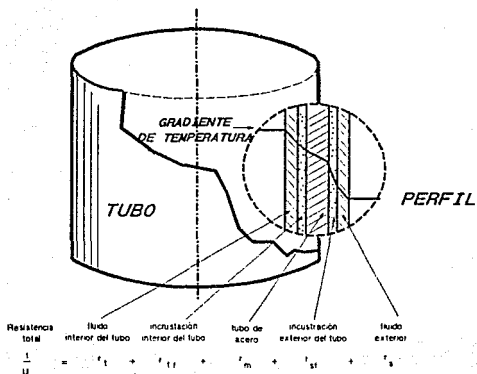
Es ideal que el agua que se utilizará para la inyección tenga un mínimo de presión para eliminar el CO₂, y no sea tan

agresiva para los metales con que estará en contacto; que no lleve sales incrustantes, que sea un buen desplazante del petróleo y por último, lo más difícil, que sea compatible con el agua asociada con el petróleo.

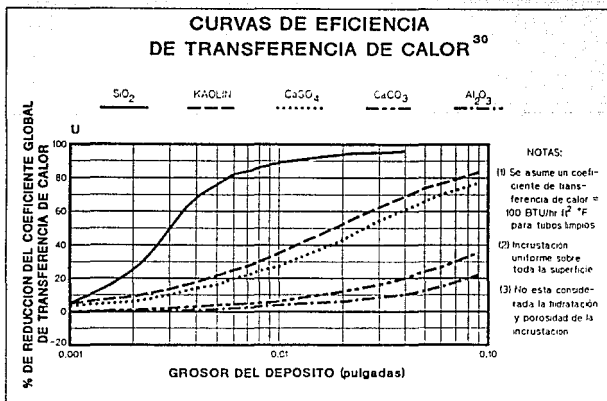
Cuando se habla de tratar el agua para inhibir la corrosión, se puede pensar en inversiones millonarias al año, sin contar los inhibidores de incrustación. La tendencia de estos inhibidores es a aumentar su uso. Por cuestiones de contaminación hay que hacer la mejor selección y continuar las investigaciones sobre nuevas formulaciones y moléculas.

En el diseño de intercambiadores de calor no es suficiente la selección de materiales, hay que considerar según el medio factores de ensuciamiento, que no es otra cosa que depósitos o incrustaciones de microorganismos, algas, lodos y sales entre otros. El mecanismo de cómo llegan a formarse estos depósitos es complejo y no se puede explicar con un modelo matemático. Para considerar su efecto, en el diseño se requiere apoyarse en observaciones, que se traducen en bases para considerar las constantes de transferencia de calor, área y temperatura promedio, por mencionar algunos.

La conductividad térmica, en la mayoría de los depósitos es mucho menor a la del acero y aún en casos en donde hay solo una pequeña película de incrustación, ya actúa como aislante. Esto trae como consecuencia que para mantener la transferencia de calor deseada en el fluido de interés, se tenga que aumentar la temperatura promedio para compensar el efecto aislante del depósito. Entre mayor es el efecto aislante o mayor la incrustación, mayor es el aumento de la temperatura, lo cual puede terminar en una falla del equipo y un elevado costo por bombeo, puesto que aumenta el coeficiente de fricción. Cuando se hacen evidentes estos problemas, la solución ya no es un inhibidor de incrustación (mantenimiento preventivo) sino la limpieza del equipo con un producto químico diferente, (en el mejor de los casos) o raspar físicamente con herramientas adecuadas (mantenimiento correctivo).



SUMA DE RESISTENCIAS AL INTERCAMBIO DE CALOR EN TUBOS



El mantenimiento preventivo de estos equipos hace mucho más fácil el trabajo y la operación, además de que en la mayoría de los casos es más económico hacer el mantenimiento preventivo que el correctivo. Es muy importante hacer una buena selección de los productos químicos empleados para estos fines ya que algunos son extremadamente contaminantes como es el caso de los polimetacrilatos.

Cabe recordar que aproximadamente el 70% de la superficie de la tierra es agua, y que los mares son la clave del equilibrio entre la evaporación y la lluvia, por lo que hay que mantenerlos limpios.

El movimiento del agua por la atmósfera, la superficie terrestre y bajo la tierra, regresando al final nuevamente al océano, forma un ciclo el cual se conoce como ciclo hidrológico, y los cambios químicos que ocurren en el agua en este proceso están dentro de un ciclo hidroquímico.

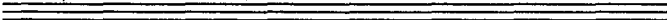


En nuestro planeta el promedio de precipitación es de 1286.9 m³ por día y se estima que de 2.7 a 5.4 toneladas de sólidos por cada Km² son depositados al año por la lluvia, considerando que el agua lleva un promedio de 2 a 5 ppm de sólidos.⁵

A través de este trabajo, se podrá percibir que solo se está tocando una pequeña parte del área tan grande de los temas de:

CORROSION E INCRUSTACION

Pero por todo lo anterior se tiene el mayor interés en contribuir a solucionar estos problemas cotidianos en nuestro mundo.



I. CORROSION

1.1.- La corrosión.

Desde un punto de vista fisicoquímico todos los procesos de corrosión son electroquímicos por lo que se explica la corrosión con un modelo que consta de diminutos conductores de corriente, ánodos, cátodos y un electrólito que cierra el circuito como medio de transporte para los iones.

Con este modelo se derivan varias teorías que explican más tipos de corrosión⁶. A continuación se citan algunas.

Corrosión uniforme.

Este tipo de corrosión como su nombre lo dice trata de un ataque homogéneo sobre la superficie metálica, lo cual permite estimar la vida útil de una estructura en forma precisa.

Corrosión galvánica.

Ocurre cuando un metal o aleación es acoplado a otro en el mismo electrólito y la velocidad de corrosión se ve afectada principalmente por los siguientes parámetros.

- a) Diferencia de potencial (entre los metales acoplados).
- b) El electrólito.
- c) La superficie metálica (estructura molecular).
- d) La resistencia a la polarización.
- e) La relación geométrica de los componentes metálicos o aleaciones.

Corrosión por picado.

Ocurre en una aleación o metal con una superficie poco uniforme expuesta la medio corrosivo que permite la formación de celdas localizadas. El medio corrosivo debe tener iones como los cloruros o sulfatos que favorezcan el ataque. Por lo regular lo aniones de ácidos fuertes provocan picaduras.

Corrosión por hendiduras.

Esta corrosión se ve favorecida en aquellos electrolitos en donde la renovación del medio corrosivo solo puede ocurrir por difusión, como ocurre en la corrosión al aire libre, en donde las

superficies dentro de las uniones quedan sujetas a largos periodos de humedad provocando la formación de celdas de aireación diferencial que conllevan a puntos localizados de corrosión.

Corrosión bajo tensión.

Es cuando un metal dúctil falla en alguna parte como resultado de la corrosión y la tensión a la que es sometido.

Fragilización por Hidrógeno.

Se produce una fractura en la estructura por una alta velocidad de corrosión uniforme con hidrógeno y posteriormente una tensión.

Corrosión por fatiga.

Cuando hay un esfuerzo cíclico de tensión y compresión y un medio corrosivo. Este mecanismo carece de especificación del medio corrosivo asociado con los otros tipos de agrietamiento por el medio.

A través de la termodinámica podemos predecir las reacciones involucradas en la corrosión, que no son otra cosa que cambios de niveles de energía.

Al sumergir un metal en un electrólito se origina un campo eléctrico que provoca una serie de reacciones en la interfase metal-electrólito, que asociadas al cambio de potencial del metal podemos interpretarlas para explicar los cambios que ocurren.

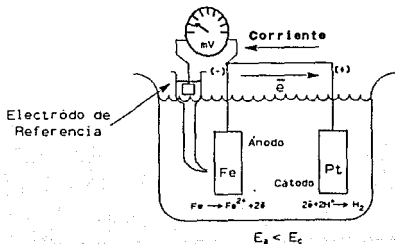


FIGURA 1.1.1. CELDA DE CORROSION.

Con un voltímetro podemos medir la diferencia de potencial entre dos metales en un electrólito, pero si se desea conocer el potencial de corrosión de cualquiera de estos metales en el medio, es necesario tener un electrodo de referencia ya que de lo contrario la lectura no tiene un valor absoluto en la medición. El electrodo de referencia siempre tiene un potencial conocido al cual podemos relacionar el potencial del electrodo³¹.

En los experimentos realizados en este trabajo se utilizó un electrodo de calomelanos saturado.

ELECTRODOS DE REFERENCIA

Tipo de electrodo	Reacciones Electroódicas	Potencial a 25 °C Electrodo Normal de H ₂
Calomel Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	E = 0.276 - 0.059 log[Cl ⁻] E = 0.244 V (KCl sat.) Coef. de temp.: -0.65 mV/ °C
Mercurio/sulfato mercurioso Hg/Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ⁼	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{=}$	E = 0.615 - 0.295 log[SO ₄ ⁼] E = 0.71 V (K ₂ SO ₄ sat.)
Plata/cloruro de Plata Ag/AgCl, Cl ⁻	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	E = 0.222 - 0.059 log[Cl ⁻] Coef. de temp.: -0.6 mV/ °C E = 0.288 V (0.1 M KCl) E = 0.222 V (1 M KCl) E = 0.25 V (agua de mar)
Cobre/sulfato de cobre Cu/CuSO ₄ , Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	E = 0.34 + 0.0295 log[Cu ²⁺] E = 0.318 V (CuSO ₄ sat.) Coef. de temp.: -0.9 mV/ °C
Zinc/agua de mar	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	E = -0.80 V

Por otro lado el potencial standard de los elementos están referidos al del hidrógeno, que por acuerdo es cero. Las condiciones para determinar los potenciales son a 1 atmósfera de presión y 25 °C de temperatura, las disoluciones en equilibrios de sus propios iones a una concentración de gramo ion por litro. Estos potenciales se conocen como serie de fuerza electromotriz (FEM). He aquí un resumen.

Potenciales en medio ácido.

Reacción en equilibrio	E°_H (Volts)
$Au^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Au^{\circ}$	1.7
$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	1.23
$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt^{\circ}$	1.20
$Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag^{\circ}$	0.80
$Fe^{3+} + 1e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu^{\circ}$	0.34
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.15
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2^{\circ}$	0.00 (convención)
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{\circ}$	-0.136
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni^{\circ}$	-0.25
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe^{\circ}$	-0.44
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr^{\circ}$	-0.744
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^{\circ}$	-0.763
$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti^{\circ}$	-1.628
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al^{\circ}$	-1.66
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg^{\circ}$	-2.363

Entre más negativo sea el potencial, cuanto mayor será la tendencia a oxidarse.

Todos los cambios en la naturaleza de los elementos son a causa de su tendencia a llegar a un nivel de máxima estabilidad. Una vez alcanzada esta estabilidad se dice que se ha alcanzado el punto de menor energía.

Considerando un sistema electroquímico, cualquier esfuerzo para cambiar la distribución de cargas requerirá un trabajo. El sistema puede desarrollar un máximo trabajo solo cuando el cambio es desarrollado en el equilibrio. Recordando la segunda ley de la termodinámica, cada entidad química tiene una energía libre (G). El campo eléctrico cargado de una pila también tiene una energía eléctrica $g\phi$ donde la energía total se puede expresar como:

$$G = G^{\ominus} + g\phi$$

El potencial eléctrico ϕ es el trabajo consumido por una unidad de carga positiva desde el infinito. La carga eléctrica se expresa como g y G^{\ominus} , la energía química libre.

Las curvas de Morse muestran un perfil de la energía libre de iones expulsados de la superficie metálica hacia afuera hasta

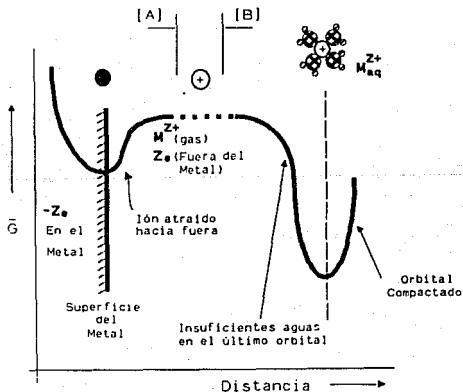


FIGURA 1.1.2. ESQUEMA DE MORSE QUE MUESTRA LA ENERGIA LIBRE DE IONES QUE SALEN DEL METAL [A] Y SUBSECUENTEMENTE SOLVATADOS [B].

solvatarse. En la figura 1.1.2 se muestra un proceso de disolución donde un ion M es extraído de la superficie a un disolvente polar como el agua.

El M^{z+} acuoso puede tener seis moléculas de solvatación de agua dependiendo del tipo de electrólito como por ejemplo hidróxido, amonio, sulfato hidratado, etc. Este tipo de fenómeno es el que ocurre en la superficie de un metal cuando se corroe.

En un diagrama de Pourbaix, aunque con ciertas limitaciones, se pueden marcar las condiciones bajo las cuales ocurre el fenómeno de disolución de un metal y las especies que son más estables en este medio. Asimismo se puede hacer un diagrama para el oxígeno, el agua y el hidrógeno.

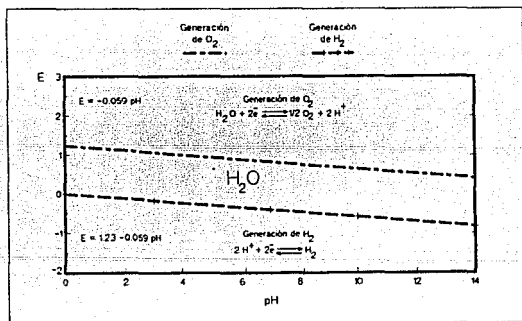


FIGURA 1.1.3. DIAGRAMA DE POURBAIX PARA EL SISTEMA $O_2 - H_2O - H_2$.

Estos diagramas están hechos para condiciones de $25^\circ C$ y presión de una atmósfera. El diagrama 1.1.4 exhibe las especies que prevalecen a diferentes pH 's con su respectivo potencial para el hierro. En la figura 1.1.5 se indica a diferentes pH 's el comportamiento del hierro; en un pH alcalino se puede favorecer la pasivación.

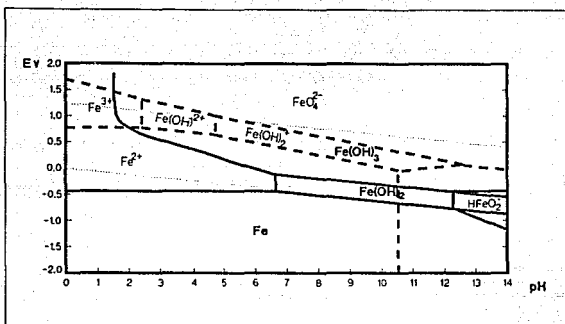


FIGURA 1.1.4. DIAGRAMA DE POURBAIX PARA HIERRO A 25°C.
SE CONSIDERAN COMO CUERPOS SOLIDOS Fe, Fe(OH)₂, Y Fe(OH)₃.

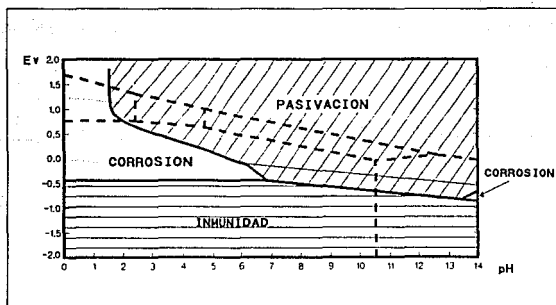


FIGURA 1.1.5. ZONAS DE CORROSION, PASIVACION E INMUNIDAD
DE HIERRO A 25°C.

1.2.- Principios de polarización potenciodinámica.

La mayoría de los procesos de corrosión pueden ser explicados con reacciones electroquímicas. De lo cual desprende la idea de desarrollar técnicas electroquímicas para estudiar el fenómeno. Mediciones de la relación potencial corriente bajo condiciones cuidadosamente controladas, dan importante información sobre la velocidad de corrosión, películas de inhibidores, recubrimientos, pasivación y tendencia a picaduras.

La polarización potenciodinámica anódica sirve para la caracterización de un metal por medio de su relación potencial corriente, la cual se determina rápidamente haciendo un prebarrido en el sentido positivo y después se hace la medición como si se tratara de un ánodo que se corroe.

Como antes se mencionó, cuando un metal se sumerge en un líquido corrosivo, el espécimen asume un potencial de corrosión (E_{corr}). Este espécimen en el potencial de corrosión tiene al mismo tiempo en la superficie corrientes anódicas y catódicas las cuales tienen la misma magnitud, por lo cual no hay corriente neta que se pueda medir. El espécimen actúa como si estuviera en equilibrio con el sistema, pero se corroe. El potencial de corrosión es definido como el potencial en el que la velocidad de oxidación es igual a la de reducción.

Si la muestra es "polarizada" para volver más positivo su potencial, es decir, si se aplica una FEM que obligue a cambiar el potencial de corrosión, podemos medir una corriente neta que representa la diferencia entre la corriente anódica y catódica; tendiendo a ser nula la corriente catódica entre más positivo sea el potencial. Y si volvemos más negativo el potencial, lo que encontraremos es que predominará la corriente catódica a expensas de la anódica.

Experimentalmente los resultados de la polarización son las gráficas de potencial contra el logaritmo de la corriente, ya que tal corriente puede variar en un orden muy grande. Este tipo de gráficas representan una "polarización potenciodinámica" las cuales se hacen en papel semilogarítmico.

A continuación se muestra un ejemplo de polarización potenciodinámica anódica para un acero inoxidable 430 con el fin de ubicar al lector con la información más elemental que se puede obtener de estas curvas:

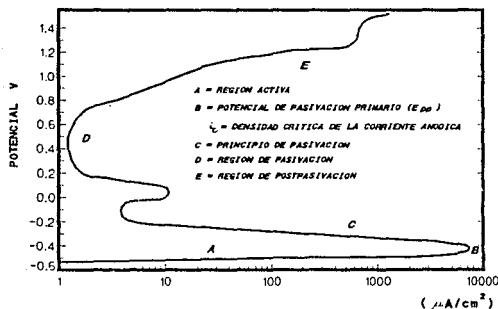


FIGURA 1.2.1. POLARIZACION POTENCIODINAMICA PARA ACERO 430 INOXIDABLE.

La sección A de la figura 1.2.1 se le conoce como región de actividad, en la que el metal se corroe conforme se haga más positivo el potencial. En B es cuando la velocidad de corrosión llega a un máximo como lo indica la corriente y después comienza una región de prepasivación. En esta zona es donde se puede hablar del comienzo de una película protectora con subproductos de corrosión insolubles en la disolución corrosiva y adheridos a la superficie, o de un inhibidor de corrosión que comienza a formar una película protectora. En la sección C la corriente disminuye rápidamente conforme va aumentando la formación de la película. Una pequeña protuberancia se observa siguiendo la sección D donde hay pequeñas variaciones de la corriente conforme aumenta el potencial. Por último, la zona E se conoce como transpasivación y aquí la película protectora pierde todo efecto positivo sobre la superficie.

Como se puede ver, este tipo de curvas dan mucha información además de prevenir lo siguiente:

- 1) La disposición del metal para pasivarse espontáneamente en cierto medio corrosivo.
- 2) Las condiciones bajo las cuales se mantiene pasivado el metal.
- 3) La duración del metal manteniéndolo pasivado.

1.3.- Algunos métodos para evaluar la velocidad de corrosión.

Así como se ha expuesto la parte cualitativa de la corrosión también se pueden hacer mediciones cuantitativas para determinar la vida útil de un material y como prevenir su deterioro.

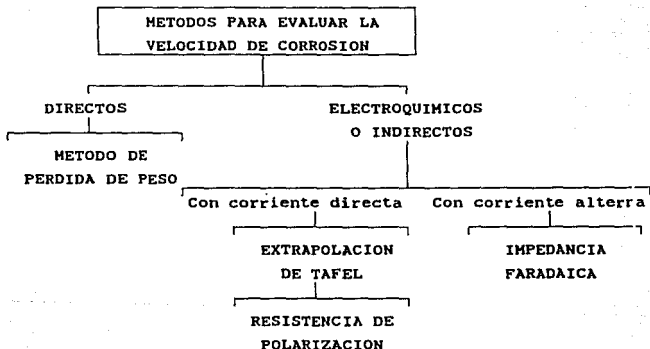


Figura 1.3.1

Los métodos directos aunque todavía son de gran utilidad como apoyo a los métodos indirectos tienen la desventaja que se tienen que hacer en tiempos de experimentación muy prolongados, además se debe utilizar en pruebas donde no hay corrosión localizada. Por otro lado, los métodos electroquímicos en cuestión de horas o minutos dan resultados precisos.

Pérdida de peso.

Esta técnica es de fácil aplicación. Se toman tres muestras o más del metal sin grasa y con la superficie homogénea, se introducen en el medio corrosivo dando como mínimo 7 días. Las muestras previamente a la prueba tienen que ser pesadas y medida su área. Al final del experimento se limpian las muestras y se pesan; siendo posible obtener la velocidad de corrosión en las siguientes unidades:

milésima de pulgada por año	(mpy)
milésimas por año	(mm/y)
gramos por metro cuadrado hora	(g/m ² h)
miligramos por decímetro cuadrado día	(mdd)
microgramos por metro cuadrado segundo	(μg/m ² s)

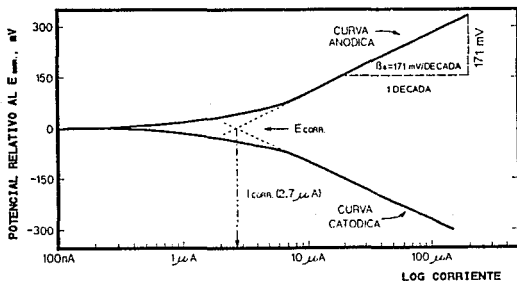


FIGURA 1.3.2. CURVA DE TAFEL EXPERIMENTAL.

Extrapolación de Tafel.

Con la gran ventaja de obtener resultados casi inmediatamente y con una excelente precisión, las técnicas electroquímicas han adquirido una mayor importancia.

En la extrapolación de Tafel se polariza 300 mV en el sentido anódico y catódico a partir del potencial de corrosión (E_{corr})

con un potenciostato la muestra de metal sumergida en la solución de prueba; con la corriente resultante se elabora una grafica en una escala logarítmica como se ve en la figura 1.3.2.

De esta gráfica se obtiene la corriente i_{corr} en el potencial de corrosión E_{corr} extrapolandocomo se muestra en la Fig. 1.3.2. Estas curvas están representadas por la ecuación de Tafel.

$$\eta = \beta \log \frac{i}{i_{corr}}$$

Donde:

η = el sobrepotencial (Eaplicado - E_{corr})

β = constante de Tafel

i_{corr} = corriente de corrosión

i = corriente al sobrepotencial η en μA

Si arreglamos la ecuación anterior obtenemos

$$\eta = \beta (\log i - \log i_{corr})$$

La gráfica de η vs $\log i$ es una recta con pendiente β . Esta gráfica es válida para corrientes anódicas y catódicas, donde las pendientes β_a y β_c (constantes de Tafel) pueden ser diferentes; y tienen por unidades mV/década. (Una década es un orden de magnitud).

Como se muestra en la gráfica 1.3.2 existe una región de linealidad como mínimo de una década; a esa región se le llama región de Tafel. En el método de extrapolación de Tafel se polariza el metal en estudio (electrodo de trabajo) +/- 300 mV a partir del potencial de corrosión, donde la corriente resultante se traza como $\log i$, para que por extrapolación se calcule la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) al potencial de corrosión (E_{corr}).

Una vez encontrada la corriente de corrosión podemos encontrar en el potencial de corrosión la velocidad de corrosión como sigue de acuerdo a las leyes de Faraday:

$$Q = \frac{n F W}{M}$$

Donde:

Q = Coulombs intercambiados

n = número de electrones que intervienen

F = constante de Faraday (96,487 Coulombs/mol)

w = masa de la especie metálica

M = peso molecular de la especie metálica

Usando el concepto de peso equivalente de un elemento que es su peso molecular entre el número de electrones intercambiados por mol: $P.E. = M/n$, despejamos w y sustituimos:

$$w = \frac{P.E. \cdot Q}{F}$$

también: $Q = i t$,

$$w = \frac{i t P.E.}{F}$$

arreglando la ecuación:

$$\frac{w}{t} = \frac{i P.E.}{F}$$

donde w/t es el peso perdido de la especie en un tiempo, esto es la velocidad de corrosión V.C.

$$V.C. = \frac{i P.E.}{F}$$

La velocidad de corrosión la podemos expresar en diferentes unidades. Tomando como unidades de corrosión mg/dm^2 día se divide la expresión anterior entre el área (A):

$$V.C. \text{ (} \mu g/cm^2 \text{ seg)} = \frac{i P.E.}{A F}$$

convertimos gramos a miligramos, centímetros cuadrado a decímetros cuadrados y segundos a días, quedando:

$$V.C. = \frac{8.95 \times 10^{-1} P.E. i_{corr}}{A}$$

Donde:

P.E. = peso equivalente en mg.

i_{corr} = corriente de corrosión en A

A = área del electrodo en dm^2

V.C. = velocidad de corrosión en $mg/dm^2 \text{ día}$

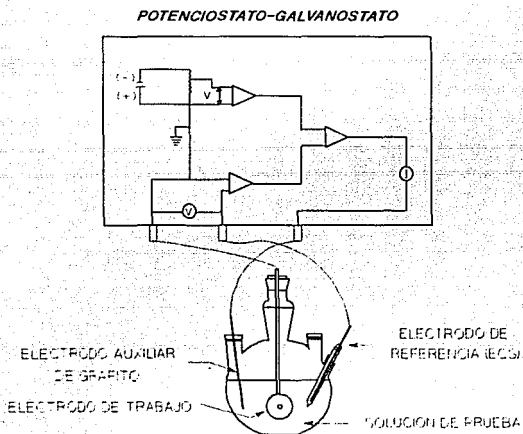


FIGURA 1.3.3. CONEXION Y CIRCUITO DE UN POTENCIOSTATO CON UNA CELDA DE PUEBA.

El equipo necesario para hacer las curvas y determinar el potencial y corriente de corrosión, es un potenciostato que está conectado a una celda con un electrodo de referencia, uno de trabajo y un contraelectrodo.

En los ensayos con este método las curvas de polarización representadas en papel semilogarítmico con un sobrepotencial de ± 120 mV a partir del potencial de corrosión, tienen un comportamiento lineal (región de Tafel).

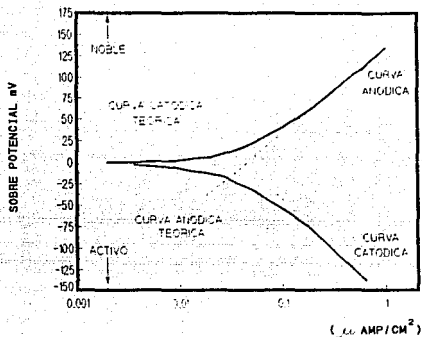


FIGURA 1.3.4. COMPARACION ENTRE SOBREPOTENCIAL DE ACTIVACION CALCULADO Y MEDIDO, PARA OXIDACION Y REDUCCION DE IONES FERROSO Y FERRICO DE ACERO INOXIDABLE 304.

Para darse una mejor idea y tener más confianza en la medición se acostumbra representar gráficamente tanto las curvas catódica como anódica y obtener la densidad de corriente total al potencial de corrosión y de ahí la velocidad de corrosión.

Resistencia de Polarización.

La polarización se entiende como el cambio del potencial de equilibrio de la especie metálica al paso de electrones a través de esta⁷.

Existen tres tipos principales de polarización:

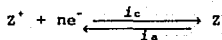
- por activación
- por concentración
- por resistencia óhmica (caída de potencial)

En las próximas páginas se explican estos tipos de polarización de acuerdo al tratamiento de Stern y Geary⁸, para después continuar con el método de resistencia de polarización.

Polarización por activación.

En las reacciones electroquímicas se ha encontrado que su velocidad está regulada por una barrera de potencial, que requiere de una energía de activación.

Suponga una sustancia Z en solución conteniendo sus iones Z^+ en el equilibrio:



donde i_c e i_a son las corrientes catódica y anódica. En el equilibrio las reacciones catódicas y anódicas tienen igual magnitud en transferencia de carga a la interfase metal-electrolito por consiguiente no hay cambio químico neto.

$$\Delta i = 0 = i_a - i_c \quad (1)$$

El potencial total η_t es:

$$\eta_t = 0 = (E_{sp} - E_{corr}) \quad (2)$$

Cuando la velocidad de reacción es controlada por un paso lento, como la barrera de potencial, se requiere de una energía de activación que puede ser en forma de sobrepotencial, para que desplace el equilibrio. Esto se puede medir con las siguientes ecuaciones de Tafel (ver extrapolación de Tafel).

$$i_c = i_{corr} \exp(-\eta/\beta_c) \quad (\text{corriente catódica}) \quad (3)$$

$$i_a = i_{corr} \exp(\eta/\beta_a) \quad (\text{corriente anódica}) \quad (4)$$

Donde:

β_a y β_c = pendientes anódica y catódica de Tafel

Al polarizar catódicamente el metal con un sobrepotencial, la corriente neta correspondiente a este potencial, es la diferencia entre la corriente catódica y la anódica, i_x :

$$i_x = i_c - i_a \quad (5)$$

Suponiendo un sistema con una barrera de energía simétrica en la interfase del electrodo $\beta_A = \beta_C$, las anteriores ecuaciones se pueden escribir así:

$$\eta = -\beta_z \log(i_c/i_{corr}) \quad (6)$$

$$\eta = \beta_z \log(i_a/i_{corr}) \quad (7)$$

Siendo: $\beta_z = 2.3\beta_c = 2.3\beta_A$.

Solo cuando la corriente anódica se hace mínima con respecto a la catódica se está en la zona de linealidad de la curva.

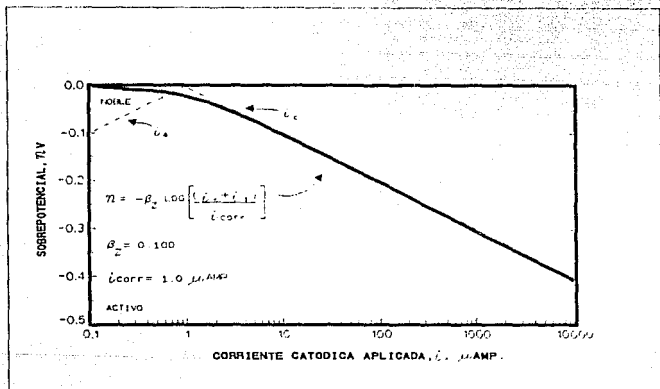


FIGURA 1.3.5. EFECTO DE POLARIZACION POR ACTIVACION.

Substituyendo la ecuación (5) en la (6) la ecuación que representa la polarización por activación con respecto a la i_c es:

$$\eta = -\beta_z \log \left[\frac{i_x + i_a}{i_{corr}} \right] \quad (8)$$

La gráfica anterior es un ejemplo de una perturbación del equilibrio por una polarización externa. Las velocidades de reacción anódica y catódica están en función de sus propios

mecanismos que caracterizan estas curvas. Aún así, las velocidades de reducción y oxidación no se pueden medir experimentalmente por separado.

La polarización por activación tiene sus complicaciones para ser medida ya que también pueden estar presentes como interferencias la polarización por concentración y la polarización por resistencia óhmica; cuando es grande la corriente de intercambio.

Polarización por concentración.

En las reacciones que ocurren en un electrodo los productos deben migrar al seno de la disolución y viceversa, las especies que reaccionan con el electrodo deben venir de la disolución a la superficie del metal.

La polarización por concentración se favorece cuando la velocidad de reacción o la corriente externa aplicada es grande y las especies que comienzan a oxidarse o reducirse no pueden enriquecer a la velocidad suficiente la interfase. La disolución que está adyacente al electrodo se satura de los iones reactantes y es entonces cuando la velocidad de reacción es controlada por la velocidad de difusión de las especies hacia la superficie. El potencial del electrodo cambia drásticamente hasta que ocurra otro proceso de reacción nuevo. La polarización por concentración se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$\eta_{\text{conc.}} = 2.3 (RT/nF) \log[(i_L - i_c)/i_L] \quad (9)$$

- Donde: i_L = corriente límite de difusión
 R = constante universal de los gases
 T = temperatura absoluta
 F = constante de Faraday

La gráfica 1.3.6 muestra la curva de polarización por activación combinada con la polarización por concentración.

$$\eta_c = -\beta_2 \log \frac{(i_x + i_0)}{i_{\text{corr}}} + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{i_L - i_c}{i_L} \right) \quad (10)$$

El sobrepotencial total η es la suma del potencial de polarización por activación, difusión y ohmico. Si se puede calcular de la siguiente ecuación⁹:

$$i_L = \frac{n F D C_0 A}{\delta} \quad (11)$$

Donde: n = No. de electrones transferidos hacia o desde el electrodo, al ion en solución.

D = coeficiente de difusión cm^2/s .

A = Superficie del electrodo en cm^2 .

δ = espesor de la película de difusión cm .

C_0 = Concentración en el seno de la disolución mol/cm^3 .

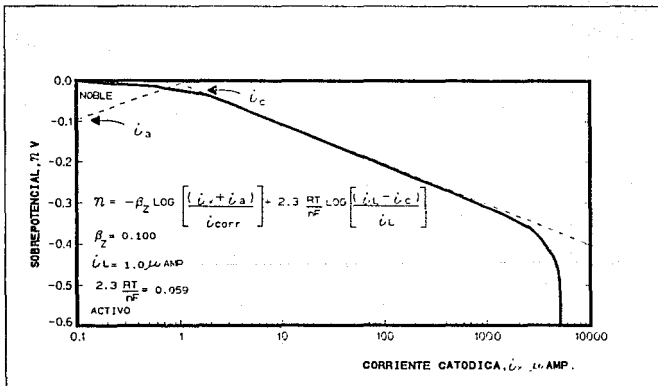


FIGURA 1.3.6. EFECTO DE POLARIZACIÓN POR ACTIVACIÓN Y CONCENTRACION EN LA ZONA CATÓDICA.

Polarización por resistencia óhmica.

El sobrepotencial aplicado en este caso es para vencer la resistencia del electrólito y de las partes no conductoras del

electrodo, es decir las resistencias entre el electrodo de referencia y el electrodo polarizado representará una contribución más al sobrepotencial total.

El sobrepotencial por parte de esta resistencia se mide con la siguiente ecuación:

$$\eta = i \times Kr \quad (12)$$

donde Kr está en ohms. En la figura 1.3.7 se muestra un ejemplo de la desviación de la conducta de Tafel para el área catódica.

La resistencia es función de la conductividad de la disolución, la distancia del electrodo que se estudia y de su geometría.

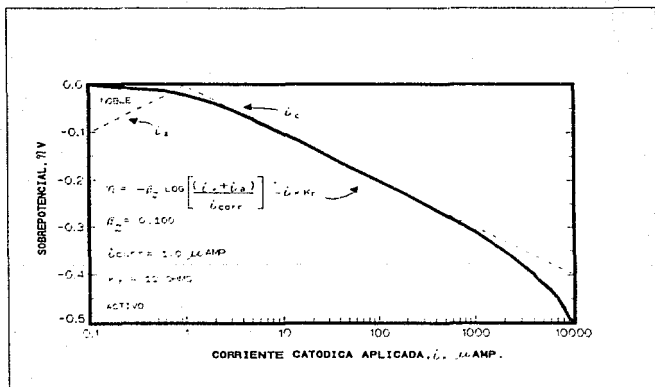


FIGURA 1.3.7. EFECTO DE POLARIZACION POR RESISTENCIA OHMICA.

Continuando con el método de resistencia de polarización, ésta también se define como la tangente de la curva de

polarización en el potencial de corrosión, esto es:

$$R_p = \left[\frac{\partial E}{\partial I} \right]_{E_{corr.}} \quad (13)$$

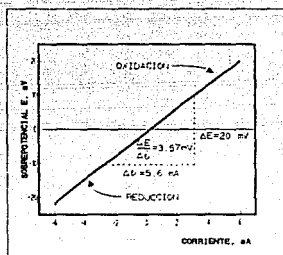


FIGURA 1.3.8. MEDICION EXPERIMENTAL DE RESISTENCIA A LA POLARIZACION.

La derivada parcial anterior también se puede escribir como:

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad (14)$$

Donde: $\Delta E = \eta$ = diferencia de potencial entre el potencial de corrosión y el potencial aplicado.

Δi = diferencia entre corriente anódica y catódica.

La diferencia Δi la podemos encontrar a partir de las ecuaciones (6) y (7):

$$-\eta / \beta_c = \log(i_c / i_{corr}) \quad (15)$$

$$\eta / \beta_a = \log(i_a / i_{corr}) \quad (16)$$

Donde $\beta_c = 2.3\beta_c$ y $\beta_a = 2.3\beta_a$.

Se despeja i_c e i_a y sustituimos en la ecuación (1).

$$i_c = 10^{-\eta/\beta_c} i_{corr}$$

$$i_a = 10^{\eta/\beta_a} i_{corr}$$

$$\Delta i = i_{corr} (10^{\eta/\beta_a} - 10^{-\eta/\beta_c}) \quad (17)$$

El término 10^Y matemáticamente se puede aproximar por series de potencias:

$$10^Y = 1 + 2.3Y + \frac{(2.3Y)^2}{2!} + \dots + \frac{(2.3Y)^n}{n!}$$

Cuando en el límite $Y \rightarrow 0$, a partir del segundo término se puede ignorar el resto de la serie sin introducir un error grande. Esta aproximación se conoce como "Aproximación de Bajo Campo" ya que la relación η/β debe ser pequeña.

$$10^{-\eta/\beta c} = 1 - 2.3(\eta/\beta c)$$

$$10^{\eta/\beta a} = 1 + 2.3(\eta/\beta a)$$

sustituyendo en la ecuación (17)

$$\Delta i = i_{corr} 2.3\eta \left[\frac{\beta a + \beta c}{\beta a \beta c} \right]$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta a \beta c}{2.3 i_{corr} (\beta a + \beta c)} \quad (18)$$

Normalmente β tiene valores entre 200 y 100 mV/decada por lo que en esos casos η debe ser 20 y 10 mV aproximadamente. El método también tiene el nombre de Resistencia de Polarización porque la R_p tiene unidades de resistencia (ohms). Simplificando la ecuación (18) se puede entender el significado de la R_p .

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{B}{i_{corr}} = R_p \quad (19)$$

$$i_{corr} = B/R_p \quad (20)$$

Cuando la $R_p \gg B$, la densidad de corriente es pequeña pero si la $R_p \ll B$, la densidad de corriente es grande. Por otro lado, si la temperatura del sistema se incrementa es de esperarse que la R_p disminuya, y si se usa un inhibidor de corrosión la R_p aumentará.

La densidad de corriente es directamente proporcional a la velocidad de corrosión, lo que significa que si aumenta la densidad de corriente la velocidad será mayor y viceversa.

Impedancia Faradaica.

La impedancia (Z) es en términos sencillos una resistencia al paso de corriente alterna en un circuito.

$$Z = V/I$$

En los circuitos eléctricos en serie que presentan una impedancia, se puede representar como:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}$$

donde R es la resistencia del circuito, X_L la reactancia inductiva, X_C la reactancia capacitiva.

Con la técnica de Impedancia Faradaica, en el sistema es posible aplicar una corriente alterna sin perturbar prácticamente el potencial de corrosión. La impedancia registrada en cada etapa del proceso de corrosión se representa en un circuito eléctrico equivalente, que permite estudiar los pasos y mecanismos que intervienen y controlan el proceso. Por ejemplo "R" puede representar la resistencia de la solución o la resistencia a la transferencia de carga; " X_C " la capacitancia por la doble capa electroquímica, que resulta por iones y moléculas de agua absorbidas. Para una explicación más detallada se pueden consultar las referencias 10, 11 y 12.

1.4.- El acero al carbón.

Los aceros al carbón en sus diferentes categorías tienen una producción por tonelaje bastante alta por su versatilidad y bajo costo.

Más de 50 tipos de la serie 10XX de acero al carbón existen y más de 30 tipos de la serie 11XX y 12XX de resulfurados.

Se pueden clasificar los aceros al carbón en tres grupos:

I Aceros hasta con 0.25% de carbón.

II Aceros de 0.25 a 0.55% de carbón.

III Aceros de 0.55 a 1.0% de carbón.

El acero 1035 con 0.35% de carbón es versátil y el más usado para cigüeñales, tubería, bridas y flechas. Su dureza es muy

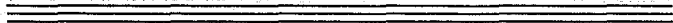
sensible a la variación de manganeso, silicio y elementos residuales. Tiene una densidad de 7.86 g/cm³.

La composición química de este acero es:

C	0.35%	Mn	0.60%
Si	0.25%	W	0.03%

Presenta una buena tendencia a la pasivación, sin embargo la capa de óxido que forma no es muy adherente, lo que lleva al desgaste homogéneo o localizado de la superficie en función de la agresividad del medio¹³.

Por su gran uso se escogió este metal como espécimen para inhibir su corrosión y los depósitos de sales, como ocurre en la industria del petróleo y así proponer una alternativa en la prolongación de la vida de este metal en el campo de trabajo.



II. INCRUSTACION

2.1.- Incrustaciones más frecuentes.

Las incrustaciones son de origen biológico, orgánico e inorgánico. Las biológicas ocurren por lo general a temperaturas por debajo de los 100 °C. Según el caso y la temperatura se pueden hacer algunas clasificaciones muy generalizadas de los posibles microorganismos que se depositan.

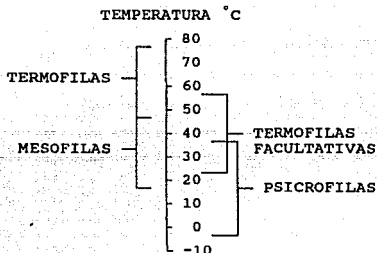


FIGURA 2.1.1. Rangos de temperaturas aproximadas de algunas bacterias.

En el caso de bacterias, hay muchas especies responsables de incrustaciones y al mismo tiempo de corrosión. El más dañino de estos seres es la bacteria anaerobia reductora de sulfatos llamada desulfovibrio desulfuricans.

La mayoría de los organismos acuáticos se ha adaptado a los rangos predominantes de temperatura de aguas superficiales y de mantos acuíferos subterráneos. Esto se repite en forma análoga en procesos y operaciones unitarias que asemejen artificialmente las condiciones propicias en que algunos organismos selectivamente se reproducen. Es por eso que se encuentran bacterias depositantes de hierro, algas, hongos y otras especies en una forma un tanto común en la industria.

**INFORME
DE ANALISIS MICROBIOLÓGICO.**

**CEREALQUIM
HYDRO**

Compañía: _____ Fecha de Muestras: 5/12/93
 Dirección: _____ Análisis No. 231064-5
 _____ Fecha de recepción por HYDRO 5/12/93
 Muestra marcada: REPRESA DE UNA TORRE DE ENFRIAMIENTO

Apariencia física: MATERIAL VERDE

(Todos los conteos expresados en cantidad de organismos por ml. de muestra).

BACTERIAS

AEROBIAS FORMADORAS DE LAMA

No formadoras de esporas

Flavobacterium 200 000
 Mycode 100 000
 Aerobacter NEG. Eri 171000
 Pseudomonas 10 000 000

Formadoras de esporas

B. Subtilis
 B. Cereus 1 500
 B. Megatherium 200
 B. Mycodei
 B. Mycodei
 B. Mycodei

AEROBIAS CORROSIVAS

Desulfovibro 10 000
 Clostridia 500

DEPOSITANTES DE HIERRO

Sphaerotilus NIQUERIA
 Gallionella

OTRAS BACTERIAS NIQUERIA

CONTEO TOTAL 47 000 000

OBSERVACIONES:

- FUSARIUM 1 000
- MUCOR 100
- PAECILOMYCES 100

HONGOS

MOHOS

Aspergillus
 Penicillium
 Trichopteryx
 Alternaria

LEVADURAS

Torula
 Manna 6 000
 Saccharomyces
 Rhodotorula

ALGAS

AZUL VERDE NIQUERIA

Coccolatona

VERDES NIQUERIA

Chlorococcus

DIATOMACEAS NIQUERIA

OTROS ORGANISMOS

NIQUERIA

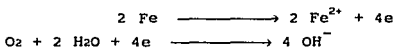
JEFE DEL LABORATORIO MICROBIOLÓGICO

**FIGURA 2.1.2. ANALISIS MICROBIOLÓGICO DE AGUA
RECIRCULANTE DE UNA TORRE DE ENFRIAMIENTO.**

Las incrustaciones de origen orgánico no son tan frecuentes en la mayoría de las industrias, pero en la del petróleo es un problema común. Es normal encontrar depósitos por aceites, asfaltenos, parafinas e hidrocarburos en general. Estos depósitos se acumulan en tuberías, estaciones de bombeo y tanques de gas; y todos ellos muy fácilmente se adhieren y provocan pérdidas económicas importantes.

Las incrustaciones que tienen todas las industrias son las de origen inorgánico. Son pocas las plantas que no dependen en forma directa del agua, porque casi todo se solubiliza en agua. Esto la convierte en un transporte ideal para los posibles depósitos inorgánicos. El agua trae concentraciones significativas de muchos minerales, en donde su solubilidad está siempre en función microorganismos, temperatura, presión, pH y gases disueltos. Estos últimos juegan un papel crítico en la solubilidad de especies iónicas. Por ejemplo, para los carbonatos disueltos si se incrementa la presión parcial de CO₂ hasta saturarla, se induce la precipitación de los carbonatos de magnesio o calcio. También el aumento de la concentración de oxígeno disuelto en presencia de hierro, puede llegar a formar algún complejo o depósito de éste.

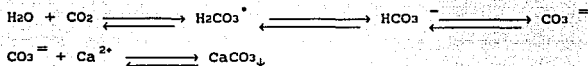
En general la principal atención recae en el CO₂, O₂ y H₂S. En cuanto al oxígeno, cuando se encuentra en aguas subterráneas su concentración es baja, pero al estar en contacto con la superficie juega un papel importante. Ocurren cambios significativos en el pH gracias a su participación en la corrosión.



El H₂S en presencia de oxígeno se reduce hasta formar azufre³² elemental que se deposita.



Con el dióxido de carbono frente al calcio o magnesio ocurren las siguientes reacciones:



En la última reacción el carbonato de calcio precipita porque se rebasa el producto de solubilidad entre el carbonato y el calcio.

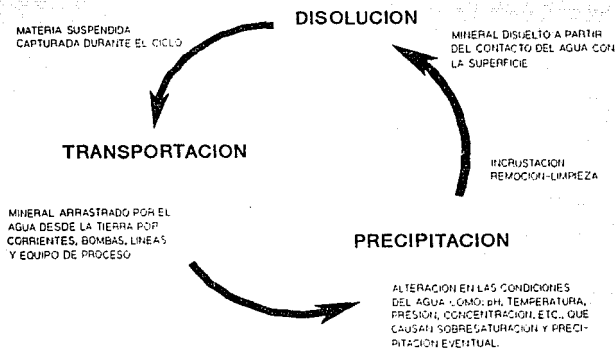


FIGURA 2.1.3. PROCESO DE INCRUSTACION.

El agua absorbe algo de CO_2 del aire, pero la contribución importante en aguas naturales es por la descomposición de materia orgánica en el subsuelo¹⁴. Si el agua de los mantos acuíferos se satura de CO_2 el pH puede llegar a bajar hasta 3.6, lo cual facilita la disolución de minerales. Muchos metales son más solubles a valores de pH bajos y conforme la alcalinidad aumenta otros forman carbonatos e hidróxidos que precipitan.

El efecto de la temperatura es sin duda uno de los factores más importantes, en teoría el poder de disolución del agua aumenta directamente con la temperatura, pero en el caso de sulfatos, carbonatos y fosfatos tanto de calcio como de magnesio esto no se

cumple. Al principio conforme aumenta la temperatura se incrementa ligeramente la solubilidad, pero después comienza a enturbiarse la solución y se forman depósitos. Contrariamente a la solubilidad de sulfato de bario aumenta con la temperatura, su depósito particularmente difícil de remover, se forma cuando desciende la temperatura. La explicación es posible encontrarla a través de la termodinámica, en donde se ven cambios de las constantes de equilibrio en función de la temperatura.

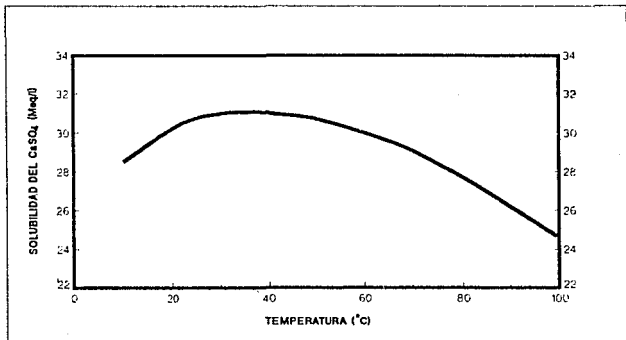
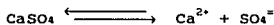


FIGURA 2.1.4. SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO EN AGUA DESTILADA A VARIAS TEMPERATURAS.

En presencia de compuestos químicos de tipo iónico conforme aumente su concentración en el agua, se favorece la solubilidad de otras especies químicas presentes.



$$K_{eq} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]_s}$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

En el agua si antes de agregar sulfato de calcio se añade un poco de cloruro de sodio, la constante de equilibrio ya no será la misma; al añadir 200,000 ppm de sal al carbonato de calcio¹⁵ su solubilidad aumenta en un 100% ; ¿porqué?. A medida que la concentración de iones en solución aumenta las interacciones electrostáticas entre los iones también se incrementan, trayendo como consecuencia un cambio del equilibrio químico. Para encontrar la constante de equilibrio real es necesario introducir un factor de corrección: "el coeficiente de actividad" que se calcula a partir de la fuerza ionica, que no es otra cosa que la descripción de cómo afecta el campo eléctrico en una solución. En general, conforme mayor sea la fuerza ionica mayor será la solubilidad de las sales. La magnitud de este efecto se evalúa con la ley de Debye-Hückel que se define con la siguiente serie de expresiones:

$$\mu = 1/2 \sum (C_i Z_i^2)$$

μ = fuerza ionica

C_i = conc. especie ionica i

Z_i = carga de la especie i

$$\log \gamma_i = \frac{AZ_i^2 \mu^{1/2}}{1 + B a_i \mu^{1/2}}$$

γ_i = coeficiente de actividad

Ecuación de Debye-Hückel

A y B = constantes relacionadas con el disolvente

a_i = constante que se relaciona con el diámetro del ion hidratado.

Se citan estas definiciones porque son parte de los fundamentos para explicar y predecir la precipitación de sales en agua, además de que por medio de la fuerza ionica se encuentra una relación con la cantidad de sólidos disueltos totales.

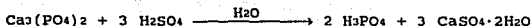
Incrustaciones más comunes

<u>Nombre</u>	<u>Fórmula Química</u>	<u>Variables Principales</u>
Carbonato de Calcio Calcita	CaCO ₃	Presión parcial de CO ₂ , Temperatura, sales disueltas totales.
Sulfato de calcio yeso (muy común) anhidrita	CaSO ₄ ·2H ₂ O CaSO ₄	
Sulfato de Bario Sulfato de Estroncio	BaSO ₄ SrSO ₄	Temperatura, sales disueltas totales.
<i>Compuestos de Hierro</i>		
Carbonato ferroso Sulfuro ferroso Hidróxido ferroso Hidróxido férrico Oxido férrico	FeCO ₃ FeS Fe(OH) ₂ Fe(OH) ₃ Fe ₂ O ₃	Corrosión, gases disueltos, pH.
Fosfato de magnesio y amonio. Estruvita	Mg(NH ₄)(PO ₄)	
Silicato de calcio	Ca ₂ SiO ₄	
Bacterias que producen sólidos		

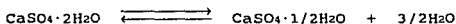
En el tratamiento de aguas residuales se favorece la formación de depósitos de FOSFATOS (PO₄³⁻), especialmente en los codos y zonas de baja presión de los digestores anaerobios de lodos, al desprenderse CO₂ que cambia el pH .

De las incrustaciones de SULFATOS (SO₄²⁻), está la industria del ácido fosfórico, que en México ha tenido muchos problemas por la mala calidad de la roca fosfórica. El proceso de obtención del

ácido fosfórico es de acuerdo a la reacción:



El sulfato de calcio se separa del ácido fosfórico por decantación como lodo;²⁷ una vez separado se lava con agua, que se reutiliza para diluir a 30° Baumé el ácido sulfúrico que interviene en la reacción al inicio del proceso. Normalmente se forma P₂O₅ con una concentración aproximada de 32% como resultado de las reacciones en el proceso, lo que ayuda a eliminar el sulfato de calcio con dos moléculas de hidratación en los filtros. Una concentración más alta de P₂O₅ hace que se forme sulfato de calcio hemihidratado que es muy difícil de filtrar y se convierte en sulfato de calcio dihidratado cuando se están haciendo los lavados, quedando una pasta muy dura e impermeable.



En los lodos es deseable mantener una concentración de P₂O₅ lo más alta posible, ya que de esta forma disminuye la cantidad de filtrado y la necesidad de evaporar para concentrar el P₂O₅ hasta una concentración del 54% .

En los procesos el sulfato de calcio hemihidratado forma yeso, que da problemas de incrustación muy serios. Sin embargo este yeso industrializado se usa para hacer muchos artículos y construcciones.

Acerca de las incrustaciones de CARBONATOS (CO₃⁼), son las más frecuentes y siempre están en función de la presión parcial de CO₂ en agua. En muchos casos, son deseables pero en forma controlada, ya que ayudan a retrasar la corrosión si forman un depósito homogéneo que "aisla" en cierta medida al metal del agua agresiva. Es importante señalar que el medio no debe contener especies que son oxidantes frente al acero como Cl⁻ y Cu²⁺, que al quedar atrapados con el depósito producen corrosión en forma localizada. Uno de los casos típicos son los depósitos de carbonato de calcio en los pozos petroleros, donde puede ocurrir que en el agua con una alta dureza, al llegar a la superficie

precipiten las sales disueltas por el cambio en la presión, aumento de la temperatura y desequilibrio del pH. He aquí la importancia de la termodinámica y de la caracterización del agua. Lo que un buen ingeniero de campo debe hacer como primer paso es determinar el comportamiento del agua de pozo que se esta explotando, para saber si es o no favorable la precipitación de sales. Una vez obtenida esta información se escoge un método disponible para tratar el agua. Si se va a hacer un tratamiento químico, calcular la cantidad de sustancias necesarias de la forma más precisa posible. Un error en los cálculos puede ser contraproducente.

2.2.- El sulfato de calcio.

Existen muchas clases de sulfato de calcio y la mayoría tiene propiedades muy diferentes entre sí. Esto se puede explicar a través de la relación que hay de $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cada combinación tiene su nombre, como se puede ver en la Tabla 2.2.1. que es la clasificación de la ASTM.

Yeso es el nombre que recibe el sulfato de calcio con 2 moléculas de hidratación ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), compuesto de 32.5% de CaO; 46.6% de SO_3 y 20.9% de agua. La importancia del yeso en bruto es que a una temperatura entre 482 y 750°C puede perder de 3 a 4 partes de agua para formar el sulfato de calcio hemihidratado y después poder regresarlo a su estado original adicionando agua.

Esto hace que el CaSO_4 sea tan usado en la industria química para secar líquidos orgánicos y el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la industria cementera para hidratar y controlar el tiempo de fraguado. El sulfato de calcio hidratado se encuentra en el cemento Portland en alrededor de un 3 a 6% en peso. En algunos países europeos como Alemania se usa esta formulación en la manufactura del cemento Portland.

De las propiedades del sulfato de calcio dihidratado figuran su gravedad específica de 2.31 a 2.33, puede formar cristales perfectos dependiendo de las condiciones que lo favorezcan como la temperatura, presión, tiempo y moléculas de hidratación. La molécula de CaSO_4 se clasifica como prisma monoclinico.

Fórmula	Nombre común
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Yeso, conocido también como selenita, sulfato de calcio dihidratado, alabastro, piedra de yeso.
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Hemihidrato, llamado emplaste de París o yeso mate basanita, α y β hemihidrato.
CaSO_4 (metaestable)	γ CaSO_4 (anhidrita soluble, deshidrato de hemihidrato).
CaSO_4 (estable hasta 1200°C)	Anhidrita (β - CaSO_4 insoluble, yeso apagado)

Tabla 2.2.1

Es muy soluble en agua y no en compuestos orgánicos; estable, no tóxico, insípido, inodoro, no abrasivo, se considera químicamente inerte, utilizado en pinturas, farmacia, empaste de papel, insecticidas en polvo, manufactura de levaduras y tratamiento de aguas.

El hemihidrato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) es el compuesto que tiene el menor número de moléculas de H_2O de todos los sulfatos de calcio hidratado. También es insípido, y cuando se mezcla con agua forma una masa muy dura. La forma en que se encuentra en la naturaleza es la basanita, que tiene forma de agujas microscópicas. Se puede obtener a partir del yeso calentándolo a presión a una temperatura de 107°C .

Cuando se calienta el sulfato de calcio dihidratado, el agua es retirada en dos etapas. En la primera se forma el hemihidrato y después queda la sal sin agua (anhidrita) donde curiosamente cambia su estructura. Una vez obtenido el sulfato de calcio anhidro es muy difícil de aislar ya que reacciona con el agua absorbiendo inclusive la humedad del aire entre 8, 10, 12 y 14% de su peso dependiendo de la temperatura y humedad relativa. Por lo regular bien tapada está con un 6.6% en peso de agua.

De sus propiedades, tiene un peso específico de 2.8 a 2.9 y el cambio de la sal anhidra a yeso va acompañada por un aumento de volumen y deformación. La estructura de la anhidrita es ortorómbica y tiene un arreglo muy estable a comparación de las otras formas de sulfato de calcio, lo que trae consigo una baja reactividad. También se le conoce como yeso apagado y solo se obtiene a temperaturas de 1200 °C.

Como ya fué mencionado, en la recuperación secundaria del petróleo se usa frecuentemente agua de pozos cercanos al pozo petrolero, como medio para lavar y sacar lo que va quedando rezagado. En esta técnica hay muchos casos de incrustación que son favorecidos por la misma forma de operación y trabajo.

La mayoría de las aguas subterráneas con SO_4^{2-} son precursoras de depósitos en forma de dolomita, piedra caliza y anhidrita. El problema se agrava cuando el agua que se produce con el petróleo en forma de emulsión no es compatible con el agua de extracción, por lo cual el agua debe ser tratada para evitar en lo posible esta situación desfavorable.

La emulsión de petróleo-agua se manda a un separador y posteriormente lo que no se pudo separar pasa a un calentador que rompa la emulsión. El petróleo queda en la parte superior y el agua se manda a un tanque donde se mezcla con agua de pozo para reposición y después pasa a un depósito donde se distribuye a discreción a pozos en que se hace la recuperación secundaria.

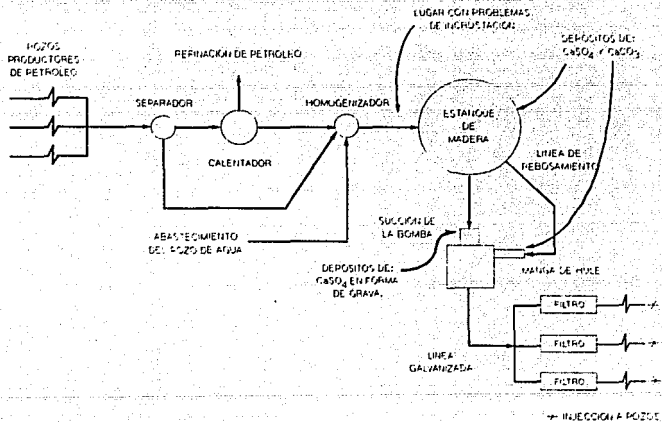


FIGURA 2.2.1. ESQUEMA DE PLANTA PILOTO PARA AGUAS DE INYECCION.

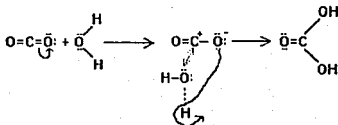
2.3.- El carbonato de calcio.

Generalmente el carbonato de calcio que tiene el agua natural, proviene de diferentes tipos de tierra que tiene a su paso hasta llegar al lugar de consumo. Geológicamente el estado en que se encuentra el carbonato de calcio es muy variable y con diferentes arreglos cristalinos, como por ejemplo la dolomita, la la piedra caliza y la calcita. Estas formas se encuentran en la naturaleza y dejan ver la historia de cómo se han formado y bajo qué condiciones. Más adelante se explica cómo los depósitos de carbonato de calcio en la naturaleza son disueltos y transportados en función de un pH ácido que en la mayoría de los casos es producido por la concentración de CO₂ acuoso.

Este CO₂ es muy fácil que se absorba en aguas profundas y de bajas temperaturas, dando como resultado un ácido débil. El CO₂ es una especie anhídrica que al ganar una molécula de agua se convierte en el ácido carbónico (aunque no se ha demostrado la existencia de este ácido). Su velocidad de hidratación es muy lenta, donde se presenta un cambio en la estructura de la molécula. El CO₂ de estructura lineal pasa a ácido carbónico trigonal.

La secuencia de reacciones que a continuación se muestra explica lo anterior,⁶ en donde la especie H₂CO₃^{*} es hipotética y representa al CO_{2(aq)} y H₂CO₃, aunque [CO_{2(aq)}] >> [H₂CO₃]. Esto se demuestra en la ecuación 2, en la que se afirma que a una temperatura de 25°C la [H₂CO₃] es el 0.158% de CO₂.

$$\frac{[H_2CO_3]}{[CO_{2(aq)}} = 10^{-2.8} = 1.58 \times 10^{-3}$$



PASO DEL PROCESO	CONSTANTE DE EQUILIBRIO
1.- $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{ac})$	$K_H = 10^{-1.5}$
2.- $\text{CO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	$K = 10^{-2.8}$
3.- $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K'_{a,1} = 10^{-3.5}$
4.- $\text{H}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$K_{a,1} = 10^{-6.3}$
5.- $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{a,2} = 10^{-10.3}$

El ácido carbónico hipotético tiene la capacidad de redissolver el carbonato de calcio depositado en mantos acuíferos y lagos. El carbonato disuelto será transportado a otros lugares y bajo ciertas condiciones redepositado en diferentes formas. Del mecanismo que se muestra en la figura del lago estratificado, una buena parte del CO_2 es absorbido en el epilimno pero la mayoría se produce en el fondo del lago, donde la descomposición de materia orgánica desprende CO_2 en grandes cantidades a una presión mayor que la de la superficie para ser incorporado fácilmente al agua.

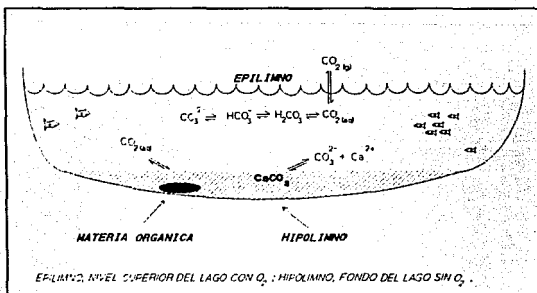
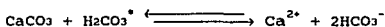


FIGURA 2.3.1. ESQUEMA DEL MECANISMO DE DISOLUCION DE CaCO_3 EN UN LAGO ESTRATIFICADO.

La solubilidad del CO_2 decrece al incrementarse la temperatura, pero se incrementa al aumentar la presión parcial en el agua con la profundidad. Esto trae como consecuencia severos problemas de corrosión e incrustación en pozos de agua. El CO_2 acuoso hace que llegue a comportarse el agua como un ácido fuerte a presiones parciales altas, pese a ser un ácido débil.

De su química y estructura eliminando a los minerales de sílice, el carbonato de calcio es el sedimento más común encontrado en el mundo y la mayoría de carbón del planeta también está como carbonato. Ocasionalmente la vaterita se puede encontrar en la Naturaleza como una forma metaestable de carbonato de calcio pero la forma más estable es la calcita.

Hay dos grupos principales de minerales de carbonatos que se presentan como incrustación: el grupo de la calcita que forma cristales hexagonales y que incluye sus diferentes compuestos:

Calcita	CaCO_3	Magnesita	MgCO_3
Dolomita	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	Siderita	FeCO_3

de donde la magnesita y la siderita son depósitos muy raros.

El otro grupo de carbonatos es el de cristales ortorómbicos en los que están principalmente:

Aragonita	CaCO_3
Estroncionita	SrCO_3
Witherita	BaCO_3 (muy venenoso)

La calcita a comparación de la aragonita se forma a bajas temperaturas y las dos ocurren en la naturaleza como mezcla.

Todos los minerales de carbonato enfrente de un ácido desprenden CO_2 y no todos los carbonatos reaccionan con la misma viveza. Por ejemplo, la calcita puede reaccionar con un ácido débil como el vinagre, pero en algunos depósitos en los que hay mezclados aceites y petróleo no resulta esta prueba.

La formación de carbonato de calcio se ve alterada por la presencia de sales, como cloruro de potasio o de sodio, que producen un crecimiento de cristales alargados. También a causa de

aditivos el crecimiento de cristales es modificado.

La calcita es un mineral estable, con una gravedad específica de 2.7. Por su arreglo cristalino, presenta doble refracción por lo que se emplea en la fabricación de sacarímetros.

Los colores de los carbonatos de calcio son muy variados y están en función de otros elementos presentes como el cobre, que da un color verde; el cobalto que da un color rosa; el manganeso da un color de rosa a rojo; y los iones ferroso y férrico dan colores azul y verde.

Los depósitos de carbonato de calcio más insolubles, se pueden hacer hidrofóbicos por la mezcla con inhibidores de corrosión como aminas de alto peso molecular y derivadas de ácidos grasos, por lo cual en estos casos se tiene que usar humectantes para poder remover la incrustación.

La solubilidad del carbonato de calcio en agua destilada es muy baja, pero carbonatando y adicionando otras sales aumenta su solubilidad.

El nombre de aragonita se debe a la provincia Española Aragón, donde por primera vez fué identificada su estructura e investigada por Huggins en 1922. Es menos común y más inestable que la calcita, se encuentra en cavidades volcánicas y en algunos sedimentos. Su estructura es de cristal ortorrómbico y produce efervescencia frente a ácidos. Aparece en forma de perlas, pero la aragonita encontrada en madre perlas estructuralmente es diferente a la aragonita de las perlas que se forman en la misma ostra.

La gravedad específica de 2.94 de la aragonita es mucho mayor que la de la calcita y se puede inducir su formación en presencia de Sr, Mg, Pb, Ba o CaSO_4 en solución. Ya una vez seca se convierte espontáneamente a una temperatura de 400 °C en calcita.

La vaterita que es otra forma menos común de carbonato de calcio es metaestable, ha sido encontrada en la Naturaleza y en incrustaciones. Fácilmente se convierte en aragonita o en calcita, o en las dos juntas. Hay muchos factores que influyen para esto, como son la presencia de Mn, Zn, Co y Fe que inducen la formación de calcita.

En soluciones concentradas frías precipita carbonato de calcio amorfo y gradualmente se transforma en cristales esféricos que en forma cualitativa parecen aragonita. Su velocidad de reacción es diferente a la aragonita y la calcita y es la tercera forma del carbonato de calcio descrita por Vater, de ahí el nombre de vaterita¹⁴.

La presencia de hexametáfosfato de sodio induce su formación junto con otras formas metaestables que no son detectables por procesos químicos. Es importante hacer notar que la vaterita tiene una gran solubilidad a comparación de la calcita, por lo cual hay registradas pequeñas cantidades en los calentadores, lo que le asigna una vida corta en medios calientes y húmedos.

El carbonato es usado en grandes cantidades como componente del cemento y como carga. Calcinando se convierte en cal para hacer cemento Portland, como fertilizante y para hacer moldes. En la metalurgia es empleado en la manufactura de fierro y acero. También es ampliamente utilizado en la industria de farmacia y plásticos como carga.

En la industria del petróleo las incrustaciones de CaCO_3 están acompañadas de CaSO_4 y los severos cambios del pH, la incompatibilidad de agua y el desprendimiento de CO_2 facilitan su precipitación. Están presentes en calentadores, vaporizadores, y en generadores de vapor.

Clasificación de cristales por su simetría.

Grupo	Ejemplo
1).- Cúbico	Diamante, alumbre, oro, hierro, plomo, cobre, plata.
2).- Tetragonal	Estaño, Circonio, rutilos, scheelita.
3).- Rómbico	Topacio, azufre, iodo, nitrato de plata.
4).- Monoclínico	Bórax, azúcar de caña, yeso.
5).- Triclínico	Sulfato de cobre, ácido bórico.
6).- Trigonal	Arsénico, cuarzo, hielo grafito.
7).- Hexagonal	Magnesio, zinc, berilio, cadmio, calcio.

Hoy en día en el estudio de los arreglos cristalinos, la cristalografía ha llegado a la conclusión que la mayoría de los sólidos son cristales. Existen solo siete grupos principales de cristales que se clasifican según su simetría. Dentro de estos siete grupos hay 32 subcategorías determinadas por el número de maneras en que los agrupamientos simétricos de grupos de átomos pueden presentarse. Cualquier cristal hallado en la tierra, sea cual fuere su tamaño, pertenece a uno de los siete tipos básicos, cuyos nombres antes citados provienen de las propiedades de sus lados y ángulos.

Un cristal es un cuerpo ordenado en forma de enrejado, que está constituido por átomos. La mayor parte de los enrejados cristalinos contienen imperfecciones; un cristal sin un fallo sería la sustancia más fuerte conocida, hasta el punto de que algunos metalúrgicos y físicos piensan que la construcción de un cristal metálico absolutamente puro sería una hazaña comparable al descubrimiento del átomo¹⁷.



CÚBICO



TETRAÉDRICO



ROMBOIDAL



MONOCLÍNICO



TRICLÍNICO



TRIGONAL



HEXAGONAL

FIGURA 2.3.2. GEOMETRIA DE SÓLIDOS DE LA NATURALEZA.

2.4.- Algunos aspectos sobre el agua.

La curiosidad organizada del hombre respecto a la materia, teniendo en cuenta los milenios que lleva sobre la tierra, es relativamente reciente.

Las especulaciones anteriores a la época moderna, por los alquimistas, han traído muchos principios que hoy son utilizados en todos los laboratorios y sirvieron como guía para la formulación de muchos conceptos y teorías necesarias para la explicación de lo que ocurre en el medio ambiente. Desde la errónea teoría de Aristóteles ya se hablaba del agua jugando un papel importante en toda observación. El decía que la materia estaba formada por fuego, aire, agua y tierra, donde a cada dos de estos elementos se debe una de cuatro propiedades fundamentales: caliente, frío, húmedo y seco. Por ejemplo decía que se unía frío y húmedo para formar EL AGUA.

Aunque esta teoría era una manifestación clara del hombre por conocer en forma seria el origen de las cosas, adoptada por filósofos y alquimistas, retrasó el progreso de la ciencia hasta el siglo XVII.

Se pudiera decir que desde siempre el agua ha inquietado al hombre por su apariencia, sus propiedades y los beneficios que se obtienen de ella; se ha generado muchos mitos en torno a ella y hasta se le debe cierto respeto.

Por primera vez en 1781 Cavendish obtuvo agua en forma sintética como resultado de la combustión de hidrógeno en aire. Más tarde Lavoisier pudo clasificarla como un cuerpo puro y estimar su composición al destilarla y no variar sus propiedades.

La mayor parte de los líquidos son producto del ingenio del hombre, como la gasolina, el alcohol, la acetona y los vinos. El agua en su estado líquido es fundamental para la vida. Ella cubre la superficie de la tierra en un 72% y es como una turbia sopa viviente, debido a la riqueza que tiene en seres vivos, sustancias inorgánicas y gases disueltos. Las sales en disolución del agua de mar son una importante proporción de su composición; aproximadamente un 3.5% en promedio, siendo el resto agua pura. La capacidad para sostener sales y gases está en función de sus

propiedades fisicoquímicas.

Generalmente en las definiciones se dice que el agua pura es el producto de la reacción de un volumen de oxígeno y dos de hidrógeno, cuya fórmula es H_2O . Con el descubrimiento de los isótopos naturales se complica la definición, ya que combinando deuterio o tritio con el oxígeno se puede formar D_2O que es el agua pesada y el T_2O que es el agua hiperpesada, o también un agua semipesada DHO . Recordando que existen 3 isótopos de oxígeno ^{16}O , ^{17}O , y ^{18}O se encontrará que el cuerpo que se llama agua es una mezcla de 18 moléculas diferentes de agua.

Este precioso elemento tiene características únicas en la tierra. Analizando todos los compuestos homólogos al agua según la familia del oxígeno en la tabla periódica de los elementos, se hallará que el H_2S , H_2Se y H_2Te son gases y que su punto de ebullición está por debajo de $-63.59^{\circ}C$. Estas diferencias con el agua pueden explicarse por su estructura asimétrica y por las fuerzas de la teoría de Van der Waals, que establece que los electrones en órbita de núcleos atómicos se agrupan hacia un lado creando una preponderancia temporal de carga eléctrica negativa en el mencionado lado. Esta carga queda compensada por una carga positiva igual al otro lado, determinada por la ausencia de los citados electrones. Es en donde se dice que el átomo en cuestión está "polarizado", es decir, tiene cargas positivas y negativas en extremos opuestos. Como el agua en estado líquido tiene sus moléculas en contacto estrecho unas con otras, la polaridad de una de ellas puede desplazar los electrones del lado cercano de sus vecinos, polarizándolos también, trayendo como consecuencia que las moléculas polarizadas momentáneamente se atraigan. Pero esto es solo una de las razones del porqué de los puntos de fusión y ebullición del agua. También se debe considerar a los átomos de hidrógeno que son enormemente activos y cargados; retenidos en los átomos de oxígeno de otras moléculas de agua ocasionan una ligazón más intensa entre las moléculas que la atracción por las fuerzas de Van der Waals.

Propiedades Físicas.

Punto de congelación	0°C	
Densidad del hielo	0.92 g/cm ³	
Densidad del agua a 4°C	1.00 g/cm ³	
Calor de fusión	80 cal/g	
Punto de ebullición (1 atm.)	100°C	
Calor de vaporización	540 cal/g	
Temperatura crítica	374.15°C	
Presión crítica	218.4 atm	
ΔH^\ominus Formación Kcal/g	-3.21 gas	-3.80 liq.
ΔG^\ominus Formación Kcal/g	-3.03 gas	-3.15 liq.
Conductividad eléctrica	5.5×10^{-8} /Ohm-cm	

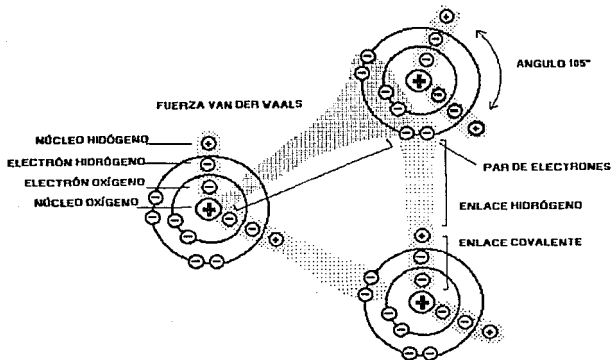
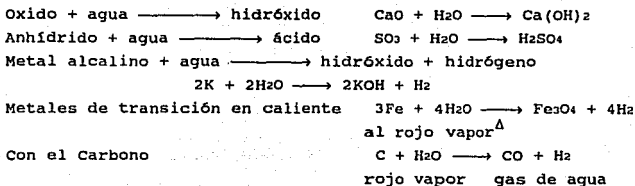


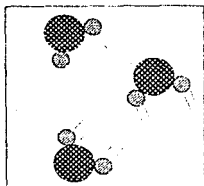
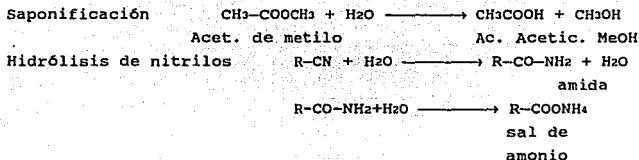
FIGURA 2.4.1. ENLACES DEL AGUA.

Propiedades Químicas.

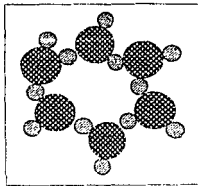
a) Inorgánicas.



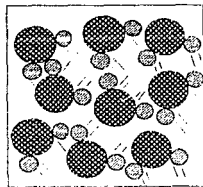
b) Orgánicas



Caos en el vapor.- Las moléculas están muy separadas y se mueven con rapidez, aumentando con ello el número de colisiones.



Fluidez en el líquido.- En el estado líquido las moléculas de agua están juntas, pero pueden deslizarse unas sobre otras, dando la característica de fluidez del agua.



Rigidez en el hielo.- En la forma sólida las moléculas del agua permanecen unidas por fuerzas de atracción. Cuando están heladas, se disponen en forma de anillos huecos dando al hielo su escasa densidad.

FIGURA 2.4.2. EL MOVIMIENTO MOLECULAR DEL AGUA.

2.5.- Corrosión por agua y pronóstico de cuándo es incrustante y/o corrosiva.

Uno de los más grandes logros de la fisicoquímica ha sido la electroquímica. Por sus características se puede explicar una cantidad muy significativa de fenómenos que ocurren en la naturaleza. Entre estos fenómenos está la corrosión que aunque es un fenómeno muy complicado puede ser tratado en forma razonable por medio de los mecanismos de difusión y las reacciones electroquímicas que participan en este proceso. Una reacción electroquímica es aquella en la que hay una reacción química acompañada por la liberación de electrones. Estas reacciones en el caso de la corrosión ocurren cuando existen un cátodo, un ánodo, y un electrólito. Al eliminar cualesquiera de estos elementos, las reacciones electroquímicas no suceden. Mientras el cátodo gana electrones, el ánodo tiene que perderlos; esto trae como consecuencia un cambio en las propiedades físicas y químicas de los electrodos y el electrólito. Cuando se inhibe alguno de los procesos mencionados, se evita la transformación química de los elementos que participan llegando al equilibrio con los alrededores.

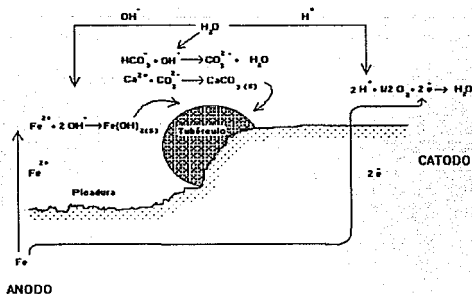


FIGURA 2.5.1. FORMACION DE HERRUMBRE Y PICADURAS EN LA CORROSION DE UNA TUBERIA DE HIERRO.

Lo anterior se puede ejemplificar de la siguiente forma: si los iones hidróxido que se forman en el cátodo por la reducción del oxígeno permanecen en la superficie, generan una barrera que frena el movimiento del oxígeno disuelto. Esta barrera es un inhibidor de corrosión, ya que aísla o separa al oxígeno de los electrones producto de la oxidación que van del ánodo al cátodo. La formación de ésta barrera física como resultado de la reacción catódica se llama polarización.

Una disminución del pH o raspones en la barrera, provocan la despolarización de la celda y ocurre nuevamente la corrosión.

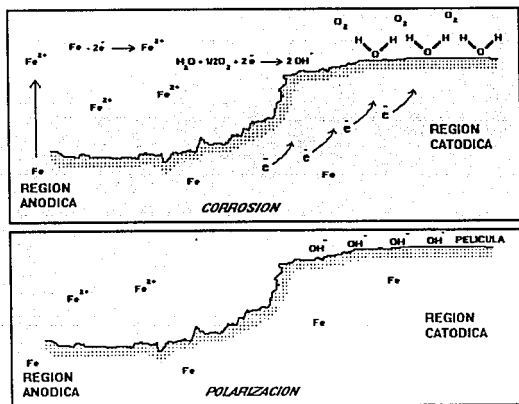


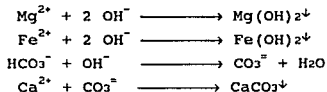
FIGURA 2.5.2. ESQUEMA DE POLARIZACION DE ACERO.

En caso de poder inducir la formación de la barrera protectora, se debe procurar que sea en forma homogénea, con la finalidad de evitar corrosión localizada, que suele ser peor que la corrosión en forma distribuida.

El oxígeno disuelto por sus características y afinidad por los

electrones, en combinación con el agua se transforma en especies hidróxilo, si se evita una concentración alta de oxígeno disminuye la reacción catódica. Es frecuente inyectar un gas inerte en el medio acuoso, cuya solubilidad sea mayor a la del oxígeno para poderlo desplazar (comúnmente se utiliza dióxido de azufre o nitrógeno).

Cuando se forman los iones hidróxilo el pH aumenta hasta un pH alcalino, y si hay en la solución iones como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y HCO_3^- se llega a formar un depósito como resultado de las siguientes reacciones:



En donde bajo condiciones controladas se acostumbra formar estos depósitos para aislar a la estructura que se corroe.

La pérdida de material *siempre* ocurre en el ánodo. En función del área del ánodo con la del cátodo se puede pronosticar como será la corrosión.

Condiciones	Resultados
Cátodo > Anodo	Velocidad de corrosión alta.
Cátodo < Anodo	Velocidad de corrosión baja.
Cátodo >> Anodo	Corrosión tipo picadura.
Cátodo << Anodo	Pérdida de metal por corrosión en general.

Normalmente la velocidad de corrosión la imponen las reacciones catódicas. Pero cuando aumenta, la temperatura, presión, turbulencia del agua y se reduce el pH, la velocidad de corrosión aumenta significativamente.

Lo anterior es para describir el fenómeno de corrosión, pero ¿Cuándo ocurre?. Como se sabe, los fenómenos electroquímicos en la corrosión son favorecidos cuando existen especies susceptibles a reducirse en el medio, especies o elementos en un estado de oxidación que frente a la estructura metálica les permite ganar electrones obtenidos de la oxidación de esta última.

Entre los agentes corrosivos en solución más frecuentes están los ácidos, cloruros, el oxígeno, sulfuros e inclusive los mismos metales que forman pares galvánicos, como cobre-aluminio, acero galvanizado-bronce, etc.

Contrariamente, cuando se tiene un control de las especies en el medio que por sus características pueden formar una capa protectora, como en el caso de carbonato y sulfato de calcio se protege la estructura de ataques corrosivos. Termodinámicamente se puede predecir cuándo se forman estos depósitos y cuándo por el contrario habrá corrosión como a continuación se muestra para CaCO_3 . Este cálculo deberá hacerse antes y después de agregar cualquier inhibidor de corrosión e incrustación. El principio está en suponer un sistema cerrado y en equilibrio con CaCO_3 en donde se calcula un parámetro conocido con el nombre de índice de saturación.

$$\text{I.S.} = \text{pH} - \text{pH}_s$$

<u>Intervalo de I.S.</u>	<u>Pronóstico</u>
< -2	Corrosión grande a significativa.
-2 a -1	Corrosión significativa a ligera.
-1 a -0.5	Corrosión ligera a pequeña.
-0.5 a 0	Corrosión pequeña a nula.
0 a 0.5	Incrustación nula o pequeña.
0.5 a 1.0	Incrustación pequeña a ligera.
1.0 a 2.0	Incrustación ligera a significativa.
> 2.0	Incrustación significativa a grande.

TABLA 2.5.1

El método está basado en el índice de estabilidad de Ryznar con base en el cálculo de un pH_s ideal¹⁸.

$$\text{pH}_s = 2\text{pH}_s - 6$$

donde el pH_s es el pH de saturación con carbonato de calcio.

$$\text{pH}_s = 12.65 - 0.0142T - \log[\text{Ca}^{2+}] - \log(\text{alc}) + (\log(\text{SDT}))/10$$

a $T < 77^\circ\text{F}$

$$\text{pH}_s = 12.27 - 0.00915T - \log[\text{Ca}^{2+}] - \log(\text{alc}) + (\log \text{SDT})/10$$

a $T > 77^\circ\text{F}$

Donde:

(alc) Alcalinidad frente al anaranjado de metilo ... mg/l de CaCO_3
[Ca^{2+}] Concentración de calcio mg/l de CaCO_3
(SDT) Sólidos disueltos totales mg/l
(T) Temperatura °F

Este método es una buena aproximación para determinar si un agua será corrosiva antes y después de su tratamiento. La desventaja de estos cálculos es que no se toman en cuenta especies como el cloruro, que es una especie agresiva. Si se forma un depósito con este elemento la incrustación por sí misma será corrosiva y no protegerá. Otro factor que ya antes se había mencionado es que para estos cálculos es importante conocer la fuerza iónica del electrólito. Muchas veces no es posible determinar experimentalmente este parámetro en forma precisa, por lo cual se ha tomado como aproximación la relación directa que hay de la fuerza iónica con los sólidos disueltos totales.

$$\mu = 2.5 \times 10^{-5} \text{ STD}$$

En las pruebas de incrustación con CaCO_3 se hizo un análisis preliminar del agua con este método para clasificarla y prever su comportamiento.

Este método no puede predecir la corrosión y la incrustación por microorganismos. La corrosión microbiológica es uno de los problemas más serios a que se ha enfrentado el ingeniero en corrosión. El caso más frecuente de este problema son las torres de enfriamiento expuestas al contacto directo con el aire, que trae consigo polvo y microorganismos como algas, bacterias y hongos. Hay bacterias que al mismo tiempo que corroen incrustan, como las reductoras de sulfatos. Estas bacterias crean depósitos despolarizando el cátodo y produciendo grupos OH^- que reaccionan con hierro II soluble, que después precipita como hidróxido. También producen ácido sulfhídrico para que de la misma forma reaccione con Fe^{2+} depositándose sulfuro ferroso.

Por el momento la solución que se tiene para la corrosión microbiológica es:

1).- Mantener limpio el sistema.

Esto es removiendo toda materia extraña, como lama y otro tipo de fitoplantitas que facilitan la vida de microorganismos.

2).- Tratamiento químico.

Se debe contar con un programa para el tratamiento coordinado en el que se controle el desarrollo de los microorganismos. Es muy importante en este paso una buena selección de un microbicida, aún cuando no haya problemas aparentes.

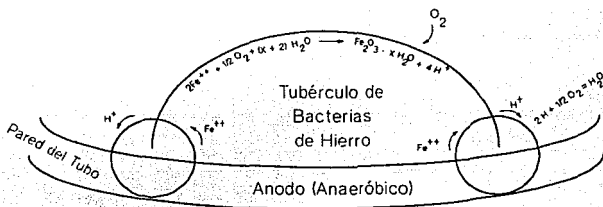


FIGURA 2.5.3. MECANISMO DE CORROSION MICROBIOLÓGICA.

3).- Prevenir la acumulación o depósitos de sólidos en suspensión.

La presencia de mayores concentraciones de sólidos en suspensión se ha correlacionado directamente con la creciente frecuencia y severidad de la corrosión microbiológica. Aquí también es importante escoger un buen inhibidor de incrustación, para evitar los sólidos disueltos totales del sistema de circulación, sino es que pensar en el rediseño.

4).- Recubrimientos protectores y protección catódica.

Aunque todavía falta mucho por perfeccionar, se ha utilizado con cierta efectividad como método para prevenir la corrosión

microbiológica la protección catódica, cuando los recubrimientos presentan problemas por incompatibilidad con la superficie.

5).- *Mantenimiento, control y vigilancia.*

Las características únicas de la corrosión microbiológica y el hecho de que la corrosión ocurre en forma independiente de los factores electroquímicos, invalidan los procedimientos usados en estudios de corrosión convencionales. En la industria del petróleo en el área de recuperación secundaria son los que tienen más progresos hasta el momento usando fotómetros para medir reacciones bioluminiscentes y quimioluminiscentes.

Con la reacción de luciferasa-luciferina de FIREFLY para una verificación rápida de adenisina-trifosfato, que establece una correlación directa con microorganismos productores de estas sustancias. Sin embargo, su efectividad no llega a las torres de enfriamiento, donde por el medio ofrece prácticamente un contacto directo y continuo con los microorganismos¹⁹.

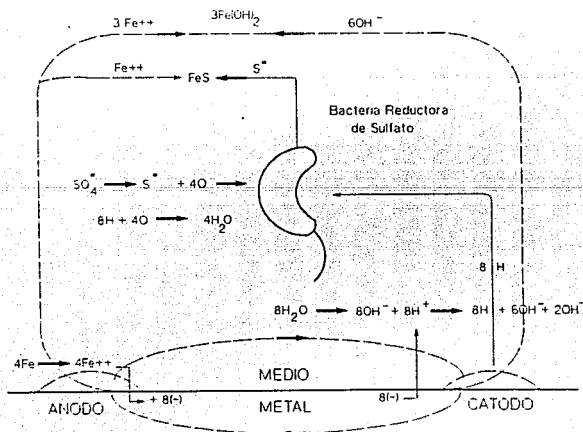
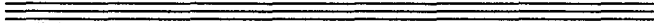


FIGURA 2.6.4. DIAGRAMA DE LAS REACCIONES INCIDENTES A LA CORROSION CAUSADA POR LAS BACTERIAS REDUCTORAS DE SULFATO.



III. INHIBIDORES DE INCRUSTACION Y CORROSION

3.1.- Tratamientos más comunes del agua para inhibir incrustación y corrosión.

Existe un singular número de métodos para controlar la incrustación y la corrosión en base a regular los parámetros críticos que favorezcan estos fenómenos, considerando las características del agua, la ecología, legislación y economía.

INCRUSTACION

Fundamentalmente las incrustaciones se controlan en dos formas:

- 1.- Mecánicamente removiendo los sólidos suspendidos antes de utilizar el agua.
- 2.- Químicamente tratando el agua para prevenir o controlar la formación de depósitos al bajar la concentración de sales.

Para lograrlo se sugiere la selección de una técnica poco difícil de aplicar en el sistema, de acuerdo con los recursos con que se cuenta. Se puede asegurar que no hay guía alguna ampliamente reconocida para tomar una decisión con estándares de cuál método conviene para un problema en particular.

Un equivocado tratamiento para inhibir la incrustación tiene principalmente como consecuencia una elevación en el costo de bombeo, estrechamiento de tuberías y baja eficiencia de transferencia de calor. Por lo que un control eficaz permite significativos ahorros de energía.

En realidad hay mucho escrito en técnicas para prevenir incrustación en las que se remueven sólidos y sólidos disueltos por métodos como: ablandamiento, intercambio iónico, filtración, sedimentación, coagulación, floculación y ósmosis inversa, pero no hay mucho acerca de inhibidores. Las anteriores operaciones aplicadas como en el tratamiento de agua para calderas o torres de enfriamiento, se pueden enmarcar como "Pretratamientos Externos", (antes y después de instalaciones) y "Pretratamientos Internos" (reutilización de agua).

A continuación se explican algunas operaciones del pretratamiento

del agua para remover sólidos suspendidos y disueltos.

Sedimentación.- Es un proceso relativamente simple para retirar del agua los sólidos suspendidos sin ayuda de compuesto químico alguno. Puede ser continuo o por etapas (lotes). Usando tanques se dispone del agua por decantación en el tope de los tarques mientras que se asientan los sólidos.

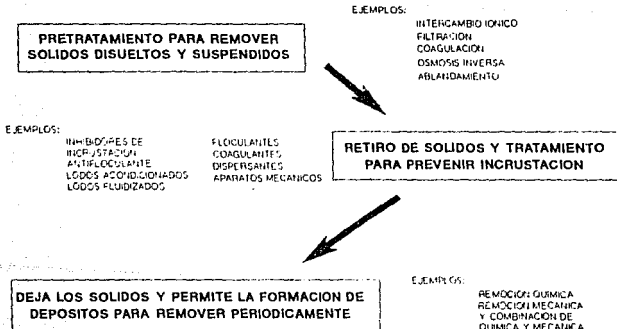


FIGURA 3.1.1. OPCIONES PARA PREVENIR Y CONTROLAR Y DEPOSITOS.

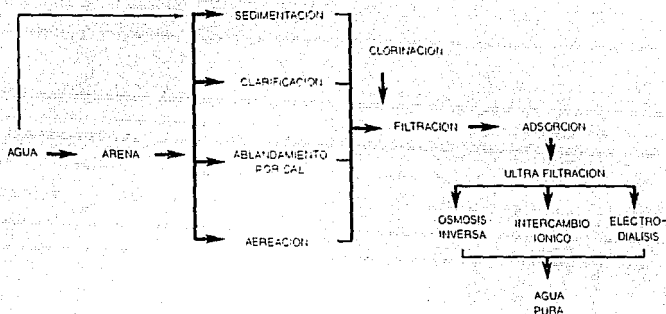


FIGURA 3.1.2. SECUENCIA DE OPERACIONES COMUNES PARA PRETRATAMIENTO DE AGUAS.

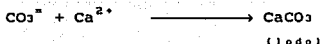
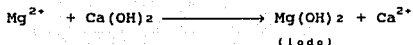
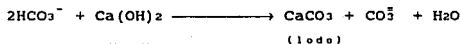
Clarificación o coagulación.- Este proceso se vale de métodos mecánicos y químicos para eliminar sólidos muy pequeños que arrastra el agua. Los productos químicos se agregan para que se combinen y reaccionen con los sólidos formándose masas más grandes y pesadas que tienden a precipitar. De los clarificantes más utilizados están el $AlSO_4 \cdot 18H_2O$, Na_2AlO_3 (aluminato de sodio), $FeSO_4$ (sulfato ferroso), $Fe_2(SO_4)_3$ (sulfato férrico) y $FeCl_3$ (cloruro férrico) entre otros.

Filtración.- Es muy común para remover sólidos suspendidos. Consiste en hacer pasar el agua por cierto tipo de poros que retienen los cuerpos suspendidos. Existen muchos tipos de filtros que inclusive pueden remover hasta bacterias y partículas micronizadas. Filtros que pueden filtrar miles de litros de agua por día. La filtración por lo regular va acompañada por otro tipo de procesos, como por ejemplo el intercambio iónico o la clarificación.

Los iones solubles potencialmente incrustantes pueden

removerse del agua por precipitación con productos químicos, por resinas de intercambio iónico y por separación del agua de los sólidos. En donde la precipitación química se conoce como ablandamiento del agua, el intercambio iónico como ablandamiento zeolítico o desmineralización. La separación del agua de los sólidos equivale a destilación, ósmosis inversa y electrodiálisis.

Ablandamiento.— Son técnicas usadas para remover muchos de los constituyentes del agua. Técnicas como la de cal-carbonato, sosa-carbonato de sodio, que pueden retirar calcio, magnesio, hierro, sílice, carbonatos, bicarbonatos y sulfatos. La precipitación se logra controlando una serie de condiciones como pH, temperatura y agitación.



Este proceso no solo reduce la dureza sino la concentración de sólidos disueltos, donde están presentes sulfatos y bicarbonatos. El carbonato de sodio con cal ayuda a que éstos precipiten en forma de lodo.

La elección de un método de ablandamiento depende de factores como el tipo de agua, el volumen a tratar, especificaciones de uso y costo, lo cual hace complicados y variados estos procesos. Los equipos donde se hacen estos tratamientos necesitan un mantenimiento correctivo para quitar los depósitos de las paredes acumulados con el tiempo, además se debe estudiar qué hacer con los lodos retirados. Una de las alternativas a este problema ha sido la incineración.

Intercambio iónico.— Intensamente se usa para remover cierto tipo de iones incrustantes del agua. El principio básico consiste en colocar iones no incrustantes, como sodio e hidrógeno en lugar

de calcio y magnesio. Aniones como sulfatos, carbonatos, se pueden intercambiar por cloro y oxhidrilo.

De las técnicas para remover aceites y materia orgánica se utilizan filtros absorbentes y coagulantes inorgánicos y orgánicos.

Los gases reactivos como CO_2 , Cl_2 y O_2 se desplazan elevando la temperatura y bajando la presión. Esto permite una disminución de la corrosión y depósitos de óxidos de hierro, carbonatos y sulfuros. También se pueden utilizar columnas de agotamiento, absorbedores y sistemas catalíticos.

Inhibidores de incrustación.- Por experiencia se han encontrado aditivos orgánicos e inorgánicos que modifican el tamaño de los cristales incrustantes. El mecanismo de estos inhibidores no está completamente entendido, hay muchos factores que hacen complicada la explicación de lo que ocurre. En una de las teorías más aceptadas se piensa que los aditivos orgánicos como los inorgánicos se adsorben en los depósitos que comienzan a formarse y modifican después su crecimiento. La adherencia y la nucleación se ven modificadas y la precipitación disminuye como consecuencia de la dispersión de los iones incrustantes.

El uso de ácidos para controlar y remover los depósitos es muy conocido como en el caso de evaporadores, tuberías, refinerías, procesos petroquímicos y convertidores de agua salada, en donde el ácido debe contener en su formulación inhibidores de corrosión e incrustación para evitar una postprecipitación al tratamiento.

El funcionamiento o el comportamiento de los inhibidores depende de las especies presentes, la concentración, temperatura, el pH y sólidos disueltos totales entre otros. El inhibidor se puede comportar de muchas formas por estos factores. La mayoría, descartando a los quelantes y secuestrantes trabajan por medio de fenómenos de superficie. Sin embargo no se puede ser genérico en cuanto a como funcionan. Para un solo producto pueden existir varias explicaciones de su comportamiento dependiendo del tipo de agua incrustante a tratar y la formulación del inhibidor. Una de las características más sobresalientes de la formulación de inhibidores es el efecto umbral el cual consiste en añadir una

concentración más baja que la calculada como secuestrante en forma estequiométrica. El primer inhibidor descubierto con este efecto fue el polifosfato. Dependiendo de su concentración, los polifosfatos pueden actuar como secuestrantes o presentar el efecto umbral, pero en general se conocen como dispersantes.

Un inhibidor que actúa como dispersante evita la precipitación y nucleación sin bajar la concentración efectiva de calcio o magnesio libre, manteniéndolos en solución. Reitemier y Ayers²⁰ encontraron que en soluciones supersaturadas de carbonato y sulfato de calcio estabilizadas con pequeñas cantidades de hexametáfosfato de sodio, la actividad de los iones calcio no bajaba, lo cual lleva a la hipótesis que el mecanismo de estabilización no es resultado de la disminución de la actividad termodinámica de calcio libre, y que si hay una reducción de la actividad es porque está incompleta la estabilización y se favorece la precipitación.

Esta propiedad revolucionó el concepto de cómo elegir y aplicar un aditivo de esta clase, ya que la mejor elección puede reducir los niveles de contaminación y los costos por mantenimiento preventivo. La tendencia sigue siendo hacer más con lo menos, sin contar por otro lado con las nuevas técnicas que se están desarrollando para evitar incrustaciones sin tener que usar productos químicos en altas cantidades.

CORROSION

El objetivo de retardar el fenómeno irreversible de la corrosión, se puede alcanzar por los siguientes métodos:

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| 1.- Elección de materiales | 4.- Protección catódica |
| 2.- Revestimientos | 5.- Tratamiento químico |
| 3.- Aislamiento | |

La elección de materiales es la manera más lógica y prematura para evitar la formación de herrumbre. Esta selección se hace en relación a elementos con que estará en contacto el equipo. Se debe considerar el tipo de atmósfera y el tiempo de exposición al medio

agresivo con el metal. En casos especiales se pueden hacer diseños de aceros con diferentes composiciones de metales, como en los aceros inoxidables, en los que sus características cambian significativamente con agregar tan solo una pequeña parte de un elemento no ferroso como cromo, vanadio o níquel. Como ejemplo de un metal seleccionado para resistir un medio agresivo es el caso del titanio²⁹ en ácido sulfúrico a temperatura ambiente, donde en presencia de oxígeno se pasiva, y a 60°C usándolo como cátodo en la electrólisis del cobre. Sin embargo, por ejemplo el aluminio que también se pasiva rápidamente, no funciona para un medio como este ya que el óxido que lo pasiva es soluble en ácido quedando desprotegido.

Los revestimientos son pinturas, materiales bituminosos, cementos y depósitos, que sirven para aislar el cátodo, el ánodo, o ambos.

Las pinturas para estos casos se aplican en forma metódica para evitar su desprendimiento. Se debe tratar la superficie eliminando cualquier óxido o rastro de grasa e inmediatamente para evitar cualquier reacción con oxígeno o cloruro nuevamente, se aplica un recubrimiento primario, que por lo regular va formulado con pigmentos inhibidores de corrosión como fosfato de zinc ($Zn_3(PO_4)_2$), cromato de zinc ($ZnCrO_4$) y plumbato de calcio ($CaPbO_3$). Esta capa sirve de soporte para aplicar una resina que aísla la estructura del oxígeno y especies agresivas. Por último se aplica una pintura resistente para tener un acabado estético.

Los materiales bituminosos son empleados por su adherencia a las superficies con la ventaja de aislar sin hacer una preparación de las mismas. Es por eso que son empleadas con éxito para evitar la corrosión del concreto. La protección de tuberías del sistema de agua potable se logra controlando el índice de saturación del agua, como en páginas anteriores se indicó. El índice de saturación de la red de distribución de agua se acostumbra por lo regular a que sea ligeramente positivo para asegurar un recubrimiento de sales homogéneo y la reposición de depósitos que han caído como consecuencia del régimen turbulento del agua.

Aislamiento.- Con frecuencia por necesidades mecánicas nos encontramos con metales unidos en estructuras en forma incompatible, que al estar sumergidos en agua forman un par galvánico, como por ejemplo un acero inoxidable con hierro colado, o cobre con acero galvanizado. Al poner una barrera entre estas uniones, como un material dieléctrico, se logra interrumpir el flujo de electrones entre los metales y como consecuencia reducir la velocidad de oxidación y reducción.

Otra técnica para aislar metales de agentes corrosivos se vale de depositar una capa de otro metal, como estaño, cromo y zinc.

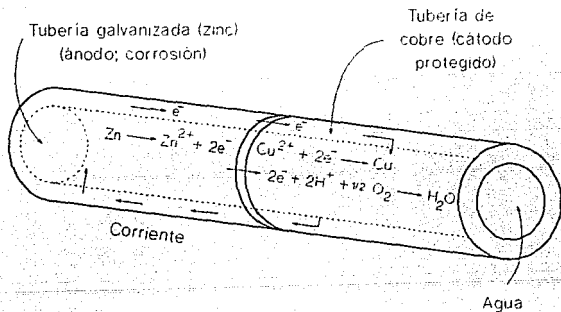


FIGURA 3.1.4. CELDA DE CORROSION ENTRE TUBO DE COBRE Y GALVANIZADO.

Protección catódica.- Esta técnica tiene dos caminos de lograrla; una es análoga al galvanizado en donde se corroe preferentemente el zinc al hierro. Una estructura metálica unida a otro metal menos noble, se convertirá en cátodo y espontáneamente el otro metal se corroerá como ánodo de sacrificio. La otra técnica consiste en poner en contacto al metal que se corroe con otro de manera que un rectificador de corriente cambie el

potencial de corrosión del sistema y haya una oposición al flujo de electrones generado por la celda galvánica.

La elección de cualquiera de las técnicas mencionadas está en función de factores económicos muy difíciles en muchos casos de resolver en forma correcta.

Tratamiento Químico para inhibir la corrosión.- La degradación de cualquier metal en la que los componentes que lo constituyen pasan a reaccionar con los elementos de los alrededores se entiende como corrosión. En este fenómeno van aunados los procesos de reducción y oxidación de especies, acompañados por un

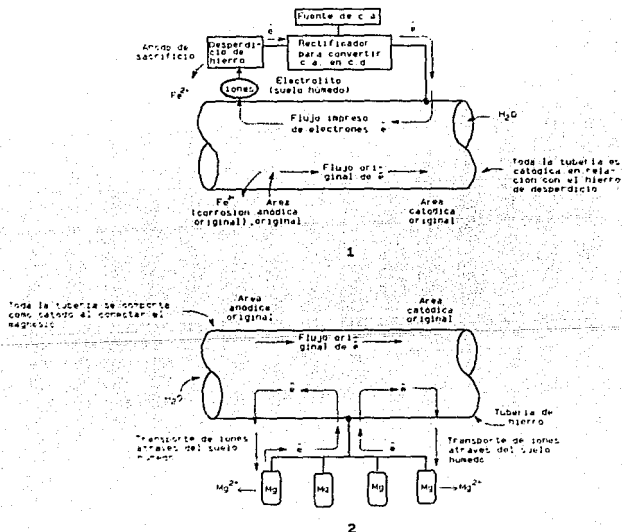


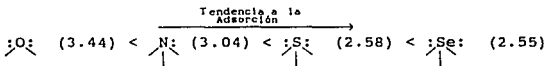
FIGURA 3.1.5. PROTECCIÓN CÁTODICA. (1) CORRIENTE IMPRESA; (2) ANODOS DE SACRIFICIO DE MAGNESIO.

flujo de electrones a través de la estructura metálica en donde son evidentes las zonas catódica y anódica al ser muy avanzado el nivel de ataque.

El inhibidor de corrosión, que puede ser de carácter orgánico o inorgánico, es un compuesto que no siempre participa en las reacciones electroquímicas, pero retrasa o previene uno o varios de los procesos de corrosión.

Cuando un inhibidor modifica la superficie metálica quiere decir que ha ocurrido su adsorción, ya sea fisisorción o quimisorción. En la fisisorción el inhibidor ha formado una fase en la superficie metálica sin que haya ocurrido una reacción química. Los análisis de la superficie con una técnica de espectroscopía en el infrarrojo o el ultravioleta pueden darnos las diferencias de cuando ocurre la fisisorción o la quimisorción, según las especies detectadas en ésta. En la quimisorción el metal según sus propiedades, actúa como un catalizador como en las reacciones heterogéneas. Los productos de esta reacción le dan una estabilidad termodinámica evitando la corrosión en un máximo grado.

La aproximación de las moléculas o aditivos hacia la superficie metálica se atribuyen a las interacciones electrostáticas, a las fuerzas de Van der Waals y difusión principalmente. Cuando va a ocurrir la quimisorción el inhibidor puede estar en la superficie por carga compartida o transferida con un calor de adsorción alto, lo cual hace lenta la quimisorción. La adsorción está en función del tipo de superficie y el metal, sin que sea reversible en muchos casos. En los compuestos orgánicos con tendencia a formar enlaces coordinados, se sabe que sus grupos funcionales cuentan con elementos de las familias V y VI que tienen los pares de electrones adecuados para que ocurra el enlace. Conforme la electronegatividad de los elementos con pares electrónicos decrece,²¹ aumenta la tendencia para formar enlaces coordinados con una fuerte adsorción.



Otro de los elementos que contribuyen al acoplamiento de la molécula es el efecto estérico. En donde la eficiencia y la concentración son un reflejo de la buena disposición de los grupos funcionales en las zonas donde está el problema.

Moléculas con una cadena de átomos de carbón no muy grande y con una configuración en el espacio que favorezca la formación de fases en la superficie metálica, ayudan a la adsorción y estabilidad en forma muy significativa.

La movilidad de la molécula está en función de su tamaño y simetría. Aunque todos estos efectos son conocidos, todavía no han sido entendidos del todo, por lo cual es difícil aún predecir el comportamiento de una molécula solo por su simetría y tamaño. Para lograr los resultados deseados de un inhibidor, antes es necesario evaluar las condiciones bajo las cuales esperamos que funcione por medio de *pH*, *temperatura*, *oxígeno*, *efecto de microorganismos* y *actividad del inhibidor*. Cada inhibidor tiene un *pH* óptimo de donde se obtienen las mejores ventajas de éste, por lo cual se sugiere escoger un compuesto que trabaje en el intervalo de *pH* que normalmente se presente.

La *temperatura* de un agua agresiva cuando tiene un rango entre 0 y 100 °C o superior, usualmente obliga a incrementar la concentración de algunos inhibidores de corrosión. En el caso de los polifosfatos llega a ocurrir este problema, siendo óptima una temperatura inferior a los 40°C. Cuando se rebasa esta temperatura el polifosfato se convierte en ortofosfato, y si hay calcio presente ocurrirá una precipitación de polifosfatos de calcio.

Se ha encontrado que la corrosión en tuberías de agua se debe principalmente al *oxígeno*, aún en bajas concentraciones. Este oxígeno disuelto causa un ataque por picaduras. El agua con oxígeno proviene de ríos, lagos, manantiales y aguas tratadas ya que se somete a una fuerte interacción con el aire, lo cual le da la característica natural de un ambiente propicio para el crecimiento de algas, bacterias y peces. El tratamiento químico del agua que tiene cantidades apreciables de oxígeno no es sencillo ya que pueden ocurrir reacciones entre el oxígeno y el inhibidor con otras consecuencias tan indeseables como la corrosión. Como ejemplo se puede mencionar el caso de los

polifosfatos que tienen que emplearse a una concentración mayor en aguas estancadas que en movimiento,²² lo cual se traduce después al desecharlas en contaminación por eutrofia.

El mecanismo de los *microorganismos* como agentes corrosivos muchos años fue un secreto. La participación directa de las bacterias que corroen metales normalmente se debe a las sulfatoredutoras en condiciones anaerobias o de las bacterias *tiobacillus* y *ferrobacillus*. El ataque de estas bacterias puede contribuir a la formación de depósitos, productos de corrosión y picaduras. También en ciertas condiciones en las tuberías pueden crecer colonias de microorganismos que llegan a taparlas haciendo imposible el tratamiento químico. En muchos casos cuando se ha seleccionado mal el inhibidor éste mismo sirve de nutriente para algunos organismos, por lo cual bajo estas circunstancias el inhibidor de corrosión debe aplicarse junto con un bactericida.

Por último, la actividad del inhibidor es uno de los factores más importantes que definen su comportamiento y mecanismo. Algunas veces la corrosión es más severa cuando se ha agregado el inhibidor de corrosión lejos de su concentración óptima, o cuando baja rápidamente por reaccionar con algunos contaminantes que tiene el medio donde se aplica. Por lo cual es más aconsejable añadir un poco más de inhibidor por arriba de la concentración calculada o esperada. Se puede llevar un buen control de un sistema utilizando métodos químicos de análisis, inspecciones de especímenes o por instrumentación. Este último método se ha aplicado con más frecuencia sobre todo en instalaciones muy grandes. La técnica consiste en polarización lineal y el uso de probetas para resistencia lineal. La ventaja de estas técnicas es que pueden dar lecturas de áreas separadas de una planta, interpretándose en una estación central de control.

3.2.- Inhibidores de incrustación y corrosión.

Pensando en lo poco difundido de los inhibidores entre metalurgistas e ingenieros, se presenta abajo una pequeña selección para ejemplificar y dar idea de su complejidad como compuestos químicos.

Inhibidores de la rinarrustación.

- A Ácido tetrahidraminotetraacético (T(EDTA)
- A Ácido nitrilotriacético (N(NTA)
- H Hexametafosfato de sodio (S(SHMP)
- T Triphosfato de sodio (S(STP)
- C Carboximetilcelulosa de sodio (C(CMC)
- G Gluconato de sodio
- C Citrato de sodio.
- S Sales de ésteres de fosfatos orgánicos (C(OPE)
- S Sales de ácidos orgánicos fosgénicos
- P Poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas (P(PHDA)
- S Sales de ácido poliacrílico
- P Polimetacrilatos
- S Surfactantes orgánicos: sulfatos, sulfonatos
- F Fosfatos
- D Derivados de taninos
- D Derivados de celulosa
- D Derivados de lignina y lignosulfatos.

- T Tomates crudos
- I Infusión de heno
- A Albúmina
- C Caseinato
- U Urea
- R Resina celulósica
- E Extracto de jugo de cactus
- G Goma Arábiga.

Inhibidores de Corrosión.

Acido maleico
Acido acético
Hexametilentetramin
Metilamina
Anilina
Piridina
2-picolina
3-picolina
4-picolina
seleno urea
Acido aminotrimetilen fosfónico

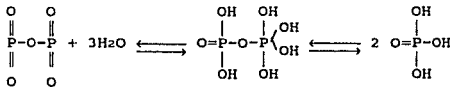
Tiourea
Hidracina
Trietanolamina
Tributilselonofosfato
Trietilselonofosfato
Carbonato de zinc
Cromato de zinc
Acido nicotínico
Salicilato de sodio
Benzoato de sodio

3.3.- El ácido aminotrimetilenfosfónico y su sal de zinc.

Apesar de la información que tenemos a nuestro alcance, y de los desarrollos que hay en materiales, esto no ha sido suficiente para su uso óptimo.

La industria está aún a merced de problemas inherentes por los grandes consumos de agua, en donde hay frecuentes cambios inesperados de sus características, consecuentando problemas de corrosión y depósitos de sales.

A mediados de este siglo como solución a los problemas de corrosión e incrustación se generalizó el uso de aditivos químicos. Entre estos aditivos tienen mucha popularidad los cromatos, los polifosfatos, y las aminas. Los fosfatos para ciertos casos son efectivos pero tienen muchas desventajas:



PENTOXIDO DE
FOSFORO

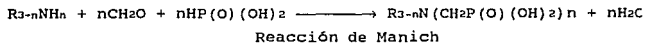
ACIDO
ORTOFOSFORICO

- Contaminan por eutrófia
- Presentan hidrólisis inversa
- No se incorporan rápidamente al agua
- Y arriba de un pH de 7 baja su eficiencia.

Roseenstein¹⁴ observó que pequeñas cantidades de fosfatos dehidratados o polifosfatos eran particularmente efectivos para retardar la precipitación de carbonato de calcio cuando las aguas de riego con bicarbonatos eran tratadas con amoníaco. Tres años más tarde en 1939 Hatch y Rice²³ comprobaron que se estabilizaban las aguas bicarbonatadas con los mismos polifosfatos, como consecuencia de una reacción de superficie en la que la nucleación (precursora de los depósitos) es inhibida. Este mismo producto químico frecuentemente es usado para el control de corrosión por oxígeno en la recuperación secundaria del petróleo, sin embargo está limitado su uso por presentar hidrólisis inversa.

Muchas de las desventajas de los fosfatos inorganicos son superadas por su versión orgánica. El *ác. aminotrimetilenfosfónico* (ATMP) es un ácido con grupos fosfónicos que le dan el caracter de ácido a diferencia de los amino ácidos estructurales con grupos carboxilo que forman las proteínas.

El ATMP no se ha encontrado como tal en la Naturaleza, pero se tiene conocimiento de haber aislado de fracciones de proteínas de animales marinos, el ácido β amino fosfónico. Uno de los caminos de síntesis del ATMP y de sus compuestos análogos es conforme a la siguiente reacción:



Donde $n = 1, 2$ o 3 . Esta reacción se produce en forma cuantitativa y no hay que hacer muchos pasos para aislar los ácidos metil fosfónicos. Cuando $n = 3$ se obtiene el *ác. nitrilotris metil fosfónico* (ATMP o NTMP) el cual se comporta como un ácido pentabásico, teniendo dos protones fuertes y tres débiles, el sexto protón está coordinado con el átomo de nitrógeno resultando

un zwitterión. De la curva de titulación (Fig. 5.1.1) para la concentración de ácido empleada y su fuerza ionica, el pH en el que se liberan los primeros dos protones es 4.0, y el punto en el que se forma la sal pentabásica es a un pH de 9.5.

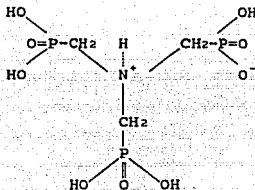


FIGURA 3.3.1. Zwitterión del ATMP.

El rendimiento para obtener este compuesto a partir de la reacción anterior es de 75%. Su punto de fusión es de 210 a 215 °C en estado sólido². Por sus características el ATMP puede tener los siguientes usos:

- Inhibir incrustación
- Inhibir corrosión
- Dispersión
- Defloculación
- Lavado de botellas
- Complejante
- Aditivo para la fabricación de detergentes.

Este ácido tiene varias presentaciones y nombres comerciales como son las marcas de Monsanto; Dequest 2000: ATMP al 50% en solución; Dequest 2005 DN: Sal de sodio neutralizada al 50% ; Dequest 2006; Sal pentasódica en solución al 40%.

En investigaciones realizadas en los años 60's, Raiston²⁴ investigó una pequeña serie de ácidos metil fosfónicos demostrando que el ATMP da mejores resultados para inhibir las incrustaciones.

Probó el polímero del AMP desde n=0 hasta n=5 para tres tipos de agua incrustante. El AMP con n=0 dió mejores resultados para agua con carbonato de calcio y sulfato de bario por separado; Con n=1 dió buenos resultados para sulfato de calcio. Sin embargo no hay mucha información para sintetizar fácilmente ácidos organo fosfóricos con más de dos grupos amino y no siempre han dado los resultados esperados.

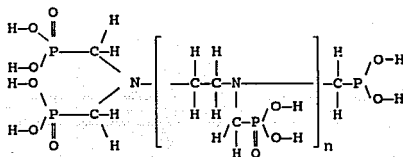


Figura 3.3.2.- Polímero del AMP.

En 1969 Ralston patentó el ATMP y sus sales como aditivos para prevenir los depósitos de carbonatos, silicatos y sulfatos de calcio, magnesio y bario aún a elevadas temperaturas, destacando que se presenta con éste ácido el efecto umbral, lo cual en su momento llevó a pensar inmediatamente en formulaciones sinergizadas.

En la tabla 3.3.1 se muestra como el ATMP exhibe fuerte tendencia a la dispersión y defloculación que contribuye a aumentar el control de la formación de depósitos. La tabla muestra un perfil comparativo donde inicialmente el primer día con los fosfatos inorgánicos hay la misma viscosidad pero conforme pasan las semanas la muestra que tiene el ATMP se comporta sin tener un cambio mayor en la viscosidad. Esta prueba hecha por Monsanto³ explica categóricamente que el ATMP tiene una excelente estabilidad hidrolítica pensando también que los fosfatos sufren o son menos estables a la reversión, que se traduce en ineficiencia.

Agente
Defloculante

Viscosidad en cps después de almacenar
a 40 °C por los siguientes días

	Dias	0	15	45	60	90
Pirofosfato tetrasódico	8	700	5000	11000	20000	
Tripolifosfato de sodio	7	900	5000	16500	25000	
Hexametáfosfato de sodio	7	1000	25000	40000	50000	
Sal pentasódica de ATMP	7	10	10	160	200	

63% Kaolín lodoso a pH = 7

Tabla 3.3.1

Iones de metales en forma coloidal que tienden a precipitar se pueden dispersar con el ATMP en cantidades subestequiométricas como se muestra en la figura 3.3.3. Las 2 curvas superiores de iones férrico y ferroso se obtienen de agregar soluciones de cloruro de hierro a soluciones de ATMP hasta una turbidez perceptible.

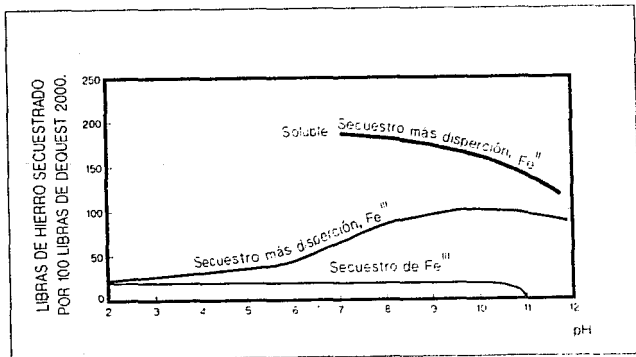
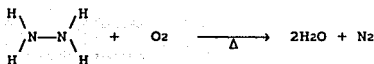


FIGURA 3.3.3. SECUESTRO Y DISPERSION DE Fe CON DEQUEST 2000 A 25°C.

Las investigaciones sobre corrosión por oxígeno en agua para recuperación secundaria de petróleo y torres de enfriamiento, han delineando técnicas tanto químicas como físicas para inhibir la degradación de aceros. Se han creado métodos que utilizan sales solubles de zinc, polifosfatos de zinc, cromato de zinc e hidrazina.



Composición de diferentes suministros de agua en mg/l.

	Dura con HCO_3^-	Dura con Cl^-	Alta conc. CO_2
Bicarbonatos (HCO_3^-)	203	191	68
Sulfatos (SO_4^{2-})	70	48	8
Cloruros (Cl^-)	352	7800	164
Calcio (Ca^{2+})	154	750	37
Magnesio (Mg^{2+})	43	155	20
Dureza total (CaCO_3)	561	2510	175
Oxígeno (O_2)	6	7	2
Dioxido de Carbono (CO_2)	9	31	160
pH	7.3	7.0	5.9
Corrosión sin ATMP-Zn	1.6 mg Fe/l	10-13 mdd	2-3 mg Fe/l
Conc. óptima de ATMP-Zn	2-3 mg/l	4-5 mg/l	2-3 mg/l
Corrosión con ATMP-Zn	0.1 mg Fe/l	3-3.5 mdd	0.2-0.3 mg Fe/l

TABLA 3.3.2. Pruebas de campo con ATMP-Zn 40:60 en aguas de extracción de petróleo.

Así como la deaereación y control del potencial de oxido-reducción de la estructura. Cada método tiene diferente aplicación, dependiendo del sistema. En los campos petroleros si hay cantidades significativas de sulfuro no es factible el uso de sales de zinc, ya que puede precipitar el ion Zn^{2+} en forma de ZnS . En el método con $ZnCrO_4$ si hay compuestos orgánicos, pueden intervenir reduciendo el cromato a iones crómicos no inhibidores.²⁵

El ATMP-Zn hace algunos años se reportó como sucesor del polifosfato de zinc. Los fosfatos orgánicos muestran como ya antes se había mencionado muchas de las características de los polifosfatos, con la excepción de que no se degradan y permanecen como inhibidores aún a pH's arriba de 8.5, donde los polifosfatos no actúan ya que tienen su margen de acción hasta pH = 7.

Pruebas de campo con combinaciones de 40:60 ATMP-Zn demuestran buen control de corrosión con niveles bajos de tratamiento²⁶.

Propiedades físicas del ATMP

Concentración %	Acido 49-51	Sal pentasodica 39-41
Color	S o l u c i ó n a m a r i l l e n t a	
Olor	Tenue	Tenue
Gravedad específica @ 20°C/15°C	1.32-1.34	1.40-1.42
pH al 1% en solución @25°C	<2.0	10.0-11.0
Solubilidad:	Miscible en todas proporciones	
Agua		
NaOH 40%	" " "	"
H ₂ SO ₄ 98%	" " "	"
Etilénglicol	" " "	"
Metanol	" " "	"
Contenido de metales pesados	Trazas	Trazas

Propiedades Químicas.

Comparando el ATMP con el pirofosfato, que es el más estable de los polifosfatos tiene una excelente estabilidad hidrolítica. Así mismo es estable a cualquier pH y temperatura hasta los 107°C, tanto en medios fuertemente ácidos como alcalinos. En soluciones diluidas resiste temperaturas de 135°C; la sal pentasódica es estable hasta los 218°C. También se puede comprobar la estabilidad del ATMP al mantener en suspensión caolines en forma prolongada como se muestra en la Tabla 3.3.1.

A continuación en la tabla 3.3.3. se muestran resultados de corrosión y ataque a algunos materiales por el ATMP y su sal pentasódica a 34.7°C.

Material	Resultado	
	ATMP	Sal pentasódica
Acero 316 SS	ok	ok
Acero	No satisfactorio	Baja corrosión en fase vapor
Hule natural	Posible formación de manchas negras	ok
Hule butilado	ok	Puede tornarse oscuro

Tabla 3.3.3

Toxicidad y manejo

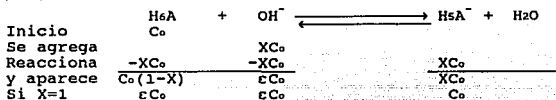
El ATMP es un ácido fuerte equivalente al 75% del ácido fosfórico. El contacto con ojos y piel debe de evitarse ya que puede ser irritante. Tiene baja toxicidad vía oral y puede considerarse no tóxico vía absorción por piel. La sal pentasódica es una solución alcalina y no es tóxica por ingestión o absorción en piel. Es ligeramente irritante en piel y ojos, por lo tanto para su manejo deben de tomarse las medidas de protección adecuadas.



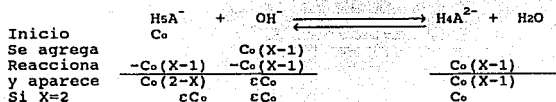
IV. TECNICA EXPERIMENTAL

4.1.- Estimación de los pK's y curva de titulación del ATMP.

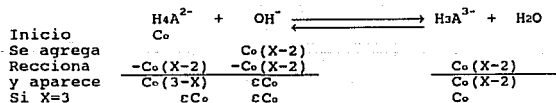
Con el fin de clasificar y estudiar el comportamiento del ATMP se estimaron sus pK, lo cual da una buena aproximación del pH al que es posible formar complejos con Zn^{2+} , Ca^{2+} y Mg^{2+} . Se hizo una titulación potenciométrica agregando NaOH cada 0.1 ml. la cual fué valorada previamente con un estándar primario de biftalato de potasio. No se consideraron los efectos por fuerza iónica.



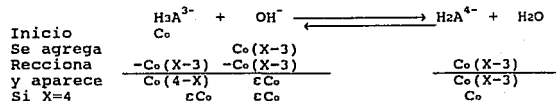
$$[H_6A] = C_0(1-X) \quad [H_5A^-] = XC_0$$



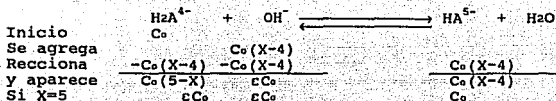
$$[H_5A^-] = C_0(2-X) \quad [H_4A^{2-}] = C_0(X-1)$$



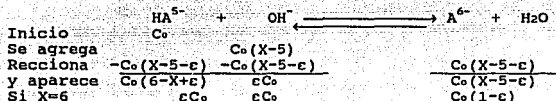
$$[H_4A^{2-}] = C_0(3-X) \quad [H_3A^{3-}] = C_0(X-2)$$



$$[H_3A^{3-}] = C_0(4-X) \quad [H_2A^{4-}] = C_0(X-3)$$

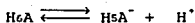


$$[\text{H}_2\text{A}^{4-}] = \text{C}_0(4-\text{X}) \quad [\text{HA}^{5-}] = \text{C}_0(\text{X}-3)$$



$$[\text{HA}^{5-}] = \text{C}_0(6-\text{X}+\epsilon) \quad [\text{A}^{6-}] = \text{C}_0(\text{X}-5-\epsilon)$$

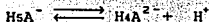
A continuación se plantean las ecuaciones de disociación de las especies ácidas, para encontrar los puntos en que el pH = pK:



$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \left[\frac{[\text{H}_5\text{A}^-]}{[\text{H}_6\text{A}]} \right] = \text{pK}_{a1} + \log \left[\frac{\text{XC}_0}{\text{C}_0(1-\text{X})} \right]$$

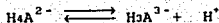
El pH será igual al pK cuando el logaritmo del término sea cero.

$$\boxed{\text{X} = 1/2}$$



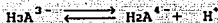
$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \left[\frac{[\text{H}_4\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_5\text{A}^-]} \right] = \text{pK}_{a2} + \log \left[\frac{\text{C}_0(\text{X}-1)}{\text{C}_0(2-\text{X})} \right]$$

$$\boxed{\text{X} = 3/2}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{a3} + \log \left[\frac{[\text{H}_3\text{A}^{3-}]}{[\text{H}_4\text{A}^{2-}]} \right] = \text{pK}_{a3} + \log \left[\frac{\text{C}_0(X-2)}{\text{C}_0(3-X)} \right]$$

$$\boxed{X = 5/2}$$



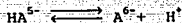
$$\text{pH} = \text{pK}_{a4} + \log \left[\frac{[\text{H}_2\text{A}^{4-}]}{[\text{H}_3\text{A}^{3-}]} \right] = \text{pK}_{a4} + \log \left[\frac{\text{C}_0(X-3)}{\text{C}_0(4-X)} \right]$$

$$\boxed{X = 7/2}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{a5} + \log \left[\frac{[\text{HA}^{5-}]}{[\text{H}_2\text{A}^{4-}]} \right] = \text{pK}_{a5} + \log \left[\frac{\text{C}_0(X-4)}{\text{C}_0(5-X)} \right]$$

$$\boxed{X = 9/2}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_{a6} + \log \left[\frac{[\text{A}^{6-}]}{[\text{HA}^{5-}]} \right] = \text{pK}_{a6} + \log \left[\frac{\text{C}_0(X-5-\epsilon)}{\text{C}_0(6-X+\epsilon)} \right]$$

$$\boxed{X - \epsilon = 11/2}$$

Donde X está entre 11/2 y 13/2. El punto donde se forma la sal pentabásica es en X = 5, en la curva de titulación el volumen de sosa que corresponde a este punto es de 9.5 ml..

$$\frac{V_{ag.}}{X} = \frac{9.5}{5} \quad V_{ag.} = 1.9X$$

X	V _{ag}	pK _a
1/2	0.95	pK _{a1} = 1.6
3/2	2.85	pK _{a2} = 1.9
5/2	4.75	pK _{a3} = 4.8
7/2	6.65	pK _{a4} = 6.1
9/2	8.55	pK _{a5} = 7.3
11/2	10.45	pK _{a6} = 11.8
13/2	12.35	pK _{a6} = 12.3

4.2.- Caminos para formar la sal de zinc del ATMP.

Basándose en el trabajo previo de G. B. Hatch y P. H. Ralston op. cit. se probó el ATMP-Zn frente al acero al carbón 1035. Originalmente el ATMP-Zn se prepara a partir de ZnSO₄·7H₂O para formulaciones con relaciones de 10:3 o 40:60 en peso. Como la formación del ATMP-Zn es en medio ácido, se procedió a estudiar la posibilidad de que ocurriera "hidrólisis ácida" para la relación 40:60 del ATMP-Zn. Se escoge esta relación por ser más alta la concentración de sulfatos, que es la especie que generaría el bisulfato, a diferencia de la relación 10:3 que equivale en por ciento a la relación 77:23. Suponiendo que se va a preparar una solución con una concentración de 100 ppm del inhibidor tenemos 40 mg de ATMP y 60 mg de Zn. La concentración encontrada del ATMP en su presentación comercial fué de 58.18% en peso según los resultados de la curva de titulación que se muestra en el capítulo de resultados experimentales. Los cálculos para saber el volumen de Dequest (presenación comercial del ATMP), necesario para preparar 40 mg de ATMP son :

$$40 \text{ mg ATMP} \quad \frac{\text{mg Dequest}}{0.5818 \text{ mg ATMP}} \quad \frac{1 \text{ g.}}{1000 \text{ mg}} \quad \frac{\text{ml Dequest}}{1.33 \text{ g Dequest}} =$$

$$= 0.0516 \text{ ml Dequest}$$

y para el peso necesario que se tiene que tomar de ZnSO₄·7H₂O para 60 mg de zinc :

$$60 \text{ mg Zn} \quad \frac{287.54 \text{ g. ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{65.37 \text{ g. Zn}} \quad \frac{1 \text{ g.}}{1000 \text{ mg}} =$$

$$= 0.264 \text{ g. ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

40 mg de ATMP por litro tiene una molaridad de :

$$\frac{40 \text{ mg}}{1 \text{ lt.}} \quad \frac{1 \text{ g.}}{1000 \text{ mg}} \quad \frac{1 \text{ mol}}{299.048 \text{ g. ATMP}} = 1.34 \times 10^{-4} \text{ M}$$

60 mg de zinc por litro tiene una molaridad de :

$$\frac{60 \text{ mg}}{1 \text{ lt.}} \quad \frac{1 \text{ g.}}{1000 \text{ mg}} \quad \frac{1 \text{ mol}}{65.37 \text{ g.}} = 9.18 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La posible reacción de hidrólisis es :



Determinación del pH:

La especie $\text{N}[\text{CH}_2\text{-PO}(\text{OH})_2]_3$ tiene un $\text{pK}_1 = 1.6$ y para la concentración antes supuesta se comporta como un ácido fuerte según:

$$K_a/C > 10 \quad C_{\text{ATMP}} = 1.34 \times 10^{-4} \text{ M}$$

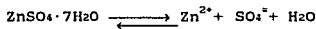
$$\frac{10^{-1.6}}{1.34 \times 10^{-4}} = 187.45$$

Para el calculo de las diferentes disociaciones se puede utilizar la formula cuadrática. Se desprecian los efectos por fuerza ionica.

$$[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_a(\text{ATMP}) - K_a(\text{ATMP})C_{\text{ATMP}} = 0$$

$$[\text{H}^+] = \frac{-10^{-1.6} + \sqrt{(10^{-1.6})^2 + 4(10^{-1.6})(1.34 \times 10^{-4})}}{2} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 3.87$$

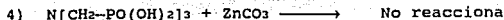
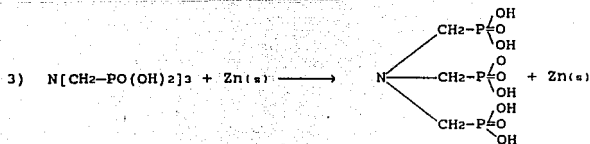
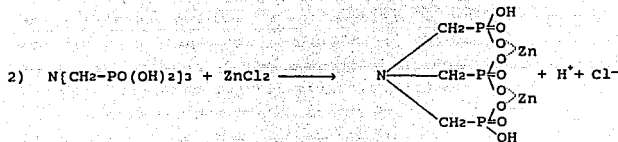
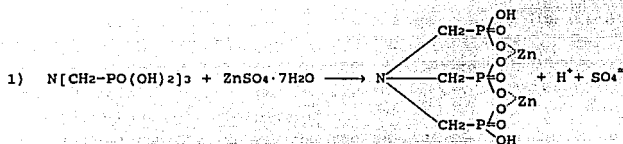


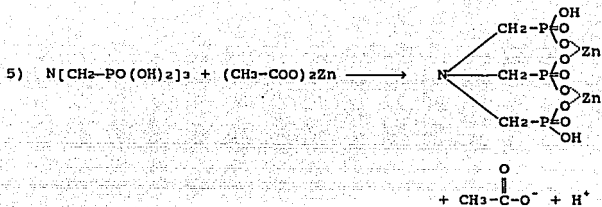
La concentración de $[SO_4^{2-}]$ es igual a la de $[Zn^{2+}]$, por lo que la concentración de $[HSO_4^-]$ es:

$$[HSO_4^-] = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{K_a} = \frac{1.33 \times 10^{-4} \cdot 9.18 \times 10^{-4}}{10^{-1.92}} = 1.018 \times 10^{-5} M$$

De lo que se concluye que es despreciable la formación de la especie bisulfato y no está desplazada la reacción hacia la izquierda.

Las alternativas probadas para hacer la sal de zinc son:

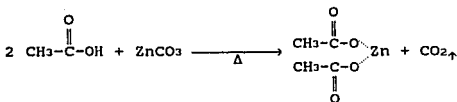




En la reacción 1 aunque se demostró que no es significativa la concentración de bisulfato se prefirió utilizar la reacción de acetato de zinc. Los sulfatos aún así pueden no ser compatibles con el agua a tratar, por el efecto de ion común que aumenta la posibilidad de una precipitación.

De la reacción 2 como subproducto se obtiene Cl^- que es corrosivo y es la especie que junto con el oxígeno se quiere controlar.

De la tercera opción el zinc metálico se polariza y no ocurre la reacción. La siguiente reacción se descartó, ya que el ZnCO_3 es insoluble en agua y aún agregando el ATMP no se desarrolla la reacción en forma cuantitativa. La última reacción se siguió ya que las especies que quedan como subproductos no son agresivas. En la reacción para formar el acetato de zinc se parte de carbonato de zinc y ác. acético glacial en cantidades subestequiométricas:



Calentando ligeramente la reacción se desplaza a la derecha. La cantidad de ác. acético utilizado fué de 1 mol por cada uno de zinc.

De esta forma se procedió a preparar una solución de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ para una formular 1000 ppm de ATMP-Zn (10:3). Para lo que se requiere 770 mg de ATMP y 230 mg de Zn.

$$\text{Vol. DEQUEST} = 770 \text{ mg ATMP} \frac{1 \text{ g Dequest}}{0.5818 \text{ g ATMP}} \frac{\text{ml Dequest}}{1.33 \text{ g Dequest}}$$

$$= 0.99 \text{ ml.}$$

$$\text{g ZnCO}_3 = 0.23 \text{ g Zn} \frac{1 \text{ mol ZnCO}_3}{\text{mol Zn}} \frac{125.37 \text{ g ZnCO}_3}{\text{mol}} \frac{1 \text{ mol Zn}}{65.37 \text{ g Zn}}$$

$$= 0.441 \text{ g} = 3.52 \times 10^{-3} \text{ mol ZnCO}_3$$

De ácido acético solo se requiere la mitad de la relación estequiométrica:

$$3.52 \times 10^{-3} \text{ mol} \frac{60 \text{ g}}{\text{mol}} = 0.211 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{ác. acético}} = .98 \text{ g/ml}$$

$$\text{Vol.} = \frac{0.211 \text{ g}}{0.98 \text{ g/ml}} = 0.21 \text{ ml. de ác. acético glacial.}$$

La mitad del volumen anterior se mezcla con 30 ml de agua y se agrega poco a poco el ZnCO₃, despues se adiciona el resto de ácido acético y 30 ml de agua para calentar hasta 40°C por 5 minutos. Una vez que se solubiliza el carbonato de zinc, se deja enfriar para adicionarse con el Dequest en un matraz aforado de 1 litro.

4.3.- Velocidad de corrosión por pérdida de peso y relacion ATMP-Zn.

Se preparo 1 litro de agua con la siguiente composición en mg/l, como prototipo de un pozo petrolero.

HCO ₃ ⁻	191	Mg ²⁺	155
SO ₄ ⁼	48	Ca ²⁺	750
Cl ⁻	7800	O ₂	7
pH	6.5		

Para encontrar la óptima concentración y relación del ATMP con el Zn frente al acero al carbón 1035 sumergido en la solución de 7800 ppm de Cl^- , se preparó una serie de probetas con la siguiente relación de ATMP y Zn. La temperatura de las soluciones fué de 20°C.

	ppm ATMP	ppm Zn		ppm ATMP	ppm Zn	ATMP-Zn 10:3 ppm
1)	0	0	12)	15	5	5
2)	0	20	13)	15	10	10
3)	0	30	14)	15	15	15
4)	0	40	15)	15	20	20
			16)	15	25	25
5)	10	0	17)	15	30	30
6)	15	0				35
7)	20	0	18)	20	5	40
			19)	20	10	45
8)	10	5	20)	20	15	
9)	10	10	21)	20	20	
10)	10	15	22)	20	25	
11)	10	20	23)	20	30	
			24)	20	35	

En las soluciones anteriores se agregarán 3 cupones de acero 1035 por cada probeta y se taparon herméticamente. Este acero se cortó a $1cm^2$ y se limpió con mezcla crómica y tricloroetileno. Cada cupón se pesó antes y después de la prueba que duró 21 días. Para evitar lecturas de peso erróneas se retiraron los subproductos de corrosión cuidadosamente.

4.4.- Pruebas de corrosión por métodos electroquímicos.

Como se citó en el capítulo I, las pruebas electroquímicas son rápidas en su desarrollo, precisas y analíticas, los objetivos en estas pruebas fueron:

- A) Determinar el potencial de corrosión Vs. tiempo sin inhibidor de corrosión con y sin agitación.
- B) Encontrar la concentración óptima del ATMP-Zn por medio de pruebas potestostáticas y confirmar los resultados de pérdida de peso.

La prueba de potencial contra el tiempo indica termodinamicamente como primera aproximación el comportamiento del acero frente al medio agresivo, esto es, si tiende a pasivarse, si el potencial no es estable, y si se desprenden los subproductos de la superficie.

El electrodo de trabajo se hizo con resina epóxica y como contra electrodo se utilizó grafito; el electrodo de referencia fué de Calomel saturado. El pH de la solución fué de 6.5 y su temperatura de 20°C.

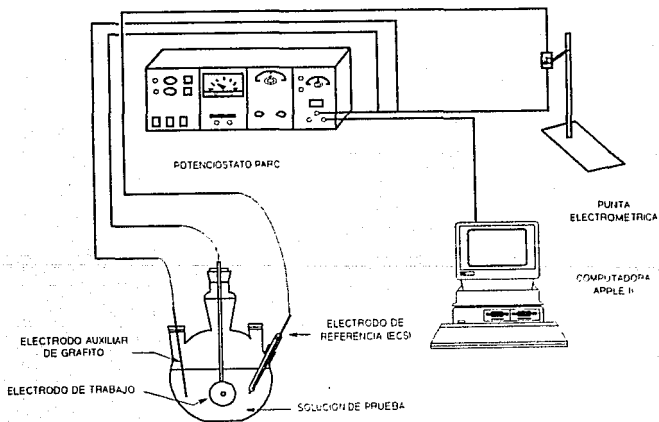


FIGURA 4.4.1 INSTALACION DEL POTENCIOSTATO PARA LAS PRUEBAS ELECTROQUIMICAS DE CORROSION

Se confirmó la concentración óptima de ATMP-Zn con pruebas potenciostáticas, fijando un potencial de -400 mV que equivale a -156 mV respecto al hidrógeno que sitúa la especie en la zona de corrosión del diagrama de Pourbaix para analizar el comportamiento de la corriente en el tiempo a diferentes concentraciones del inhibidor.

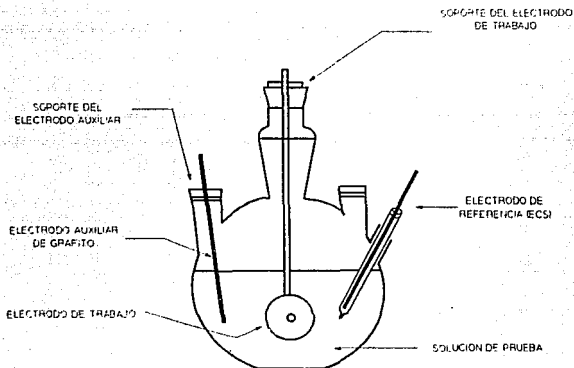


FIGURA 4.4.2. DIAGRAMA ESQUEMATICO DE LA CELDA DE POLARIZACION.

4.5.- Pruebas de depósitos de sulfato y carbonato de calcio.

Basandose en la norma TM-03-74 de NACE se formuló un agua con sulfato de calcio y carbonato de calcio por separado. En la preparación del experimento en lugar de utilizar matraces como probetas se utilizaron tubos de acero 1035 para observar el efecto de la nucleación en la superficie. Las probetas de acero se cortaron de 15 cm. con un diametro interno de 27 mm.. Los tubos fueron limpiados previamente de grasa con tricloroetileno. La temperatura y duración de la prueba fué 71°C por 72 horas con agua bidestilada de reposición.

Las características del agua con sulfato y carbonato de calcio son:

Sulfato de Calcio

NaCl	15 g/l	Alcalinidad	
CaCl ₂ ·2H ₂ O	11.1 "	a la fenoftaleina	28.8 mg/l
Na ₂ SO ₄	10.66 "	S.D.T.	28,333 "
pH	9.3	Dureza (CaCO ₃)	7,208 "
μ	0.70	Dureza (CaSO ₄)	9,803 "
		Ca ²⁺	2,883.3 "

Carbonato de Calcio

CaCl ₂ ·2H ₂ O	12.15 g/l	pH	6.5
MgCl ₂ ·6H ₂ O	3.68 "	Alcalinidad	
NaCl	66.0 "	a la fenoftaleina	37.24 mg/l
NaHCO ₃	7.36 "	S.D.T.	60,825 "
Na ₂ SO ₄	29.4 mg/l	Dureza (CaCO ₃)	10,100 "
CO ₂	Saturado	Ca ²⁺	4,040 "
μ	1.52		

Los tubos se colocaron en baño María fijando la temperatura con un termostato. Después de las 72 horas se tomaron muestras para ser tituladas calientes con EDTA 0.01M y determinar su pH. Por otra parte se hizo una inspección visual y se tomaron fotografías de los depósitos de 10 y 40X.

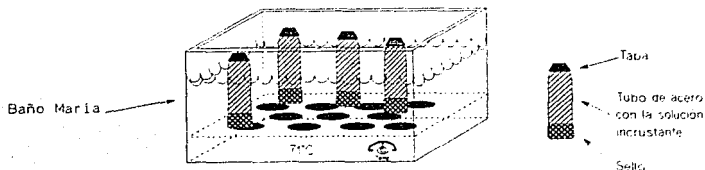
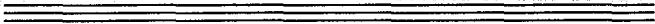


FIGURA 4.5.1. EXPERIMENTO DE INCRUSTACION EN ACERO 1035.



V. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 Curva de titulación del ATMP.

El objetivo de valorar el ATMP es encontrar su concentración en el lote de la presentación comercial que se dispuso para las pruebas, estimar sus pK's para conocer en que pH's es posible la formación de complejos y en general evaluar su comportamiento.

El resultado de la concentración del ATMP se calculó a partir de 2 ml. de Dequest 2000.

Se asume en el punto final de la curva de titulación 5 protones compartidos más uno formando un zwitterión de acuerdo a la información técnica del fabricante y el artículo de K. Moedritzer². El punto final para esta muestra corresponde a un volumen de 9.5 ml. de NaOH 0.546 N y un pH = 9.5.

$$9.5\text{ml}_{\text{NaOH}} \quad 0.546\text{eq./l}_{\text{NaOH}} \quad 1\text{lt}/1000\text{ml} = 5.187 \times 10^{-3}\text{eq}$$

$$\frac{5.187 \times 10^{-3}\text{eq}}{5\text{eq/mol}_{\text{ATMP}}} = 1.037 \times 10^{-3}\text{mol}_{\text{ATMP}}$$

Inicialmente los 2 ml de Dequest se aforaron a 250 ml y se tomó una alícuota de 50 ml, por lo que la concentración es:

$$\frac{1.037 \times 10^{-3}\text{mol}_{\text{ATMP}} \quad 250\text{ml} \quad 299.048\text{g}_{\text{ATMP/mol}}}{50\text{ml}} = 1.55\text{g}_{\text{ATMP}}$$

$$\rho_{\text{ATMP}} = 1.33\text{g/ml}_{\text{Deq}}$$

$$1.55\text{g}_{\text{ATMP}} \quad \frac{1\text{ml}/1.33\text{g}_{\text{Deq}}}{2\text{ml}_{\text{Deq}}} = 0.5818\text{g}_{\text{ATMP/g}_{\text{Dequest}}}$$

$$C_{\text{ATMP}} = 58.18\%$$

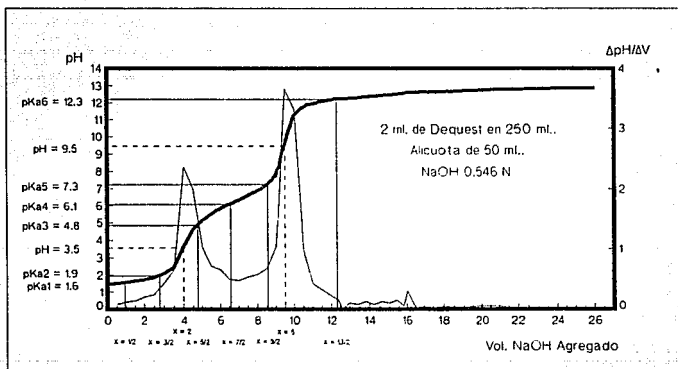
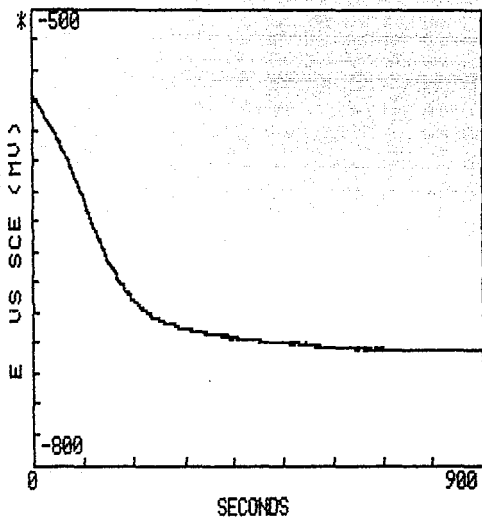


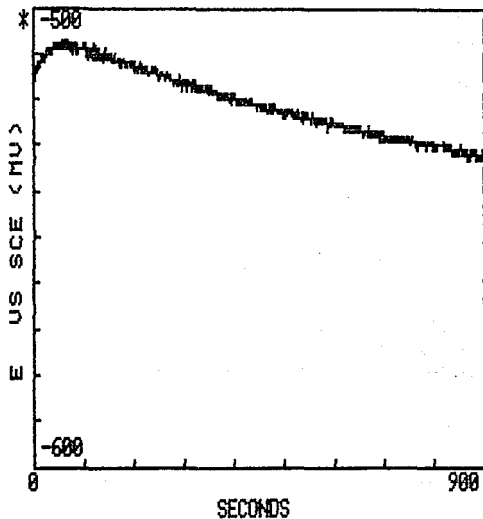
FIGURA 5.1.1. TITULACION DE ATMP.

5.2 Resultados de corrosión.



EXPERIMENT TYPE: ECORR VS TIME
SECONDS/POINT .5
TOTAL TIME (SEC) 900

CURVA DE POTENCIAL V.S.TIEMPO PARA
ACERO AL CARBON 1035 EN 7800 PPM DE
CLORUROS SIN INHIBIDOR DE CORROSION



EXPERIMENT TYPE: ECORR VS TIME
 SECONDS/POINT .5
 TOTAL TIME (SEC) 900

CURVA DE POTENCIAL V.S. TIEMPO PARA
 ACERO AL CARBON 1035 EN 7800 PPM DE
 CLORUROS SIN INHIBIDOR DE CORROSION
 CON AGITACION

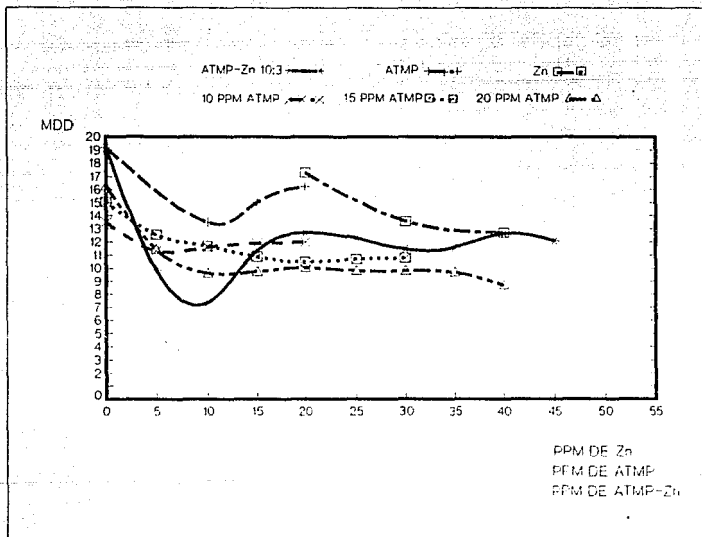
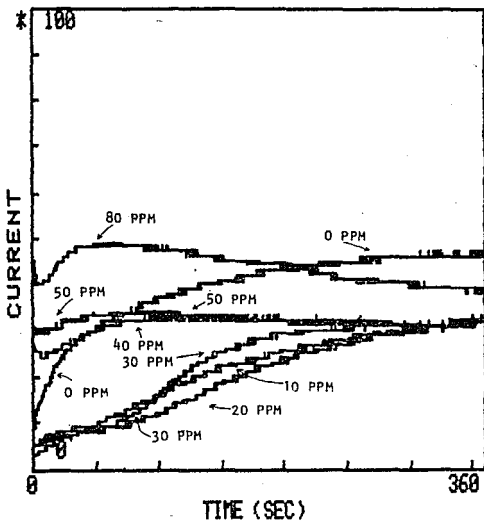


FIGURA 5.2.3. PERDIDA DE PESO DE ACERO 1035 INMERSO EN 7800 PPM DE Cl^- 21 DIAS CON DIFERENTES PROPORCIONES DE ATMP-Zn.

ppm ATMP	Porcentaje ATMP-Zn	Conc. Total en ppm	Corrosión mdd
10	33.33-66.66	20	12
15	"	45	10.9
20	"	60	8.6
10	40 - 60	25	11.8
15	"	37.5	10.5*
20	"	50	9.8
10	50 - 50	20	11.5
15	"	30	11.0
20	"	40	10.0
10	66.66-33.33	15	11.4
15	"	22.5	11.3*
20	"	30	9.6
ATMP-Zn 77-23		10	7.3

*Resultado extrapolado.



EXPERIMENT TYPE: POTENTIOSTATIC
 SECONDS/POINT 8.2
 TOTAL TIME (SEC) 368
 APPLIED E (MV) -488
 CURRENT I (MA)

CURVA POTENCIOSTATICA PARA ACERO AL
 CARBON 1035 EN 7000 PPM DE CLORUROS
 CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE
 ATMP-Zn.

5.3 Resultados de incrustación.

De acuerdo a las características de las soluciones de CaSO_4 y CaCO_3 del capítulo 4.6 a continuación se muestran los cálculos del índice de saturación previo a las corridas experimentales para CaCO_3 . El método desarrollado sólo prevé la precipitación o corrosión para agua con las especies carbonato y bicarbonato de calcio¹⁸ sin considerar las especies como Cl^- y SO_4^{2-} .

La alcalinidad está dada por las especies CO_3^{2-} y HCO_3^- en un $\text{pH} > 8.3$, para un $\text{pH} < 8.3$ la alcalinidad es por HCO_3^- . El viraje de la fenolftaleína es en $\text{pH} = 8.3$ para la alcalinidad total y para CO_3^{2-} en 8.3.

El pH de saturación pH_s se calcula de acuerdo a las ecuaciones del capítulo 2.5.

Alcalinidad 37.24 mg/l $\text{Ca}^{2+} = 4,040 \text{ mg/l}$
 S.D.T. 60,825 mg/l $\text{pH} = 6.5$
 $T = 159.8 \text{ }^\circ\text{F}$

$$\text{pH}_s = 12.27 - 0.00915T - \log[\text{Ca}^{2+}] - \log(\text{alc}) + (\log \text{S.D.T.})/10$$

$$\text{pH}_s = 5.7$$

$$\text{pH}_i = 2\text{pH}_s - 6$$

$$\text{pH}_i = 5.42$$

$$\text{I.S.} = 6.5 - 5.42 = 1.07$$

De acuerdo a la tabla 2.5.1 el agua es significativamente incrustante.

CaSO_4

ppm de ATMP agregado	0	1	2	3	4	5	6	7	8	20
pH final	7	6.5	6.5	6	6.5	6.5	6.6	7	7	5.5
Dureza mg/l (CaSO_4)	2992	3105	3309	3298	3218	3128	3111	2788	2674	2674

Dureza al inicio como CaSO_4 9,803 mg/l

CaCO₃

ppm de ATMP agregado	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	2.0	4.0
pH final	7	7	7	6.5	6.5	7	6.5	6.5
Dureza mg/l (CaCO ₃)	2900	2533	2400	2266	2270	2033	2550	2800

Dureza al inicio como CaCO₃ 10,100 mg/l

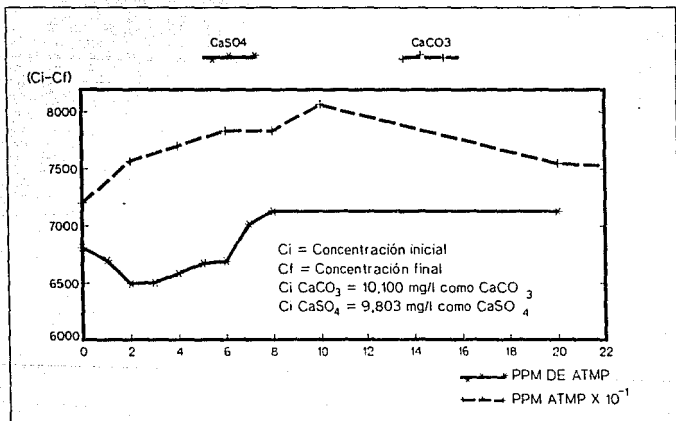


FIGURA 5.3.1 INHIBICION DE DEPOSITOS DE CaCO₃ Y CaSO₄ CON ATMP A 71°C DURANTE 72 Hrs. EN ACERO 1035.

VI. DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Curva de Titulación

La curva de titulación a parte de ayudar a encontrar la concentración del Dequest muestra un comportamiento similar a un ácido triprotico, sin embargo se desprenden 2 protones en el primer punto de inflexión y 3 más en el segundo, en esta zona de la curva $\text{pH} = 9.5$, se asegura la formación de complejos con iones.

El último protón juega un papel importante al formar un zwitterión que puede cambiar el comportamiento de la molécula con los complejos.²⁸

Potencial Vs. Tiempo

La curva de potencial Vs. tiempo sin agitación, muestra una tendencia del potencial hacia el sentido negativo pronunciadamente desde -316 mV hasta estacionarse en -481 mV con respecto al electrodo de hidrógeno, esto da un cambio de 165 mV .

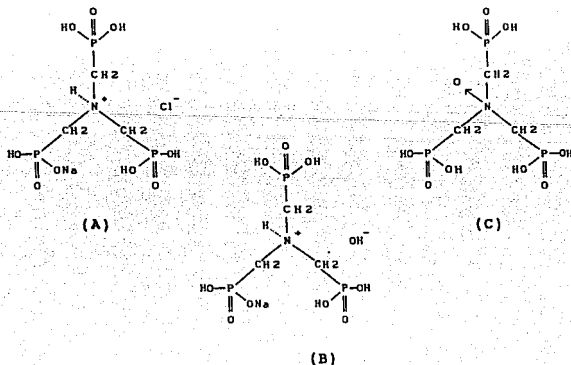
En el diagrama de Pourbaix para hierro en -481 mV y pH de 6.5 , encontramos que la muestra metálica se sitúa cerca de la zona de inmunidad. En la curva con agitación la tendencia en el sentido negativo es menos marcada, comenzando con un potencial de -271 mV hasta -291 mV con respecto al electrodo de hidrógeno, en 15 minutos sin llegar a estabilizarse. Únicamente hay 20 mV de diferencia, pudiendo decirse que casi se sostiene el potencial de corrosión inicial. La ausencia de movimiento facilita la acumulación de productos de corrosión ocurriendo polarización por concentración que frena la velocidad de corrosión. Por lo que se corrobora que en una tubería con un fluido de este tipo será mayor la corrosión dentro de los límites de un régimen de velocidad.

Pérdida de Peso

Las curvas de pérdida de peso muestran buenos resultados con zinc con proporciones de 23% hasta 66.66% . Al sinergizar el inhibidor con la relación $77:23$ se llega a una concentración óptima en 10 ppm . La tendencia de las curvas indica que es posible retardar la corrosión con el mínimo necesario de zinc. Al utilizar una relación de 66.66% de zinc, hasta agregar 60 ppm la velocidad de corrosión se asemeja a la alcanzada con 10 ppm y 23% de zinc.

Un porcentaje >30% de zinc puede favorecer a pH's arriba de 7 la precipitación de sales de zinc.

El ATMP por si solo es corrosivo en estas condiciones como se aprecia en la curva superior, antes de 10 ppm disminuye de 19.1 mdd hasta 13.5 mdd. El zinc muestra una tendencia a disminuir la corrosión desde 17.3 mdd con 20 ppm hasta 12.75 mdd con 40 ppm. El mecanismo de como actúa el ATMP sin agitación está fuera del alcance de este trabajo, pero se puede reflexionar que al ser pobres las interacciones O_2 -ATMP- Cl_2 el ATMP actúa sobre la superficie metálica como ácido fuerte. Mezclado con el zinc el comportamiento mejora significativamente; se redujo la velocidad de corrosión un 61.64%, esto es de 19.15 mdd a 7.34 mdd con 10 ppm y la relación 10:3. Aún así esta concentración es posible que en pruebas de campo baje más; G.B. Hatch²⁶ en sus pruebas de laboratorio encontraron una concentración similar de ATMP-Zn, pero en las pruebas de campo la concentración requerida fué menor, como se muestra en la tabla 3.3.2.



Las curvas potencioestaticas con un potencial aplicado de -156 mV con respecto al electrodo de hidrógeno confirmaron los resultados de pérdida de peso, donde se observa que a los seis minutos de prueba la corriente disminuye de 45 mA a 31 mA con 10 ppm de ATMP-Zn (77:23) sosteniéndose esta corriente con 30 ppm, lo anterior indica una disminución en la corriente de 24.4% . De 40 a 80 ppm la corriente al inicio de cada corrida aumentó hasta 50 mA, lo que supone un incremento en la velocidad de corrosión al aumentar la concentración del inhibidor. El potencial estacionado en -156 mV asegura que se está probando el inhibidor en la zona de corrosión como se puede ver en el diagrama de Pourbaix.

Por otro lado no se observa resultados negativos en el uso de acetato de zinc en lugar de sulfato. El $Zn(CH_3COO)_2$ muestra en las curvas de pérdida de peso, que disminuye la velocidad de corrosión sin agregar el ATMP.

La cantidad de ácido acético necesaria para formular con carbonato de zinc, es la mitad de lo requerido por la estequiometría, teniendo solamente la función de ionizar el zinc. Las aguas de recuperación secundaria de petróleo son generalmente muy duras y es común encontrar problemas de incompatibilidad de agua. Al eliminar de la formulación el SO_4^{2-} se puede prevenir la precipitación de sales por efecto de ion común.

Inhibición de Incrustación

En la gráfica 5.3.1 la diferencia entre la concentración de carbonato o sulfato de calcio inicial, con la concentración de calcio final, en cada corrida indica la cantidad de depósito formado.

La solución de sulfato de calcio utilizada tiene 3.3 veces la concentración de equilibrio a $71^\circ C$, 2992 mg/l de $CaSO_4$ (2200 mg/l como $CaCO_3$). Entre 6 y 7 ppm la diferencia ($C_i - C_r$) es igual que con 0 ppm de ATMP, pero la superficie incrustada era mucho menor, por lo que esta diferencia también incluye la porción de calcio que forma un complejo. Con 8 ppm se encontró una superficie negra sin depósitos, en 20 ppm la concentración de calcio libre fué la misma que en 8 ppm, pero a lo largo de una raspadura en forma de línea se formaron cristales; también había indicios de herrumbre

en una buena parte del tubo. En las pruebas con CaCO_3 la concentración inicial era de 3.5 veces la concentración de equilibrio de 2900 mg/l como CaCO_3 en las condiciones citadas. Según la figura 5.3.1 conforme se agregó el ATMP la precipitación de CaCO_3 aumentó. Aún con 2 ppm del inhibidor, en la superficie había muestras de depósitos. En estas pruebas definitivamente el desempeño fué muy bajo. El ATMP se agregó en concentraciones más bajas, ya que investigaciones anteriores mostraron que la precipitación de carbonato a diferencia del sulfato es más fácil de inhibir, aún con una saturación de CaCO_3 de 3.9 veces. Sin embargo en esos experimentos la concentración de equilibrio en la solución fué de 25 mg/l y sin agregar cantidades apreciables de Cl^- . Por lo anterior no solo cuenta el efecto de super saturación sino la concentración de calcio a inhibir y particularmente el efecto del anión. El impacto de la superficie en la adherencia de CaSO_4 y CaCO_3 es crítico, una superficie con zonas irregulares como una rayadura o raspón que semeje la geomtría del depósito, aún con el inhibidor presente facilitara la nucleación.

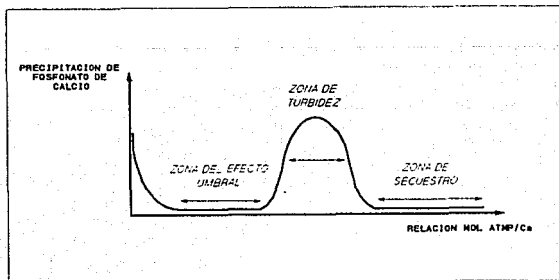
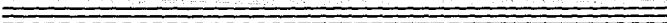


FIGURA 6.1.1

La formación de un núcleo requiere energía, ya que las partículas de las especies incrustantes parten de una distribución aleatoria en la solución; mientras más desigual sea la superficie menor será la energía libre para formar un núcleo. Sobre estos núcleos crecerán los cristales de los iones constituyentes de la solución. Una de las explicaciones de como se inhiben los depósitos en el acero con el ATMP es que forma una película retardando la nucleación, ya que no se puede pensar que con cantidades subestequiométricas se halla secuestrado el calcio. Al ir agregando diferentes cantidades del ATMP en la solución de CaSO_4 se observó un trastorno en la geometría de los cristales depositados. Sin el inhibidor los cristales mostraron un crecimiento en forma de largas agujas delgadas, estructurando estrechos enrejados; a partir de 4 ppm los cristales se tornaron más anchos y cortos, haciendo un enrejado escaso. En 6 ppm esta tendencia se marcó y en 8 ppm la superficie se encontró limpia.

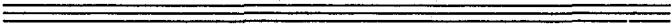
El ATMP cuando se utiliza para inhibir la precipitación de calcio presenta tres zonas importantes de acción. En concentraciones entre 1 a 20 ppm se presenta el efecto umbral, "el punto óptimo en costo-desempeño"; seguida a esta zona ocurre una turbidez que indica la precipitación de fosfonato de calcio. La concentración de ATMP en donde comienza la zona de turbidez depende del pH de la solución, la cantidad de calcio y el tipo del anión. Al ir agregando más inhibidor la solución se vuelve a clarificar ocurriendo el secuestro de calcio.

Por otro lado es de importancia tomar en cuenta que el ATMP tiene afinidad por el Cl^- , por lo que en sistemas en los que se debe agregar biocidas para el control de microorganismos es recomendable su reemplazo por biocidas no oxidantes,¹⁵ como el metil-bis-tiocianato (MBT), $\text{SCN-CH}_2\text{-SCN}$.



VII. CONCLUSIONES

- 1.- La relación de ATMP-Zn que tuvo mejor comportamiento contra la corrosión fué de 10:3 (77-23).
- 2.- La concentración óptima de ATMP-Zn para inhibir la corrosión del acero 1035 inmerso en una solución con 7800 ppm de Cl^- es de 10 ppm.
- 3.- La formación de depósitos de la solución con 10,100 ppm de CaCO_3 no se inhibió satisfactoriamente.
- 4.- Los depósitos de la solución con 9,800 ppm de CaSO_4 se inhiben con una concentración de ATMP de 8 ppm.
- 5.- El uso de ácido acético para formar la sal de zinc dió buenos resultados. El acetato de zinc actuando solo inhibió la corrosión, con la ventaja de usar cantidades subestequiométricas de ácido acético para incorporar el zinc con el ATMP.
- 6.- La adherencia sobre acero a pesar de ser irregular su superficie vista bajo el microscopio, disminuye con el ATMP para el CaSO_4 , además se modifica la estructura de los cristales depositados, lo que indica un cambio en el mecanismo de nucleación.



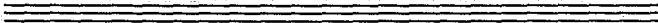
VIII. SUGERENCIAS

Las pruebas de pérdida de peso se hacen con las muestras del metal inmersas en soluciones agresivas estaticas. En la curva de Potencial Vs. Tiempo con agitación aún sin tener una medida de la velocidad, se puede apreciar que la corrosión es más alta con movimiento. En un futuro estudio utilizando un disco rotatorio se pueden hacer corridas con métodos electroquímicos para diferentes regímenes de velocidad analogos a los del proceso de lavado de pozos petroléros, usando un agua que se asemeje a la encontrada en campo, como la que se preparó en este estudio.

Otras curvas que pueden aportar más información son las de R_p y Tafel para explicar el comportamiento de las reacciones anódica y catódica. Dentro de estas pruebas sería muy util analizar las ventajas de usar $Zn(CH_3COO)_2$ contra $ZnSO_4$ ya que en este estudio se observó un buen desempeño del $Zn(CH_3COO)_2$ y tradicionalmente las formulaciones de ATMP son con $ZnSO_4$.

Finalmente se sugiere estudiar a qué concentraciones de equilibrio de sulfato y carbonato de calcio, el ATMP tiene como limite un comportamiento aceptable para inhibir la formación de depósitos.

Queda el presente trabajo como apoyo a estudios para procesos de la industria Textil, Química, Tratamiento de Aguas, Refresquera y de Sanitización.



IX. BIBLIOGRAFIA

- 1) West, J. "Basic Corrosion and Control Oxidation". Wiley. New York 1980.
- 2) K. Moedritzer, and R. Irani "The direct Synthesis of Aminomethylphosphonic Acids" J. Org. Chem., Vol. 31, p. 1603 (1966)
- 3) Monsanto Co. "Thecnical Bulletin" No.9023.(1990)
- 4) Nordell, Eskel. " Water Treatment for Industrial and Other Uses", 2nd Ed.,New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1961 p.161
- 5) Kirk - Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" 2nd. Ed., Vol. 22 New York; Jhon Wiley and Sons 1965 p.2
- 6) López, M. F., "Estudio sobre la resistencia a la corrosión de electrodepósito de bismuto", Tesis UNAM, F. Q., 1988.
- 7) Villalobos O. F. J., "Métodos electroquímicos para determinar la velocidad de corrosión de hojalata", Tesis UNAM, F. Q.,1988.
- 8) M. Stern & A. L. Geary, Journal of electrochemical society., Vol. 104, No 1 pp. 56-63 (1957).
- 9) J. Robbins, Iones en solución: "Introducción a la electroquímica." pp. 138-143. El manual moderno, S.A. 1978.
- 10) K. Hladky, L. M. Callow, J. L. Dawson, "Corrosion rates from impedance measurements: an introduction", Corros. J., Vol. 15, p. 20 (1980).
- 11) F. Mansfeld, "Recording and analisis of A.C. impedance data for corrosion studies", Corrosion, Vol. 36, No. 5, May 1985.
- 12) D. D. Mac. Donald, "Some advanges and pitfalls of electrochemical impedance spectroscopy", Corrosion, Vol. 46, p. 229, (1990).
- 13) "Metal Handbook" Nith Edition (1978) American Society for Metals, pp 456-460.
- 14) J. C. Cowan, D. J. Weinteritt, "Water-Formed Scale Deposits", (1976), Gulf Publishing Company, Houston, Tex.
- 15) F. N. Kemmer, J. Mc Callion, "Manual del agua su naturaleza, tratamiento y aplicaciones", Mc. Graw Hill, (1982).
- 16) V. L. Snoeyink, D. Jenkins., "Water Chemistry", Jhon Wiley & Sons, Inc. (1987).
- 17) Ralph E. Lapp, "La Materia", Colección científica de Time Life, (1976).

- 18) Josefina de Gyves, Joan Genescá, "Corrosión y tratamiento de agua", Soc. Quim. de México. Vol. 32, No. 1, p.25 (1988).
- 19) J. M. Sarpley, "Microbiological corrosion and its control in corrosion and inhibitors" pp. 278-285, (1973). NACE, Houston Tex.
- 20) Reitemer R. F. & Ayers A. D., "Calcium-activities in supersaturated solutions stabilized by sodium hexametaphosphates as determined by clay membrane electrodes", J. Amer. Chem. Society, Vol. 69, 1947, pp. 2759-2761.
- 21) N. Hackerman, "Action of polar organic inhibitors in acid dissolution of metals", Ind. and Eng. Chem., Vol.46, No.3, pp 523- 527 (1954)
- 22) Butler G., & Owen D., Corrosion Science, Vol.9, pp. 603-614, (1969).
- 23) Hatch G. B. & Rice O., "Surface-active properties of hexametaphosphate", Ind. and Eng. Chem., Vol. 31, No 1, pp. 51-57 (1939)
- 24) P. H. Ralston, "Scale control with aminomethylenephosphates", J. Pet. Tech., Avg., pp. 1029-1036, (1969).
- 25) C. C. Nathan Betz Lab. Inc., NACE "Corrosion inhibitors", Philadelphia, Pa., pp. 86.
- 26) G. B. Hatch & P. H. Ralston, "Aminomethylenephosphate-zinc mixtures control oxygen corrosion", Mat. Pro. and Perf., Vol. 11, No. 1, pp. 39-42, (1972) Jan.
- 27) R. L. Gilbert, Jr., "Stability of calcium sulfate hydrates in wet-process phosphoric acid", Ind. and Eng. Chem., Vol. 6, No. 3 July 1967
- 28) R. P. Carter, M.M. Crutchfield, "Nitrilotri(methylenephosphonic acid) N-Oxide and Nitrilotriacetic Acid N-Oxid: Acidity and Complexing of Calcium and Magnesium Ions", Inorg. Chem., Vol. 6, No. 5 May 1967
- 29) Perez L.T., "Comportamiento electroquímico del titanio en ácido sulfurico", Tesis UNAM, F.Q., 1990
- 30) J.M. Donohue, C.V. Sarno, "Pollution abatement pressures influence cooling water conditioning", Mat. Pro. and Perf., Vol.10, No. 12 Dec. 1971.

- 31) J. Avila & J. Genescá, "Más allá de la herrumbre II, la lucha contra la corrosión", La Ciencia desde México No. 79 (1989), Fondo de Cultura Económica, S.A. de C.V.
- 32) E.S. Snavely & F.E. Blount, "Rates of dissolved oxygen with scavengers in sweet and sour brines", Corrosion-NACE, Vol. 25. No. 10, pp. 397-404, October, 1969.