

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE FORMULACIONES BASADAS EN TPA (ASPARTATO TÉRMICAMENTE POLIMERIZADO) COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN E INCRUSTACIONES, EN SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO RECIRCULANTES ABIERTOS USANDO EL SISTEMA PILOTO LIPESA

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por el Br. Quijada M, Jesús R.

Caracas, Mayo del 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE FORMULACIONES BASADAS EN TPA (ASPARTATO TÉRMICAMENTE POLIMERIZADO) COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN E INCRUSTACIONES, EN SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO RECIRCULANTES ABIERTOS USANDO EL SISTEMA PILOTO LIPESA

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Wadou Baré.

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Luis A. Corredor R.

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por el Br. Quijada M, Jesús R.

Caracas, Mayo del 2004

Caracas, Mayo del 2004

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Jesús R. Quijada M; titulado:

“Evaluación de formulaciones basadas en TPA (Aspartato Térmicamente Polimerizado) como inhibidor de corrosión e incrustaciones, en sistemas de enfriamiento recirculantes abiertos usando el sistema piloto LIPESA”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Anubis Pérez

Jurado

Prof. José Hernández

Jurado

Prof. Wadou Baré

Tutor Académico

Ing. Luis A. Corredor R.

Tutor Industrial

DEDICATORIA

“A todas aquellas personas que puedan beneficiarse en forma positiva del conocimiento impartido en este trabajo de investigación; y en especial a mis padres Luz y Jesús”

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, le doy las gracias al Dios Todopoderoso que se encuentra en algún lugar del universo, y que todos sabemos fue el creador de lo más preciado que puede disponer el ser humano: la vida. Sin el, todas las metas propuestas y logros alcanzados (tanto en el trabajo de grado como en el ámbito personal) no hubieran sido obtenidos y gracias a su guía, la labor implantada tuvo el rumbo y éxito necesario para afirmar que el trabajo llenó las expectativas establecidas en la investigación.

A mis padres Luz Marquez y Jesús Quijada, que siempre me dieron un apoyo incondicional y estuvieron pendientes de mí a todo momento. A mis hermanas Heidi y Jeissy Quijada, que al igual que mis padres, me prestaron todo su apoyo y colaboraron en cualquier petición que mi persona les formulaba. Ellos(as) significan mucho para mí y son lo mejor de lo mejor!. Les prometo que jamás los defraudaré ¡esté donde esté!, y de todo corazón LOS QUIERO MUCHO!!!.

A mi tutor industrial, el Ingeniero Luis Antonio Corredor Ruíz, que fue capaz de encabezar y llevar a cabo este proyecto adelante; además de darme la oportunidad de formar parte de la familia LIPESA. Le estoy sumamente agradecido y espero que este trabajo sirva de iniciativa para futuras investigaciones y nuevos proyectos, que logren llevar oportunidades de aprendizaje a otros tesisistas.

A mi tutor académico, el Prof. Wadou Baré, por haber aceptado ser el tutor de este trabajo especial de grado y por ser una persona de mucha guía en la investigación realizada. Además, demostró que es todo un profesional en su rama y al servicio incondicional del alumnado. Profesor no cambie y siga impartiendo sus consejos y conocimientos a toda aquella persona que los necesite!!!.

A Cesar Salóm, por haber sido una de las personas más importantes en cuanto al intercambiado de opiniones constructivas, que ayudaron a mejorar la operabilidad del trabajo de investigación y el desenvolvimiento de mi persona como tesista. Muchas gracias por tu colaboración compañero y sigue adelante!.

Un especial agradecimiento a la Sra. Isabel Ron de Palacios, por las atenciones prestadas en el tiempo residente en la población de El Tigre. Ella en verdad fue como una madre para mí en el tiempo que estuve en dicha región oriental, y espero que Dios me le dé mucha vida para que otras personas sigan aprendiendo de sus consejos y del gentilicio que muestra a todo momento.

Debo agradecer a la gerente de aseguramiento de calidad y desarrollo de LIPESA, la Sra. Eyra Álvarez; a la analista de laboratorio Yuvisol Torres; a parte del personal de administración de Limpiadores Industriales, como lo son: Xiomara Díaz, Margarita Guzmán, Keila Lazarde, Xiomara Flores y Magaly Machado. Todas ustedes pusieron un granito de arena para que esta investigación fuera exitosa, y por ello les estoy sumamente agradecido!.

Existen otras personas, como amigos y conocidos, que también prestaron colaboración en la investigación realizada, pero que se me escapan de la memoria al momento de escribir estas líneas. A todos ellos y a aquellas personas que colaboraron directamente en el trabajo de investigación...GRACIAS!!!.

Quijada M., Jesús R.

**EVALUACIÓN DE FORMULACIONES BASADAS EN TPA
(ASPARTATO TÉRMICAMENTE POLIMERIZADO) COMO
INHIBIDOR DE CORROSIÓN E INCRUSTACIONES, EN
SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO RECIRCULANTES ABIERTOS
USANDO EL SISTEMA PILOTO LIPESA**

Tutor Académico: Prof. Wadou Baré, Tutor Industrial:

**Ing. Luis Corredor. Tesis. El Tigre, Edo. Anzoátegui, U.C.V. Facultad
de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química, Año 2004, 210 p.**

Palabras Claves: Inhibidor, Corrosión, Torre Piloto.

Un sistema de enfriamiento es un proceso cuya función radica en la circulación de agua a través de una serie de equipos; para remover el calor asociado al mismo y transportarlo luego a una torre de enfriamiento, a otro equipo de intercambio de calor o a la fuente original del agua. Debido a que los equipos de enfriamiento emplean como fluido refrigerante el agua, este líquido tiene asociado una serie de impurezas que a su vez causan una serie de problemas, entre los cuales están la corrosión, el ensuciamiento y las incrustaciones; estos pueden presentarse juntos o por separado en el medio enfriante. Para evitar o minimizar la corrosión, el ensuciamiento o la precipitación de sales incrustantes, se utilizan productos químicos que llevan por nombre inhibidores.

Con la idea de mejorar los tratamientos químicos suministrados a sus clientes, y de esta forma reducir los problemas ocasionados por el agua en los sistemas de enfriamiento, la compañía LIPESA decide investigar (a través de un sistema de enfriamiento piloto) sobre un nuevo polímero que posee propiedades inhibidoras tanto de la corrosión como de las incrustaciones; esta sustancia es el Aspartato Térmicamente Polimerizado (TPA). Dicho polímero se comparará junto a otras formulaciones químicas basadas en fosfato (PO_4^{3-}) y Zinc (Zn) principalmente.

El objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado fue evaluar formulaciones basadas en TPA (Aspartato térmicamente polimerizado) como inhibidor de corrosión e incrustaciones, en un sistema de enfriamiento recirculante abierto empleando el sistema de enfriamiento piloto LIPESA. Para ello se emplearon dos tipos de aguas que utilizan actualmente 2 clientes de la empresa, como son el agua del río Caroní (empleada por la Siderúrgica de Oriente (SIDOR)) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón (empleada por la Refinería El Palito).

En las pruebas realizadas, se observa que no todos los productos empleados como inhibidores (ya sea de corrosión, incrustaciones o ambos) funcionaron en las respectivas aguas en donde se evaluaron, sino que dependiendo de las condiciones de operación en que se efectuó la prueba y de la concentración de inhibidor que se le suministre al sistema, se pueden obtener resultados favorables de velocidad de corrosión o por el contrario, valores de corrosión por encima de los valores límites establecidos para esta variable en las evaluaciones.

La formulación que dio los mejores resultados en cuanto a evitar la corrosión y el ensuciamiento, empleando el agua del río Caroní y a las condiciones de operación en las que se llevaron a cabo estas pruebas, fue la formulación L-F5 con una dosis diaria de producto de 50 ppm. Mientras que para la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón, evaluación que reportó los mejores resultados en cuanto a la inhibición de la corrosión se refiere fue donde se empleó las formulaciones L-F6, L-F7 y L-F8 con una dosis diaria de 120, 100 y 600 ppm respectivamente.

A los fines de continuar en la búsqueda de mejores tratamientos químicos, es recomendable que se continúe con las evaluaciones, empleando aguas de otras regiones que sean utilizadas por clientes de LIPESA, con la idea de seguir obteniendo formulaciones químicas que permitan a la compañía aumentar su competitividad en otros mercados, ya sean nacionales o internacionales.

ÍNDICE GENERAL

<i>TÍTULO</i>	<i>Pág.</i>
LISTA DE TABLAS	xvii
LISTA DE FIGURAS	xxi
LISTA DE GRÁFICOS	xxvi
LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	xxvii
GLOSARIO	xxix
INTRODUCCIÓN	1
<u>CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN</u>	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2 OBJETIVOS	4
1.2.1 Generales	4
1.2.2 Específicos	4
<u>CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS</u>	
2.1 EL AGUA, SUS IMPUREZAS Y LOS PROCESOS DE ENFRIAMIENTO.	5
2.1.1 EL AGUA	5
2.1.1.1 Impurezas de las aguas naturales	6
2.1.2 DUREZA	8
2.1.3 ALCALINIDAD Y pH	13
2.1.4 SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO	16
2.1.4.1 Sistemas de un solo paso	17

<i>TÍTULO</i>	<i>Pág.</i>
2.1.4.2 Sistema recirculante cerrado	18
2.1.4.3 Sistema recirculante abierto	19
2.2 CORROSIÓN.	22
2.2.1 DEFINICIÓN Y FORMA EN QUE ACTUA LA CORROSIÓN	22
2.2.1.1 Velocidad de corrosión	24
2.2.1.2 Factores que incrementa la corrosión	27
2.2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE CORROSIÓN	30
2.2.2.1 Corrosión general o uniforme	30
2.2.2.2 Corrosión localizada	31
2.2.2.2.1 Corrosión galvánica	31
2.2.2.2.2 Corrosión por celda de concentración	35
2.2.2.2.2.1 Celda de concentración diferencial de oxígeno	36
2.2.2.2.2.2 Celda de concentración de iones metálicos	37
2.2.2.2.3 Corrosión por picaduras	38
2.2.2.2.4 Corrosión por tensión	40
2.2.2.2.5 Corrosión por fatiga	41
2.2.2.2.6 Corrosión por tuberculación	42
2.2.2.2.7 Erosión-Corrosión	43
2.2.2.2.8 Corrosión por disolución o lixiviación selectiva	45
2.2.3 MÉTODOS GENERALES PARA PREVENIR LA CORROSIÓN	46

<i>TÍTULO</i>	<i>Pág.</i>
2.2.4 APLICACIÓN DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN QUÍMICOS	46
2.2.4.1 Inhibidores anódicos	48
2.2.4.1.1 Oxidantes	48
2.2.4.1.1.1 Cromato	49
2.2.4.1.1.2 Nitrito	49
2.2.4.1.2 Precipitantes	50
2.2.4.1.2.1 Ortofosfatos	50
2.2.4.1.2.2 Silicatos	51
2.2.4.1.2.3 Molibdato	51
2.2.4.1.2.4 Bicarbonato	52
2.2.4.2 Inhibidores catódicos	52
2.2.4.2.1 Zinc	53
2.2.4.2.2 Polifosfatos	53
2.2.4.2.3 Fosfonatos	56
2.2.4.2.4 Carbonato	56
2.2.4.3 Combinación de inhibidores anódicos y catódicos e inhibidores orgánicos	57
2.2.5 MONITOREO DE LA CORROSIÓN	59
2.2.5.1 Cupones de corrosión	59
2.2.5.2 Monitor de depósitos	64

<i>TÍTULO</i>	<i>Pág.</i>
2.3 INCRUSTACIONES.	66
2.3.1 DEFINICIÓN E INCRUSTACIONES MÁS COMUNES	66
2.3.2 ELEMENTOS QUE FAVORECEN LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES	67
2.3.2.1 Sobresaturación	68
2.3.2.2 Nucleación	68
2.3.2.3 Tiempo de contacto	69
2.3.2.4 Formación de incrustaciones por precipitación	69
2.3.3 FACTORES QUE INCREMENTAN LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES	70
2.3.4 INCRUSTACIONES MÁS COMUNES	71
2.3.4.1 Carbonato de Calcio (CaCO₃)	71
2.3.4.2 Sulfato de Calcio (CaSO₄)	72
2.3.4.3 Fosfato de Calcio (Ca₃PO₄)	73
2.3.4.4 Silicato de Magnesio (MgSiO₃)	73
2.3.4.5 Sílice	74
2.3.5 TRATAMIENTOS CON INHIBIDORES DE INCRUSTACIONES QUÍMICOS	74
2.3.5.1 Mecanismo de inhibición de las incrustaciones	75
2.3.5.1.1 Inhibición umbral (threshold inhibition)	75
2.3.5.1.2 Secuestrantes	75

<i>TÍTULO</i>	<i>Pág.</i>
2.3.5.1.3 Dispersantes	76
2.3.5.2 Tipos de inhibidores de incrustaciones	76
2.3.5.2.1 Fosfatos inorgánicos o polifosfatos	76
2.3.5.2.2 Fosfatos orgánicos o fosfonatos	77
2.3.5.2.3 Polímeros orgánicos sintéticos y naturales	77
2.3.5.2.4 Fosfinos carboxílicos	79
2.3.6 ÍNDICE DE ESTABILIDAD	80
2.3.7 MONITOREO DE LAS INCRUSTACIONES	83
2.3.7.1 Cupones de incrustantes	84
2.3.8 CÁLCULO DE LA TASA DE ENSUCIAMIENTO	84
2.4 ANÁLISIS AL AGUA, INSTRUMENTOS Y EVALUACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS.	85
2.4.1 EVALUACIÓN DE RESULTADOS	85
2.4.1.1 Análisis de agua	85
2.4.1.2 Torre piloto	87
2.4.2 PRODUCTOS QUÍMICOS LIPESA EMPLEADOS PARA LA EVALUACIÓN Y PASIVACIÓN DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO PILOTO	89
2.4.2.1 Producto LIPESA-216 M2	90
2.4.2.2 Producto LIPESA-253 P	91
2.4.2.3 Producto LIPESA-270	93

<i>TÍTULO</i>	<i>Pág.</i>
2.4.2.4 Producto LIPESA-362	95
2.4.2.5 Definición de las formulaciones L-F5, L-F6, L-F7 y L-F8, empleadas en las evaluaciones efectuadas en la investigación	96
2.4.2.6 Definición y propiedades más importantes del aspartato térmicamente polimerizado (TPA).	98
<u>CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA Y PLAN DE EXPERIENCIAS.</u>	
3.1 METODOLOGÍA.	100
3.1.1 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS EMPLEADOS	104
3.1.1.1 Sistema de Enfriamiento Piloto LIPESA	104
3.1.1.2 pHmetro	107
3.1.1.3 Conductímetro	107
3.1.1.4 Conjunto de reactivos y comparador para el análisis de agua (kit de análisis de agua)	108
3.1.1.5 Balanza analítica	109
3.1.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUA EVALUADAS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DE CADA UNA DE LAS PRUEBAS EFECTUADAS	109
3.1.2.1 Características de las aguas de los Ríos Caroní y Aroa-Sanchón	109
3.1.2.2 Condiciones de operación de las pruebas efectuadas en el sistema piloto LIPESA	111

<i>TÍTULO</i>	Pág.
3.1.2.2.1 Condiciones de Operación Físicas de c/u de las evaluaciones	111
3.1.2.2.2 Condiciones de Operación Químicas de c/u de las evaluaciones	113
3.1.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	115
3.2 PLAN DE EXPERIENCIAS	120
<u>CAPÍTULO 4: PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS EVALUACIONES REALIZADAS.</u>	
4.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS CON LOS PRODUCTOS QUÍMICOS EVALUADOS	121
4.1.1 Observaciones de cada una de las evaluaciones realizadas con el agua del río Caroní	129
4.1.1.1 L-216 M2 (40 ppm diarios)	129
4.1.1.2 L-F5 (50 ppm diarios)	131
4.1.1.3 L-F5 (40 ppm diarios)	134
4.1.1.4 L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios)	137
4.1.2 Observaciones de cada una de las evaluaciones realizadas con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón	140
4.1.2.1 L-270 (100 ppm diarios)	140
4.1.2.2 L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios)	141
4.1.2.3 L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios)	143
4.1.3 Observaciones generales	145

<i>TÍTULO</i>	<i>Pág.</i>
4.2 ANÁLISIS DE LAS OBSERVACIONES CAPTADAS EN CADA UNA DE LAS PRUEBAS EFECTUADAS Y DE LOS RESULTADOS REPORTADOS EN LOS GRÁFICOS N° 1 HASTA EL N° 6	147
4.2.1 L-216 M2 (40 ppm diarios)	147
4.2.2 L-F5 (50 ppm diarios)	150
4.2.3 L-F5 (40 ppm diarios)	153
4.2.4 L-F5 Y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios)	155
4.2.5 L-270 (100 ppm diarios)	157
4.2.6 L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios)	158
4.2.7 L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios)	159
4.2.8 Análisis Generales	160
CONCLUSIONES	162
RECOMENDACIONES	164
BIBLIOGRAFÍA	165
ANEXOS	166
Anexo N° 1	166
Anexo N° 2	173

LISTA DE TABLAS

<i>TABLA N°</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>	<i>Pág.</i>
1	Sólidos disueltos más comunes en aguas naturales.	7
2	Clasificación del agua de acuerdo al tipo de dureza.	9
3	Tipos de dureza presentes en el agua.	13
4	Serie de potenciales normales ó estándar.	33
5	Serie galvánica para los metales comerciales y sus aleaciones cuando están expuestos al agua de mar.	34
6	Densidad de algunos metales.	62
7	Referencia de velocidades de corrosión.	63
8	Tipos de incrustaciones más comunes en las aguas de enfriamiento.	66
9	Índices de estabilidad y sus tendencias.	81
10	Constante A en función de la temperatura	82
11	Constante B en función de los sólidos totales disueltos (TDS).	82
12	Componentes del producto L-216 M2.	91
13	Propiedades físicas más importantes del L-216 M2.	91
14	Componentes del producto L-253 P.	92
15	Propiedades físicas más importantes del L-253 P.	93
16	Componentes del producto L-270.	94
17	Propiedades físicas más importantes del L-270.	94
18	Componentes del producto L-362.	95

<i>TABLA N°</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>	<i>Pág.</i>
19	Propiedades físicas más importantes del L-362.	96
20	Formulación L-F5 evaluada en las aguas del río Caroní y la mezclas de los ríos Aroa-Sanchón, empleando el sistema de enfriamiento piloto LIPESA	96
21	Formulación L-F7 evaluada en las pruebas con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa y Sanchón, empleando el sistema de enfriamiento piloto LIPESA.	97
22	Formulación L-F8 evaluada en las pruebas con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa y Sanchón, empleando el sistema de enfriamiento piloto LIPESA	97
23	Propiedades físicas más importantes del TPA.	99
24	Características del agua del río Caroní.	110
25	Características de la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.	110
26	Condiciones de operación físicas para la prueba con L-216 M2 (40 ppm diarios) y agua del río Caroní.	111
27	Condiciones de operación físicas para la prueba con L-270 (100 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.	112
28	Condiciones de operación químicas para la prueba con L-216 M2 (40 ppm diarios) y agua del río Caroní.	113
29	Condiciones de operación químicas para la prueba con L-F5 (50ppm diarios) y agua del río Caroní.	113

<i>TABLA N°</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>	<i>Pág.</i>
30	Condiciones de operación químicas para la prueba con L-F5 (40ppm diarios) y agua del río Caroní.	113
31	Condiciones de operación químicas para la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios) y agua del río Caroní.	114
32	Condiciones de operación químicas para la prueba con L-270 (100 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.	114
33	Condiciones de operación químicas para la prueba con L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.	114
34	Condiciones de operación químicas para la prueba con L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.	114
35	Valores de velocidad de corrosión y tasa de ensuciamiento obtenidos empleando los distintos productos químicos evaluados, junto a los respectivos Índices de Langelier establecidos en las evaluaciones con el agua del río Caroní.	121
36	Valores de velocidad de corrosión y tasa de ensuciamiento obtenidos empleando los distintos productos químicos evaluados, junto a los respectivos Índices de Langelier establecidos en las evaluaciones con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.	125
37	Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-216 M2 (40 ppm diarios) y agua del Caroní.	166

<i>TABLA N°</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>	<i>Pág.</i>
38	Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-F5 (50 ppm diarios) y agua del Caroní.	167
39	Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-F5 (40 ppm diarios) y agua del Caroní.	168
40	Resultados de los análisis al agua de recirculación, con L-F5, L-253 P (40 y 10 ppm diarios) y agua Caroní.	169
41	Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-270 (100 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los Ríos Aroa-Sanchón.	170
42	Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los Ríos Aroa-Sanchón.	171
43	Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-F6, L-F7 y L-F8 (120ppm, 100ppm y 600ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los Ríos Aroa-Sanchón.	172

LISTA DE FIGURAS

<i>FIGURA N°</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>	<i>Pág.</i>
1	La alcalinidad total (M) excede a la dureza (dureza temporal).	11
2	La dureza excede a la alcalinidad total (M) (dureza permanente).	12
3	Acidez, alcalinidad y sus puntos de viraje y pH.	14
4	Relación CO ₂ / alcalinidad “M” versus pH.	16
5	Esquema general de un sistema de enfriamiento de un solo paso.	18
6	Esquema general de un sistema de enfriamiento recirculante cerrado.	19
7	Esquema general de un sistema de enfriamiento recirculante abierto.	20
8	Esquema general de una celda de corrosión.	23
9	Ilustración de la corrosión localizada y general.	25
10	Esquema general de la polarización catódica por OH ⁻ y H ₂ .	26
11	Comportamiento general del caudal del agua versus la velocidad de corrosión.	27
12	Influencia de los sólidos disueltos en la velocidad de corrosión.	28
13	Clasificación de los tipos de corrosión.	30
14	Pila de aireación diferencial debajo de un depósito.	37
15	Pila de concentración de iones metálicos en el acero dulce.	38
16	Vista cercana de la corrosión por picadura en acero dulce 1010.	40
17	Sección transversal de un tubérculo típico.	42

<i>FIGURA N°</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>	<i>Pág.</i>
18	Ataque de erosión-corrosión.	44
19	Estructura molecular del Ortofosfato de Sodio.	50
20	Estructura molecular del Polifosfato de Sodio.	54
21	Modo de actuar de los Polifosfatos.	54
22	Compuestos orgánicos (Azoles).	58
23	Cupones de corrosión.	59
24	Soporte para pruebas de corrosión y ubicación de los cupones.	60
25	Posición del cupón dentro de la cuponera.	61
26	Cupones de corrosión con varios niveles de picaduras.	63
27	Diagrama esquemático del Monitor de depósitos.	65
28	Elementos necesarios para la formación de incrustaciones.	68
29	Estructura molecular del poliacrilato.	78
30	Aspecto de un cupón de incrustaciones.	84
31	Esquema del sistema de enfriamiento piloto LIPESA.	89
32	Vista Frontal del Sistema de Enfriamiento Piloto LIPESA.	104
33	Torre de enfriamiento perteneciente al Sistema Piloto LIPESA	105
34	Soporte de pruebas de corrosión o cuponera.	106
35	Vista frontal del monitor de depósitos	106
36	pHmetro ORION y su electrodo.	107
37	Conductímetro marca Nalcómetro.	107

<i>FIGURA N°</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>	<i>Pág.</i>
38	Ejemplo d reactivos y comparador para el análisis de agua (kit de Hierro)	108
39	Balanza Analítica SARTORIUS.	109
40	Diagrama esquemático del sistema de enfriamiento piloto LIPESA.	115
41	Esquema del plan de experiencias efectuado en el sistema de enfriamiento piloto LIPESA.	120
42	Data de velocidades de corrosión en cupones de acero al carbono 1010 del Sistema III PR3 Sidor.	124
43	Vista del lado izquierdo del Tubo de Acero del Monitor de Depósitos al final de la prueba con L-216 M2 (40 ppm diarios)	129
44	Vista del lado derecho del Tubo de Acero del Monitor de Depósitos al final de la prueba con L-216 M2 (40 ppm diarios)	130
45	Vista de los cupones de admiralty brass y acero al carbono 1010 (izquierda a derecha) al final de la prueba con L-216 M2 (40 ppm diarios)	130
46	Vista del lado izquierdo del tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 (50 ppm diarios).	132
47	Vista del lado derecho del tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 (50 ppm diarios).	132
48	Vista del cupón de admiralty brass ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 (50 ppm diarios).	133

<i>FIGURA N°</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>	<i>Pág.</i>
49	Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 (50 ppm diarios).	133
50	Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 (50 ppm diarios).	134
51	Vista del lado izquierdo del Tubo de Acero del Monitor de Depósitos al final de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).	135
52	Vista del lado derecho del tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).	135
53	Vista del cupón de admiralty brass ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).	136
54	Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).	136
55	Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).	137
56	Vista frontal del tubo de acero al carbono 1010 al final de la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios).	137
57	Vista del cupón de admiralty brass ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios).	138
58	Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios).	138

<i>FIGURA N°</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>	<i>Pág.</i>
59	Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios).	139
60	Presencia de puntos de picaduras en uno de los extremos del tubo del ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios).	139
61	Vista de cerca del tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos, al final de la evaluación con L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios).	141
62	Vista frontal del tubo de acero al carbono 1010 al final de la evaluación con L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios).	142
63	Aspecto del tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos, al final de la prueba con los productos L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios).	143
64	Vista frontal del cupón de admiralty brass ubicado en la cuponera, al final de la evaluación con los productos L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios).	144
65	Vista frontal del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera, al final de la evaluación con los productos L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios).	144

LISTA DE GRÁFICOS

<i>GRÁFICO N°</i>	<i>DESCRIPCIÓN</i>	<i>Pág.</i>
1	Velocidad de corrosión de los cupones y tubos de acero empleados en las formulaciones químicas evaluadas con el agua del río Caroní.	122
2	Tasa de ensuciamiento de los cupones y tubos de acero empleados en las formulaciones químicas evaluadas con el agua del río Caroní.	123
3	Índice de Saturación de Langelier a 50 °C, para todas las evaluaciones realizadas con el agua del río Caroní.	124
4	Velocidad de corrosión de los cupones y tubos de acero empleados en las formulaciones químicas evaluadas con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.	126
5	Tasa de ensuciamiento de los cupones y tubos de acero empleados en las formulaciones químicas evaluadas con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.	127
6	Índice de Saturación de Langelier a 50 °C, para todas las evaluaciones realizadas con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.	128

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

ppm X (como CaCO₃): ppm del ión de interés expresado en ppm como carbonato de calcio (ppm CaCO₃).

ppm (X): ppm del ión de interés.

PE (X): peso equivalente del ión de interés.

PE (CaCO₃): peso equivalente del carbonato de calcio.

M: Alcalinidad Total (ppm CaCO₃).

P: Alcalinidad Fenolftaleínica (ppm CaCO₃).

M': Agua de recirculación.

mpy: velocidad de corrosión en el cupón, en milésimas de pulgada por año.

?P: diferencia entre el peso del cupón al comienzo de la prueba, el peso del cupón después de haber efectuado el proceso de limpieza al final de la prueba, y la corrección del peso del cupón por limpieza, en miligramos (mg).

?_{metal}: densidad del metal, en g/cm³.

A_{cupón}: área de exposición del cupón, en plg².

t_{exposición}: tiempo de exposición del cupón, en días.

T_{Ensuciamiento}: velocidad de ensuciamiento en el cupón, en (mg/dm²*día).

?P': diferencia entre el peso del cupón sucio al final de la prueba y el peso del cupón luego de haber efectuado el proceso de limpieza al mismo al final de la evaluación, en mg.

Alc. M; ppm CaCO₃: Alcalinidad Total en el agua de recirculación (ppm como CaCO₃)

D.Total, ppm CaCO₃: Dureza Total en el agua de recirculación (ppm como CaCO₃).

D.Ca, ppm CaCO₃: Dureza Calcica en el agua de recirculación (ppm como CaCO₃).

D.Mag, ppm CaCO₃: Dureza Calcica en el agua de recirculación (ppm como CaCO₃).

Conduct., $\mu\text{mhos/cm}$: Conductividad en el agua de recirculación, en $\mu\text{mhos/cm}$ o $\mu\text{S/cm}$.

Ciclos de Concentr.: Ciclos de Concentración, (D.Ca en el agua de recirculación (ppm como CaCO_3)/ D.Ca en el agua de reposición (ppm como CaCO_3)).

Ciclos d Concentr. (Conduct.): Ciclos de Concentración, (Conductividad en el agua de recirculación ($\mu\text{mhos/cm}$)/ Conductividad en el agua de reposición ($\mu\text{mhos/cm}$)).

Ciclos d Concentr. (D Mag.): Ciclos de Concentración, (D.Mag. en el agua de recirculación (ppm como CaCO_3)/ D.Mag. en el agua de reposición (ppm como CaCO_3))

Cloruros, ppm Cl: Cloruros en el agua de recirculación, como ppm Cl.

ISL a 30°C: Índice de Saturación de Langelier a 30°C.

ISL a 50°C: Índice de Saturación de Langelier a 30°C.

GLOSARIO

- ◆ **Acero al carbono:** Acero que contenga hasta alrededor del 2 % de carbono y solo cantidades residuales de otros elementos excepto aquellos que se agreguen para la desoxidación.
- ◆ **Acero dulce:** Acero al carbono que tenga un contenido de carbono máximo de 0,25 % aproximadamente.
- ◆ **Agentes quelantes:** Compuestos orgánicos que tiene la capacidad de retirar iones de las soluciones acuosas formando complejos solubles.
- ◆ **Aleación:** Sustancia con propiedades metálicas, compuesta de dos o más elementos químicos de los cuales por los menos uno es metal.
- ◆ **Ciclos de concentración:** Es la relación que existe entre la concentración de un ión o sustancia específica en el agua de recirculación (medida por lo general en la purga) y la concentración del mismo ión o sustancia determinada en el agua de reposición debido al proceso de evaporación. Los ciclos de concentración se mide en los sistemas donde ocurre una vaporización de agua.
- ◆ **Coloide:** Materia de muy fino tamaño de partícula, por lo general en el intervalo de 10^{-5} a 10^{-7} cm de diámetro, el cual posee carga eléctrica.
- ◆ **Conductividad:** Capacidad de una sustancia para conducir calor o electricidad. La conductividad eléctrica se expresa por lo general en micromhos/cm.
- ◆ **Depósito:** Acción y efecto de acumularse sobre una superficie. Material transportado por un medio cualquiera.
- ◆ **Dispersante:** Producto químico que hace que las partículas presentes en un sistema de agua se mantengan en suspensión.
- ◆ **Dosificación:** Es la concentración de producto químico suministrado al sistema (ya sea un inhibidor, dispersante, etc) por unidad de tiempo.

- ◆ **Electrolito:** Líquido, con frecuencia una solución, que conducirá una corriente eléctrica. Sustancia que se disocia en dos o más iones cuando es disuelta en agua.
- ◆ **Electroquímica:** Rama de la química que trata de los procesos químicos producidos por el pasaje de la corriente eléctrica a partir de la energía puesta en libertad en una reacción química.
- ◆ **Hidrólisis:** Proceso químico de descomposición, que implica la ruptura de un enlace y la adición de los elementos del agua.
- ◆ **Inhibidor:** Producto químico que interfiere o impide una reacción química, como la corrosión o la precipitación.
- ◆ **Metal activo:** Metal que se corroe con facilidad o está listo para corroerse. Contrástese con metal noble.
- ◆ **Metal noble:** Metal con marcada resistencia a las reacciones químicas, en particular las de oxidación y solución en ácidos inorgánicos. Contrástese con metal activo.
- ◆ **Oxidación:** Reacción química en la que un elemento o un ión aumenta su valencia positiva, perdiendo electrones que toma un agente oxidante.
- ◆ **Pasivación:** Cambio de la superficie químicamente activa de un metal a un estado mucho menos reactivo.
- ◆ **Reducción:** Reacción química en la que un elemento o un compuesto gana electrones, reduciendo su valencia positiva.
- ◆ **Sinergismo:** Acción combinada de varios productos químicos, de tal manera que el efecto total producido por la mezcla de las sustancias químicas es mayor que la suma de los efectos aditivos de cada uno de los químicos adicionados independientemente.
- ◆ **Tiempo de residencia:** Tiempo necesario para que la concentración de una especie disuelta en el agua se reduzca en un 50 %.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el agua es uno de los fluidos de enfriamiento empleados con mayor frecuencia en los procesos industriales, por su gran abundancia y por las innumerables ventajas económicas que ofrece; pero dicho líquido lleva asociado algunos problemas que pueden acarrear inconvenientes de eficiencia en los equipos como por ejemplo de intercambio de calor. Algunas dificultades asociadas al empleo del agua como medio de enfriamiento se estudiaron en este trabajo de investigación, y estas son las asociadas con la corrosión, incrustaciones y ensuciamiento.

Por ello, para evitar estos graves problemas, tales como la corrosión incrustaciones y ensuciamiento, que están asociados al agua en los sistemas de enfriamiento industriales, se aplican una serie de productos químicos llamados inhibidores. Los inhibidores son compuestos que impiden o minimizan los procesos ya sea de corrosión o de incrustaciones en un determinado sistema.

Existe en el mercado un nuevo polímero que goza de propiedades inhibidoras tanto de la corrosión como de las incrustaciones; dicho polímero es el aspartato térmicamente polimerizado (TPA). Por esta razón, el objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado fue evaluar formulaciones basadas en TPA, como inhibidor de corrosión e incrustaciones, en un sistema de enfriamiento recirculante abierto empleando el sistema de enfriamiento piloto LIPESA; además de indagar el comportamiento del ácido poliaspártico (o aspartato térmicamente polimerizado) junto a formulaciones basadas en fosfonatos, zinc, fosfatos y fosfino carboxilatos.

A través del sistema de enfriamiento piloto y utilizando un agua empleada por alguno de los clientes de la compañía LIPESA, se efectuaron un total de 7 evaluaciones, en las cuales se empleando distintas formulaciones químicas (4 pruebas con el agua de río Caroní y 3 con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón), para luego con los resultados obtenidos en cada una de las pruebas establecer si el TPA junto a otras formulaciones tuvo una mayor inclinación por tener un potencial inhibidor para la corrosión, o impidió la precipitación de productos incrustaciones, o contenía propiedades inhibidoras simultáneamente para ambos, o no evitaba ninguna de las dos problemáticas mencionadas con anterioridad.

Al final se podrá observar que no todas las formulaciones químicas establecidas promocionaron una buena protección contra la corrosión, incrustación y ensuciamiento; y que dependiendo de las condiciones de operación en las cuales se hayan efectuado la evaluación, los resultados fueron muy satisfactorios

CAPÍTULO 1: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación se presenta el planteamiento del problema como los objetivos tanto generales y específicos establecidos en este trabajo de investigación:

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A través del tiempo, los sistemas industriales han experimentado innumerables cambios llevados a cabo por el hombre, con el propósito de aprovechar de la mejor forma posible uno de los recursos naturales más valiosos del planeta: el agua. Su escasez en varias partes del mundo y el uso razonado que se le ha dado en los últimos años, ha llevado a buscar maneras de reutilizar dicho elemento, con el propósito de evitar despilfarros y de esta forma lograr emplearlo la mayor cantidad de veces de la forma más racional posible. Una de las aplicaciones técnicas más importantes que posee el agua en los actuales momentos se basa en el uso que tiene como medio de enfriamiento a nivel industrial.

En la gran mayoría de los procesos industriales, donde se emplea el agua como medio enfriante; deben efectuarse tratamientos químicos debido a que el agua no se encuentra pura en la naturaleza y la misma presenta impurezas creadas por la geología de los suelos, mantos acuíferos y contaminantes debido a las actividades de la población humana. Estas impurezas llevan relacionados consigo diversos tipos de problemas, entre los cuales se encuentran dos fenómenos naturales de gran impacto en los sistemas enfriadores, como lo son la corrosión y las incrustaciones.

Por tal razón, la compañía LIPESA, siempre en la búsqueda por obtener nuevas tecnologías que logren mejorar los tratamientos químicos empleados a sus clientes, decide investigar sobre un nuevo polímero, el cual contiene propiedades inhibitorias tanto de la corrosión como de las incrustaciones; dicha sustancia es el Aspartato Térmicamente Polimerizado (TPA) o Ácido Poliaspártico. Este polímero se comparará en nuevas formulaciones químicas con respecto a dos productos actualmente fabricados por la empresa, como son el L-216 M2 y L-270 (basados en Zn y PO_4^{3-}).

Para efectuar tales evaluaciones, se dispone de un Sistema de Enfriamiento Piloto en donde empleando el agua que se desea analizar (ya sea la del río Caroní o la mezcla de los ríos Aroa-Sanchón), dosificando los químicos a valorar y manteniendo el sistema en unas condiciones de operación estables, se logren obtener resultados confiables tanto en el control de la corrosión e incrustaciones, como en la cantidad de producto alimentado, ya que esto se traduce en costos asociados a la fabricación del químico evaluado.

1.2 OBJETIVOS

A continuación se enuncia el objetivo general, el cual representa el propósito final de la investigación y una serie de objetivos específicos, necesarios para lograr el objetivo principal del proyecto.

1.2.1 Generales:

♦ Evaluar formulaciones basadas en TPA (Aspartato térmicamente polimerizado) como inhibidor de corrosión e incrustaciones, en un sistema de enfriamiento recirculante abierto empleando el sistema de enfriamiento piloto LIPESA.

1.2.2 Específicos:

♦ Evaluar diferentes formulaciones químicas (inhibidores de corrosión, inhibidores de incrustaciones) en un sistema de enfriamiento recirculante abierto, con una velocidad del agua entre 0,3 y 0,6 m/s; a diferentes condiciones de:

- Metalurgia (acero al carbono, admiralty brass).
 - Coeficiente global de transferencia de calor (U).
 - Ciclos de Concentración: entre 1,2 y 3,0 ciclos con el agua de Río Caroní y 6,0 ciclos con el agua del Río Aroa-Sanchón.
 - Tipos de aguas consideradas: blandas y duras.
- ♦ Comparar la eficiencia de las diferentes formulaciones químicas.
- ♦ Obtener las dosis óptimas desde el punto de vista costos-resultados.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

A continuación se definen y explican todos los basamentos teóricos empleados en la investigación; los cuales son necesarios para un mayor entendimiento y mejor comprensión del presente informe.

2.1 EL AGUA, SUS IMPUREZAS Y LOS PROCESOS DE ENFRIAMIENTO

2.1.1. EL AGUA

Es el componente más abundante de la superficie terrestre, forma la lluvia, las fuentes, los ríos y los mares; es parte constituyente de todos los organismos vivos y aparece en compuestos naturales. Se le conoce como el “solvente universal” y para el caso del trabajo de investigación que compete, su importancia radica desde el punto de vista de su utilidad en el área industrial, de forma más específica, como medio refrigerante en los procesos de enfriamiento. El proceso de enfriamiento implica la transferencia de calor desde una sustancia hasta otra.

Varios factores hacen del agua un excelente medio de enfriamiento:

- ◆ Es abundante, fácilmente disponible y relativamente económica.
- ◆ Puede absorber grandes cantidades de calor sin cambios apreciables en su temperatura (alta capacidad calórica).
- ◆ No se expande o comprime apreciablemente en los intervalos de temperatura en que se emplea.
- ◆ No se descompone.

Pero lamentablemente, el agua no se encuentra pura en la naturaleza. Normalmente contiene impurezas que se clasifican en cuatro grandes grupos a saber: gases disueltos, minerales en solución, micro-organismos y material suspendido de diferentes naturalezas y composiciones.

Adicionalmente, el agua de enfriamiento también puede contaminarse cuando se usa en ciertos procesos o por las características mismas del sistema utilizado para lograr ese enfriamiento.

Las impurezas y contaminantes llevan asociados también cuatro grandes problemas: corrosión, ensuciamiento, incrustaciones y problemas microbiológicos, los cuales se pueden presentar juntos o por separado en un sistema de enfriamiento.

Los factores económicos, así como las características y los usos que se le dará al agua, contribuyen a determinar los tratamientos previos y el tipo de sistema de enfriamiento a utilizar. A esta situación también hay que sumarle las tendencias actuales dirigidas a la conservación del agua y a la protección del medio ambiente.

Fundamentalmente, los tratamientos van dirigidos a la eliminación “total” o parcial de las impurezas, dependiendo de la calidad del agua que se requiera para una situación específica. A continuación se mencionan las impurezas más comunes que se encuentran en las aguas naturales.^[1]

2.1.1.1 Impurezas de las aguas naturales

El tratamiento del agua es necesario principalmente porque este líquido, tal y como se encuentra en la naturaleza, contiene impurezas. Estos contaminantes causan problemas cuando se usa el agua en un determinado proceso industrial y debido a que la eliminación total de las impurezas es altamente costosa, es una de las razones por las cuales se efectúan tratamientos adicionales o posteriores a dicho recurso natural.

Los principales minerales que el agua recoge de las rocas son: Carbonato de Calcio (piedra caliza); Carbonato de Magnesio (dolomita); Sulfato de Calcio (yeso); Sulfato de Magnesio (sal de Epsom), Sílice (arena); Cloruro de Sodio (sal común); Sulfato de Sodio (sal Glaubers); y pequeñas cantidades de Hierro; Manganeso, Flúor, Aluminio y otras sustancias. En la Tabla N° 1 se indican los tipos de impurezas encontradas comúnmente en las aguas naturales.

Tabla N° 1. Sólidos disueltos más comunes en aguas naturales.^[1]

COMPUESTO	FORMULA
Carbonato de Calcio	CaCO₃
Bicarbonato de Calcio	Ca(HCO₃)₂
Sulfato de Calcio	CaSO₄
Carbonato de Magnesio	MgCO₃
Bicarbonato de Magnesio	Mg(HCO₃)₂
Sulfato de Magnesio	MgSO₄
Bicarbonato de Sodio	NaHCO₃
Sulfato de Sodio	Na₂SO₄
Cloruro de Sodio	NaCl
Óxido de Silicio	SiO₂
Bicarbonato de Hierro	Fe(HCO₃)₂
Hidróxido de Hierro	Fe(OH)₃

De acuerdo a la calidad final deseada, la eliminación de estas impurezas, las cuales están presentes en el agua como sólidos disueltos, sólidos suspendidos, etc; se realiza mediante procesos de separación sólido-líquido (filtración, sedimentación), intercambio iónico, etc.^[1] El término más común usado para describir cantidades disueltas en el agua es “partes por millón” o ppm y representa el número de partes de un componente contenidas en un millón de partes de un conjunto. Para el caso del tratamiento de agua, el ppm es una de la unidades de concentración más utilizadas y para concentraciones muy diluidas se emplea el ppb o “partes por billón” (1ppm = 1000 ppb).

2.1.2 DUREZA

La dureza es la cantidad de cationes (en su mayoría el calcio y magnesio solubles) contenidos en el agua, independientemente de los aniones presentes. Su forma de expresión más conocida y usada es en ppm como carbonato de calcio (ppm CaCO_3). Los únicos cationes que no producen dureza son el sodio (Na) y el potasio (K). Para el caso que concierne a esta investigación, en los sistemas de enfriamiento la dureza puede causar dificultades porque puede precipitarse formando depósitos densos y muy duros, particularmente en los equipos de intercambio de calor, lo que implica restricciones en la transferencia de calor, problemas muy serios de obstrucción del flujo y una disminución severa de la eficiencia de los equipos que conforman el sistema.^[2]

La dureza es un término antiguo y cuyo origen se deriva del uso doméstico del agua para lavar. En aquellos tiempos se observó, que algunas aguas resultaban duras al realizar el lavado de la ropa porque necesitaban más jabón para producir espuma. Esta relación entre la dureza y la espuma fue muy importante porque los químicos elaboraron una solución estándar de jabón, la cual por muchos años fue usada para la determinación cualitativa de la dureza del agua.

La tradición define la dureza como la capacidad de consumo de jabón por el agua. Con fines prácticos; lo que ocasiona el consumo de jabón en el agua, químicamente está relacionado con la concentración de calcio y magnesio y algunos metales como el hierro y el manganeso. La dureza se ha expresado, por lo general, en función del carbonato de calcio (CaCO_3). Esta es una elección fortuita, puesto que el peso molecular del CaCO_3 es 100 g/mol y su peso equivalente es 50 g/mol, proporcionando una unidad conveniente de intercambio para expresar a todos los iones contenidos en el agua, en vez de enunciar a cada uno de ellos por su propio peso equivalente. La fórmula para expresar los iones como ppm de carbonato de calcio es la siguiente:

$$ppmX (como \text{ CaCO}_3) = \frac{ppm(X)}{PE(X)} * PE(\text{CaCO}_3) \quad (\text{Ec. 1})$$

El significado de las variables expresadas en la Ecuación N° 1 se encuentra en la lista de símbolos y abreviaturas.

Los niveles de dureza se asocian comúnmente a la tendencia de las aguas a formar incrustaciones. Es necesario monitorear la dureza cuidadosamente, ya que estas precipitaciones pueden reducir considerablemente la capacidad de enfriamiento de un sistema.

A diferencia de la gran mayoría de los compuestos presentes en el agua, las sales de calcio y magnesio varían su solubilidad en relación inversa con la temperatura; es decir, a medida que aumenta la temperatura disminuye la solubilidad de dichas sales. Debido a esta razón radica la importancia de mantener estos compuestos bajo control.

Dependiendo de las cantidades de calcio y magnesio que contengan, el agua se puede clasificar en blandas, ligeramente duras, moderadamente duras, duras y muy duras. La clasificación del agua de acuerdo a la cantidad de dureza se ilustra en la Tabla N° 2.

Tabla N° 2. Clasificación del agua de acuerdo a la cantidad de dureza.^[2]

DUREZA TOTAL (ppm, como CaCO ₃)	CLASIFICACIÓN
Blanda	0-50
Ligeramente Dura	50-100
Moderadamente Dura	100-150
Dura	150-300
Muy Dura	=300

El calcio representa un problema en muchos sistemas industriales de agua debido a su tendencia a precipitarse como CaCO_3 a altas temperaturas; y debido a esto, se elimina en los sistemas de pretratamiento de calderas y a veces en los sistemas de reposición de agua de enfriamiento.

El magnesio presenta problemas de depósito similares. El precipitado formado en los sistemas de calderas es generalmente $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En los sistemas de enfriamiento, el magnesio precipita como silicato de magnesio (MgSiO_3).

Existen diferentes tipos de dureza, los cuales se definen a continuación:

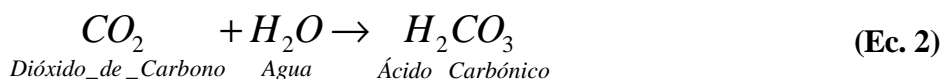
- ◆ Dureza total (**Dt**): define la concentración de sales de calcio y magnesio disueltas en el agua.

- ◆ Dureza cálcica (**Dca**): representa la concentración de sales de calcio disueltas en el agua.

- ◆ Dureza Magnésica (**Dmg**): representa la concentración de sales de magnesio disueltas en el agua. Normalmente se determina mediante la expresión siguiente: **Dmg = Dt – Dca**.

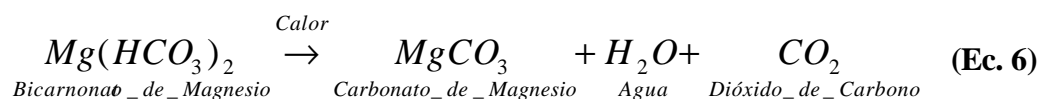
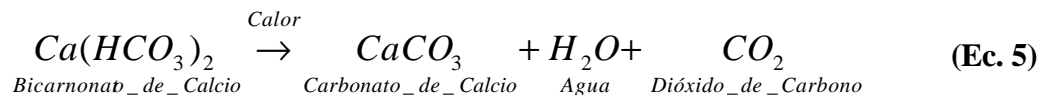
- ◆ Dureza carbonatada o temporal: se refiere específicamente a la dureza asociada a los bicarbonatos y carbonatos de calcio y magnesio.

En la mayoría de las aguas la dureza está presente como bicarbonato de calcio o magnesio.^[1] Estos compuestos se forman por la acción del dióxido de carbono presente en la atmósfera que es absorbido por el agua de lluvia, el cual reacciona con los minerales presentes en la tierra, tales como la caliza, produciendo las reacciones siguientes:





Además, el bicarbonato de calcio y magnesio producidos en las reacciones anteriores se descomponen con el calor como se ilustra a continuación:



Si la alcalinidad total (M) excede a la dureza total, entonces toda la dureza es del tipo temporal o carbonatada (ver Figura N° 1).

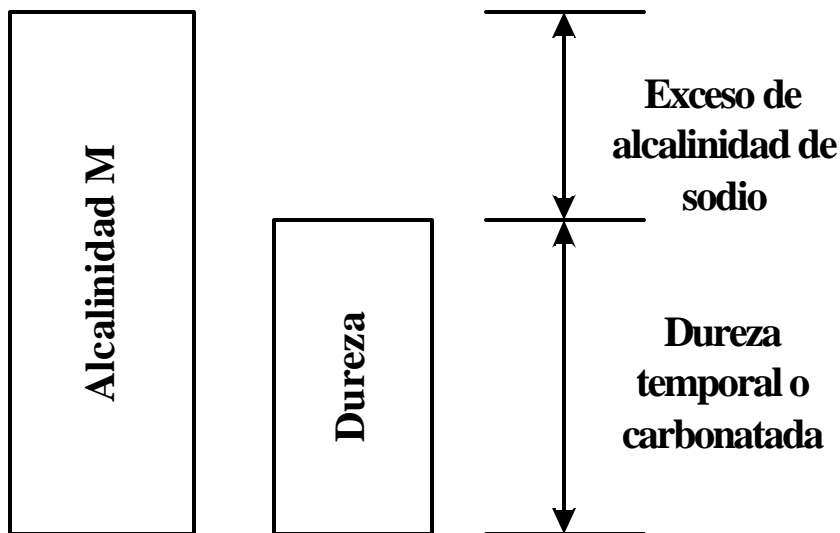


Figura N° 1. La alcalinidad total (M) excede a la dureza (dureza temporal).^[1]

Un ejemplo de este tipo de caso es si una muestra de agua tiene una $D_t = 180$ ppm (como CaCO_3) y una alcalinidad total = 240 ppm (como CaCO_3), la dureza temporal es 180 ppm y la alcalinidad de sodio es 60 ppm respectivamente, ambos como carbonato de calcio (CaCO_3).

Dureza no carbonatada o permanente: es la producida por las sales de cloruro, sulfato y nitrato. Cuando la dureza total excede a la alcalinidad total, la dureza es del tipo permanente o no carbonatada (ver Figura N° 2).

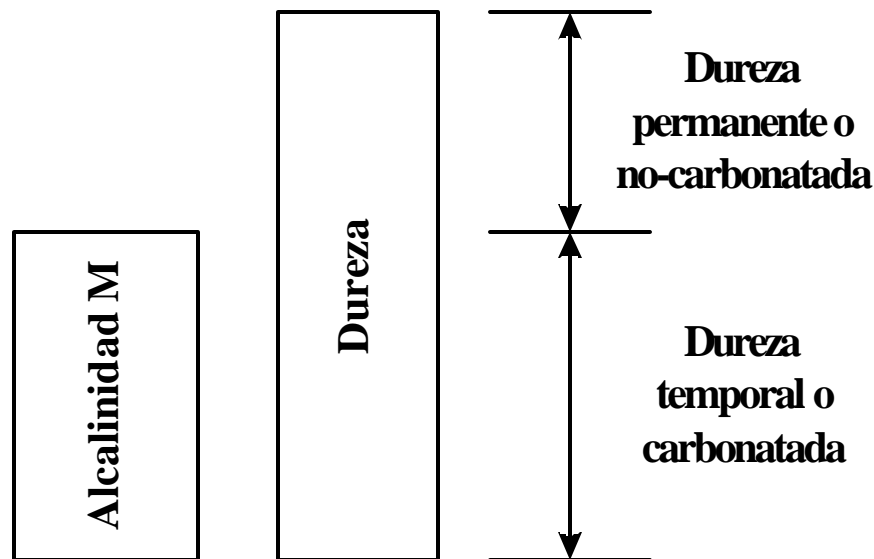


Figura N° 2. La dureza excede a la alcalinidad total (M) (dureza permanente).^[1]

Un ejemplo de este tipo de caso es si una muestra de agua tiene una $D_t = 165$ ppm (como CaCO_3) y una alcalinidad total = 120 ppm (como CaCO_3), la dureza carbonatada es de 120 ppm y la no carbonatada es de 45 ppm respectivamente, ambos como carbonato de calcio (CaCO_3).^[1] En la Tabla N° 3 se muestra la clasificación de las diferentes sales de dureza que están presentes en el agua.

Tabla N° 3. Tipos de dureza presentes en el agua.^[1]

COMPUESTO	SOLUBILIDAD	TIPO DE DUREZA
$Mg(HCO_3)_2$	Muy soluble	Temporal
$Ca(HCO_3)_2$	Muy Soluble	Temporal
$MgSO_4$	Soluble	Permanente
$CaSO_4$	Soluble	Permanente
$MgCl_2$	Muy Soluble	Permanente
$Mg(NO_3)_2$	Muy Soluble	Permanente
$CaCl_2$	Muy Soluble	Permanente
$Ca(NO_3)_2$	Muy Soluble	Permanente
$MgCO_3$	Muy Soluble	Temporal
$Ca(OH)_2$	Soluble	Permanente
$CaCO_3$	Poco Soluble	Temporal

2.1.3 ALCALINIDAD Y pH

La alcalinidad se define como una medida de la capacidad de un agua de neutralizar o consumir un ácido, en otras palabras, mide la cantidad de carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-) e hidróxidos (OH^-) presentes en el agua. Existen dos tipos de alcalinidades: alcalinidad fenolftaleínica “P” y alcalinidad total “M”.^[2]

El pH simplemente es una medida de la concentración de protones (H^+). Las variables que afectan directamente al pH (en el rango de 4,2 a 8,4) son la alcalinidad “M” y el contenido de dióxido de carbono (CO_2) presente en el agua de interés. El pH se mide en una escala de 0 a 14, donde el cero (0) representa el número máximo de iones hidrónio y mínimo de iones oxidrilo; mientras que el catorce (14) representa todo lo contrario.

Un pH de 7 (25°C) se considera el punto neutro, pero no significa que el agua es absolutamente pura; por ejemplo un agua que contenga 2000 ppm de sustancias disueltas también puede tener un pH de 7, simplemente el pH indica un equilibrio entre la cantidad de iones hidrógeno e iones hidróxido que contiene el agua.

Para conocer la alcalinidad del agua se realiza una titulación, con un ácido de concentración conocida, hasta un punto final o punto de viraje señalado por un indicador orgánico tal como el anaranjado de metilo o la fenolftaleína. Por ejemplo, la Figura N° 3 muestra que cuando se agrega un ácido hasta alcanzar el punto de viraje del anaranjado de metilo (ocurre en un rango de pH de 4,2 - 4,4) se determina la alcalinidad total del agua o la capacidad neutralizante total del ácido. Es por ello que este punto se denomina alcalinidad del anaranjado de metilo o alcalinidad total “M”. Para tener una información completa de los iones carbonatos y bicarbonatos que contribuyen con esta alcalinidad, se emplea el punto de viraje de la fenolftaleína (ocurre en un rango de pH de 8,2 – 8,4) y cuyo valor es conocido como alcalinidad “P” o alcalinidad de la fenolftaleína.^[2]

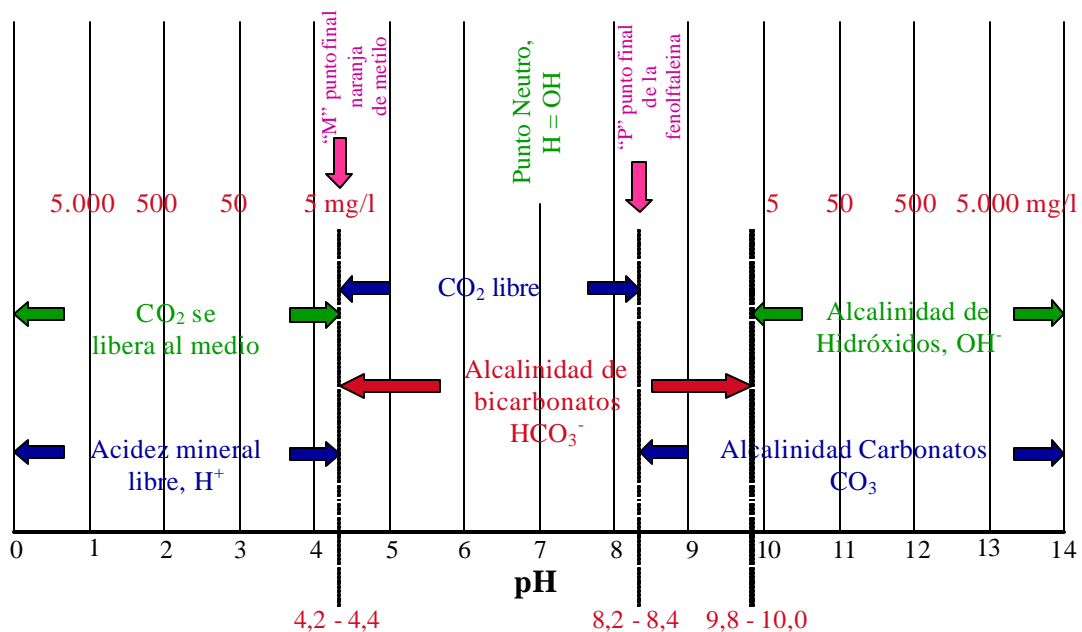


Figura N° 3. Acidez, alcalinidad y sus puntos de viraje y pH.^[2]

Como se puede apreciar en la Figura N° 3, cuando el pH es mayor a 8,4, el CO₂ libre desaparece y los iones bicarbonatos comienzan a convertirse en iones carbonatos. Esto continúa hasta que se alcanza un pH de 9,8 – 10,0; punto en el cual todo el HCO₃⁻ se ha convertido en CO₃⁼. Por encima de un pH mayor de 10, los únicos iones presentes en el agua son los carbonatos e hidróxidos.

Para un pH entre 0 y 4,2, el dióxido de carbono se libera al medio ambiente y el agua se convierte en un medio totalmente ácido; esto implica corrosión. En este rango, el pH es función únicamente de la concentración de los protones (H⁺).

Para un pH entre 9,8 y 14,0; el agua se encuentra como un medio totalmente básico o alcalino, en donde la presencia de los iones oxidrilos es la principal característica; si existe dureza presente en el agua, esto implica incrustaciones. En este rango, el pH es función solo de la concentración de los iones hidróxidos (OH⁻).

Empíricamente se ha determinado que la alcalinidad “P” representa todos los iones hidróxidos presentes más la mitad de los iones carbonatos (Ec. 7), mientras que la alcalinidad “M” representa todos los iones hidróxido, carbonatos y bicarbonatos presentes en el agua (Ec. 8).

$$P = \frac{1}{2}CO_3^{=} + OH^{-} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$M = HCO_3^{-} + CO_3^{=} + OH^{-} \quad (\text{Ec. 8})$$

En la mayoría de los suministros de agua natural la alcalinidad es debida a sales disueltas en forma de bicarbonatos (HCO₃⁻). En el intervalo de pH de 4,3 a 8,3 existe un equilibrio entre el exceso de CO₂ y los iones bicarbonatos, el cual se puede determinar con el pH y la alcalinidad “M”. La Figura N° 4 muestra la relación existente entre el CO₂ y el pH. Para el caso del hierro, a medida que el pH aumenta (pH > 4) la solubilidad de este metal disminuye, es decir, el mineral se hace cada vez más insoluble y por tal motivo su concentración en el agua debe aumentar, lo que implica que la posibilidad de precipitación de dicho mineral en el agua a estas condiciones se incrementa.^[2]

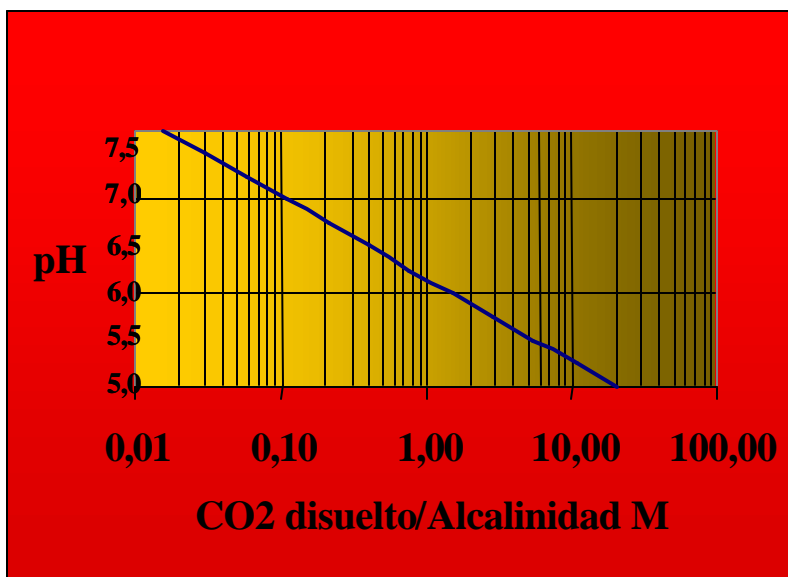


Figura N° 4. Relación CO₂ / alcalinidad “M” versus pH. ^[2]

Para el caso de esta investigación, en los sistemas de enfriamiento es muy importante conocer tanto el pH como la alcalinidad, ya que estas dos variables están relacionadas de forma directa. En general, cuando el pH se encuentra por debajo del intervalo especificado, aumenta el potencial de corrosión, si es mayor aumenta el potencial de formación de incrustaciones. Al igual que con el pH, una alcalinidad por debajo del intervalo especificado aumentará la tendencia a la corrosión, en el caso contrario la formación de incrustaciones es probable.

2.1.4 SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO

Un sistema de enfriamiento es un proceso cuya función radica en la circulación de agua a través de los equipos de proceso; para remover el calor asociado al mismo y transportarlo luego a una torre de enfriamiento, a otro equipo de intercambio de calor o a la fuente original del agua. Existen dos tipos de sistemas de enfriamiento: los que usan el agua una sola vez o sistemas de un solo paso y los que usan el agua repetidamente o sistemas recirculantes, los cuales pueden ser cerrados o abiertos.

Estos sistemas (ya sea de un solo paso o recirculante), de acuerdo con sus características y con la calidad del agua, pueden ser más o menos problemáticos desde el punto de vista de tratamiento del agua. El caso que concierne a este trabajo de investigación es sistema que se empleará es el de enfriamiento recirculante abierto.^[3]

En el caso de una torre de enfriamiento, el agua devuelve el calor a la atmósfera por medio del aire, entonces el agua retorna nuevamente hacia la unidad de proceso repitiéndose el ciclo. La sustancia que cede o pierde calor decimos que se enfría (independientemente de su temperatura), mientras que la que recibe el calor la llamamos medio enfriante. El objetivo principal de los sistemas de enfriamiento es transferir calor de algún medio hacia el agua de enfriamiento para incrementar la eficiencia de un determinado proceso.

El sistema de enfriamiento se compone de dos partes fundamentales: el sistema de enfriamiento y el sistema del proceso. El sistema de enfriamiento (en el caso de los sistemas de enfriamiento recirculantes abiertos o torres de enfriamiento) consiste normalmente en una torre de enfriamiento y sus componentes asociados (ventiladores, rejillas de ventilación, relleno, bombas, etc.), mientras el sistema del proceso consiste generalmente en intercambiadores de calor, condensadores, camisas de reactor, etc.^[3] A continuación se explican los tres tipos de sistemas nombrados con anterioridad y las restricciones asociadas a cada uno de ellos.

2.1.4.1 Sistema de enfriamiento de un solo paso

Es usado comúnmente en áreas costeras y cerca de grandes volúmenes de agua, como ríos y lagunas. Este sistema es muy sencillo pues constan sólo de intercambiadores de calor y bombas de suministro. Como su nombre lo indica, en este sistema el agua, tomada de una fuente abundante, pasa por el intercambiador de calor una sola vez y es retornada al sitio de origen o a otra fuente receptora, es decir, no se recircula.

Debido a los grandes volúmenes de agua utilizados, el agua descargada presenta un leve aumento de temperatura. El contenido de minerales del agua es esencialmente el mismo a lo largo de su recorrido por el sistema. En la Figura N° 5 se muestra un diagrama simplificado de un sistema de enfriamiento de este tipo.

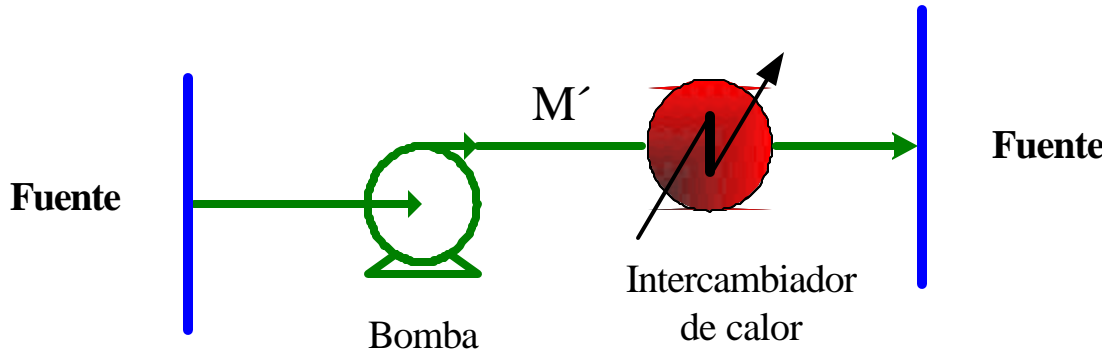


Figura N° 5. Esquema general de un sistema de enfriamiento de un solo paso.^[3]

2.1.4.2 Sistema de enfriamiento recirculante cerrado

En este tipo de sistema el calor recibido por el agua, al realizar el enfriamiento de un equipo o proceso, es extraído en otro equipo de transferencia de calor. No hay evaporación ni concentración de minerales en el agua. Un sistema que se considera cerrado se llena con agua una sola vez, se cierra y luego se usa repetida y continuamente por períodos muy largos sin o con muy poca reposición.^[3] La extracción del calor se puede hacer a través de un circuito de enfriamiento abierto o usando aire como en los radiadores de los vehículos automotores.

Debido a que no hay pérdidas de operación, el consumo de agua de reposición es mínimo y, como no hay evaporación, no se produce una concentración excesiva de minerales y sólidos en el agua de recirculación (M'). En la Figura N° 6 se muestra un diagrama simplificado de un sistema de enfriamiento recirculante cerrado.

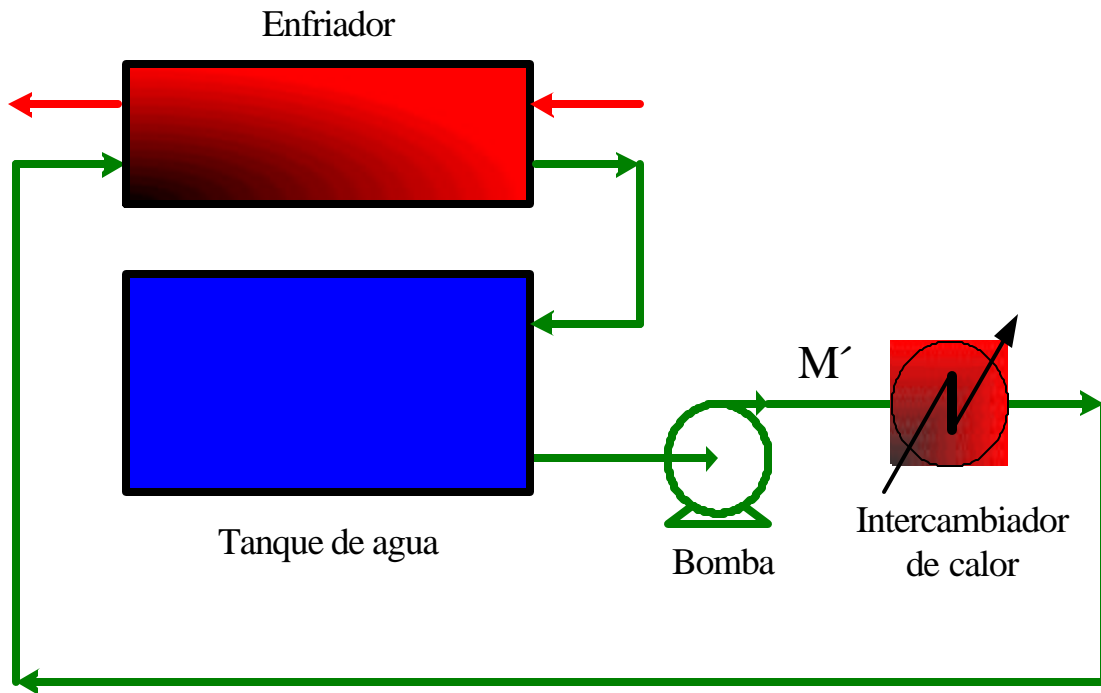


Figura N° 6. Esquema general de un sistema de enfriamiento recirculante cerrado.^[3]

2.1.4.3 Sistema de enfriamiento recirculante abierto

Un sistema de enfriamiento recirculante abierto es aquel en donde el calor retirado del proceso es disipado a la atmósfera mediante la evaporación del agua al entrar en contacto con el aire a su paso por la torre de enfriamiento. A pesar del costo comparativamente bajo y a la abundancia relativa en algunas zonas, las restricciones ambientales y los altos costos del tratamiento y bombeo, han llevado a que el uso del agua sea cada vez más racional. Estas son las razones que hacen del sistema recirculante abierto el más usado actualmente en el ámbito industrial.

Este sistema de enfriamiento usa el agua de forma continua y repetida. Está formado básicamente por:

- Bombas de recirculación.
- Tuberías.

- Intercambiadores de calor.
- Piscina de agua fría y caliente.
- Torre de enfriamiento.

La descripción del proceso es la siguiente: de la piscina de agua fría, el agua de recirculación (M') es bombeada hasta los equipos de intercambio de calor donde se calienta y retorna a la torre de enfriamiento directamente por la parte superior. En la torre de enfriamiento ocurre otra transferencia de calor debido a la evaporación del agua al entrar en contacto íntimo con el aire. La torre de enfriamiento logra enfriar el agua al poner en contacto aire con el agua dividida en finas gotas o en una película muy delgada. El líquido retorna a la piscina y las pérdidas por evaporación y purga son solventadas por el agua de reposición. En la Figura N° 7 se muestra un diagrama simplificado de un sistema de enfriamiento recirculante abierto.

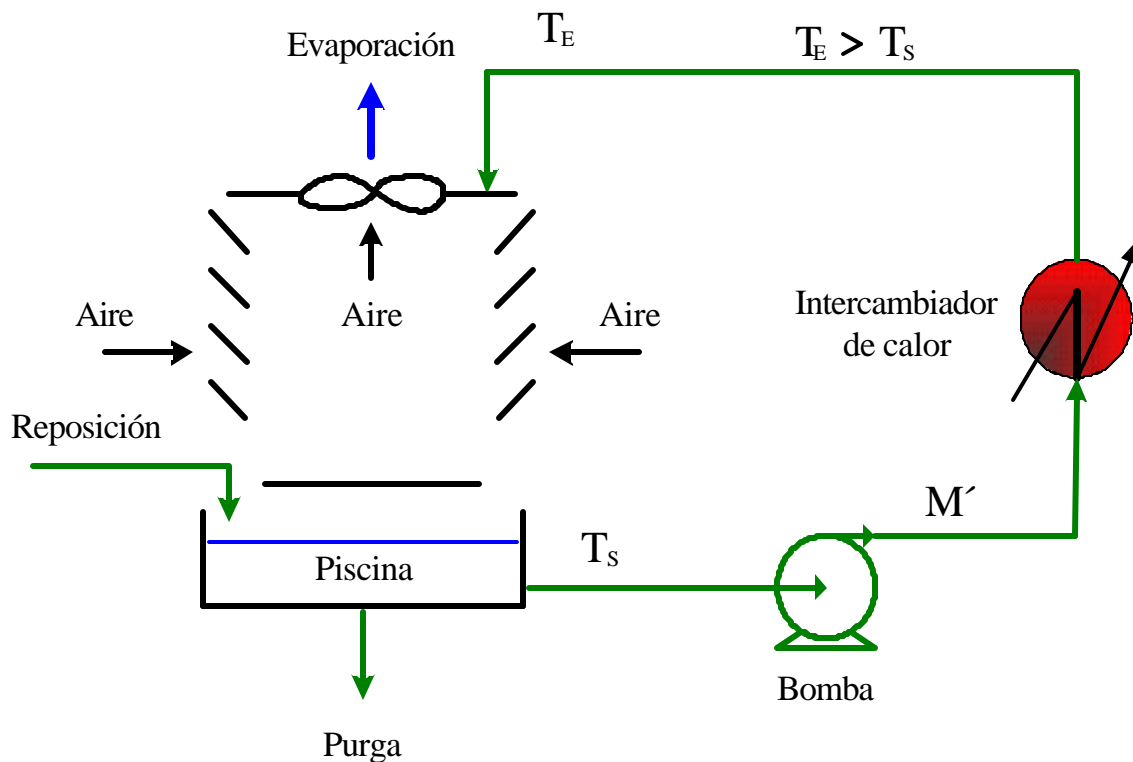


Figura N° 7. Esquema general de un sistema de enfriamiento recirculante abierto. ^[3]

La torre de enfriamiento es el corazón de este tipo de sistema, ya que allí es donde se produce el enfriamiento del agua caliente que retorna del sistema para llevarla nuevamente a la temperatura adecuada antes de ser retornada otra vez a los equipos.

En los sistemas recirculantes abiertos se produce una concentración de minerales, debido a que el vapor que abandona la torre de enfriamiento no contiene ningún tipo de mineral ni sólido suspendido, únicamente el agua evaporada por la transferencia de calor entre el agua caliente y el aire. Esta vaporización ocasiona cambios en el agua que justifican su tratamiento químico.

En una torre de enfriamiento ocurren dos formas de transferencia de calor entre el agua caliente y el aire. Una de ellas es la conversión de una porción del agua líquida a vapor por la absorción de calor latente de vaporización, ocasionando una disminución de la temperatura del agua. La otra transferencia de calor ocurre cuando la temperatura del aire es menor que la temperatura del agua. En este caso se transfiere calor del agua al aire, aumentando éste su temperatura y bajando la del agua. Esto se conoce como calor sensible. En resumen, el enfriamiento del agua en una torre de enfriamiento se produce por la transferencia de calor latente de vaporización y por calor sensible entre el aire y el agua.^[3]

Debido a que el agua contiene impurezas que pueden afectar el proceso de enfriamiento, es necesario que se remuevan dichos contaminantes del medio para así minimizar las consecuencias que estos puedan ocasionar.

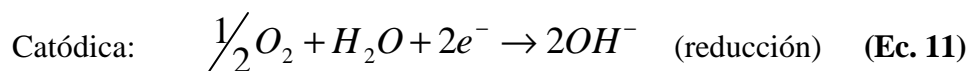
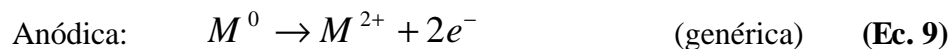
Los problemas más comunes en los sistemas de enfriamiento son los siguientes: corrosión, incrustaciones, ensuciamiento y daños microbiológicos. Los tres primeros serán los estudiados en este trabajo de investigación y el último se procederá a mantenerlo bajo control, para así evitar alteraciones en el sistema.

2.2 CORROSIÓN.

2.2.1 DEFINICIÓN Y FORMA EN QUE ACTUA LA CORROSIÓN

La corrosión es un proceso electroquímico por el cual el metal es revertido a su estado natural como compuesto químico o mineral. Es causada por un agente oxidante presente en el medio ambiente. Por ejemplo, el hierro, en su estado natural, es un compuesto oxidado (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), pero cuando el hierro se procesa para formar acero, éste pierde oxígeno y se convierte en hierro puro (Fe^0). En presencia de agua y oxígeno, las fuerzas de la naturaleza atacan sin cesar al acero, volviendo a convertir el hierro elemental (Fe^0) en óxidos e hidróxidos, normalmente en forma de una combinación de FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Para que ocurra este proceso debe existir una celda de corrosión, la cual consiste en un ánodo, cátodo, electrolito y un conductor de electrones. La pérdida del metal ocurre en aquella área donde el metal se oxida y recibe el nombre de ánodo o área anódica. En esta zona el hierro elemental (Fe^0) se disuelve al entrar en contacto con el electrolito (en este caso agua) y se oxida formando el ión Fe^{2+} . Como consecuencia de la formación del Fe^{2+} , se liberan dos electrones que fluyen a través del metal (en este caso acero), hasta llegar al área donde se reduce el agente oxidante, es decir, en el que se toman los electrones liberados por el metal y el cual recibe el nombre de cátodo o región catódica.^[4] El oxígeno (O_2) disuelto en el electrolito se desplaza hacia la región catódica y completa el circuito eléctrico, empleando los electrones que circulan hacia el cátodo, formando iones hidróxidos (OH^-) en la superficie del metal. Químicamente las reacciones que se producen son:



A un pH bajo (<4,3), el ión hidrógeno puede ocupar el lugar del oxígeno y cerrar el circuito eléctrico, como se muestra en la ecuación que sigue:



La reacción que se lleva a cabo principalmente en la región catódica es la reducción de oxígeno (Ec. 11), porque la mayoría de los sistemas de enfriamiento operan entre un intervalo de pH de 6,5 a 9,5; y no tiene lugar la reducción del hidrógeno (H^+) (Ec. 12).

En la Figura N° 8 se muestra la celda de corrosión para el acero. Es importante resaltar que la región anódica y catódica pueden no estar juntas, y por el contrario pueden estar separadas una gran distancia entre si. Como es obvio, la eliminación de una de las partes que forman la pila de corrosión (ánodo, cátodo, electrolito y el conductor de electrones) detiene la corrosión.

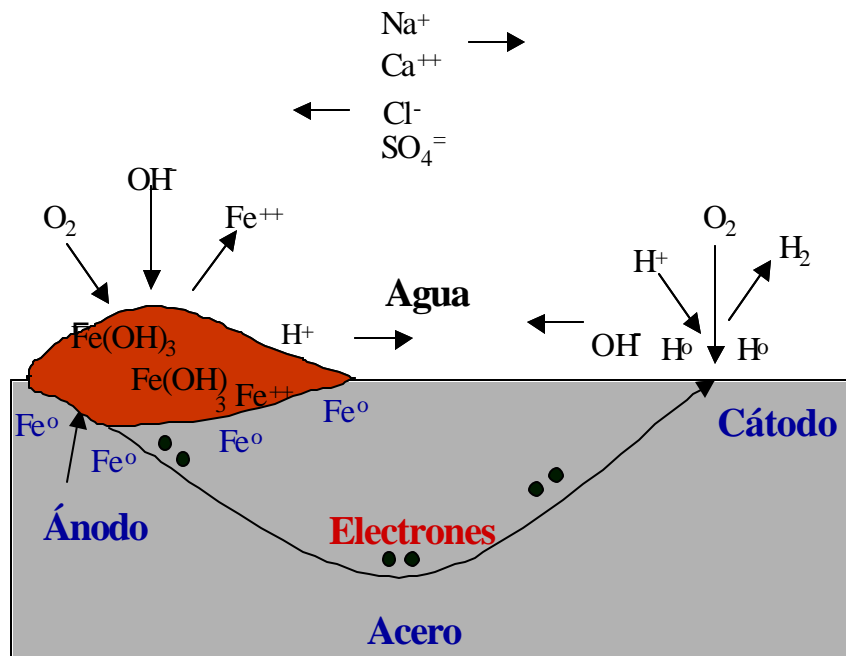


Figura N° 8. Esquema general de una celda de corrosión.^[3]

Cuando no es controlado en un sistema de enfriamiento, este proceso de corrosión causa dos problemas muy específicos: el primero, falla de equipos, lo que causa costos de reparación y reemplazo, además de costos por paradas de planta y pérdidas de producción. El segundo es la disminución progresiva de la eficiencia del sistema, debido a pérdidas en la transferencia de calor por ensuciamiento con los productos de corrosión.

2.2.1.1 Velocidad de corrosión

La oxidación del metal en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo son las dos reacciones básicas que ocurren en sistemas de enfriamiento. La velocidad con que ocurrirán estas reacciones dependerá entre otros factores de la temperatura, concentraciones de oxígeno disponible, tamaño del ánodo y tamaño del cátodo.

Un principio básico de la corrosión establece que la suma de las velocidades de las reacciones anódicas debe ser igual a la suma de las velocidades de las reacciones catódicas para que se mantenga el equilibrio. En el agua de enfriamiento se considera que la corrosión normalmente está bajo control catódico.^[2] Esto es debido a que el oxígeno no se difunde fácilmente a través del agua, o al hecho de que los diferentes óxidos que se encuentran sobre la superficie catódica actúan como una barrera: al no haber una disponibilidad fácil de oxígeno en el cátodo, la velocidad de reacción catódica es más lenta. Para mantener el equilibrio, la velocidad de reacción anódica disminuirá para igualarse a la catódica, por lo tanto, el proceso de corrosión será más lento. Este control catódico natural es afectado por un incremento de la temperatura ya que disminuye la viscosidad del agua y facilita la difusión del oxígeno

Una zona catódica mucho más grande que la anódica significa que hay una mayor disponibilidad de oxígeno, agua y electrones para reaccionar, aumentando la velocidad de reacción catódica y, por lo tanto, para lograr el equilibrio se aumenta la rapidez de la reacción anódica, trayendo como consecuencia que el ánodo se desgaste velozmente.

Al hacerse más pequeña el área catódica en relación a la anódica, disminuye la velocidad de corrosión. No obstante, si se reduce la región anódica sin una correspondiente disminución de la región catódica, se perderá la misma cantidad de metal, pero a partir de un número menor de sitios anódicos o de superficies anódicas más pequeñas. La velocidad de corrosión no se modificará, ya que el área de la superficie catódica no ha sido reducida, sino que cada sitio anódico será de mayor profundidad. Esta es una explicación simple de la causa del ataque por picadura sobre los metales. La picadura es más dañina que una pérdida general sobre una región anódica grande, ya que origina una penetración rápida de la pared metálica y fallas del equipo.^[4] En la Figura N° 9 se ilustra la forma que adquiere la superficie metálica debido a estos dos tipos de corrosión.

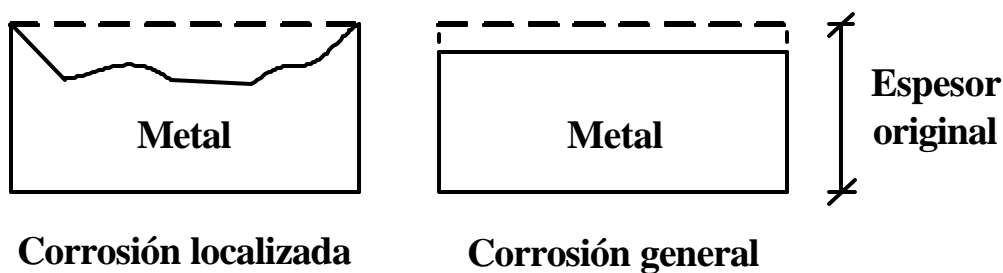


Figura N° 9. Ilustración de la corrosión localizada y general.^[4]

Existe otro fenómeno que minimiza la corrosión, este ocurre cuando en el ánodo los productos de corrosión forman una capa adherente que inhibe el avance de la corrosión y en el cátodo sucede cuando los iones hidróxido (OH^-), el hidrógeno gaseoso (H_2) o los productos de la reacción (película) forman una barrera en la superficie catódica que inhibe la difusión del oxígeno e hidrógeno sobre ésta (ver Figura N° 10). La barrera se vuelve un inhibidor de corrosión ya que aísla o separa físicamente al oxígeno en el agua de los electrones en la superficie metálica; la formación de esta barrera física como resultado de la corrosión se llama polarización. La polarización produce una disminución en la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, reduciendo la velocidad de corrosión.^[4]

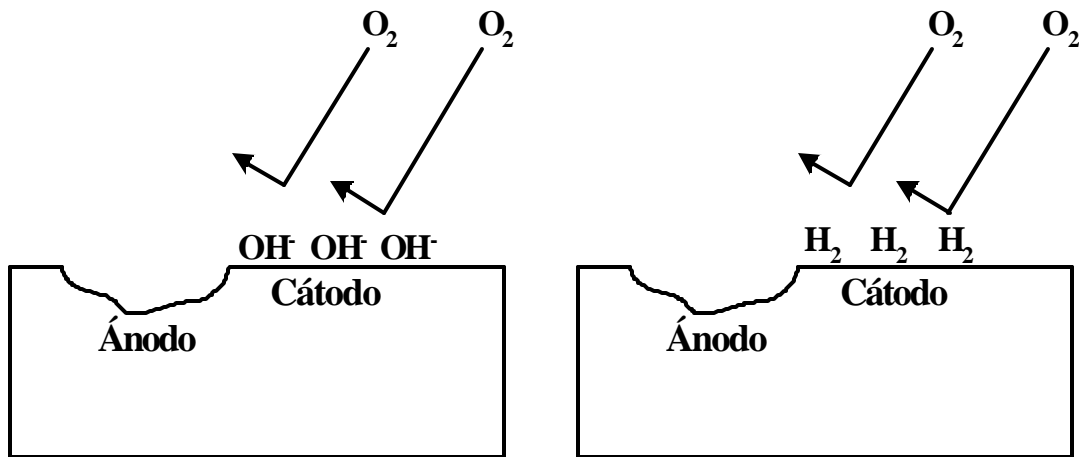


Figura N° 10. Esquema general de la polarización catódica por OH^- y H_2 .^[4]

La eliminación o ruptura de las barreras tanto anódicas como catódicas establecidas, reanuda el proceso corrosivo, este efecto se le conoce como despolarización. Ella puede ocurrir por diversos factores:

- ♦ Disminución en el pH del agua: esta aumenta la concentración de los protones (H^+), los cuales reaccionan con los iones oxidrilos para formar agua, destruyendo por lo tanto la barrera de protección en el cátodo. A un pH menor también aumentará la solubilidad de la mayoría de los productos de corrosión
- ♦ Incrementando la velocidad del agua sobre las zonas anódicas y catódicas, ya que se remueve del área en el cátodo los iones oxidrilo y el hidrógeno, como en el ánodo los productos de corrosión, despolarizándola en consecuencia.^[3]

La tasa de corrosión puede realmente aumentar al disminuir la velocidad del fluido; si ésta es lo suficientemente lenta como para permitir la precipitación sobre la superficie del metal. Las altas velocidades de corrosión que resultan cuando el flujo es más lento se deben por lo general a una corrosión del tipo depósitos. La Figura N° 11 muestra la relación entre el caudal del agua y la tasa de corrosión.

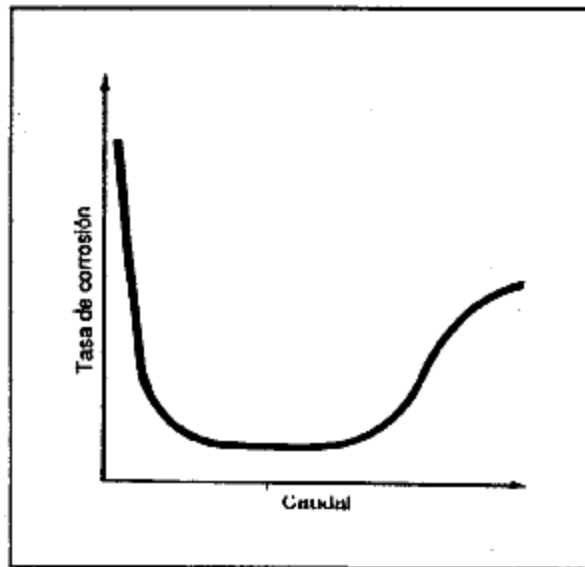


Figura N° 11. Comportamiento general del caudal del agua versus la velocidad de corrosión. ^[3]

En la Figura N° 11, si el flujo volumétrico del agua es muy rápido, entonces aumenta la velocidad de corrosión porque existe un mayor transporte de oxígeno a la superficie metálica y por lo tanto arrastra los productos de corrosión de forma más rápida. Si el caudal del agua es lento puede ocurrir la sedimentación de sólidos suspendidos, ayudando a la formación de celdas de concentración diferencial. En la práctica, existe un rango en donde el flujo volumétrico del agua mantiene en control a la tasa de corrosión, y el cual generalmente es a una velocidad del agua entre 3 a 5 pies/s.

2.2.1.2 Factores que incrementan la corrosión

Los más importantes son los siguientes:

- ◆ *Oxígeno y otros gases disueltos:* el Dióxido de Carbono (CO_2) y el O_2 son los dos principales gases que se encuentran presentes en la mayoría de los sistemas industriales. Si el contenido de CO_2 libre en el agua aumenta, se reduce el pH y se tiende a despolarizar la superficie catódica.

Si existe mayor presencia de O_2 disuelto en el agua, la velocidad de corrosión se incrementa porque la reacción en el cátodo dispone de una gran abundancia de oxígeno para llevar a cabo la reacción, y por lo tanto consume mayor cantidad de electrones. También pueden estar presentes (dependiendo del origen del agua) el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el amoníaco (NH_3), estos se encuentran con menor frecuencia que el O_2 y el CO_2 , pero ambos ejercen una gran influencia sobre la corrosión de las aleaciones del acero como del cobre.

♦ *Sólidos disueltos y en suspensión*: los sólidos disueltos pueden alterar la velocidad de la corrosión, debido a que aumenta la conductividad del agua, por lo tanto existe una mayor facilidad para conducir los electrones a la región catódica y esto conlleva a un incremento de la rapidez en el desgaste del metal.

La Figura N° 12 muestra que la corrosividad no aumenta linealmente con el incremento de la concentración total de sólidos disueltos.

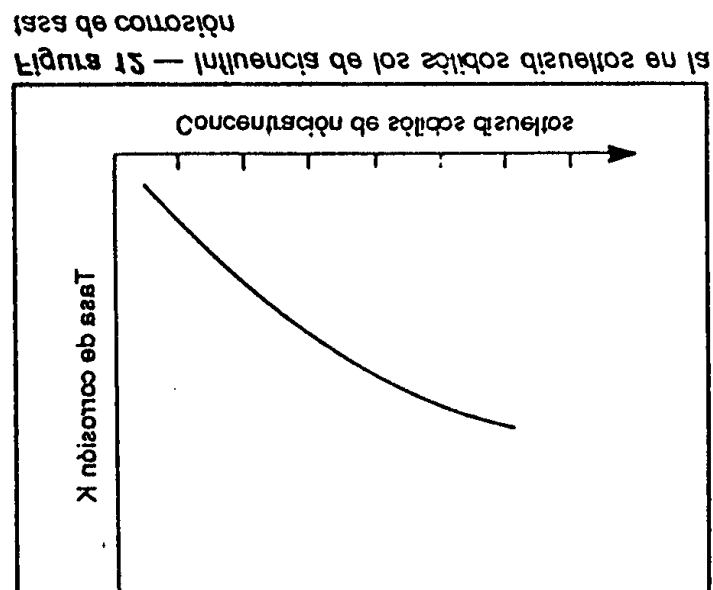


Figura N° 12. Influencia de los sólidos disueltos en la velocidad de corrosión.^[3]

Los sólidos suspendidos influyen en la corrosión mediante su acción erosiva o abrasiva; además, pueden depositarse produciendo celdas de concentración. El aumento en los iones sulfatos y cloruros incrementan la velocidad de corrosión, en tanto que el incremento de los iones carbonatos y bicarbonatos la disminuyen.

- ◆ Alcalinidad: las aguas ácidas ó ligeramente alcalinas pueden disolver el metal, acelerando de esta forma el proceso corrosivo.

- ◆ Temperatura: con el incremento de la temperatura se elevan las velocidades de reacción química y por ende la tasa de corrosión. Hasta unos 75°C la temperatura del agua tiene una gran influencia en la tasa de corrosión, duplicando la velocidad de esta con cada incremento de 10°C. La difusión del oxígeno es mayor con el aumento de la temperatura, esto implica que el agua posee mayor cantidad de O_2 y por lo tanto la reacción en las zonas catódicas se lleva a cabo más rápido.

La corrosión del acero dulce por acción del oxígeno alcanza su máximo normalmente a unos 80 °C (180 °F) y disminuye a partir de ahí debido a que la disminución de la solubilidad del oxígeno compensa el aumento de las cinéticas de reacción causadas por el incremento de la temperatura.

- ◆ Velocidad del agua: Si la velocidad del agua es suficientemente alta, los productos de corrosión formados en el ánodo serán barridos de la superficie del metal antes de que formen una capa pasiva muy adherente.

Por lo general, una alta velocidad del agua aumenta la corrosión al transportar más oxígeno a la superficie metálica y arrastrar los productos de corrosión más rápidamente. Una alta velocidad también puede causar erosión en las superficies metálicas, especialmente donde hay cambios bruscos en la dirección de flujo. Una velocidad del agua muy lenta puede permitir la sedimentación de sólidos suspendidos, lo que beneficia la formación de celdas de concentración diferencial. La Figura N° 11 muestra la relación entre el caudal del agua y la tasa de corrosión.^[3]

2.2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE CORROSIÓN

A continuación se clasifican, definen y describen los tipos de corrosión que pueden ocurrir en un sistema de enfriamiento recirculante abierto, ellos son:

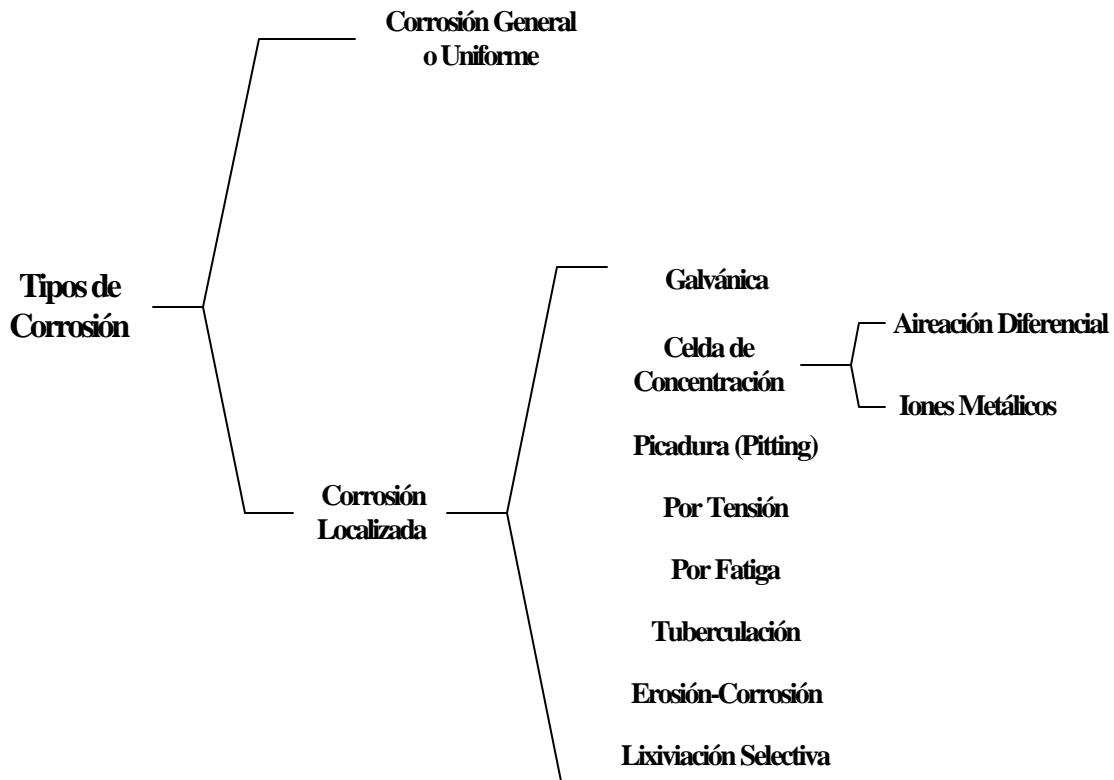


Figura N° 13. Clasificación de los tipos de corrosión.

2.2.2.1 Corrosión general o uniforme

Ésta es una de las formas más comunes de corrosión, este tipo de ataque implica una velocidad de corrosión constante distribuida sobre una amplia superficie o área. La estructura pierde una capa de metal cuyo espesor estará determinado por la velocidad con que se produce el ataque y el tiempo de exposición al medio agresivo. De esta forma el metal se vuelve más delgado y finalmente falla. En este tipo de corrosión no pueden distinguirse zonas catódicas o anódicas en el metal ya que estas son inseparables.^[5]

Esta corrosión representa en promedio la mayor cantidad de masa perdida o destruida de metal, sin embargo no es muy preocupante ya que la vida útil de los equipos o materiales puede estimarse con facilidad a través de simples pruebas (en la Figura N° 9 se muestra como es la corrosión general). La corrosión general se suele expresar en miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd) o en milésimas de pulgada por año (mpy) del metal perdido.

2.2.2.2 Corrosión localizada

Esta es una forma mucho más peligrosa de la corrosión porque ataca un área pequeña y el ataque avanza en profundidad pudiendo llegar a perforar completamente la pared de la estructura. Existen varias formas en que se presenta este tipo de corrosión (éstas se señalan en la Figura N° 13) y las mismas se describirán en el orden en que aparecen.

Los niveles de corrosión localizada pueden expresarse igualmente como pérdida de metal en mdd o en mpy . Una milésima de pulgada es igual a 0,001 plg (0,0025 cm), y un mpy equivale a 0,025 milímetros por año (mm/año).^[2]

2.2.2.2.1 Corrosión galvánica

Esta forma de corrosión común se produce cuando dos metales o aleaciones diferentes entran en contacto en un mismo ambiente acuoso. Cuando los dos metales son puestos en contacto, la fuerza que dirige la corrosión es la diferencia de potencial entre ellos. Uno de los metales se hace catódico (metal más noble o menos reactivo), mientras el otro pasa a ser anódico (metal menos noble o más reactivo); el metal más reactivo se corroe rápidamente y de esta forma se establece una celda o pila galvánica.

Por ejemplo, cuando el cobre y el acero dulce están unidos dentro del agua, el acero dulce se convierte en el ánodo porque cede electrones con más facilidad que el cobre. Se dice que es anódico frente al cobre, que es el cátodo. La pérdida de metal ocurre en el ánodo, es decir el acero se corroe.^[6]

Los mismos principios relacionados con la razón de áreas superficiales cátodo-ánodo que se aplican a la reacción de corrosión general se aplican a la pila galvánica:

- Mayor cátodo - mayor tasa de corrosión
- Menor cátodo - menor tasa de corrosión
- Ánodo grande - pérdida general de metal
- Ánodo pequeño - ataque de tipo picaduras

Estas relaciones son ciertas siempre y cuando los otros factores que afectan al sistema (por ejemplo: temperatura, conductividad, concentración de oxígeno, velocidad) permanezcan invariables.

La tasa de corrosión del par galvánico es función de los tipos de metales puestos en contacto. Si bien la corrosión es un fenómeno natural que afecta a todos los metales y aleaciones, la velocidad del proceso es diferente para cada uno de ellos; así por ejemplo, se sabe que los aceros inoxidable son más resistentes a la corrosión en ciertos medios agresivos que los aceros al carbono normales.^[6]

En la práctica es imposible utilizar el mismo material en todas las aplicaciones. Esto permite establecer una clasificación de los metales en función de la velocidad con que se disuelven en un medio determinado; para ello se han confeccionado dos tipos de ordenamientos llamados SERIES:

◆ *Serie de potenciales normales o estándar*: también conocida como serie electroquímica; ésta se refiere a la clasificación de los metales puros según sus potenciales de electrodo versus el electrodo de hidrógeno, a tal efecto los materiales con potenciales más negativos serán más activos o menos nobles, y los de potencial positivo se consideran pasivos o nobles. Esta serie ordena los potenciales de oxidación de los metales sumergidos en una solución normal de sus propios iones a presión y temperatura estándar.^[5]

Tabla N° 4. Serie de potenciales normales o estándar.^[6]

	Equilibrio metal-ión metálico (actividad unitaria)	Potencial de electrodo vs. Electrodo normal de hidrógeno a 25°C (volts.)	
↑ Nobles o Catódicos (metales menos reactivos)	Au – Au⁺³	+ 1,498	
	Pt – Pt⁺²	+ 1,200	
	Pd – Pd⁺²	+ 0,987	
	Ag – Ag⁺¹	+ 0,799	
	Hg – Hg₂⁺²	+ 0,788	
	Cu – Cu⁺¹	+ 0,522	
	Cu – Cu⁺²	+ 0,337	
	H₂ – H⁺	+ 0,000	
	↓ Activos o Anódicos (metales mas reactivos)	Fe – Fe⁺³	- 0,036
		Pb – Pb⁺²	- 0,126
Sn – Sn⁺²		- 0,136	
Ni – Ni⁺²		- 0,250	
Co – Co⁺²		- 0,277	
Ti – Ti⁺¹		- 0,340	
Cd – Cd⁺²		- 0,403	
Fe – Fe⁺²		- 0,440	
Cr – Cr⁺³		- 0,744	
Zn – Zn⁺²		- 0,763	
Al – Al⁺³	- 1,662		
	Mg – Mg⁺²	- 2,363	

La Tabla N° 4 muestra una serie de potenciales normales o serie de potenciales estándar típicas; cada elemento se representa por una reacción en equilibrio, siendo el termino de la izquierda el elemento en estado metálico y el de la derecha el estado oxidado del mismo (iones en solución), estableciéndose un valor de potencial para cada uno de estos equilibrios.

Estas series de potenciales normales sirven como referencia solamente, por cuanto se basan en reacciones en equilibrio con una solución de los propios iones del metal, lo que representa una situación muy ideal que no se da en la práctica.

♦ *Serie galvánica:* La serie galvánica se basa en mediciones de potenciales y pruebas de corrosión galvánica en agua de mar no contaminada. La clasificación se hace por materiales en lugar de potenciales y es extensiva a las aleaciones, además de metales puros (ver Tabla N° 5).

Tabla N° 5. Serie galvánica para los metales comerciales y sus aleaciones cuando están expuestos al agua de mar.^[6]

<p>Extremo activo o menos noble (Ánodo)</p> <p>↑</p>	<p>Magnesio</p> <p>Aleaciones de magnesio</p> <p>Zinc</p> <p>Acero galvanizado</p> <p>Aleaciones de aluminio</p> <p>Aluminio 1100</p> <p>Aluminio 6053</p> <p>Duraluminio revestido de aluminio puro</p> <p>Cadmio</p> <p>Aluminio 2024 (4,5 Cu; 1,5 Mg; 0,6 Mn)</p> <p>Acero dulce</p> <p>Hierro forjado</p> <p>Hierro colado</p> <p>Níquel resistente</p> <p>Acero inoxidable con 13% de cromo tipo 410 (activo)</p> <p>Soldaduras de plomo y estaño (50/50)</p> <p>Acero inoxidable 18-8 tipo 304 (activo)</p> <p>Acero inoxidable 18-8-3 tipo 316 (activo)</p> <p>Plomo</p> <p>Estaño</p> <p>Metal Muntz</p> <p>Bronce de manganeso</p> <p>Latón naval</p> <p>Níquel (activo)</p> <p>Aleación 76 Ni - 16 Cr - 7 Fe (activo)</p>	<p>Extremo pasivo o más noble (Cátodo)</p> <p>↓</p>	<p>Aleación 60 Ni - 30 Mo - 6 Fe - 1 Mn</p> <p>Latón amarillo</p> <p>Latón admiralty</p> <p>Latón de Aluminio</p> <p>Bronce de aluminio</p> <p>Latón rojo</p> <p>Cobre</p> <p>Bronce de silicio</p> <p>Cuproníquel 70-30</p> <p>Bronce G</p> <p>Bronce M</p> <p>Monel (70 Ni - 30 Cu)</p> <p>Soldadura de plata</p> <p>Níquel (pasivo)</p> <p>Aleación 76 Ni - 16 Cr - 7 Fe (pasivo)</p> <p>Monel (67 Ni - 33 Cu)</p> <p>Acero inoxidable con 13% de cromo tipo 410 (pasivo)</p> <p>Titanio</p> <p>Acero inoxidable 18-8 tipo 304 (pasivo)</p> <p>Acero inoxidable 18-8-3 tipo 316 (pasivo)</p> <p>Plata</p> <p>Grafito</p> <p>Oro</p> <p>Platino</p>
---	---	---	---

En la unión de dos de estos metales en un ambiente acuoso (par galvánico), la velocidad de corrosión del más activo (ánodo) aumenta, mientras que la del más noble (cátodo) disminuye. Con la ayuda de la Tabla N° 5 se logra conocer qué materiales se pueden o no conectar juntos.

La tasa de corrosión es comparativamente menor en los metales más próximos (Ej. Zinc y Aluminio 1100) que en los pares metálicos muy distantes en la serie galvánica o electroquímica (Ej. Grafito y Magnesio). El estudio de las series permite anticipar cuál será la tendencia de cada metal al ser acoplado. ^[6]

Una situación que debe ser cuidadosamente evitada, es conectar dos materiales diferentes, donde la relación de las áreas expuestas al electrolito sea desfavorable al material más activo (menos noble), ya que la velocidad de corrosión (corrosión/área) se incrementará en forma considerable; por ello cuando dos materiales deban ser usados juntos se recomienda respetar: Ánodo Grande – Cátodo pequeño, el no tomar en cuenta este principio puede resultar en errores muy costosos.

En un par galvánico, la tasa de corrosión depende de la naturaleza de los metales puestos en contacto, la relación del área de la superficie anódica a la catódica y la conductividad de electrolito. Algunos compuestos son galvánicos a los metales como por ejemplo: el Fe^{3+} al acero, el ión cobre al acero y al aluminio. Ejemplos comunes en sistemas de enfriamiento son el acero y el latón, zinc y acero, zinc y latón; si ocurre ataque galvánico el metal mencionado primero será el que se corroerá.

2.2.2.2.2 Corrosión por celda de concentración

En una pila o celda galvánica, dos metales diferentes en contacto con la misma solución generan una corriente eléctrica. Puede ocurrir una situación similar cuando se expone un solo metal a dos concentraciones diferentes de una especie en solución. Por ejemplo, si la concentración de oxígeno o de iones (tales como el cloruro) es diferente en dos lugares de la superficie metálica, se puede formar una pila de corrosión; si esto ocurre entre un depósito mineral y la superficie metálica, lo que sucede finalmente es una corrosión localizada. Esta corrosión es muy común y típica debajo de los depósitos. ^[2]

En general, esta corrosión se presenta en cualquier lugar donde los depósitos, el diseño pobre del equipo o ambos, permiten la concentración localizada de una sustancia específica (como el O_2) distinta a la encontrada en el grueso del ambiente acuoso.

Existen dos tipos de celdas de concentración:

- Por diferencial de oxígeno o aireación diferencial.
- Por iones metálicos.

A continuación se definen y describen los dos tipos de celdas de concentración.

2.2.2.2.1 Celda de concentración diferencial de oxígeno

Esta se produce cuando hay una diferencia en la concentración de oxígeno disuelto entre un punto y otro de la superficie metálica. Cuando hay dos puntos en una superficie metálica en estas condiciones, la zona con mayor concentración de oxígeno disuelto actuará como cátodo y la de menor concentración actuará como ánodo y, por lo tanto, se corroe. Este tipo de celda produce corrosión tipo picadura en superficies metálicas con depósitos o hendiduras.

En un sistema de enfriamiento recirculante abierto, el agua de recirculación esta saturada con oxígeno disuelto debido a su paso por la torre de enfriamiento. Inicialmente, la superficie del metal esta expuesta a una misma concentración de oxígeno; pero, una vez que se produce el depósito, la concentración de dicho gas debajo del depósito es mucho menor que la concentración del oxígeno fuera del depósito; por lo tanto, la superficie del metal debajo del depósito se convierte en anódica con respecto al área circundante, se produce pérdida de metal y se inicia una pila de corrosión local.^[2]

Las reacciones son las mismas que ocurren en la corrosión general, pero aquí están separadas por los depósitos presentes en la superficie del metal. La reacción anódica ocurre debajo del depósito, mientras que la reacción catódica (donde ocurre la reducción del O_2), se lleva a cabo fuera del depósito presente, es decir, sobre el área del metal. En la Figura N° 14 se representa la celda d concentración diferencial por oxígeno.

Figura 8 — Pila de aireación diferencial debajo de un depósito

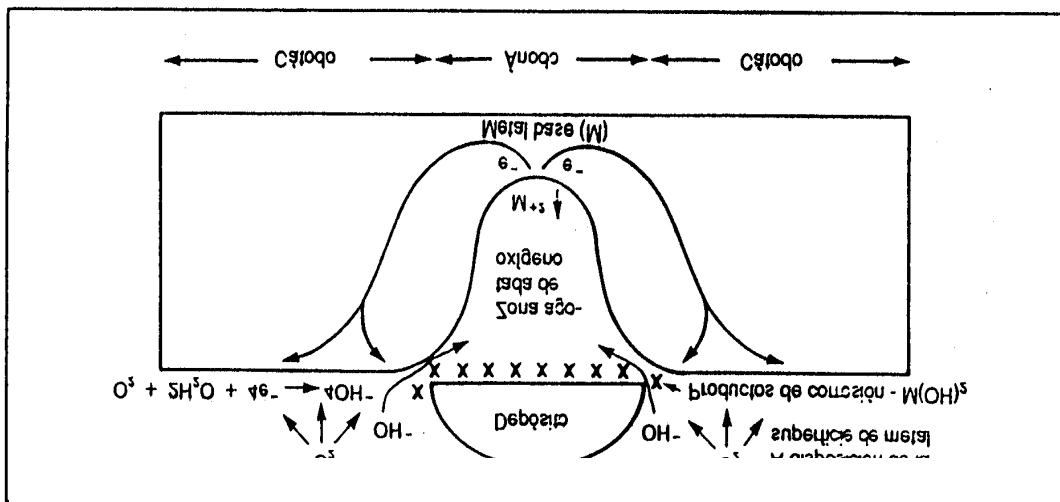


Figura N° 14. Pila de aireación diferencial debajo de un depósito.^[2]

La velocidad de la reacción de la celda de aireación diferencial es proporcional a la diferencia de concentración entre el oxígeno situado debajo del depósito y la encontrada en el agua alrededor del depósito. En la mayoría de los casos, la corrosión por celda de concentración procederá mucho más rápidamente que el mecanismo estándar de corrosión que ocurrió originalmente bajo el depósito y resultará en una pérdida de metal del tipo picadura.^[2] Rara vez una celda de diferencial de oxígeno es la única causa de la pérdida de metal bajo un depósito.

2.2.2.2.2 Celda de concentración de iones metálicos

Coexistiendo con la mayor parte de las celdas diferenciales de oxígeno se encuentran las correspondientes celdas de concentración de iones metálicos. Estas coexisten, ya que iones como el cloruro y sulfato penetran el depósito o hendidura y se concentran. El depósito se comporta como una membrana semipermeable; cuando los iones de hierro (Fe^{2+}) abandonan la superficie anódica, los aniones Cl^- mas los SO_4^{2-} se difunden a través del depósito para mantener la neutralidad, resultando en una formación de electrolito bajo el depósito. Esto acelera aún más la corrosión que ya se está efectuando en virtud de la celda diferencial de oxígeno.^[2]

En la Figura N° 15 se muestran un ejemplo de corrosión por celda de concentración de iones metálicos en el acero dulce.

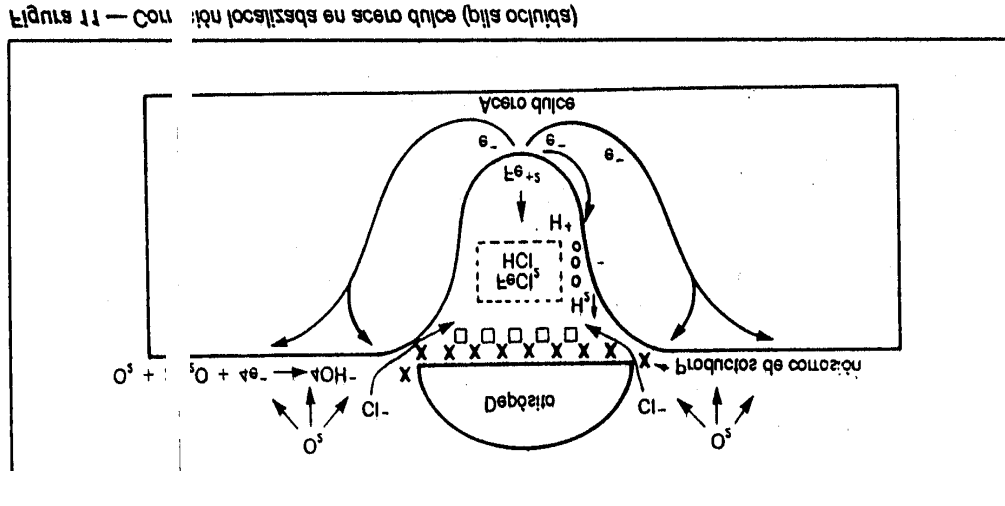


Figura N° 15. Pila de concentración de iones metálicos en el acero dulce.^[2]

Finalmente, los depósitos pueden ocasionar un ataque más grave por picadura que la iniciada como corrosión normal, ataque que está compuesto por diferentes mecanismos de corrosión por celda de concentración.

2.2.2.2.3 Corrosión por picaduras

Ni las superficies de los metales ni el medio externo que les rodea son homogéneos; a menudo se precipitan productos de corrosión insolubles que forman una película en la superficie del metal, las películas no son uniformemente perfectas y el medio no es uniforme en concentración. Por estas razones, puede concentrarse el ataque corrosivo en pequeñas zonas distribuidas al azar, dejando gran parte de la superficie relativamente no atacada. Se forman picaduras u hoyos, que penetran en el metal en lugar de extenderse sobre la superficie, de lo que resulta el deterioro por perforación, aunque solo es afectada una pequeña parte del metal. Es de esta forma como se origina la corrosión tipo picadura.^[7]

La picadura es el tipo de corrosión localizada más destructiva y difícil de controlar. El ataque se manifiesta en forma de orificios o caverna penetrante sobre el metal. Estos orificios (o hoyos como también se les conoce) pueden ser de diámetros grandes o pequeños, pero en la mayoría de los casos el ataque se concentra en pequeñas áreas. Las picaduras existen cuando las zonas anódicas son muy pequeñas respecto a las catódicas y este tipo de ataque puede perforar al metal expuesto en períodos de tiempo muy cortos. Esta corrosión es iniciada debido a factores eminentemente metalúrgicos y puede presentarse en cualquier parte de la estructura.^[6]

La picadura es característica de los metales pasivos, de las aleaciones pasivas y de los metales en medios insuficientemente inhibidos. A diferencia de la corrosión uniforme, la picadura es compleja de evaluar y controlar, porque no es uniforme con respecto a la superficie metálica ni su rapidez de corrosión es constante en el tiempo. Existen algunas situaciones proclives para que este tipo de corrosión ocurra:

- Por raspadura en la superficie del metal.
- Por heterogeneidad en la composición de la superficie del metal.

Probablemente el mejor ejemplo que se conoce de este tipo de ataque es la celda de aireación diferencial, la cual resulta de una diferencia de concentración de oxígeno en el medio y en donde se forman depósitos que tienen muy poca concentración de oxígeno debajo del mismo; mientras la mayor parte de la solución que se encuentra sobre la superficie del depósito contiene una alta cantidad de oxígeno. La corrosión en la forma de picadura ocurre debajo del depósito.^[7]

Las celdas de concentración diferencial son el tipo de picadura más común encontrada en el acero dulce. Las picaduras resultantes de este tipo de corrosión son:

- Difíciles de localizar.
- Muy separadas o agrupadas (conducen a corrosión generalizada).
- Frecuentemente están recubiertas con productos de corrosión.

Este tipo de corrosión por picaduras es particularmente peligrosa, porque es difícil de detectar, es muy intensa y sin gran pérdida del material, conlleva a fallas inesperadas y críticas.^[6] En la Figura N° 16 se aprecia un caso de corrosión por picaduras.

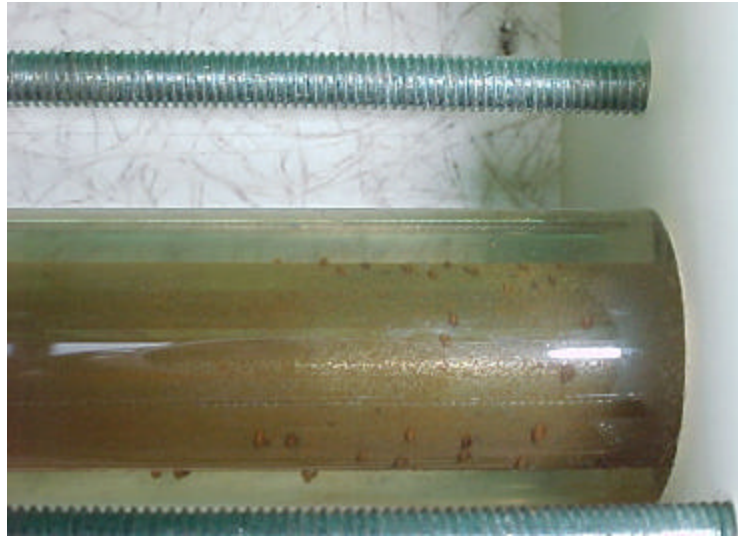


Figura N° 16. Vista cercana de la corrosión por picadura en acero dulce 1010.

2.2.2.2.4 Corrosión por tensión

Consiste en la acción conjunta de un esfuerzo de tensión y la acción de un agente corrosivo que causa un ataque localizado; resultando en la fractura o rompimiento del material. Los esfuerzos mecánicos pueden ser continuos o discontinuos. El esfuerzo del metal puede ser ejercido por cualquier clase de fuerza externa que causa estiramiento o flexión; también puede ser debido a los esfuerzos internos, latentes en el metal, que fueron adquiridos durante la fabricación por laminado, conformado, estampado o soldadura.

Para que se efectúe la fractura por corrosión bajo tensión, el efecto combinado del esfuerzo y de la corrosión debe producir la fractura, ya sea con un esfuerzo grande en un ambiente corrosivo apacible o bien con un esfuerzo débil en un ambiente altamente corrosivo. Puede ser que esfuerzos moderados en un ambiente apacible no produzcan fallas.

Si las tensiones son producidas por medios mecánicos, este ataque puede ser aliviado por la eliminación del esfuerzo aplicado. Cuando la tensión es interna, esta remoción es más difícil, ya que no hay forma práctica de localizar y medir los esfuerzos internos en un equipo que se encuentra en un lugar de la planta. Los medios seguros para reducir la corrosión por esfuerzo son la eliminación del ambiente corrosivo o aislando el metal del agua, por ejemplo, empleando recubrimientos.^[6]

La clave para prevenir el agrietamiento por corrosión debida a esfuerzos es eliminar los depósitos, aumentar el pH, diseñar y fabricar equipos donde se hayan atenuado los esfuerzos y usar técnicas de construcción para eliminar las hendiduras a fin de no permitir la formación de pilas de concentración.

2.2.2.2.5 Corrosión por fatiga

Se trata de una corrosión localizada que ocurre dentro de una fisura u otra área. El agrietamiento por fatiga de corrosión es el resultado de la combinación de un ambiente corrosivo y la aplicación de repetidos esfuerzos cíclicos en un metal, seguida de una relajación. Esta acción, al ocurrir repetidamente en un ambiente corrosivo, con el tiempo produce el agrietamiento del material. La falla por fatiga de corrosión puede tener lugar en cualquier clase de ambiente corrosivo y en cualquier tipo de metal. Sin embargo, los esfuerzos deben ser mayores que cierto valor crítico para inducir el agrietamiento, sea cual sea el número de ciclos de esfuerzos que se apliquen.^[6]

Las fracturas o grietas por fatiga son por lo general perpendiculares al esfuerzo aplicado. La velocidad de propagación depende del nivel de corrosividad del agua, la cantidad de esfuerzo y el número de ciclos que tienen lugar durante un período dado. Para reducir a un mínimo o prevenir este tipo de ataque, se debe localizar el punto de origen de los esfuerzos y se debe reducir la frecuencia cíclica o la magnitud de los esfuerzos aplicados. La fractura por fatiga de corrosión es más común que la fractura por corrosión bajo tensión.

Dentro del tubérculo, el medio acuoso contiene muchos cloruros y sulfatos y poco oxígeno de pasivación. Esto hace que se forme una solución ácida (pH aproximadamente 3) dentro del tubérculo sea cual sea el pH de la masa de agua. Como consecuencia, se forman tanto las celdas de aireación diferencial como la pila de concentración de iones metálicos. Los tubérculos en estado avanzado pueden contener altas concentraciones de cloruros y sulfatos.^[8] Este tipo de corrosión es bastante común en sistemas que no se tratan de forma apropiada. Los tubérculos aumentan considerablemente la resistencia al flujo de agua y limitan la capacidad de transporte.

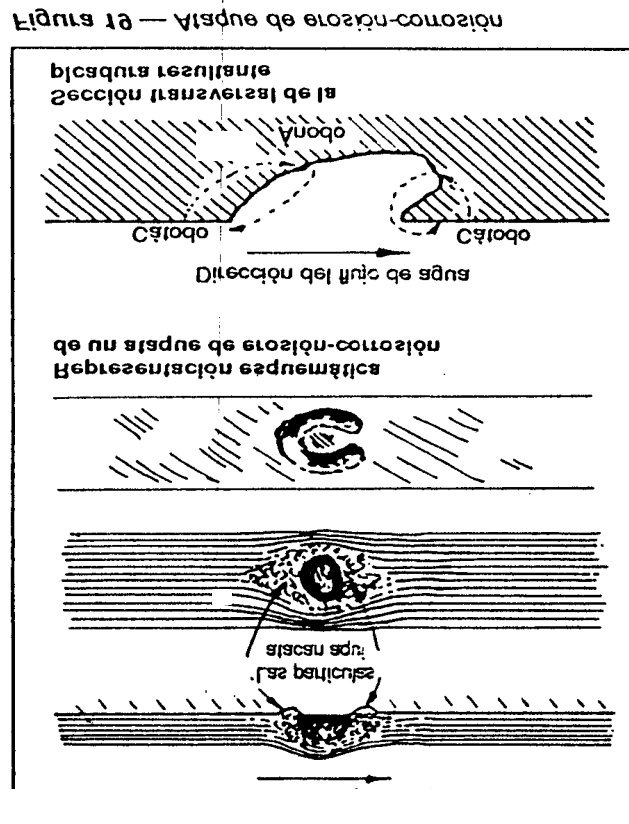
Los nódulos se denominan a veces tubérculos de hierro. Los nódulos son los depósitos más comunes en tuberías y equipos de acero dulce y el aspecto físico de un nódulo es muy diferente del de un tubérculo. En sistemas de agua de enfriamiento, los nódulos generalmente son depósitos lisos en forma de montículos.

Al igual que los tubérculos, la sección transversal de un nódulo muestra capas compuestas de varios estados de oxidación del hierro. La capa externa, que está en contacto con el agua de enfriamiento, es típicamente $\text{Fe}(\text{OH})_3$; la capa interna generalmente es una mezcla de Fe_2O_3 y FeO ya que disminuye la concentración de oxígeno dentro del montículo. Cuanto más alejada del agua esté la capa, más reducidos estarán los óxidos. Los nódulos se forman en un proceso más lento y más general que no es tan localizado como la tuberculación.^[8]

2.2.2.2.7 Erosión-Corrosión

El ataque de erosión-corrosión es otro tipo de corrosión selectiva que incluye condiciones tanto físicas como químicas, las cuales producen una pérdida rápida del metal y una penetración en una zona localizada. Tiene lugar cuando se aplica una fuerza física a la superficie del metal causada por sólidos en suspensión, burbujas de gas, o frecuentemente el líquido mismo. Este proceso ocurre de forma repetida y cada caso resulta en la eliminación de capas sucesivas de metal oxidado.

Los metales “más blandos” como el cobre, aluminio, latón, etc; son los más afectados por este tipo de corrosión. La característica más fácil de identificar a un ataque de corrosión-erosión en un metal blando o en aleaciones es por las formaciones similares a "herraduras de caballo caminando aguas arriba" en dirección de la corriente. Este patrón resulta por lo general, cuando los depósitos que están sobre la superficie metálica crean un remolino alrededor de una obstrucción y los remolinos o las burbujas golpean el metal alrededor del depósito. Las picaduras en forma de lágrima se producen cuando el agua o el aire chocan contra el depósito. La Figura N° 18 describe este proceso. La pérdida general de metal o el adelgazamiento de las paredes es un indicativo de un ataque abrasivo de los sólidos en suspensión o de un rozamiento contra superficies duras.^[6]



Una característica interesante de este tipo de ataque es que la erosión va eliminando los productos de corrosión, lo que dificulta la identificación de los agentes corrosivos que causan el ataque. Los procesos de erosión-corrosión se presentan preferentemente donde la mezcla corrosiva choca con la pared metálica, como en codos de tuberías, sitios donde cambia el diámetro de una tubería, etc. La cavitación es una forma especial de ataque erosión-corrosión.^[8]

2.2.2.2.8 Corrosión por disolución o lixiviación selectiva

La lixiviación selectiva (o des-aleación) es la remoción de uno de los elementos de una aleación. La superficie puede ser atacada, sin que ocurran cambios visibles al principio, pero la pérdida de uno o más de los metales aleados deja un material poroso y poco resistente. El elemento que es más resistente al ambiente corrosivo permanece en la aleación. La pérdida de zinc en una aleación de cobre-zinc (latón) es la forma más común de lixiviación selectiva, quedando el cobre inatacado.^[7]

La causa principal de este tipo de corrosión es el efecto galvánico entre los diferentes componentes de la aleación, aunque la temperatura y la concentración de oxígeno disuelto juegan también un papel muy importante.

La lixiviación selectiva de zinc, llamada descincificación, puede tener lugar en un intervalo amplio de pH. Existen dos teorías usadas para explicar la descincificación, ambas respaldadas por evidencia metalográfica y electroquímica. La descincificación general (o por capas) y del tipo tapón. La primera teoría propone que el zinc se disuelve selectivamente. La segunda teoría propone que tanto el zinc como el cobre se disuelven, pero los iones de zinc permanecen en solución y los de cobre vuelven a precipitar.

La presencia de depósitos porosos, la alta tasa de transferencia de calor y las condiciones de estanqueidad son los factores principales que producen una lixiviación selectiva. La descincificación por capas ocurre siempre y cuando se vea afectada una gran superficie de metal, mientras que la descincificación tipo tapón ocurre cuando la lixiviación selectiva está localizada.^[8]

2.2.3 MÉTODOS GENERALES PARA PREVENIR LA CORROSIÓN

Puede ser no práctica la protección total a la corrosión de metales y aleaciones en sistemas de distribución de agua, calderas y condensadores, debido a los altos costos que acarrea dicha protección. El objetivo es controlar la corrosión dentro de niveles tolerables mediante un buen diseño, una selección de los materiales apropiados de construcción y un tratamiento efectivo del agua. Para ello existen distintos métodos de protección para prevenir la corrosión; entre los más acertados y factibles para controlar el proceso corrosivo en los sistemas de agua de enfriamiento industriales se incluyen los siguientes:

- ◆ Uso de materiales de construcción resistentes a la corrosión.
- ◆ Aplicación de barreras inertes.
- ◆ Uso de ánodos de sacrificio.
- ◆ Ajustes en la composición química del agua
- ◆ Aplicación de inhibidores químicos de corrosión.

Este último fue el único método de prevención de la corrosión que se empleó en la investigación realizada. A continuación se definen en detalle los inhibidores de corrosión.

2.2.4 APLICACIÓN DE LOS INHIBIDORES DE CORROSIÓN QUÍMICOS

Aunque existen muchas opciones para reducir a un mínimo la corrosión mejorando el diseño o los métodos de construcción, por razones económicas la mayor parte de los sistemas están diseñados y fabricados de manera que se requiere un programa de inhibidores químicos para controlar la corrosión. Esto se aplica a todos los tipos de sistemas de agua: agua de enfriamiento, agua de calderas, agua de proceso y plantas de tratamiento de efluentes.

Como se indicó anteriormente, se deben completar los cuatro elementos de un circuito de corrosión para que ésta pueda efectuarse. Esto implica, entre otras cosas, una reacción anódica y catódica. Por lo tanto, cualquier compuesto químico aplicado al agua que detenga la reacción anódica detendrá la corrosión; como corolario, cualquier material agregado que reduzca la reacción catódica reducirá la corrosión. Para detener estas reacciones se aplican sustancias químicas que llevan por nombre inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de corrosión son sustancias que cuando son agregadas a un medio acuoso disminuyen ó retardan el ataque del medio sobre el metal. En general, los inhibidores químicos actúan formando o ayudando a formar una película protectora sobre el metal en todas las zonas del sistema que están en contacto con el agua. Los inhibidores son comúnmente agregados en pequeñas cantidades y en forma continua para mantener la concentración requerida y así lograr su efecto inhibidor. De esta forma los inhibidores químicos de corrosión interfieren en el mecanismo de dicho proceso. Este suele ser el método más efectivo y económico para prevenir la corrosión en sistemas de enfriamiento.^[8]

En un sistema de enfriamiento es imposible eliminar el electrolito (agua) o el conductor eléctrico (metal), por lo que quedan dos opciones posibles: la eliminación de ánodo o del cátodo o de ambos a la vez. De aquí surge la clasificación más general de los inhibidores químicos, las cuales se dividen en tres grandes grupos:

- ◆ Inhibidores anódicos.
- ◆ Inhibidores catódicos.
- ◆ Combinación de inhibidores anódicos y catódicos e inhibidores orgánicos.

Cuando se introdujeron los inhibidores por primera vez en sistemas de agua, frecuentemente estaban compuestos por elementos aislados activos (por ejemplo, cromato). Con el tiempo, se ha demostrado que algunos ingredientes mejoran el rendimiento de otros por el principio de sinergismo.

El sinergismo es la acción combinada de varios productos químicos que produce un efecto mayor que la suma de los efectos originados por los productos de forma independiente. Por ejemplo, cuando se usa sólo cromato, se necesitan típicamente de 500 a 1000 ppm de CrO_4^{2-} para impedir la corrosión en un sistema de recirculación abierto. El cromato combinado con el zinc, varios fosfatos orgánicos e inorgánicos, o molibdatos proporcionan resultados mejores o iguales a concentraciones de tan solo 10 a 30 ppm de CrO_4^{2-} .^[8]

2.2.4.1 Inhibidores anódicos

Estos funcionan deteniendo la reacción de oxidación en el ánodo a través de la creación de una película protectora, impidiendo el contacto del electrolito con el metal y rompiendo de esta forma el circuito electroquímico. Debe detener totalmente la reacción anódica, ya que de lo contrario no se disminuirá la velocidad de corrosión. Con el uso de inhibidores anódicos debe tenerse siempre el cuidado de mantener un residual suficiente de producto químico en el sistema, debido a que, si no hay la cantidad necesaria de residual para cubrir todos los sitios anódicos, éstos continuarán el proceso de corrosión a gran velocidad frente a una gran área catódica, produciéndose rápidamente un ataque severo localizado (corrosión tipo picadura).^[8]

Es importante conocer los aspectos positivos de estos inhibidores y sus limitaciones para establecer controles en los programas de inhibición de la corrosión en agua de enfriamiento. Los inhibidores anódicos se clasifican, dependiendo del mecanismo en como formen la película protectora, en dos categorías: oxidantes y precipitantes.

2.2.4.1.1 Oxidantes

Estos tipos de inhibidores fomentan la oxidación rápida de la superficie del metal formando una capa muy adherente y delgada de óxidos metálicos. Esta clase de sustancia pasiva el acero en ausencia de oxígeno. Existen dos tipos de inhibidores oxidantes, ellos son el cromato y el nitrito.^[4]

2.2.4.1.1.1 Cromato

El ion cromato es un agente oxidante fuerte que acelera la oxidación del ion ferroso a ion férrico formando rápidamente una capa delgada y muy adherente, casi invisible, de óxido de hierro. Los óxidos metálicos producidos en esta reacción se pasivan y son relativamente inertes como para seguir oxidándose o corroyéndose.

El mecanismo por el cual el cromato pasiva el acero se cree que es por una combinación de adsorción y formación de óxidos sobre la superficie del metal. La película de óxido es una mezcla de óxido férrico y crómico y se mantiene por adsorción y oxidación con muy poca pérdida de metal, si hay suficiente cromato remanente en la solución. Debe haber una concentración suficiente de cromato presente en el sistema. Si no se cubren todas las zonas anódicas disponibles con una capa de productos de corrosión polarizados se producirá un ataque localizado por picadura. Se necesitan concentraciones de cromato superiores a 500 ppm para producir esta capa en aguas de enfriamiento con un pH de 6,5 a 7,5.

La presencia de contaminantes reductores, tales como H_2S , SO_2 , e hidrocarburos reducirán el cromato de la forma hexavalente a su estado trivalente. La forma trivalente carece de propiedades de inhibición de la corrosión. Los hidróxidos de cromo trivalentes son insolubles a un pH mayor que 8,0 y pueden convertirse en agentes ensuciadores.

A pesar de ser un excelente inhibidor de corrosión, el cromato está en desuso debido a su alto riesgo contaminante para el ambiente (ya que es muy tóxico para los peces), y por ser un potencial cancerígeno para los seres humanos si se inhala.^[8]

2.2.4.1.1.2 Nitrito

El nitrito oxida las superficies de acero dulce formando una capa de productos de corrosión extremadamente delgada y muy tenaz de una manera similar al cromato. Los nitritos se usan principalmente en sistemas cerrados, debido a los altos residuales que deben mantenerse. Las dosificaciones en sistemas cerrados varían de 500 a 1500 ppm como nitrito de sodio ($NaNO_2$).

Las mezclas de inhibidores basadas en nitritos tienen su rango efectivo de pH entre 8 y 11. Los nitritos no tienen un efecto inhibitor sobre el admiralty brass y no deben ser usados en los sistemas cerrados sin la presencia de un inhibidor del cobre y sus aleaciones. Los nitritos y los cromatos son los únicos dos inhibidores de corrosión que tienen un efecto inhibitor sobre el agua estancada, ya que no requieren de la presencia de oxígeno para llevar a cabo la protección en este tipo de agua.

2.2.4.1.2 Precipitantes

Reaccionan con los productos de corrosión para producir una sal o un complejo insoluble que precipita y forma una película sobre los sitios anódicos. Este tipo de inhibidor requiere de la presencia de oxígeno para efectuar la protección.^[4] A continuación se definen los tipos de inhibidores anódicos precipitantes más usados:

2.2.4.1.2.1 Ortofosfatos

El ortofosfato (Figura N° 19) forma un complejo insoluble con los iones metálicos disueltos (tales como el ión ferroso (Fe^{2+})), que se depositan en las zonas anódicas, impidiendo que continúe el proceso de corrosión. El ortofosfato férrico es mucho más adherente y menos sensible al pH que otros inhibidores anódicos. La película se forma mejor en un intervalo de pH comprendido entre 5,5 y 7,0.

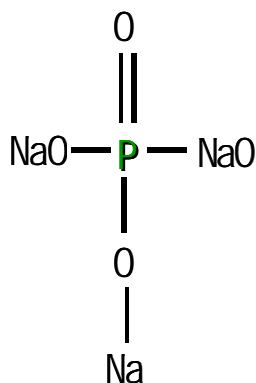


Figura N° 19. Estructura molecular del Ortofosfato de Sodio.^[8]

El estudio y la experiencia han demostrado que los ortofosfatos son inhibidores de corrosión muy eficaces y se ajustan muy bien a ciertas aplicaciones específicas. Estas aplicaciones se dan en aguas con una concentración baja de calcio (igual o menor que 40 ppm). Aún cuando la dureza cálcica esté por debajo de 20 ppm, los tratamientos basados en ortofosfatos siguen siendo los más efectivos desde el punto de vista económico.

Hasta hace pocos años, estos inhibidores no eran muy utilizados en sistemas recirculantes debido a su tendencia a precipitar también con el calcio formando así incrustaciones. El desarrollo de polímeros dispersantes y agentes estabilizantes ha permitido solventar este problema y actualmente son utilizados en bajas dosis junto con inhibidores catódicos.

2.2.4.1.2.2 Silicatos

Los silicatos reaccionan con los iones de metal disueltos en el ánodo. El complejo resultante de ion metálico/silicato forma un gel que se deposita en las zonas anódicas. El gel formado sobre las zonas anódicas es muy tenaz y no es sensible al pH comparado con otros inhibidores usados comúnmente. Las propiedades de inhibición de los silicatos aumentan al aumentar la temperatura y el pH y disminuyen con la dureza del agua, es decir, las altas concentraciones de calcio y magnesio interfieren en la propiedad de inhibición de los silicatos. Los silicatos tienen propiedades surfactantes, lo que les permite penetrar los tubérculos e inhibir la corrosión activa. Hoy en día los silicatos se usan principalmente en sistemas de enfriamiento cerrados y de un solo paso.^[8]

2.2.4.1.2.3 Molibdato

La tecnología de los molibdatos es bastante nueva, y sólo recientemente se ha averiguado que los molibdatos pueden usarse como inhibidores de corrosión. La interpretación de los mecanismos está evolucionando a medida que se desarrolla la tecnología. Los molibdatos no son tóxicos, al contrario de los cromatos.

Muestran efectos inhibidores en la corrosión general y localizada de metales ferrosos y no ferrosos. A diferencia del cromato, el molibdato tiene una capacidad muy pequeña de oxidación. El molibdato es un inhibidor de corrosión eficaz para las aleaciones metálicas. Se acepta generalmente que la inhibición de la corrosión del hierro se logra cuando el molibdato queda adsorbido en la superficie porosa del óxido, probablemente por medio de un proceso de intercambio iónico, seguido por la formación de una película insoluble que se cree que es de molibdato férrico (FeMoO_4). La adsorción produce una capa impermeable a otros aniones, particularmente cloruros y sulfatos.^[8]

Los molibdatos se usan en la actualidad en combinación con otros inhibidores sinérgicos (nitrito, zinc, benzotriazol (BT), ortofosfato, mercaptobenzotiazol (MBT) y otros), produciendo una mayor pasivación y mejorando un desequilibrio de costos que de lo contrario sería inaceptable, ya que el molibdato es un compuesto caro de por sí.

2.2.4.1.2.4 Bicarbonato

El bicarbonato/carbonato puede funcionar como un inhibidor anódico si está presente a una concentración suficientemente alta. Se cree que existen dos mecanismos diferentes de inhibición de la corrosión por alcalinidad de bicarbonato/carbonato. Una explicación es que el ion bicarbonato puede servir como tampón del pH, localmente en la zona anódica, y contener la velocidad de disolución anódica. El segundo mecanismo consiste en la posibilidad de que se forme carbonato de hierro (FeCO_3) en el ánodo en una solución de gran alcalinidad. El carbonato de hierro (siderita) tiene una baja solubilidad y puede formar una barrera en la zona anódica.^[8]

2.2.4.2 Inhibidores catódicos

Esta clase de inhibidor actúa formando una película protectora sobre el cátodo y reduce la tasa de corrosión en relación directa a la reducción del área catódica. A este tipo de inhibidores pertenecen los polifosfatos, fosfonatos, carbonatos y algunos cationes metálicos como el zinc.

2.2.4.2.1 Zinc

De los cationes metálicos, el zinc es el más utilizado hoy en día, además, es un inhibidor de corrosión conocido y muy aceptado. Los iones solubles de zinc cargados positivamente (Zn^{2+}) son atraídos por las zonas catódicas donde prevalece un ambiente iónico negativo en la superficie. Los iones solubles de zinc reaccionan con los iones hidróxido libre que rodean el cátodo para formar $Zn(OH)_2$ insoluble.

El $Zn(OH)_2$ precipita en la superficie catódica y forma una película muy fina y adherente que impide que el O_2 llegue al metal catódico, disminuyendo así la velocidad de corrosión. La formación de una película de hidróxido de zinc se ve enormemente afectada por el pH, ya que es muy sensible a esta variable. Si el pH es muy bajo, el zinc dejará la superficie y se disolverá. Si el agua de enfriamiento es muy alcalina, el zinc precipitará y quedará poco, si es que queda algo, para la formación de la película en las zonas catódicas. En la mayoría de las aguas, el zinc empezará a precipitar a un pH superior a 7,8 cuando no haya estabilizadores de zinc apropiados.

El zinc es muy utilizado en los programas alcalinos en los cuales el pH varía entre 8,0 y 9,5. En estos casos, acompañan al zinc productos muy específicos. Como estabilizantes están los lignosulfonatos, y como dispersantes diferentes tipos de copolímeros y termopolímeros de la familia de los acrilatos.^[7] La contribución más importante del zinc en los programas de tratamiento de agua de enfriamiento radica en su capacidad de inhibir la corrosión por picadura. Por esta razón, el zinc se incluye a menudo tanto en los programas de polifosfatos como en los de ortofosfatos.

2.2.4.2.2 Polifosfatos

Los fosfatos inorgánicos poliméricos (denominados polifosfatos), han sido los inhibidores de corrosión más utilizados en los sistemas de enfriamiento. Entre estos compuestos químicos se incluyen los pirofosfatos y trípolifosfatos. Otros componentes de la familia de los polifosfatos están los metafosfatos, tales como los trimetafosfatos y hexametafosfatos. El prefijo “meta” significa que el fosfato tiene una estructura anular.

Los polifosfatos (Figura N° 20) son compuestos que necesitan la presencia de iones divalentes en el agua tales como calcio, zinc y otros para formar una partícula coloidal cargada positivamente y así funcionar como inhibidores de corrosión. Este complejo con carga positiva emigra a las zonas catódicas, donde precipita para formar una película inhibidora de corrosión. El complejo coloidal de polifosfato cálcico se difunde lentamente por el agua, de modo que se necesitan altas concentraciones de dicho ion para la buena formación inicial de la película.^[3]

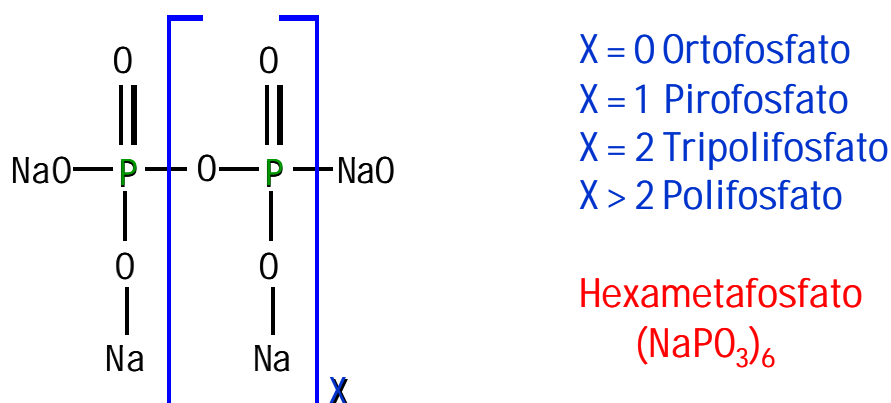


Figura N° 20. Estructura molecular del Polifosfato de Sodio.^[3]

Donde: **X** es el número de veces que se repite la estructura entre corchetes.

La Figura N° 21 ilustra el modo de de formación de película de los polifosfatos.

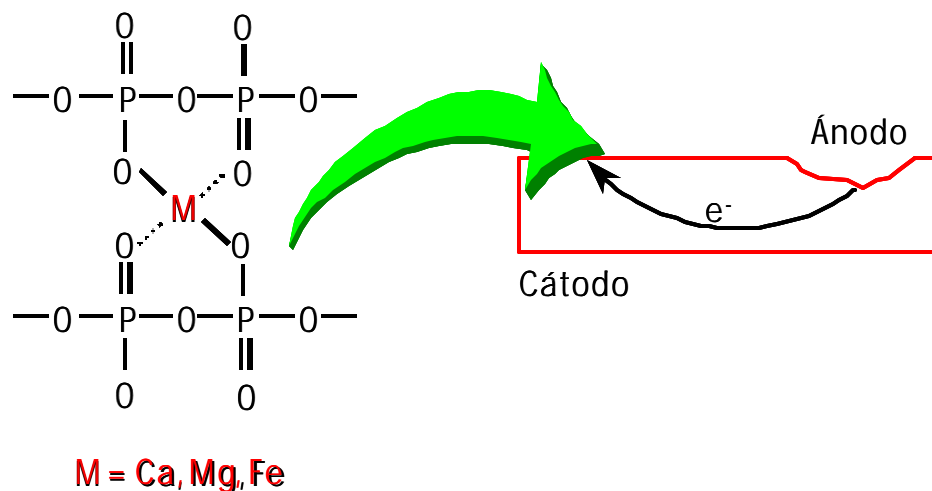


Figura N° 21. Modo de actuar de los Polifosfatos.^[3]

La película que se deposita en las zonas catódicas incluye un coprecipitado de polifosfato de calcio y carbonato de calcio. El tratamiento combinado de zinc y polifosfato forma una película más adherente que la de polifosfato solamente. La presencia de zinc en un programa de polifosfatos también aumenta la velocidad a la que se forma la película de inhibidor. El control estricto del pH es esencial para los programas de polifosfatos. La película inhibidora formada es sensible a esta variable. Del lado ácido se disuelve y del lado alcalino puede producirse una precipitación excesiva de ortofosfato de calcio.^[8]

La reversión de polifosfato a ortofosfato presenta un problema potencial con los programas de inhibidores de polifosfatos y es una de las limitaciones que presenta este polímero. Las altas velocidades de reversión pueden resultar en problemas de formación de incrustaciones de ortofosfato cálcico. La actividad microbiana, altas temperaturas y grandes esfuerzos en los enlaces de polifosfato debidos a la presencia de iones trivalentes aumentan las velocidades de reversión del polifosfato. Estos factores deben controlarse para lograr resultados eficaces con un inhibidor de polifosfato. Para minimizar el problema de incrustaciones de polifosfato y ortofosfato de calcio, el uso de estos productos se acompaña con copolímeros y termopolímeros del ácido acrílico.

Los polifosfatos constituyen una alternativa a los programas de inhibidores de metales pesados en los sistemas de enfriamiento recirculantes de agua. Los avances de la tecnología del agua de enfriamiento han aplicado los polifosfatos de cadena corta tradicionales con el método alcalino para formar programas de control de corrosión eficaces. Los polifosfatos de alto peso molecular también se están incorporando en este método para disminuir sustancialmente las especificaciones del calcio para la formación de película inhibidora. Además del mecanismo catódico descrito anteriormente, estos polifosfatos de cadena larga y alto peso molecular también pueden formar un complejo insoluble de fosfato férrico. Este complejo puede retrasar la reacción de corrosión anódica. Los polifosfatos de cadena larga forman complejos más fuertes de fosfato cálcico y fosfato férrico que los pirofosfatos o tripolifosfatos.^[8]

La protección de los polifosfatos se da solo en aguas dinámicas. Ellos no son efectivos en aguas estancadas, ya que este tipo de inhibidor requiere de la presencia de oxígeno para efectuar la protección contra la corrosión. En este caso la corrosión puede ser incrementada por la creación de celdas de concentración diferencial. Debido al problema de reversión, los polifosfatos no son empleados en los sistemas de enfriamiento recirculantes cerrados.

2.2.4.2.3 Fosfonatos

Los fosfonatos se introdujeron inicialmente como inhibidores de incrustaciones para sustituir a los polifosfatos. En los fosfonatos, el fósforo (P) está unido al carbono (C), formando un enlace -C-P-, en vez de a un oxígeno (enlace -P-O-P-), como en los polifosfatos. El enlace -C-P- tiende a ser más resistente a la hidrólisis que el enlace P-O P-, disminuyendo la velocidad de descomposición del polifosfato.

No se consideraban como inhibidores eficaces cuando se usaban por si solos. Así pues, se usaban principalmente con otros inhibidores sinérgicos, tales como el zinc, cromato, nitrito, polifosfato y silicato. Se ha descubierto recientemente que cuando se usan ciertas combinaciones de fosfonatos junto con polímeros que controlan la precipitación del fosfonato cálcico, pueden proporcionar protección contra la corrosión en aguas duras en intervalos de pH alcalinos.^[8] Algunos ejemplos de fosfonatos son el HEDP (ácido 1 – hidroxietilideno – 1, 1 – difosfónico), el ATMP (ácido amino tris-metileno fosfónico) y el PBTC (2-fosfonobutano – 1, 2, 4-tricarboxílico).^[4]

2.2.4.2.4 Carbonato

El carbonato de calcio fue uno de los primeros inhibidores de corrosión usados. Actualmente la tendencia en los tratamientos químicos en sistemas de enfriamiento recirculantes abiertos es operar del lado alcalino. Cuando el agua de enfriamiento contenga suficiente calcio y alcalinidad a un pH alto (8,0-9,0), hay que tener en cuenta las incrustaciones debidas al carbonato de calcio (CaCO₃).

El alto pH localizado causado por la formación de OH⁻ en el cátodo puede aumentar el potencial de formación de incrustaciones. Aunque se debe evitar la acumulación masiva de carbonato cálcico, cierto nivel de formación de incrustaciones puede proporcionar una protección deseable contra la corrosión. Así pues, el papel del CaCO₃ como inhibidor catódico es mayor en la tecnología de tratamiento actual.^[4]

2.2.4.3 Combinación de inhibidores anódicos y catódicos e inhibidores orgánicos

Son inhibidores que actúan indiferentemente sobre el ánodo o el cátodo. Suelen subdividirse en dos grupos: aceites solubles y dispersibles, y compuestos orgánicos.

♦ *Aceites solubles y dispersibles*: inhiben bien la corrosión y son utilizados principalmente en sistemas cerrados de agua de enfriamiento. Ellos son emulsificados o dispersos en agua hasta que entran en contacto con la superficie metálica donde se adhieren formando una película fina. Esta película impide el contacto del agua con el metal y corta el circuito electroquímico, deteniendo la corrosión.^[8]

♦ *Compuestos orgánicos*: los compuestos orgánicos, tales como las aminas, constituyen una amplia clase de inhibidores de corrosión, y no son designados específicamente como catódicos ó anódicos. Como regla general, afectan a la superficie completa del metal cuando están presentes en concentraciones suficientes.

En los sistemas de enfriamiento recirculantes abiertos, los más utilizados son los tiazoles y los triazoles, los cuales son excelentes inhibidores de corrosión para el cobre y sus aleaciones. Entre los más usados se encuentran el mercaptobenzotiazol (MBT), benzotriazol (BT) y toliltriazol (TT). En la Figura N° 22 se muestran las fórmulas típicas de los compuestos orgánicos mencionados.

Estos compuestos contienen grupos donadores de electrones tales como azufre o nitrógeno, los cuales se adhieren al cobre formando así una película protectora. Estos productos presentan diferentes resistencias a la temperatura, oxidación y velocidades de formación d película, por lo que se utilizan mezclas de ellos para optimizar su eficiencia.

El mercaptobenzotiazol (MBT) (Figura N° 22), proporciona una excelente inhibición de corrosión del cobre. La molécula orgánica reacciona con las superficies del cobre por medio del grupo $-SH$ formando una película orgánica. Este inhibidor de corrosión del cobre es el formador de película más rápido de su clase. El MBT se emplea mucho en sistemas cerrados de agua de enfriamiento. Presenta desventajas debido a que se degrada por la acción de los microorganismos y la cloración que oxida el grupo $-SH$.

El benzotriazol (BT) y toliiltriazol (TT) (Figura N° 22), son dos inhibidores de corrosión del cobre y sus aleaciones, que son adsorbidos por la superficie del cobre para cortar el circuito electroquímico. Aunque estas moléculas forman una película de forma más lenta que el MBT, son más estables en condiciones de alta temperatura y cloración. El uso de BT y TT va en aumento en los sistemas de recirculación abiertos y cerrados. Muchos químicos mezclan TT o BT con MBT para combinar en una formula las propiedades de formación rápida de película y estabilidad.^[8]

Azoles

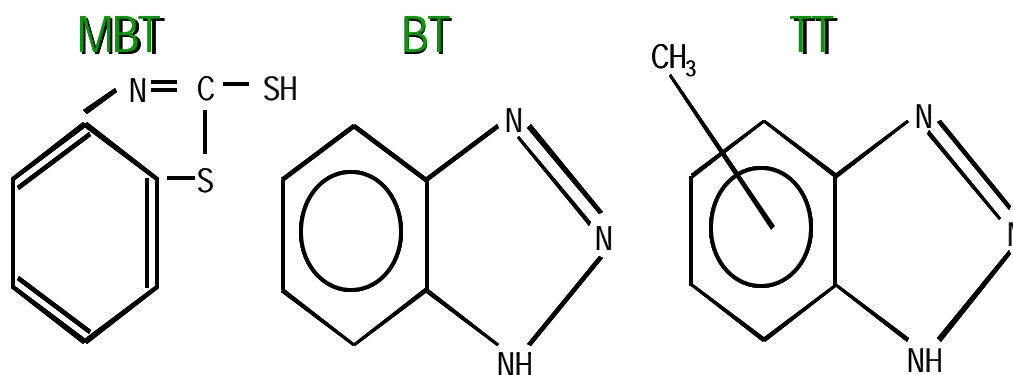


Figura N° 22. Compuestos orgánicos (Azoles).^[3]

2.2.5 MONITOREO DE LA CARROSIÓN

La mayor parte de los sistemas de agua operan continuamente, de manera que es raro tener acceso para inspeccionar el sistema y observar o medir la corrosión y la inhibición de la corrosión. Se han desarrollado varias herramientas para medir la corrosión por medios indirectos. A continuación se describen algunos de los métodos de evaluación de control de la corrosión más comunes que se emplean en la actualidad:

2.2.5.1 Cupones de corrosión

Son pequeñas láminas metálicas que al ser expuestas al medio corrosivo dan una medida relativa de la corrosión dentro de un sistema dado. Es relativa la medición de la corrosión porque los cupones no representan un área de transferencia de calor, debido a que la superficie de la probeta no intercambia calor con el agua. El tamaño del cupón es habitualmente de $\frac{1}{2}$ "x 3"x $\frac{1}{16}$ " (ancho x largo x espesor) y se fabrican de diversos metales como acero dulce 1010, acero inoxidable 316, admiralty brass, aluminio, etc. En la Figura N° 23 se muestra un ejemplo de cupones de corrosión de distinta metalurgia.^[4]



Figura N° 23. Cupones de corrosión.

El soporte para pruebas de corrosión o cuponera es un arreglo especial de tuberías en donde son expuestos los cupones de corrosión. La cuponera se instala en la línea de agua que retorna a la torre de enfriamiento en un punto cercano a la base de la torre, ya que de esta forma se facilita la descarga del agua que pasa por el equipo hacia la piscina de agua y, por otro lado, es un sitio de fácil acceso, los cupones de corrosión son colocados en el mismo sentido del flujo de agua. Una variable a considerar en la cuponera es la velocidad del agua, por lo que se debe simular la velocidad de dicho fluido en el sistema. Normalmente, en un sistema de enfriamiento la velocidad en los intercambiadores varía entre 3 y 5 pies/s (0,91 – 1,52 m/s) para evitar ensuciamiento por sólidos suspendidos o corrosión-erosión por alta velocidad.

Los cupones de corrosión son herramientas excelentes cuando se usan y se evalúan de manera apropiada. Estos cupones deben ser pesados y pasivados previo a su colocación en una cuponera. En la Figura N° 24 se muestra una instalación de una cuponera y la ubicación de los cupones, mientras que en la Figura N° 25 se ilustra la posición que debe llevar el cupón de corrosión dentro de la cuponera.

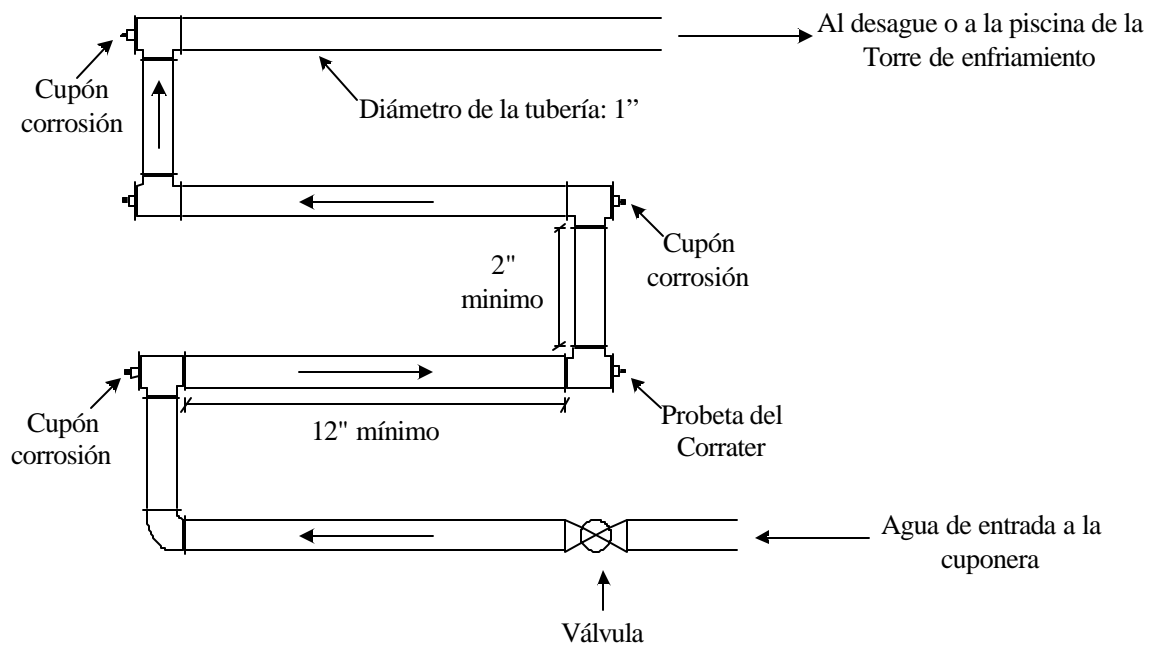


Figura N° 24. Soporte para pruebas de corrosión y ubicación de los cupones.^[2]

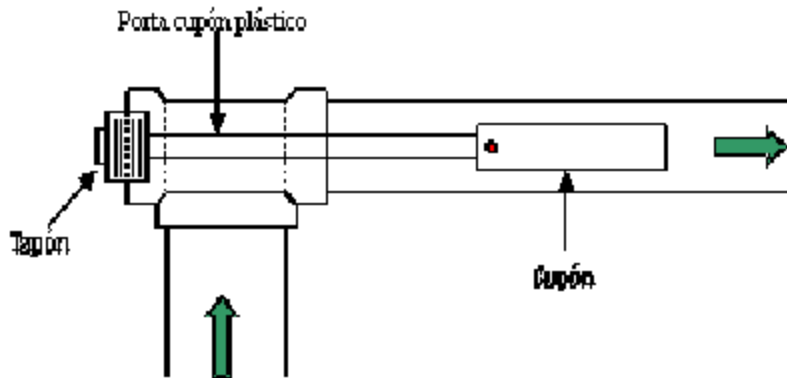


Figura N° 25. Posición del cupón dentro de la cuponera. [3]

Los cupones de corrosión se instalan en la posición que se ilustra en la Figura N° 25 para evitar la sedimentación por sólidos suspendidos debido a una baja velocidad de flujo y de esta forma evitar que se formen celdas de concentración diferencial sobre el cupón de corrosión.

El soporte para pruebas de corrosión se usa para evaluar la eficacia de los programas de tratamiento químico contra la corrosión en superficies que no transfieren calor. Está diseñada para ser empleada con cupones de corrosión y sondas (o probetas) corrater. Los cupones y las sondas pueden ser de varias aleaciones.

Los cupones de corrosión de aleación metálica similar a la usada en el sistema se insertan en la cuponera y se exponen en la misma durante un período de 30 a 90 días; así se tiene una idea de la corrosión para tiempos cortos y largos. Es importante resaltar que el tiempo de exposición puede variar, y esto va a depender de los requerimientos de cada prueba. Definido el tiempo de permanencia, el cupón se extrae de la cuponera y se limpia de acuerdo a un procedimiento especial; se esta forma se determina la velocidad y el tipo de corrosión. Los cupones de prueba se usan a menudo para hacer comparaciones cuantitativas de la protección proporcionada por distintos inhibidores de corrosión. Al final del período de exposición, los cupones que fueron instalados en la cuponera son retirados de la misma y se cuida que el depósito formado (si tiene) en la superficie de la probeta no sea removido, a los efectos del cálculo de la tasa de ensuciamiento.

La velocidad de corrosión es normalmente calculada como un promedio del desgaste o pérdida del metal en milésimas de pulgadas por año (mpy). Una velocidad de corrosión de 5 mpy significa que, para un tubo de un intercambiador de calor con un espesor de 50 milésimas de pulgadas, se necesitan 10 años para desgastar ese espesor.^[4]

La ecuación para calcular la velocidad de corrosión general en un cupón es la siguiente:

$$mpy = \frac{22,3 * \Delta P}{r_{metal} * A_{cupón} * t_{exposición}} \quad (\text{Ec. 13})$$

La Tabla N° 6 ilustra la densidad de algunos de los metales más empleados en la industria.

Tabla N° 6. Densidad de algunos metales.^[4]

Metal	Densidad (g/cm ³)
Admiralty Brass	8,17
Cobre	8,90
Aluminio	2,70
Acero al carbono 1010	7,85

Para la interpretación del valor de corrosión obtenido, es importante relacionarlo con la data histórica del proceso. Por ejemplo, una velocidad de corrosión de 2,5 mpy no puede ser considerada buena en un sistema si este nunca ha excedido de 1,0 mpy. El caso contrario es si el sistema tiene una velocidad de corrosión de 12 mpy y su histórico es de 20 mpy, lo cual indica una excelente mejora en la disminución de la corrosión aunque el valor obtenido sea alto.^[4] La velocidad de corrosión varía de acuerdo con el tipo de material. Una comparación de estas velocidades se indica en la Tabla N° 7.

Tabla N° 7. Referencia de velocidades de corrosión.^[4]

Clasificación	Acero al carbón (mpy)	Aleación de cobre (mpy)
Insignificante	< 1 – 2	< 0,1
Leve	2 – 5	0,15 – 0,20
Moderada	5 – 10	0,20 – 0,35
Severa	> 10	0,5 – 1,0

El uso de cupones de corrosión es quizás la forma más común de monitorear la corrosión de sistemas en operación. Los cupones de corrosión no sólo constituyen un medio para medir las velocidades de corrosión sino que permiten su inspección visual para determinar el tipo de corrosión (ver Figura N° 26).

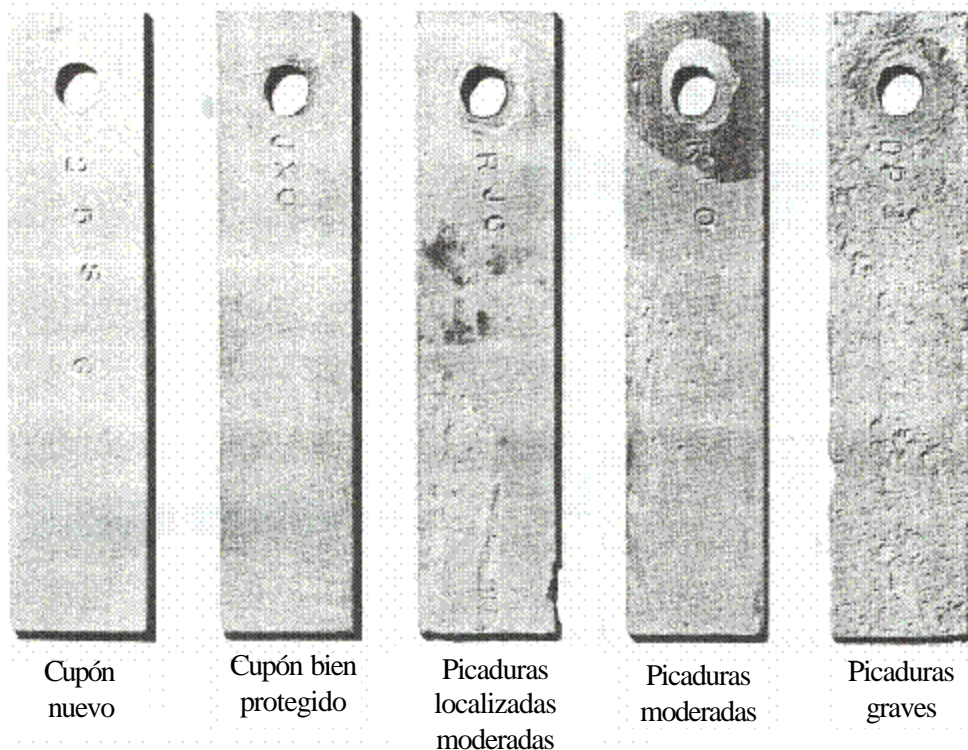


Figura N° 26. Cupones de corrosión con varios niveles de picaduras.

2.2.5.2 Monitor de depósitos

El monitor de depósitos es una herramienta que sirve para indicar la presencia de corrosión, incrustaciones o ensuciamiento y este instrumento representa una verdadera superficie de transferencia de calor. Además, se emplea para monitorear la eficacia de un programa de tratamiento químico de agua de enfriamiento.

Como se observa en la Figura N° 27, un tubo de muestra de composición metalúrgica apropiada (tubo de metal) está rodeado por una camisa de vidrio (tubo de vidrio) formando un pequeño intercambiador de calor. El agua del sistema de enfriamiento circula entre el tubo de muestra y la camisa de vidrio. La superficie de metal del tubo de muestra puede observarse en cualquier momento durante el período de prueba.

Para simular la transferencia de calor, se inserta un calentador eléctrico (resistencia) en el centro del tubo de muestra del intercambiador. El flujo de energía sobre la superficie del metal puede controlarse regulando el voltaje del calentador a través de un reóstato y cuyo valor energético puede observarse por medio de un voltímetro.^[8] El caudal del agua de enfriamiento se controla usando una válvula (válvula 1) de control de flujo para simular la velocidad del equipo en cuestión y cuyo valor puede ser medido a través de un rotámetro. De esta forma, las condiciones de un intercambiador de calor del sistema pueden simularse fuera de la unidad y se pueden hacer observaciones en lo que respecta a posibles condiciones internas.

Como medida de seguridad del equipo, este posee un interruptor de flujo, el cual funciona si el sistema no tiene circulación de agua. Al no existir movimiento de agua dentro del equipo, este swiche detiene el flujo de energía a la resistencia de calentamiento evitando que el tubo de muestra composición metalúrgica apropiada se calcine. El monitor de depósitos permite obtener valores reales de depósitos y corrosión, simulando las velocidades del agua, la metalurgia del sistema y la cantidad de calor suministrado. Se puede instalar en cualquier equipo.

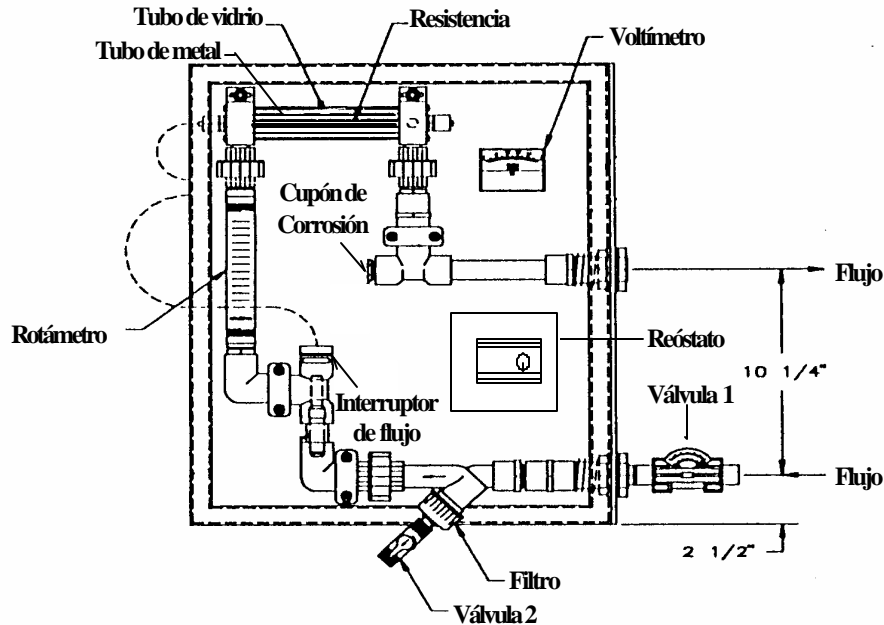


Figura N° 27. Diagrama esquemático del Monitor de depósitos.^[3]

Como instrumento de monitoreo, el monitor de depósitos puede detectar lo siguiente:

- ◆ Acumulación de incrustaciones causada por una composición química inestable del agua.
- ◆ Ensuciamiento causado por sólidos en suspensión.
- ◆ Sedimentación causada por la corrosión.

Además, los monitores de depósitos son útiles para definir y evitar problemas:

- ◆ Observando visualmente los depósitos formados o eliminados.
- ◆ Observando visualmente el progreso efectuado al aplicar programas químicos apropiados. Suministrando muestras de depósitos sin abrir los equipos.

2.3 INCRUSTACIONES.

2.3.1 DEFINICIÓN E INCRUSTACIONES MÁS COMUNES

Una incrustación es una capa, depósito o recubrimiento denso de material inorgánico, duro y fuertemente adherido a una superficie metálica. Está formado predominantemente por la precipitación de compuestos (sales) solubles en el agua y cuya solubilidad ha sido excedida debido a un aumento de la concentración de las sales presentes en la solución.

Las incrustaciones pueden ser de naturaleza cristalina o amorfa y, debido a su baja conductividad térmica, impiden la transferencia de energía a través de las superficies del intercambiador de calor. Es raro que las incrustaciones estén compuestas por un solo tipo de mineral y su formación suele estar conformada por distintos tipos de cristales.^[4] El agua tiene una serie de compuestos disueltos que son denominados sólidos disueltos, los cuales permanecen solubles en el agua bajo determinadas condiciones, tales como el pH, temperatura, concentración, etc. Mientras estos sólidos permanecen disueltos, no existe la posibilidad de que se formen las incrustaciones. El problema radica en que en un sistema de enfriamiento existen condiciones de evaporación de agua, así que la probabilidad de que se formen incrustaciones es bastante alta.^[4] Las incrustaciones más comunes en las aguas de enfriamiento se muestran en la Tabla N° 8.

Tabla N° 8. Tipos de incrustaciones más comunes en las aguas de enfriamiento.^[3]

COMPUESTO	FORMULA
Carbonato de Calcio	CaCO₃
Fosfato de Calcio	Ca₃(PO₄)₂
Silicato de Magnesio	MgSiO₃
Carbonato de Hierro	FeCO₃
Sulfato de Calcio	CaSO₄

El carbonato de calcio es el tipo de incrustación más comúnmente encontrado en los sistemas de enfriamiento, no obstante, incrustaciones de sulfatos fosfatos y silicatos son también observados en los depósitos de aguas de enfriamiento. La diferencia entre las incrustaciones y otros depósitos llamados ensuciamiento, está en que la mencionada primeramente es adherente, densa y está firmemente unida entre sí y al metal, mientras que el ensuciamiento está débilmente pegado a la superficie metálica. A diferencia del ensuciamiento, las incrustaciones son difíciles de remover y se eliminan a través de limpiezas químicas o mecánicas.^[8]

Las incrustaciones constituyen uno de los problemas más comunes encontrados en los sistemas de agua de enfriamiento. Cuando se forman incrustaciones en las superficies de los intercambiadores de calor y en las tuberías de transferencia, demoran el intercambio de calor, causan problemas muy serios de obstrucción del flujo, aceleran el ensuciamiento, fomentan cierto tipo de corrosión, y aumentan la contrapresión de bombeo. Esto, a su vez, resulta en una disminución del rendimiento y limitación de la capacidad de producción de la planta, causa una severa disminución de la eficiencia de los equipos que conforman el sistema; además, ocurren mas tiempos de paradas de mantenimiento a la planta e inclusive pueden ser causantes de paradas no programadas. Todo lo anterior provoca el aumento de los costos de operación y mantenimiento y la disminución de los beneficios.^[9]

2.3.2 ELEMENTOS QUE FAVORECEN LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES

Para que ocurra la cristalización directa de un compuesto sobre una superficie deben darse cuatro condiciones simultáneas, como se muestra en la Figura N° 28:

- ◆ Sobresaturación.
- ◆ Nucleación.
- ◆ Tiempo de contacto.
- ◆ Formación de incrustaciones por precipitación.

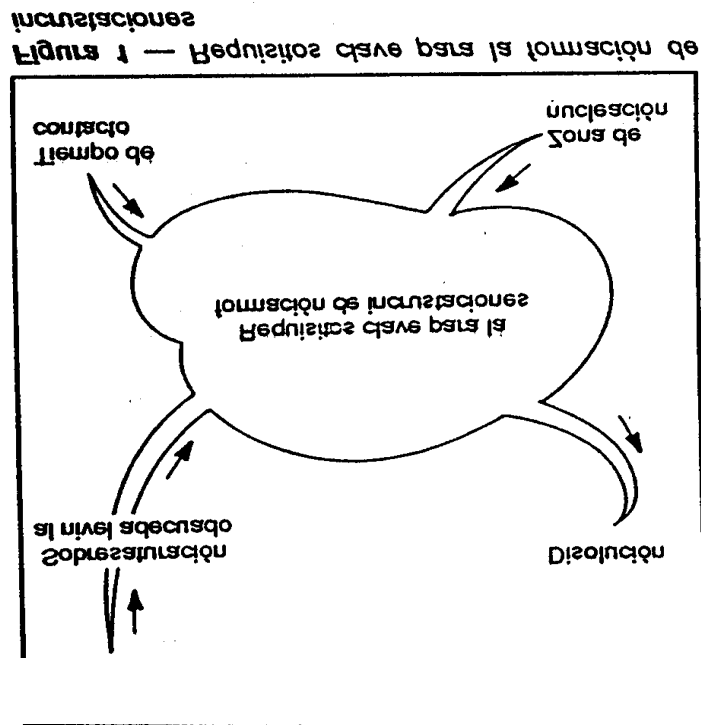


Figura N° 28. Elementos necesarios para la formación de incrustaciones.^[9]

A continuación se define el funcionamiento de cada uno de los elementos que favorecen la formación de incrustaciones.

2.3.2.1 Sobresaturación

La sobresaturación es el punto en que la concentración de una sal excede su solubilidad en el agua. Un sistema de enfriamiento llega a la sobresaturación debido a evaporación, fluctuaciones de pH o cambios de temperatura. El potencial de incrustación aumenta en función de la sobresaturación.^[9]

2.3.2.2 Nucleación

La nucleación es la formación de muchas partículas pequeñas que no precipitan sino que actúan como zonas que favorecen el crecimiento de cristales. La nucleación o formación inicial de un precipitado, tiene lugar por medio de dos mecanismos básicos: homogénea y heterogénea.

La nucleación homogénea ocurre de forma espontánea y es causada por un alto nivel de sobresaturación de la especie incrustante. La nucleación heterogénea ocurre cuando partículas extrañas o la rugosidad superficial inician la formación de incrustaciones. La nucleación heterogénea es más común en los sistemas de agua de enfriamiento debido a la presencia de sólidos en suspensión, productos de corrosión, soldaduras, hendiduras, la rugosidad superficial de un intercambiador de calor y películas de óxido, que pueden iniciar las incrustaciones.^[9]

Para que tenga lugar la nucleación, deben existir un mínimo de moléculas (varios miles) orientadas de manera que formen una red. Si los núcleos son demasiado pequeños, se volverán a disolver. Los núcleos se estabilizan una vez sobrepasado cierto tamaño. El tiempo necesario para la nucleación varía, dependiendo en gran medida del nivel de sobresaturación. El tiempo necesario para la nucleación disminuye al aumentar la sobresaturación.

2.3.2.3 Tiempo de contacto

Para que se formen incrustaciones después de que se sobresature una solución y haya ocurrido la nucleación, debe transcurrir suficiente tiempo de contacto entre la solución y los sitios nucleantes. Por lo general, cuanto mayor sea el tiempo de contacto, más probable será la formación de incrustaciones. El tiempo necesario para la formación de incrustaciones puede variar de unos pocos segundos a muchos años, dependiendo del nivel de sobresaturación, tipo y número de zonas de nucleación, temperatura, pH, agitación y otros factores.

2.3.2.4 Formación de incrustaciones por precipitación

Durante la acumulación de depósitos de incrustaciones, se producen fenómenos constantes de disolución y nueva formación de depósitos en las caras del cristal. Las incrustaciones se acumulan cuando la velocidad de formación de depósitos es mayor que la velocidad de disolución.

Cuando las incrustaciones empiezan a precipitar, especialmente si se depositan rápidamente, muestran una estructura porosa que se elimina fácilmente con un ligero esfuerzo mecánico. Las incrustaciones recientemente precipitadas normalmente pueden eliminarse con facilidad, mientras que las incrustaciones envejecidas tienden a endurecerse, a hacerse densas y más adherentes y difíciles de eliminar. Este proceso de envejecimiento se acelera si ocurre sobre las superficies de los intercambiadores de calor.

Otro factor que contribuye a la formación, crecimiento y adherencia del depósito, es la rugosidad de la superficie metálica. Una superficie rugosa favorece las condiciones para la formación, crecimiento y adherencia de un depósito sobre ésta. En conclusión, en una superficie lisa y pulida (como por ejemplo la del cobre o acero inoxidable) la precipitación es menor que en una rugosa (como por ejemplo la de acero al carbón).^[9]

2.3.3 FACTORES QUE INCREMENTAN LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES

♦ *pH*: las grandes fluctuaciones del pH tienen un efecto significativo en la formación de incrustaciones, en los sistemas de agua de enfriamiento. Al aumentar el pH, aumenta también el potencial de incrustación de casi todas las incrustaciones comunes en el agua de enfriamiento, incluyendo el carbonato cálcico, fosfatos de calcio y zinc, hidróxido de zinc y silicato magnésico. Los descensos de pH aceleran la corrosión, proporcionan zonas de nucleación para la formación de incrustaciones y aumentan el potencial para algunas formas de incrustaciones de sílice.^[4]

♦ *Temperatura*: la solubilidad de muchos minerales incrustantes comunes son inversamente proporcional a la temperatura, lo que significa que la solubilidad de estas especies disminuye al aumentar la temperatura. Esto es particularmente cierto en el caso del carbonato de calcio y el fosfato de calcio, que se forman más velozmente en aquellos puntos en donde la temperatura de la superficie es máxima. Las altas temperaturas de la superficie pueden provocar la formación de incrustaciones localizadas de las superficies del intercambiador de calor, reduciendo en consecuencia la transferencia de calor.^[10]

♦ *Sólidos totales disueltos (TDS) y sólidos en suspensión:* una cantidad elevada de TDS causada por iones que no precipitan (por ejemplo, sodio y potasio) puede aumentar la solubilidad de algunas sales incrustantes tales como el CaSO₄. La gran cantidad de sólidos en suspensión aumenta el potencial de formación de incrustaciones principalmente porque se aumenta el número de zonas de nucleación.

♦ *Factores hidrodinámicos:* las trayectorias del fluido sobre una superficie de metal también pueden tener un efecto significativo en la formación de incrustaciones en los equipos. Las bajas velocidades (< 2pies/s) del flujo dan tiempo para que se produzca la nucleación, el crecimiento de los cristales y la formación de incrustaciones densas muy adherentes.^[9]

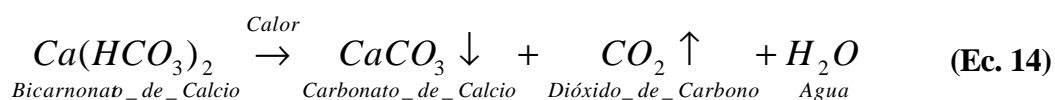
♦ *Corrosión:* la corrosión aumenta el potencial de formación de incrustaciones aumentando tanto la rugosidad superficial como el número de partículas de óxidos metálicos que sirven como zonas de nucleación para el crecimiento de los cristales. La mezcla de productos d corrosión e incrustaciones puede producir un depósito adherente.

♦ *Ensuciamiento:* el ensuciamiento afecta la formación de incrustaciones causando un aumento en la temperatura de la superficie, en la corrosión y en el número de zonas disponibles para la nucleación de las incrustaciones.

2.3.4 INCRUSTACIONES MÁS COMUNES

2.3.4.1 Carbonato de Calcio (CaCO₃)

Es la incrustación mineral más común presente en los sistemas de agua de enfriamiento, éste forma depósitos extremadamente fuertes. Su solubilidad es inversamente proporcional a la temperatura, es decir, disminuye al aumentar la temperatura, por lo cual los depósitos de CaCO₃ aparecen en las áreas de transferencia de calor. La reacción de precipitación es como sigue:



En la Ec.14, el $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ es relativamente soluble en agua, y debido al calentamiento se convierte en carbonato de calcio, el cual es altamente insoluble en el agua. En condiciones de operación, el carbonato cálcico es de color blanco o pardo claro.

La presencia del CO_2 aumenta la solubilidad del carbonato de calcio en el agua. Al aumentar la concentración de dióxido de carbono, el pH del agua disminuye y aumenta la solubilidad del CaCO_3 .^[9] La cantidad de CO_2 presente en el agua afecta directamente el pH de la solución y la solubilidad del CaCO_3 . Por lo tanto, mientras más alto sea el pH o aumente por cualquier otra razón, se incrementa la probabilidad de formación de incrustaciones del carbonato de calcio.

Cuando la alcalinidad del agua aumenta, el potencial de formación de incrustaciones se incrementa porque existe una mayor cantidad de iones bicarbonatos para que ocurra la reacción de descomposición y por lo tanto se forman compuestos de carbonatos, los cuales precipitan y forman incrustaciones. La solubilidad del carbonato de calcio aumenta cuando el contenido de sólidos disueltos se incrementa. En resumen, la formación de incrustaciones del CaCO_3 presenta el siguiente comportamiento:

- Aumenta cuando la temperatura aumenta.
- Aumenta cuando el pH aumenta.
- Aumenta cuando el total de sólidos disueltos disminuye.
- Aumenta cuando la alcalinidad aumenta.

2.3.4.2 Sulfato de Calcio (CaSO_4)

El sulfato cálcico es relativamente soluble comparado con otras incrustaciones y no presenta problemas en la mayoría de las aplicaciones de agua de enfriamiento. Existen dos formas potenciales de sulfato cálcico: anhídrido (CaSO_4) y yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La solubilidad del yeso es directamente proporcional a la temperatura mientras que la del anhídrido es inversamente proporcional a la misma. Este tipo de incrustación aunque es poco común, cuando ocurre se produce por la siguiente ecuación:



El pH tiene poca o ninguna influencia sobre la solubilidad del calcio. El CaSO_4 tiene una solubilidad cien veces mayor que la del CaCO_3 a las temperaturas de operación de un sistema de enfriamiento. El sulfato de calcio es de color blanco.^[10]

2.3.4.3 Fosfato de Calcio (Ca_3PO_4)

La solubilidad del fosfato cálcico como la del carbonato cálcico, es inversamente proporcional a la temperatura. También se hace menos soluble al aumentar el pH. El fosfato de calcio es de color marrón y puede ser un depósito muy duro y resistente o suave y fangoso. La característica final depende de cómo el agua ha sido acondicionada.

2.3.4.4 Silicato de Magnesio (MgSiO_3)

Es una incrustación sumamente resistente y vítrea, resultando muy difícil de remover, excepto por métodos de limpieza mecánicos o por métodos químicos especiales. En algunos casos se ha empleado con éxito el ácido fluorhídrico o el bifloruro de amonio; sin embargo, el manejo de estos productos es muy peligroso. La precipitación de silicato de magnesio está muy influenciada por el pH y las concentraciones de Mg y SiO_2 .

El pH normalmente debe ser mayor que 7,8 antes de que empiece a precipitar el MgSiO_3 . Otros factores que afectan su precipitación incluyen el flujo calórico, la temperatura de la masa del agua y la razón Ca/Mg. Cuando esta razón es 1:1 o cuando la concentración de magnesio (Mg) exceda la concentración de calcio (Ca), aumenta enormemente el potencial de formación de MgSiO_3 . La precipitación del MgSiO_3 acompaña normalmente a la precipitación de CaCO_3 .^[10]

La solubilidad del MgSiO_3 es inversamente proporcional a la temperatura. Como consecuencia, será más grave en superficies de transferencia de calor, especialmente cuando la velocidad del flujo sea baja.

2.3.4.5 Sílice

Las incrustaciones de sílice pura son raras, pero una vez que se han formado son muy difíciles de remover. Generalmente ocurren solamente cuando la concentración de óxido de silicio (SiO_2) en el agua de recirculación es mayor que 150 ppm. La solubilidad de la sílice aumenta al aumentar el pH, sin embargo, normalmente no es posible aumentar los niveles de pH lo suficiente como para prevenir la precipitación de sílice, ya que otros minerales incrustantes se hacen menos solubles con un incremento en el pH. La solubilidad de la sílice aumenta al incrementar el valor del pH, sólo cuando la concentración de Mg es muy baja y la razón de Ca/Mg es mayor que 2.

La formación de incrustaciones de sílice también está influenciada por la temperatura. Es importante resaltar que la solubilidad de la sílice aumenta con la temperatura. En aguas con un alto contenido de sílice, la precipitación ocurrirá en las secciones más frías del sistema.^[10]

2.3.5 TRATAMIENTOS CON INHIBIDORES DE INCRUSTACIONES QUÍMICOS

Los inhibidores de incrustaciones son aquellas sustancias que evitan la precipitación de los compuestos incrustantes, deformando o dispersando los cristales o manteniéndolos en solución. Generalmente se les da el nombre de inhibidores a los productos químicos utilizados para evitar y controlar el problema de las incrustaciones, independientemente de su composición, formulación y mecanismo de acción.^[9]

Después de eliminar, prevenir y/o reducir a lo necesario y posible la tendencia del agua a formar incrustaciones, en la mayoría de los casos siempre será necesario la aplicación de un tratamiento químico, con un adecuado y estricto monitoreo del control de las variables o parámetros involucrados y de los resultados alcanzados.

Los inhibidores químicos de incrustaciones pueden operar por diversos mecanismos de acción: inhibición umbral (threshold inhibition) o modificación de cristales, secuestrantes o quelación y dispersión o refuerzo de cargas.^[3] En seguida se definen dichos mecanismos junto con los compuestos químicos más empleados.

2.3.5.1 Mecanismo de inhibición de las incrustaciones

2.3.5.1.1 Inhibición umbral (threshold inhibition)

Es la capacidad que tiene los inhibidores de incrustaciones de mantener grandes cantidades de sales incrustantes en solución. Involucra el retraso de la precipitación con cantidades subestequiométricas de inhibidor. La forma de actuar de estos productos es la siguiente: el inhibidor es adsorbido sobre los puntos de crecimiento del cristal incrustante en formación, alterando de este modo su modelo de crecimiento de manera tal que los cristales se forman lentamente y totalmente distorsionados, de modo que éstos no lleguen a ser adherentes. Como ejemplo se tienen los fosfatos orgánicos (fosfonatos), los polifosfatos y los fosfinos carboxilatos.

La inhibición de incrustaciones por el efecto umbral o modificación del cristal pueden lograrse normalmente con concentraciones bajas de inhibidores (menores que la relación 1:1 de producto químico a incrustación). Las dosis se tendrán que aumentar al empeorar la condición incrustante (aumento de pH, flujo calórico, alcalinidad total y fenolftaleínica, iones de dureza).^[10]

2.3.5.1.2 Secuestrantes

Son compuestos orgánicos que reaccionan con los iones formadores de incrustaciones para formar complejos estables y solubles en agua, evitando, por tanto, la precipitación de incrustaciones que contengan estos iones. Un ejemplo de ello se tiene a los polifosfatos, que son los agentes secuestrantes usados más comúnmente para el Fe^{2+} , Mn^{2+} y Ca^{2+} .^[3] Se trata de una forma más costosa de prevenir incrustaciones pero bastante efectiva. En este caso, la relación de producto-ión incrustante es un balance molecular 1:1.

Otro ejemplo de secuestrantes son el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido nitriloacético (NTA), el ácido 1 – hidroxietilideno – 1, 1 – difosfónico (HEDP), el ácido amino tris – metileno fosfónico (ATMP) y el ácido 2 – fosfonobutano – 1, 2, 4 – tricarbónico (PBTC).^[10]

2.3.5.1.3 Dispersantes

Estos actúan adsorbiéndose sobre la superficie de la partícula coloidal y reforzando de esta forma su carga negativa, produciendo un efecto de repulsión con otras partículas. De esta forma se evita su aglomeración para formar partículas más grandes que precipitan y forman incrustaciones. En años recientes se han desarrollado polímeros sintéticos para la dispersión de los precipitados formadores de incrustaciones. Los polímeros sintéticos empleados como dispersantes son bs derivados del ácido acrílico: poliacrilatos, copolímeros de acrilato y termopolímeros.

2.3.5.2 Tipos de inhibidores de incrustaciones

Los inhibidores de incrustaciones más usados son los fosfatos inorgánicos, los fosfatos orgánicos o fosfonatos, polímeros orgánicos sintéticos (derivados del ácido acrílico) y naturales, y la ultima generación de fosfinos carboxílicos. A continuación, se refiere el funcionamiento de cada uno de ellos como inhibidor de incrustaciones.

2.3.5.2.1 Fosfatos inorgánicos o polifosfatos

Los polifosfatos son los inhibidores de incrustaciones usados principalmente en sistemas de un solo paso o en sistemas municipales de agua potable. Sin una alta transferencia de calor y temperatura, su función principal es inhibir el carbonato cálcico por acción umbral, manteniendo en solución entre 100 a 200 ppm de calcio como CaCO_3 con sólo 1 a 2 ppm de PO_4^{3-} .

En la Figura N° 20 se muestra la estructura molecular de los fosfatos inorgánicos. Su empleo está limitado en sistemas de enfriamiento recirculantes abiertos debido a su reversión del polifosfato a ortofosfato y su potencial para formar incrustaciones de ortofosfato de calcio.^[4]

La velocidad de reversión de polifosfatos (por hidrólisis) a ortofosfatos es acelerada por las siguientes razones:

- Aumento de la temperatura.
- Disminución del pH del agua de enfriamiento.
- Aumento del calcio y la alcalinidad.
- Contaminación con hierro soluble y manganeso.

Otra aplicación de los fosfatos inorgánicos es en la prevención de incrustaciones de hierro y manganeso. La dosis requerida es de 2 – 4 ppm, como PO_4^{3-} , por cada ppm de hierro, como Fe, o por cada ppm de manganeso, como Mn.

2.3.5.2.2 Fosfatos orgánicos o fosfonatos

Estos compuestos son los más usados para impedir la formación de incrustaciones de calcio y hierro en sistemas de recirculación abiertos. Son productos que contienen al menos un grupo funcional PO_3H_2 unido a un átomo de carbono.^[4] Esta es una de las razones por las cuales los fosfonatos tienen algunas características deseables:

- Son fuertemente aniónicos.
- Son estables en sistemas acuosos a altas temperaturas, alta presión y pH.
- Poseen una alta solubilidad en sistemas acuosos.
- Son compatibles con otros compuestos.

Existe una variedad de fosfonatos orgánicos con diferentes características, tales como el ATMP, HEDP y PBTC.

2.3.5.2.3 Polímeros orgánicos sintéticos y naturales

Estos polímeros son de naturaleza aniónica y actúan envolviendo la partícula coloidal, reforzando la carga negativa superficial e incrementando su fuerza de repulsión, de tal manera que evitan la unión de las partículas para formar partículas más grandes que pueden precipitar en las áreas de transferencia de calor y originar un depósito.^[4]

Estos productos, cuando se usan como inhibidores de incrustaciones, funcionan principalmente en los grupos carboxilo activos (R-COOH). Los polímeros orgánicos inhibidores de incrustaciones más comunes son los polímeros basados en el ácido acrílico como los poliacrilatos, copolímeros de acrilato y termopolímeros; y rinden al máximo cuando su peso molecular varía entre 1.000 y 30.000. Su ventaja principal en comparación con los compuestos de fósforo es que no se descomponen en ortofosfatos, que contribuyen al potencial de formación de incrustaciones.^[10] Son más aceptables desde el punto de vista del medio ambiente. Pero, al igual que con algunos fosfonatos, los acrilatos pueden ser sensibles al calcio y formar depósitos de acrilato de calcio.

Como inhibidores de incrustaciones, los acrilatos actúan principalmente deformando el cristal o modificando la superficie de la partícula haciendo que los sólidos precipitados pierdan adherencia o se fluidicen. Se recomiendan especialmente para inhibir carbonato cálcico, pero algunos también tienen buenas propiedades para controlar el sulfato cálcico. El poliacrilato, además de sus características dispersantes, también actúa como inhibidor de incrustaciones de calcio debido al complejo que se forma con el grupo carboxílico. La Figura N° 29 muestra la estructura molecular del poliacrilato.

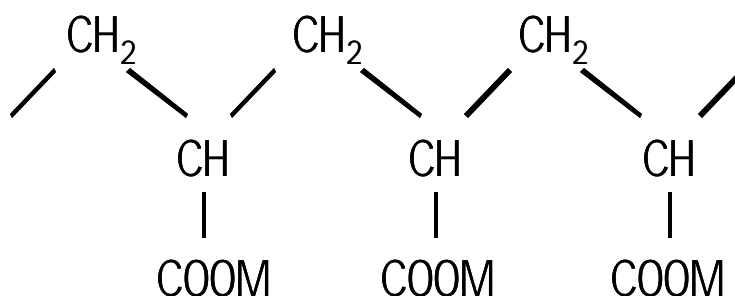


Figura N° 29. Estructura molecular del poliacrilato.^[9]

Otro tipo de poliacrilato es el polimetacrilato, que tiene como único grupo funcional el carboxilato, el cual puede unirse fuertemente a ciertas partículas, pero tiene poca carga negativa para su efecto dispersante.

Los copolímeros y los termopolímeros son mucho más efectivos que los poliacrilatos, en el tratamiento del agua de enfriamiento de sistemas recirculantes abiertos. Los copolímeros se caracterizan por tener un grupo funcional ácido fuerte y uno ácido débil que les da esa característica de ser más dispersante, inhibir incrustaciones de carbonato de calcio, fosfato de calcio, incrementar la estabilidad del zinc y ser más tolerables y resistentes al hierro. Los termopolímeros se caracterizan por tener, además de los grupos funcionales de los copolímeros, un grupo no iónico para reforzar su carácter dispersante para muchas partículas bajo un amplio rango de condiciones de operación.

Las ventajas de estos polímeros orgánicos sintéticos es que tiene una alta estabilidad química y térmica, por lo tanto, no se descomponen y son resistentes al cloro. Los polímeros orgánicos naturales más comunes son los taninos, ligninos y lignosulfonatos, también son dispersantes del lodo, hierro y otros sólidos suspendidos; sin embargo, su efectividad es menor que la de los polímeros orgánicos sintéticos.^[4]

2.3.5.2.4 Fosfinos carboxílicos

Se trata de desarrollos más recientes que combinan en una misma molécula el fosfonato y el polímero orgánico para obtener un efecto sinérgico que les permite ser muy efectivos en el tratamiento del agua de enfriamiento de sistemas recirculantes abiertos y cerrados. Tiene una serie de características:

- ◆ Excelentes inhibidores de incrustación de carbonato de calcio y sulfato de calcio.
- ◆ Excelentes dispersantes del fosfato de calcio y óxidos de hierro.
- ◆ Son muy buenos estabilizantes del zinc.
- ◆ Tienen una alta estabilidad química y térmica.
- ◆ Son estables al cloro.
- ◆ Algunos son excelentes inhibidores de corrosión.

2.3.6 ÍNDICE DE ESTABILIDAD

Son modelos matemáticos que se han propuesto y establecido para predecir la tendencia del agua a formar incrustaciones de carbonato de calcio. Están basados en la relación que existe entre el ácido carbónico, alcalinidad, temperatura y sólidos disueltos. Los índices de estabilidad más comunes son el de Langelier (ISL) y el de Ryznar (ISR), estos se calculan mediante las ecuaciones siguientes:

$$\text{Índice de Langelier:} \quad ISL = pH - pHs \quad (\text{Ec. 16})$$

$$\text{Índice de Ryznar:} \quad ISR = 2pHs - pH \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde:

pH : es el pH del agua. pHs : es el pH de saturación.

El pHs es calculado de la ecuación siguiente:

$$pHs = A + B - \log[Ca^{2+}] - \log[M] \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde:

A y B : Constantes relacionadas con la temperatura y el contenido de sólidos disueltos respectivamente.

$\log [Ca^{2+}]$: Logaritmo de la concentración de la dureza cálcica, expresada en ppm como $CaCO_3$.

$\log [M]$: Logaritmo de la concentración de la alcalinidad total, expresada en ppm como $CaCO_3$.^[4]

Langelier desarrolló un método para predecir el pH de saturación, llamado pHs , del agua de cualquier composición química. Si el pH real del agua es menor que el pHs calculado, entonces el agua tiene un índice de Langelier negativo y el $CaCO_3$ se disolverá. Si el pH medido es mayor que el $pH(s)$, el agua está saturada de $CaCO_3$, y es probable que se formen incrustaciones.

Ryznar modificó el índice de Langelier para predecir con más precisión la tendencia a la formación o disolución de incrustaciones.^[10] Estos índices indican solamente la tendencia del carbonato de calcio a depositarse o si un agua es corrosiva, medianamente corrosiva o no corrosiva y no constituye una indicación cuantitativa de la formación de incrustaciones en el sistema. La Tabla N° 9 muestra los índices y sus respectivas tendencias.

Tabla N° 9. Índices de estabilidad y sus tendencias.^[4]

ÍNDICE DE LANGELIER	ÍNDICE DE RYZNAR	TENDENCIA DEL AGUA
> 2	< 4	Severa formación de depósitos. Agua no corrosiva.
0,5	5 - 6	Ligeramente incrustante. Medianamente corrosiva.
0,0	6 – 6,5	Agua en equilibrio.
-0,5	6,5 – 7,0	No incrustante. Ligeramente corrosiva.
< -2	> 8	Extremadamente corrosiva.

Para el cálculo del pHs se necesitan conocer los valores de las constantes A y B. Estos valores se detallan en las Tablas N° 10 y 11.

Tabla N° 10. Constante A en función de la temperatura.^[4]

Temperatura (°C)	Temperatura (°F)	Valor de la constante A
0	32,0	2,6
4	39,2	2,5
8	46,4	2,4
12	53,6	2,3
16	60,8	2,2
20	68,0	2,1
25	77,0	2,0
30	86,0	1,9
40	104,0	1,7
50	122,0	1,5
60	140,0	1,4

Tabla N° 11. Constante B en función de los sólidos totales disueltos (TDS).^[4]

Total de sólidos disueltos (ppm)	Valor de la constante B
0	9,70
100	9,77
200	9,83
400	9,86
800	9,89
1000	9,90

Ejemplo: Determinar el índice de estabilidad de Langelier y Ryznar a una muestra de agua cuyo análisis es el siguiente:

Dureza cálcica (Dca) = 240 ppm (como CaCO₃).

Alcalinidad total (M) = 200 ppm (como CaCO₃).

Total de sólidos disueltos (TDS) = 600 ppm.

pH = 6,80.

Temperatura = 75 °C.

Empleando las Tablas N° 10 y 11, con los datos suministrados se obtienen las constantes A y B, que para este caso son 1,15 y 9,875 respectivamente. Por medio de la ecuación N° 18 (Ec.18) se calcula el valor de pHs.

$$pHs = 1,15 + 9,88 - \log [240] - \log [200] \Rightarrow pHs = 6,35$$

$$ISL = pH - pHs = 6,80 - 6,35 = 0,45$$

De acuerdo con la Tabla N° 9, el agua es del tipo ligeramente incrustante y medianamente corrosiva.

$$ISR = 2 * pHs - pH = 2 * 6,60 - 6,8 = 5,90$$

De acuerdo con la Tabla N° 9, el agua es del tipo ligeramente incrustante y medianamente corrosiva.

2.3.7 MONITOREO DE LAS INCRUSTACIONES

Usualmente es difícil determinar con precisión la dosis mínima del inhibidor. Por tal motivo, siempre se le da gran importancia al seguimiento de aplicación del inhibidor en uso y los resultados de cómo esta funcionando el tratamiento mediante un adecuado monitoreo.

2.3.7.1 Cupones de incrustaciones

Son placas metálicas perforadas (Figura N° 30), que se instalan en el sistema en sentido opuesto de la dirección de flujo, con lo cual se induce la turbulencia localizada. La turbulencia, a su vez, aumenta la tendencia del agua para favorecer la formación de la incrustación. Los cupones deben ser pesados antes de colocarlos después de ser extraídos del sistema, la diferencia de peso indica el potencial o la velocidad de formación de incrustaciones. El monitor de depósitos es una herramienta importante para monitorear las incrustaciones (Figura N° 27).

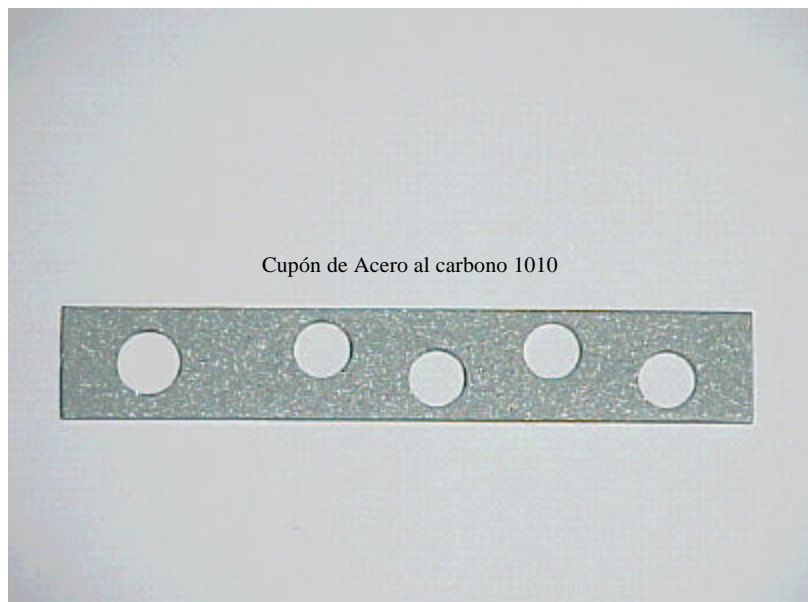


Figura N° 30. Aspecto de un cupón de incrustaciones.

2.3.8 CÁLCULO DE LA TASA DE ENSUCIAMIENTO

La velocidad de ensuciamiento es calculada como una diferencia de peso del cupón a culminar la prueba (sucio) y después de efectuarse la limpieza al mismo (limpio). La ecuación para calcular la tasa de ensuciamiento en un cupón es la siguiente:

$$T_{\text{Ensuciamiento}} = \frac{15,5 * \Delta P'}{A_{\text{cupón}} * t_{\text{exposición}}} \quad (\text{Ec. 19})$$

2.4 ANÁLISIS AL AGUA, INSTRUMENTOS Y EVALUACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS.

2.4.1 EVALUACIÓN DE RESULTADOS

Existen una serie herramientas cuyo uso, dominio y comprensión nos sirve para evaluar la efectividad de un tratamiento y prevenir posibles fallas en los equipos y en la producción. Los más comunes son:

- Cupones de corrosión e incrustaciones.
- Coeficiente global de transferencia de calor (U).
- Monitor de depósitos.
- Análisis de agua.
- Torre piloto.

Los tres primeros fueron explicados en secciones anteriores, mientras que los análisis de agua y el sistema piloto tendrá su explicación a posteriori.

2.4.1.1 Análisis de agua

Los análisis de agua son una herramienta básica, que debe ser dominada a plenitud. Los principales análisis se dividen n instrumentales, titulación y colorimétricos.

Instrumentales:

- pH.
- Conductividad (TDS).

De titulación:

- Dureza total, de calcio y de magnesio.
- Alcalinidad total (M) y fenolftaleínica (P).
- Cloruros.

Colorimétricos:

- Hierro.
- Sílice.
- Inhibidores (Zinc, orto fosfato, fosfato total, fosfonato, etc.).

Instrumentales:

◆ *pH*: es una medida de la acidez o alcalinidad del agua (o del balance entre ellos). Es un análisis muy importante ya que el rango que se selecciona determina el comportamiento de los inhibidores de corrosión y / o la velocidad de corrosión, además de los inhibidores de incrustaciones. Se expresa en unidades de pH.

◆ *Conductividad (TDS)*: es un análisis que da una medida indirecta de la concentración de minerales. La conductividad se puede utilizar para controlar los ciclos de concentración (CC). Se expresa en $\mu\text{mhos/cm}$ o $\mu\text{S/cm}$.

Los ciclos de concentración (en un sistema de enfriamiento recirculante abierto) son el término o razón que relaciona o compara el nivel de sólidos disueltos en el agua de recirculación y en el agua de reposición. Dichos ciclos de concentración se determinan mediante un balance del ión más soluble (sílice, cloruros, magnesio, calcio, etc.), en el agua recirculante y el agua de reposición. La ecuación de cálculo es la siguiente:

$$CC = \frac{\text{Concentración del ión en el agua de recirculación}}{\text{Concentración del ión en el agua de reposición}} \quad (\text{Ec.20})$$

De titulación:

◆ *Dureza*: es un análisis que permite determinar la concentración de sales de calcio y de magnesio. Se utiliza para determinar las precipitaciones de las mismas a través del balance de calcio y de magnesio, para mantener las concentraciones en los rangos determinados por el tratamiento y en algunos casos para conocer los ciclos de concentración. Se expresa en ppm como CaCO_3 .

♦ *Alcalinidad*: es un análisis que permite determinar la concentración de carbonatos, bicarbonatos y OH. Se utiliza también para determinar las precipitaciones de la dureza asociada a ella a través de un balance, para mantener los valores dentro de los rangos determinados por el tratamiento y en algunos casos especiales para conocer los ciclos de concentración. Se expresa en ppm como CaCO₃.

♦ *Cloruros*: es un análisis que permite determinar, como su nombre lo indica, la concentración de cloruros. Se utiliza principalmente para conocer los ciclos de concentración, salvo cuando se usa cloro como biocida. Se expresa en ppm como cloruro.

Colorimétricos:

♦ *Hierro*: es un análisis que permite determinar, como su nombre lo indica, la concentración de hierro soluble o total. Se utiliza para conocer el rendimiento de los inhibidores de corrosión, posibles contaminaciones en la reposición o en el lado proceso. Se expresa en ppm como hierro.

♦ *Sílice*: es un análisis que permite determinar, la concentración de sílice reactiva. Se utiliza sobre todo para conocer los ciclos de concentración. Se expresa en ppm como sílice.

♦ *Inhibidores*: este análisis permite determinar la concentración del o de los inhibidores en uso, tales como zinc, polifosfato, ortofosfato, fosfato orgánico o fosfonato, azoles, etc. Se puede expresar como la sustancia o como el producto final en ppm. Su importancia consiste en que son la base del control del tratamiento.^[3]

2.4.1.2 Torre piloto

Es una herramienta muy valiosa de evaluación e investigación, compuesta por una torre de enfriamiento, bombas de recirculación, intercambiadores de calor, monitor de depósitos, soporte para pruebas de corrosión o cuponera, monitor de bioensuciamiento, sistemas de alimentación, además de control de químicos y purga, que permite:

- Evaluación de nuevos tratamientos.
- La optimación de tratamientos en uso.
- Desarrollo de planes de contingencia.
- Entrenamiento del personal operativo.

Este equipo permite simular y modificar, tanto las condiciones químicas como las operativas del sistema sin poner en riesgo el sistema mayor permitiendo obtener: resultados altamente confiables, adaptación operacional completa y rápida, respuestas inmediatas y reducción de costos.

Entre los parámetros que se pueden simular y controlar tenemos:

- Diferencia de temperatura entre el agua fría y caliente
- Tiempo de residencia (HTI),
- Ciclos de Concentración (CC)
- Velocidad del agua
- Coeficientes de transferencia de calor
- Contaminación ambiental
- Dosis y residuales de productos químicos
- Otros que se consideren necesarios para optimizar la operación, costos, resultados o una combinación de ellos.

La mayor y quizás única desventaja de este sistema es la imposibilidad de simular algunas contaminaciones desde el lado proceso por las mismas características de la contaminación, frecuencia y ubicación, más que por las características de la torre piloto.^[3] En la Figura N° 31 se muestra el diagrama de flujo que permite detallar los componentes y el modo de operación del sistema de enfriamiento piloto LIPESA.

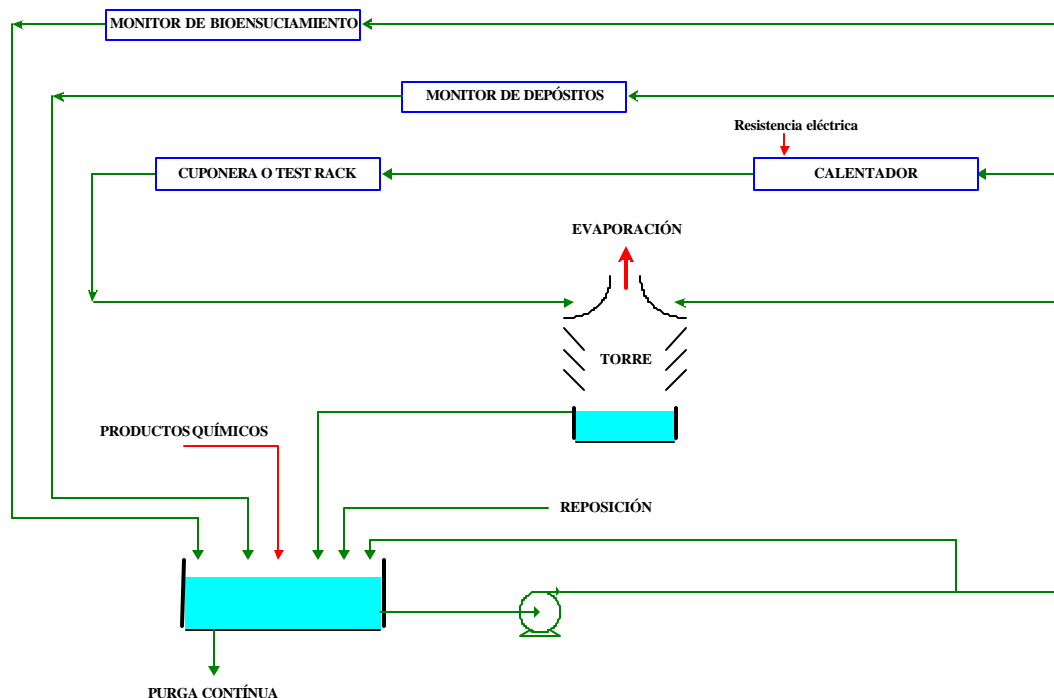


Figura N° 31. Esquema del sistema de enfriamiento piloto LIPESA.

2.4.2 PRODUCTOS QUÍMICOS LIPESA EMPLEADOS PARA LA EVALUACIÓN Y PASIVACIÓN DEL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO PILOTO

Los productos químicos terminados LIPESA que se evaluaron en el sistema de enfriamiento piloto fueron el LIPESA-216 M2, LIPESA 253-P y el LIPESA-270. Además de estos 3 inhibidores químicos, se evaluaron 4 nuevas formulaciones más y ellas son: L-F5, L-F6, L-F7 y L-F8; solo la formula química L-F5 contenía el aspartato térmicamente polimerizado (TPA) como uno de los componentes que conformó la formulación. Las nuevas formulas químicas se definieron a medida que avanzó el trabajo de investigación; esto dependió de los resultados y del aspecto que reportaban tanto los cupones como el tubo del monitor de depósitos. Además, se empleó el producto LIPESA-362, que junto al LIPESA-270 fueron utilizados para efectuar la pasivación al sistema de enfriamiento piloto al inicio de cada prueba (ver Anexo N° 2). A continuación se mencionan las propiedades más importantes de los productos LIPESA 216 M2, 253 P, 270 y 362.

2.4.2.1 Producto LIPESA-216 M2

LIPESA 216 M2 es una formulación líquida dispersante, basada en poliacrilatos y copolímeros de acrilato, inhibidores de corrosión tipo alquil fosfino carboxilato e inhibidores inorgánicos tipo fosfato y zinc. La propiedad del producto es ser un inhibidor de corrosión y dispersante. Los beneficios que provee son los siguientes:

- ◆ Suministra protección excelente contra la corrosión en aguas blandas: dureza total < 40 ppm como CaCO₃.
- ◆ Evita la formación de depósitos.
- ◆ Trabaja en un amplio rango de pH.
- ◆ Permite aumentar los ciclos de concentración ahorrando agua.
- ◆ Excelente dispersante de hierro y sílice.

LIPESA 216 M2 ha sido especialmente formulado para controlar la corrosión, formación de depósitos e incrustaciones en sistemas de enfriamiento recirculantes abiertos, con aguas de baja dureza y alcalinidad o bajo pH.

La dosis de L-216 M2 varía entre 20 y 50 ppm (4-10 ppm de material activo PO₄ y 1,00-2,50 ppm de material activo Zn), como producto en el agua de recirculación, dependiendo de las características del sistema y del agua a tratar. El control de LIPESA 216 M2 se puede hacer a través del residual de zinc o de fosfato.

Los componentes del producto y las propiedades físicas del mismo se ilustran en las Tablas N° 12 y 13 respectivamente. El LIPESA 216 M2 en cuanto a la toxicidad es peligroso y en cuanto a la reactividad del producto es ligeramente peligroso.

Tabla N° 12. Componentes del producto L-216 M2.^[11]

Nombre del componente	Número CAS
Agua	7732-18-5
Ácido Fosfórico	7664-38-2
Cloruro de Zinc	7646-85-7
Copolímero de Acrilato	-----
HEDP	2809-21-4
Sales de Ácido Fosfinocarboxílico	143239-08-1

Tabla N° 13. Propiedades físicas más importantes del L-216 M2.^[11]

Apariencia	Líquido Incoloro a Ámbar
Olor	Característico
Gravedad Específica (a 25 °C)	1,26 - 1,33
pH a 25 °C	1,5 - 3,5 al 1%
% Contenido Activo	Mínimo 6,5 expresado como Zn ²⁺
% Contenido Activo	Mínimo 20 expresado como PO ₄ ³⁻
Solubilidad en Agua (%Peso)	100%

2.4.2.2 Producto LIPESA-253 P

LIPESA-253 P es una formulación líquida a base de poliacrilato y zinc. Las propiedades del producto son multifuncionales. Los beneficios que provee son los siguientes:

- ◆ Ideal para aguas alcalinas: reduce o elimina la necesidad de ácido.
- ◆ Suministra protección excelente contra la corrosión: velocidades menores a 2 mpy en acero dulce y demás metales del sistema.
- ◆ Evita la formación de depósitos incrustantes y por sólidos suspendidos.
- ◆ Formulación sinérgica de excelente relación costo-rendimiento.
- ◆ Reduce el número de productos necesarios para el control efectivo del sistema.
- ◆ Estabiliza al zinc, ampliando el rango de pH de su aplicación.

LIPESA 253 P ha sido especialmente formulado para el control de la corrosión, depósitos e incrustaciones en sistemas de enfriamiento recirculantes abiertos. LIPESA-253 P es ideal para ser aplicado en sistemas cuya agua de reposición mantenga altos contenidos de bicarbonatos.

La dosis de L-253 P varía entre 15 y 50 ppm (1,5-5,0 ppm de material activo Zn), como producto en el agua de recirculación, de acuerdo a las características del sistema. El control de LIPESA 253 P se puede hacer a través del residual de zinc. Los componentes que conforman este producto se ilustran en la Tabla N° 14, mientras que las propiedades físicas más importantes se indican en la Tabla N° 15. El LIPESA 270 en cuanto a la toxicidad es peligroso.

Tabla N° 14. Componentes del producto L-253 P.^[11]

Nombre del componente	Número CAS
Agua	7732-18-5
Poliacrilato	-----
Cloruro de Zinc	7646-85-7

Tabla N° 15. Propiedades físicas más importantes del L-253 P.^[11]

Apariencia	De incoloro a amarillo pálido
Olor	Ligeramente acrílico
Gravedad Específica (a 25 ° C)	1,19 - 1,22
pH a 25 ° C	1,0 – 2,0
% Contenido Activo	9-11 expresado como Zn ²⁺
Solubilidad en agua (% Peso)	100%

2.4.2.3 Producto LIPESA-270

LIPESA 270 es una formulación líquida dispersante, inhibidores de incrustación e inhibidores de corrosión orgánicos basado en poliacrilatos, copolímeros de acrilatos, fosfonatos y fosfino carboxilatos. Las propiedades del producto son multifuncionales. Los beneficios que provee son los siguientes:

- ◆ Suministra protección excelente contra la corrosión: velocidades de corrosión < 2 mpy.
- ◆ Controla la formación de depósitos incrustantes, especialmente los asociados a dureza y sílice.
- ◆ Trabaja en un amplio rango de pH.
- ◆ Reduce el número de productos necesarios para el control efectivo del sistema.
- ◆ Permite aumentar los ciclos de concentración ahorrando agua.
- ◆ Excelente dispersante de hierro y sólidos suspendidos.
- ◆ Protege los metales amarillos como el cobre, etc.
- ◆ Producto amigable con el medio ambiente.

LIPESA 270 ha sido especialmente formulado para controlar la corrosión, formación de depósitos e incrustaciones en sistemas de enfriamiento recirculantes abiertos, en un amplio rango de condiciones. La dosis de L-270 varía entre 5 y 120 ppm, como producto en el agua de recirculación, dependiendo de las características del sistema y del agua a tratar. Los componentes que conforman este producto y las propiedades físicas del mismo se ilustran en las Tablas N° 16 y 17 respectivamente. El LIPESA 270 en cuanto a la toxicidad es ligeramente peligroso.

Tabla N° 16. Componentes del producto L-270.^[11]

Nombre del componente	Número CAS
Agua	7732-18-5
Hidróxido de Potasio	1310-58-3
Sal Sódica	-----
Poliacrilato	-----
Copolímero de Acrilato	-----
HEDP	2809-21-4
Toliltriazole	-----
Sales de Ácido Fosfinocarboxílico	143239-08-1

Tabla N° 17. Propiedades físicas más importantes del L-270.^[11]

Apariencia	Líquido Amarillo Pálido
Olor	Inodoro
Gravedad Específica (a 25 ° C)	1,26 - 1,33
pH a 25 °C	10,0 - 11,0
Solubilidad en Agua (%Peso)	100%

2.4.2.4 Producto LIPESA-362

LIPESA 362 es una formulación líquida inhibidor de corrosión, basada en una mezcla sinérgica de polifosfatos. La propiedad del producto es ser un inhibidor de corrosión. Los beneficios que provee son los siguientes:

- ◆ Controla la corrosión en sistemas de enfriamiento de un solo paso y recirculantes abiertos.
- ◆ Inhibe la formación de depósitos incrustantes sobre superficies de transferencia de calor.
- ◆ Evita la formación de óxidos y sólidos en suspensión.
- ◆ Trabaja a dosis muy bajas.

LIPESA 362 ha sido especialmente formulado para controlar la corrosión y evitar el depósito de las sales de calcio y magnesio y otros compuestos en líneas de flujo, líneas de agua potable, sistemas de enfriamiento de un solo paso y recirculantes abiertos. La dosis de LIPESA 362 varía de acuerdo a la severidad y tipo de problema, índice de estabilidad del agua a tratar y características del sistema. Las dosis típicas en sistemas de enfriamiento recirculantes abiertos oscilan entre 5 y 20 ppm, como PO_4^{3-} . Los componentes que conforman este producto se ilustran en la Tabla N° 18, mientras que las propiedades físicas más importantes se indican en la Tabla N° 19. El LIPESA 362 en cuanto a la toxicidad es peligroso y la reactividad del producto es ligeramente peligrosa.

Tabla N° 18. Componentes del producto L-362.^[11]

Nombre del componente	Número CAS
Agua	7732-18-5
SHMP	68915-31-1
STPP	7758-29-4

Tabla N° 19. Propiedades físicas más importantes del L-362. ^[11]

Apariencia	Líquido Incoloro
Olor	Inodoro
Gravedad Específica (a 25 °C)	1,20 - 1,26
pH a 25 °C	7,0 - 8,0 al 100%
% Contenido Activo	De 20 a 22 expresado como PO ₄ ³⁻
Solubilidad en Agua (%Peso)	100%

2.4.2.5 Definición de las formulaciones L-F5, L-F6, L-F7 y L-F8, empleadas en las evaluaciones efectuadas en la investigación

Las aguas que se emplearon para la realización de las pruebas en el sistema de enfriamiento piloto LIPESA fueron un total de dos (2). Una de ellas procedía del río Caroní; mientras la otra se constituía por ser una mezcla volumétrica aproximadamente de 50% del agua del río Aroa y el restante 50% del agua del río Sanchón. La formulación química L-F5, evaluada en las pruebas con el agua del río Caroní y las mezclas de los ríos Aroa-Sanchón, se define a continuación en la Tabla N° 20:

Tabla N° 20. Formulación L-F5 evaluada en las aguas del río Caroní y la mezclas de los ríos Aroa-Sanchón, empleando el sistema de enfriamiento piloto LIPESA.

Nombre del componente	Número CAS
Agua	7732-18-5
SHMP	68915-31-1
Poliacrilato	-----
Ácido Poliaspártico (TPA)	181828-06-8

La nueva formulación L-F6 (evaluada en las pruebas con la mezcla de las Aguas de los Ríos Aroa y Sanchón) posee los mismos componentes y propiedades que la formula del producto terminado LIPESA-270 (sección 2.5.2.3), solo que contiene una mayor concentración de copolímero de acrilato y de fosfíno carboxilato. La nueva formulación química L-F7, evaluada en las pruebas con la mezcla de las Aguas de los Ríos Aroa y Sanchón, se define a continuación en la Tabla N° 21, mientras que la formulación L-F8, también evaluada empleando las aguas de los Ríos Aroa- Sanchón, se define en la Tabla N° 22:

Tabla N° 21. Formulación L-F7 evaluada en las pruebas con la mezcla de las Aguas de los ríos Aroa y Sanchón, empleando el sistema de enfriamiento piloto LIPESA.

Nombre del componente	Número CAS
Agua	7732-18-5
Ácido Fosfórico	7664-38-2
Cloruro de Zinc	7646-85-7

Tabla N° 22. Formulación L-F8 evaluada en las pruebas con la mezcla de las Aguas de los Ríos Aroa y Sanchón, empleando el sistema de enfriamiento piloto LIPESA.

Nombre del componente	Número CAS
Agua	7732-18-5
THPS	55566-30-8
Estabilizantes	-----

2.4.2.6 Definición y propiedades más importantes del aspartato térmicamente polimerizado (TPA)

Como el aspartato térmicamente polimerizado (TPA) es la sustancia que se desea evaluar junto a otros productos químicos como son aquellos basados en fosfato, zinc, fosfonato y fosfino carboxilato; entonces a continuación se enuncia una breve teoría sobre el ácido poliaspártico.

◆ *Aspartato térmicamente polimerizado*: Los polímeros aniónicos son usados ampliamente en una gran variedad de aplicaciones industriales tales como tratamiento de agua, como inhibidores de incrustación mineral y dispersantes.

Una de las clases más importantes de polímeros aniónicos usado en estas áreas es el poliacrilato. Los poliacrilatos generalmente son considerados como no biodegradables, por lo que puede esperarse que persista en el ambiente durante largos períodos de tiempo. La demanda de una mejor alternativa de biodegradabilidad de los poliacrilatos ha llevado al desarrollo de polímeros sintetizados del ácido aspártico. Una clase de estos polímeros es manufacturada por un proceso de polimerización térmica; este polímero es conocido como el aspartato térmicamente polimerizado (TPA).^[12]

El TPA es un polipéptido derivado vía polimerización térmica del ácido aspártico, el cual es un aminoácido natural. Pertenece al grupo de los carboxilatos y contiene propiedades similares a los poliacrilatos. El TPA es empleado como un agente dispersante, como inhibidor de la corrosión e incrustaciones, gracias a los beneficios de biodegradabilidad que posee. Los resultados de la biodegradación en la descomposición del TPA son productos medioambientalmente benignos tales como el dióxido de carbono y agua. En la agricultura, el ácido poliaspártico es usado como fertilizante para las plantas.^[12]

Las propiedades físicas más importantes del TPA son las siguientes:

Tabla N° 23. Propiedades físicas más importantes del TPA. ^[12]

Apariencia	Líquido color marrón oscuro
Olor	Característico
Gravedad Específica (a 20 °C)	1,30 aprox.
pH a 25 °C	9,5 – 10,5
Peso molecular	1000 – 50.000
Solubilidad en Agua (%Peso)	100%

El ácido poliaspártico es considerado insensible al calcio, ya que se puede emplear en aguas de dureza relativamente alta y de alcalinidad alta (ISL alto). Gracias a experiencias realizadas en laboratorio, se ha determinado que el TPA se comporta como un inhibidor de corrosión anódico.

El aspartato térmicamente polimerizado de bajo peso molecular es efectivo previniendo la formación de incrustaciones e inhibiendo la corrosión en los sistemas acuosos. Además, el ácido poliaspártico tiene muy baja toxicidad, es totalmente biodegradable, y es estable a la degradación térmica. Pruebas de inhibición de incrustaciones muestran que el TPA es muy soluble en aguas de alta dureza (insensible al calcio) y es un inhibidor efectivo de la formación de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO₃). Además, el costo del ácido poliaspártico es relativamente bajo. ^[12]

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA Y PLAN DE EXPERIENCIAS.

3.1 METODOLOGÍA.

En esta sección se hace una breve descripción de los pasos que se efectuaron para alcanzar los objetivos planteados a comienzos de la investigación. Luego de relatar dichos pasos, se describen los equipos empleados tanto en los análisis del agua como en las evaluaciones realizadas; las características de las aguas sometidas a estudio y las condiciones de operación de cada una de las pruebas; el procedimiento experimental llevado a cabo y el plan de experiencias establecido.

La sucesión de actividades llevadas a cabo, establecidas para alcanzar los objetivos planteados, fue la siguiente:

- ◆ Planteamiento de la estrategia a seguir para alcanzar los objetivos trazados.
- ◆ Búsqueda y revisión bibliográfica que tratase sobre los fundamentos de la química básica del agua, corrosión, incrustaciones y los procesos de tratamiento de sistemas de agua de enfriamiento. De esta forma se tendría una mejor comprensión de los diferentes conceptos involucrados en el trabajo de investigación.
- ◆ Visitas a dos (2) clientes de la compañía LIPESA S.A, para observar distintas configuraciones de sistemas de enfriamiento recirculantes abiertos con el fin de habituarse al proceso.
- ◆ Realización de la adecuación mecánica, eléctrica e instrumental del sistema de enfriamiento recirculante abierto piloto LIPESA S.A.

Esto fue necesario debido a que el sistema de enfriamiento piloto estuvo en desuso por más de 2 años, y durante ese tiempo no se mantuvo bajo mantenimiento a los equipos eléctricos y tuberías que conformaban el sistema

- ◆ Operación (entrenamiento previo) del sistema de enfriamiento Piloto LIPESA S.A, antes de comenzar las evaluaciones establecidas.

El entrenamiento previo consistía en la funcionalidad y operación continua del sistema de enfriamiento piloto. Dicha operación se explica con más detalle en el procedimiento experimental (sección 3.1.3) empleado en las pruebas establecidas.

- ◆ Entrenamiento en procedimientos analíticos tales como: determinación de la dureza total y dureza cálcica; además de la alcalinidad total.
- ◆ Definición de las nuevas formulaciones químicas. La formulación L-F5 contenía al aspartato térmicamente polimerizado (TPA) como uno de los componentes de la formulación. El total de formulaciones nuevas evaluadas fueron cuatro (4). Una de las formulas (L-F5) se evaluó empleando tanto el agua del río Caroní como la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón, mientras que las otras tres formulaciones (L-F6, L-F7 y L-F8) se evaluaron solo empleando la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

Los criterios establecidos para saber si el producto está funcionando o no dependerá del agua que se esté evaluando. Para el caso del agua del río Caroní (empleada en Sidor) se tiene una data obtenida in situ del sistema III PR3 Sidor, y la cual se puede observar en la Figura N° 42. En el caso de la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón (empleada en la Refinería el Palito), el criterio establecido para saber si la formulación evaluada está funcionando o no será basándose en los valores referenciales de corrosión reportados en la Tabla N° 7.

Al comienzo de cada prueba se colocarán en la cuponera los cupones de corrosión o incrustaciones según sea el caso a estudiar. En el monitor de depósitos será colocado un (1) cupón de corrosión, además de insertar el tubo de acero (de la metalurgia que se desea analizar), el cual simulará una superficie de transferencia de calor, es decir, las condiciones de un intercambiador de calor.

Luego de transcurrido el tiempo de la prueba (el cual fue de un máximo de 7 días y esta cantidad de días fue establecida por cuestiones de tiempo), se retirarán tanto el tubo como los cupones expuestos en la evaluación, para luego aplicar en el laboratorio el proceso de limpieza de los cupones y el tubo (el cual se explica con detalles en el Anexo N° 2), con el fin de calcular tanto la velocidad de corrosión (en unidades de mpy) como la tasa de ensuciamiento (en unidades de $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$) que se produjeron (de haberlo) en el ensayo llevado a cabo. La operación del sistema de enfriamiento piloto debe ser continua y tiene que durar el tiempo establecido para las pruebas, que en este caso es 7 días máximo.

◆ Determinación de los parámetros bajo los cuales se efectuaron las pruebas. Estos fueron los siguientes:

- pH, Conductividad (TDS).
- Temperatura en el tope de la torre de enfriamiento piloto LIPESA y en el tanque de almacenamiento.
- Dureza Total y Cálcica.
- Alcalinidad Total.
- Hierro Total.
- Ciclos de Concentración (CC).
- Concentración del residual de material activo:
 - Zinc, Fosfato Total, Orto Fosfato.
- Cantidad de producto químico dosificado al sistema.

El análisis de hierro total indica la concentración de este mineral en el agua de recirculación. Dicho análisis puede indicar si se está controlando la corrosión en el sistema. Los ciclos de concentración (CC) indican la concentración de minerales que se han acumulado en el agua de recirculación.

Con el pH del sistema, la alcalinidad total, la dureza cálcica, la conductividad en el agua de recirculación y la temperatura del tope de la torre de enfriamiento (variables que afectan directamente al ISL), se efectuaba el cálculo del Índice de Saturación de Langelier. Esta fue una de las variables más importantes que se controló en las pruebas efectuadas en el sistema de enfriamiento piloto; las otras fueron la velocidad de corrosión y el ensuciamiento en el sistema.

El ISL fue establecido dependiendo de los requerimientos que estipulara el cliente. El rango de valores del ISL establecido para cada una de las pruebas realizadas se pueden observar en la sección 3.1.2.2.2.

La dureza total se analizó con la finalidad de saber si los valores obtenidos en la dureza cálcica eran correctos o no. Mientras que los ciclos de concentración fueron cuantificados para no exceder cierto nivel de minerales en el agua de recirculación y que podrían afectar de forma considerable a la variable ISL.

◆ Se simulará en la torre de enfriamiento piloto un sistema real, aplicando un tratamiento ya evaluado en campo. Luego se aplicará la nueva formulación química a evaluar, se efectuará la evaluación y se compararán resultados.

De los sistemas reales que se simularán en el sistema piloto, uno de ellos (Sidor) posee un historial en cuanto a las velocidades de corrosión, esto se debe a que en gran parte se han efectuado evaluaciones in situ en el sistema real; por lo tanto si se obtienen valores de rapidez de corrosión menores a los que se tienen en el historial del sistema, entonces significa que la(s) nueva(s) formulación(es) evaluada(s) funciona(n). Por supuesto, debe estar en un rango permisible en cuanto a los costos para que pueda ser considerado como un tratamiento efectivo.

El químico puede funcionar adecuadamente, pero si el costo del tratamiento es muy elevado, es muy difícil que un cliente pueda pagarlo; es por ello que debe buscarse un equilibrio entre los costos de fabricación y la eficiencia del producto en la evaluación.

Para el caso del otro sistema real estudiado (Refinería El Palito), tal y como se mencionó anteriormente, se establecerán como los valores referenciales de corrosión los reportados por la Tabla N° 7.

- ◆ Se evaluarán y se discutirán los resultados obtenidos en las pruebas.
- ◆ Se elaborarán conclusiones y recomendaciones de todas las pruebas efectuadas en el sistema de enfriamiento piloto.

3.1.1 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS EMPLEADOS

A continuación se describen los equipos e instrumentos utilizados durante la realización de las evaluaciones químicas establecidas, las cuales se efectuaron en la planta de la empresa Limpiadores Industriales S.A.

3.1.1.1 Sistema de Enfriamiento Piloto LIPESA



Figura N° 32. Vista frontal del Sistema de Enfriamiento Piloto LIPESA.

Es una herramienta útil para monitorear y evaluar los tratamientos químicos, directamente en las plantas y con las características, condiciones, etc; en alto grado similares a los sistemas y procesos involucrados. Es el equipo principal de la investigación y fue en donde se evaluaron los productos químicos, tanto los terminados como las nuevas formulaciones establecidas durante la investigación. Consta principalmente de una torre de enfriamiento (Figura N° 33), un soporte para pruebas de corrosión o cuponera (Figura N° 34), un equipo monitor de depósitos (Figura N° 35). Además, de una serie de configuraciones de tuberías que permiten empalmar un sector con otro del sistema piloto, como por ejemplo la cuponera con la torre de enfriamiento.



Figura N° 33. Torre de enfriamiento perteneciente al Sistema Piloto LIPESA.



Figura N° 34. Soporte de pruebas de corrosión o cuponera

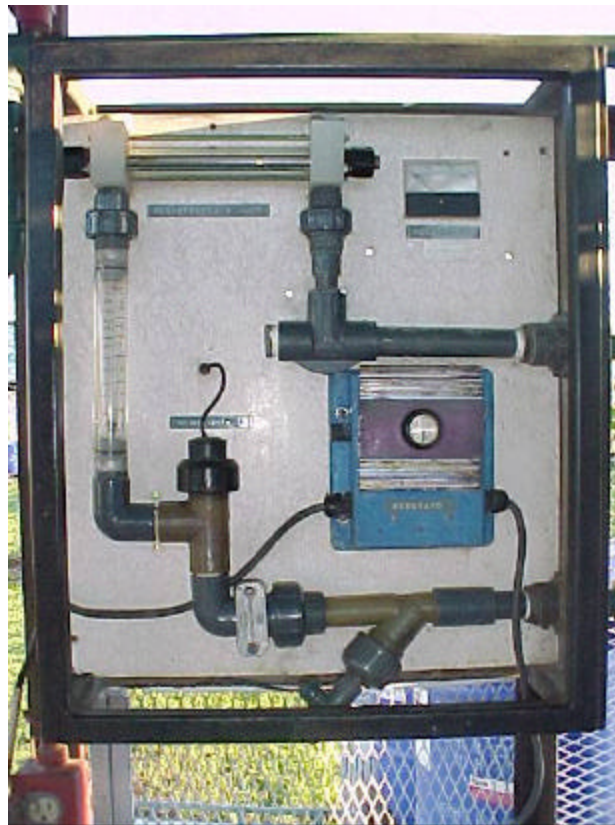


Figura N° 35. Vista frontal del monitor de depósitos

3.1.1.2 pHmetro



Figura N° 36. pHmetro ORION y su electrodo.

Este instrumento fue empleado para medir el pH en el agua de recirculación del sistema de enfriamiento piloto. El aparato posee una escala de 0 a 14 en unidades de pH y dicho dispositivo cuantificaba el pH del agua a través d un electrodo, este enviaba una señal eléctrica al pHmetro y mostraba el valor medido a través de la pantalla del equipo.

3.1.1.3 Conductímetro



Figura N° 37. Conductímetro marca Nalcómetro.

El equipo fue empleado para la medición de la conductividad en el agua de recirculación del sistema de enfriamiento piloto. Se colocaba aproximadamente 10 ml del agua que se deseaba analizar y pulsando un botón que posee el aparato, este suministraba una medida analógica del valor de conductividad que contenía el agua de interés.

3.1.1.4 Conjunto de reactivos y comparador para el análisis de agua (kit de análisis de agua)

- Hierro, Sílice, Fosfato y Zinc.



Figura N° 38. Ejemplo d reactivos y comparador para el análisis de agua (kit de Hierro).

Los kit para el análisis del agua son una serie de reactivos que permiten obtener la concentración de una especie o mineral en el agua de recirculación. Con una muestra de 25 ml del agua a analizar, se agrega a dicha muestra una serie de reactivos en el orden que establezca el fabricante, se mezclan y se espera el tiempo necesario estipulado por el fabricante para que los reactivos tengan efectos en la muestra de agua. Luego, por medio de un comparador, se obtiene la concentración del mineral o especie en el agua analizada; y dependiendo de los requerimientos que se establecieron antes de iniciar cada prueba, se determina si el mineral o especie está siendo controlado o no en el sistema.

3.1.1.5 Balanza analítica



Figura N° 39. Balanza Analítica SARTORIUS.

Esta balanza analítica, con una capacidad máxima de 110g y una resolución de 0,0001g (0,1 mg), fue empleada para el pesaje de los cupones y el tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos antes y después de efectuada evaluación en el tiempo de exposición establecido. Los pesos obtenidos por medio de esta balanza fueron los que se empleados para los cálculos tanto de la velocidad de corrosión como de la tasa de ensuciamiento de los cupones y el tubo. Mientras más exacto es el valor del peso tanto en las probetas como en el tubo del monitor de depósitos, más acorde con lo que está ocurriendo en la realidad serán los valores de corrosión y ensuciamiento obtenidos.

3.1.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUA EVALUADAS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DE CADA UNA DE LAS PRUEBAS EFECTUADAS

3.1.2.1 Características de las aguas de los Ríos Caroní y Aroa-Sanchón

Las características que debían poseer las aguas del Río Caroní y Aroa-Sanchón, a la hora de efectuar las evaluaciones de los productos químicos en el sistema de enfriamiento piloto LIPESA son las siguientes:

- ♦ Agua del río Caroní:

Tabla N° 24. Características del agua del río Caroní.

Parámetro	Valor promedio
pH	9,8 – 10,0
Conductividad (TDS) ($\mu\text{mhos/cm}$)	30 – 32
Dureza Total (ppm como CaCO_3)	17
Dureza Cálcica (ppm como CaCO_3)	15
Alcalinidad Total (ppm como CaCO_3)	20
Cloruros (ppm como Cl)	Menor a 2
Hierro Total (ppm como Fe)	Menor a 0,2

- ♦ Mezclas de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón:

Tabla N° 25. Características de la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

Parámetro	Valor promedio
pH	7,5 – 8,4
Conductividad (TDS) ($\mu\text{mhos/cm}$)	380 – 440
Dureza Total (ppm como CaCO_3)	130 – 170
Dureza Cálcica (ppm como CaCO_3)	100 – 120
Alcalinidad Total (ppm como CaCO_3)	75 – 100
Cloruros (ppm como Cl)	20 – 40
Hierro Total (ppm como Fe)	Menor a 0,2

3.1.2.2 Condiciones de operación de las pruebas efectuadas en el sistema piloto LIPESA

3.1.2.2.1 Condiciones de Operación Físicas de c/u de las evaluaciones

Tabla N° 26. Condiciones de operación físicas para la prueba con L-216 M2 (40 ppm diarios) y agua del río Caroní.

Condición Física	Valor
Temperatura máxima del Agua (T_{max})	50 °C (122 °F)
Diferencial de Temperatura (ΔT)	4 ° C (7,2 °F)
Material Expuesto	Acero al Carbono 1010 y Admiralty Brass
Caudal de la Cuponera (Q_{Cup})	4 GPM
Caudal del Monitor de Depósitos(Q_{DM})	3 GPM
Volumen del Sistema (V_T)	150 litros
Coefficiente Global T. de Calor (U_T)	Máxima ó 16500 BTU/h*pie ²
Caudal de Purga (Q_{Purga})	8,16 l/h aprox.

Las condiciones de operación físicas para la prueba con L-F5 (50 ppm diarios) y agua del río Caroní fueron iguales a las de la prueba con L-216 M2 exceptuando el caudal de purga (Q_{Purga}), el cual tuvo un valor para esta prueba de 6,48 l/h.

Las condiciones de operación físicas para la prueba con L-F5 (40 ppm diarios) y agua del río Caroní fueron iguales a las de la prueba con L-216 M2 exceptuando el diferencial de temperatura (ΔT), el caudal de la cuponera (Q_{Cup}) y el caudal de purga (Q_{Purga}), cuyos valores fueron 5 °C, 3 GPM y 7,2 l/h respectivamente.

Las condiciones de operación físicas para la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios) y agua del río Caroní fueron iguales a las de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).

Tabla N° 27. Condiciones de operación físicas para la prueba con L-270 (100 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

Condición Física	Valor
Temperatura máxima del Agua (T_{max})	40 °C
Diferencial de Temperatura (ΔT)	9 °C
Material Expuesto	Acero al Carbono 1010 y Admiralty Brass
Caudal de la Cuponera (Q_{Cup})	5 GPM
Caudal del Monitor de Depósitos (Q_{DM})	2,5 GPM
Volumen del Sistema (V_T)	150 litros
Coefficiente Global T. de Calor (U_T)	5.600 BTU/h*pie ²
Caudal de Purga (Q_{Purga})	3,10 l/h

Las condiciones de operación físicas para la prueba con L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón fueron iguales a las de la prueba con L-270 a 100 ppm de dosis diaria, solo que el caudal en el monitor de depósitos fue de 3 GPM.

Las condiciones de operación físicas para la prueba con L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón fueron iguales a las de la prueba con L-270 a 100 ppm de dosis diaria, la diferencia estuvo en que el caudal de la cuponera fue de 3 GPM, el diferencial de temperatura (ΔT) fue de 7 °C y la purga tubo un valor de 1,40 l/h.

3.1.2.2.2 Condiciones de Operación Químicas de c/u de las evaluaciones

Tabla N° 28. Condiciones de operación químicas para la prueba con L-216 M2 (40 ppm diarios) y agua del río Caroní.

Condición Química	Intervalo
Índice de Saturación de Langelier (ISL)	-1,39 = ISL = -2,19
Residual de material activo Orto Fosfato (ppm PO ₄ ⁻)	8,00-9,00
Residual de material activo Zinc (ppm Zn)	2,75-2,10

Tabla N° 29. Condiciones de operación químicas para la prueba con L-F5 (50 ppm diarios) y agua del río Caroní.

Condición Química	Intervalo
Índice de Saturación de Langelier (ISL)	-0,20 = ISL = +0,20
Residual de material activo Fosfato Total (ppm PO ₄ ⁻)	9,00-10,00

Tabla N° 30. Condiciones de operación químicas para la prueba con L-F5 (40 ppm diarios) y agua del río Caroní.

Condición Química	Intervalo
Índice de Saturación de Langelier (ISL)	-0,20 = ISL = +0,20
Residual de material activo Orto Fosfato (ppm PO ₄ ⁻)	7,00-8,00

Tabla N° 31. Condiciones de operación químicas para la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios) y agua del río Caroní.

Condición Química	Intervalo
Índice de Saturación de Langelier (ISL)	-0,20 = ISL = -1,20
Residual de material activo Orto Fosfato (ppm PO_4^-)	7,00-8,00

Tabla N° 32. Condiciones de operación químicas para la prueba con L-270 (100 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

Condición Química	Intervalo
Índice de Saturación de Langelier (ISL)	+2,20 = ISL = +2,80
Residual de material activo PO_4 (ppm Orto PO_4)	6,00-7,00

Tabla N° 33. Condiciones de operación químicas para la prueba con L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

Condición Química	Intervalo
Índice de Saturación de Langelier (ISL)	+2,20 = ISL = +2,80
Residual de material activo PO_4 Total (ppm PO_4^-)	15,00-16,00

Tabla N° 34. Condiciones de operación químicas para la prueba con L-F6, L-F7 y L-F8 (120ppm, 100ppm y 600ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

Condición Química	Intervalo
Índice de Saturación de Langelier (ISL)	+2,40 = ISL = +3,00
Residual de material activo Orto Fosfato (ppm PO_4^-)	9,00-10,00

3.1.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

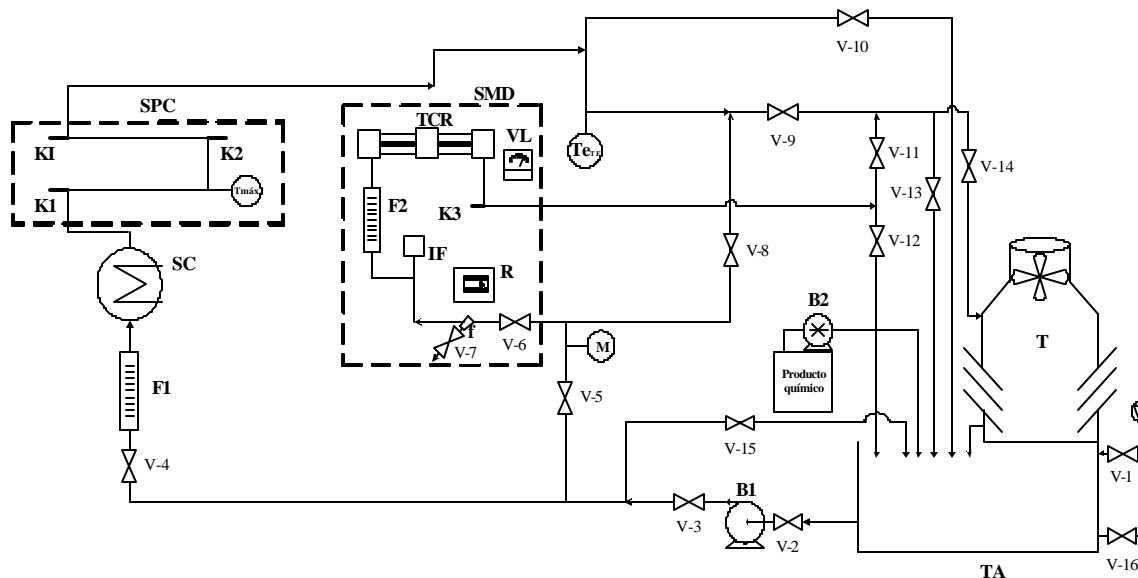


Figura N° 40. Diagrama esquemático del sistema de enfriamiento piloto LIPESA.

A continuación se relata en orden secuencial la forma como se llevaron a cabo las pruebas con los productos químicos evaluados:

1) Verificar que todas las válvulas que componen el sistema de enfriamiento piloto estén cerradas y que los equipos eléctricos se encuentren conectados adecuadamente y en buenas condiciones (ver Figura N° 40).

2) Se llena el tanque alimentador al sistema de agua de reposición con el agua que se desea evaluar.

3) Se abre la válvula V-1 y se llena el tanque de almacenamiento TA con el agua a evaluar y se deja llenar hasta que el agua alcance el nivel mínimo en el tanque TA. Se cierra la válvula V-1 (ver Figura N° 40).

4) Se abren las válvulas V-2 y V-3.

5) Seguidamente se abren las válvulas V-4, V-5, V-6, V-9, V-12 y V-14. Dichas válvulas fueron las manipuladas en todas las evaluaciones, para los tipos de aguas evaluadas (ver Figura N° 40).

6) Se pone en funcionamiento la bomba B1 y las 6 resistencias eléctricas que componen el sistema de calentamiento SC. Se abre de nuevo la válvula V-1.

7) Se deja elevar la temperatura del agua hasta un intervalo comprendido entre 55-60 °C (131-140 °F).

8) Se empieza a pasar el agua por el tope de la torre de enfriamiento con el ventilador en operación a una razón de 8 a 12 GPM, hasta que la dureza total, la cálcica, la alcalinidad total y el pH lleguen a los valores pertinentes para mantener el ISL entre el rango que halla sido establecido para la prueba en cuestión.

9) Una vez alcanzado el equilibrio (para mantener las condiciones de ISL establecidas), se apaga el ventilador y se baja el caudal por el tope de la torre de enfriamiento, por medio de la válvula V-4, hasta un valor de 3 GPM.

10) Se agrega la dosis inicial del (los) químico(s) a evaluar. El choque inicial debe ser como mínimo 3 veces mayor a las dosis diaria del producto a suministrar.

11) Se abre la purga. Esta dependerá de la cantidad de agua que se desea purgar.

12) Se apaga el sistema de resistencias (SC) y se instala los cupones en la cuponera (K1 y K2) y se anota la hora en la que se inició el paso de agua y se vuelven a prender el sistema de resistencias (SC).

13) Igual operación se hace con el monitor de depósitos, instalando tanto el cupón de corrosión (K3) como el tubo de acero de la metalurgia a evaluar (TCR); anotando la hora en la que se inicio el paso de agua (a 3 GPM) y se encendió la resistencia de calentamiento.

14) Al cabo de cierto tiempo (dependiendo del tiempo de residencia HTI), se verifica el residual de material activo del producto, hasta que alcance el rango que se estableció antes de comenzar la evaluación.

15) Si el residual de material activo se encuentra en el rango establecido, se enciende la bomba B2 y se comienza a dosificar el producto químico continuamente.

16) Si el residual de material activo es menor al rango establecido, no aumentar la purga del sistema.

17) Si el residual de material activo es mayor al rango establecido, se aumenta la purga por un tiempo determinado, y en ese mismo período se mantiene encendido el ventilador de la torre. De esta forma se mantiene la concentración de minerales en el agua de recirculación.

18) Si el residual de material activo es menor al rango establecido, se disminuye la purga y se apaga el ventilador de la torre de enfriamiento, en caso contrario se repite la operación por 2 - 3 horas más.

19) Mantener estas condiciones durante los 7 días que debe durar la prueba.

20) Al finalizar el tiempo de la evaluación (7 días), se apaga tanto la bomba B1 como la B2 y el sistema de calentamiento (SC), se desmontan tanto el tubo de acero como los cupones expuestos y se efectúa en un laboratorio el proceso de limpieza relatado en el Anexo N° 2. De esta forma se obtiene la velocidad de corrosión y de ensuciamiento ocurrido en la evaluación.

21) Se descarga el agua evaluada del sistema de enfriamiento piloto y se efectúa el proceso de pasivación relatado en el Anexo N° 2, para de esta forma tener el sistema listo para la próxima evaluación.

Leyenda Figura N° 40:

V-1: Válvula que permite la entrada de agua de reposición al tanque de almacenamiento.

B1: Bomba que permite la recirculación de agua en el sistema.

B2: Bomba dosificadora de químico al tanque de almacenamiento (TA).

T: Torre de enfriamiento del sistema piloto.

TA: Tanque de almacenamiento de agua en el sistema piloto.

V-2: Válvula que permite la entrada de agua a la bomba del sistema (B1).

V-3: Válvula que permite estrangular el fluido a la salida de la bomba (B1).

V-4: Válvula que permite la entrada de agua al sistema de calentamiento (SC).

F1: Rotámetro con un caudal máximo permisible de 20 GPM.

SC: Sistema de calentamiento de la torre de enfriamiento piloto; el cual se encuentra compuesto por 6 resistencias eléctricas.

SPC: Soporte para pruebas de corrosión o cuponera.

K1, K2: Ubicación de los cupones de corrosión en el soporte para las pruebas de corrosión o cuponera (SPC).

KI: Ubicación del cupón de incrustación en el soporte para las pruebas de corrosión o cuponera (SPC).

T_{máx.}: Termómetro bimetálico que reporta la temperatura máxima del agua en el sistema de enfriamiento piloto.

SMD: Sistema monitor de depósitos.

V-5, V-6: Válvula que permite el paso de agua proveniente del tanque de almacenamiento (TA) al sistema monitor de depósitos (SMD).

M: Manómetro con un valor máximo de 50 psi.

f: Filtro que impide el paso de partículas de tamaño considerable al sistema del monitor de depósitos (SMD).

V-7: Válvula que permite el desagüe de agua, con la idea de retirar las partículas sólidas que puedan encontrarse en el filtro (f).

IF: Interruptor de flujo. Corta la corriente en el sistema monitor de depósitos (SMD) cuando no ocurre la circulación de agua en dicho sistema.

F2: Rotámetro con un caudal máximo permisible de 5 GPM.

TCR: Sección de tubería de vidrio donde se instala el tubo de acero con la metalurgia a evaluar y la resistencia eléctrica que calienta la superficie del tubo de acero.

R: Reóstato que regula la cantidad de voltaje que se le suministra a la resistencia de calentamiento del tubo de acero.

VL: Voltímetro, que permite observar el valor de voltaje que se le suministra a la resistencia eléctrica.

K3: Ubicación del cupón de corrosión en el sistema monitor de depósitos (SMD).

V-8: Válvula que permite bypassar el agua que entra al sistema monitor de depósitos hacia el tope de la torre de enfriamiento piloto.

V-9: Válvula que permite el paso del agua proveniente del soporte para las pruebas de corrosión o cuponera (SPC) hacia el tope de la torre de enfriamiento (T).

V-10: Válvula que permite el ingreso del agua caliente proveniente de la cuponera (SPC), directamente al tanque de almacenamiento, sin pasar por la torre de enfriamiento.

V-11: Válvula que permite mezclar el agua procedente de la cuponera (SPC) con la proveniente del sistema monitor de depósitos (SMD), en el tope de la torre de enfriamiento.

V-12: Válvula que permite la recirculación del agua proveniente del sistema monitor de depósitos (SMD) directamente al tanque de almacenamiento (TA).

V-13: Válvula empleada para medir el caudal d agua que entra a la torre d enfriamiento.

V-14: Válvula que permite el paso de agua hacia el tope de la torre de enfriamiento.

V-15: Válvula que permite la recirculación del agua al tanque de almacenamiento (TA).

V-16: Válvula que permite purgar agua del sistema, ubicada en el fondo del tanque de almacenamiento.

T_{TE}: Termómetro bimetálico que reporta la temperatura del agua por el tope de la torre de enfriamiento.

3.2 PLAN DE EXPERIENCIAS

Los 2 tipos de aguas evaluadas en el sistema de enfriamiento piloto LIPESA tendrán las siguientes pautas:

- ◆ **Agua tipo A:** Agua del río Caroní entre 1,2 y 3,0 ciclos de concentración.
- ◆ **Agua tipo B:** Agua del río Aroa-Sanchón entre 6,0 y 7,0 ciclos de concentración.

Se realizaron 7 pruebas en total; 4 ensayos con el agua del Río Caroní y 3 ensayos con el agua del Río Aroa-Sanchón. El orden en que se llevaron a cabo las evaluaciones fue como se indica en el siguiente esquema:

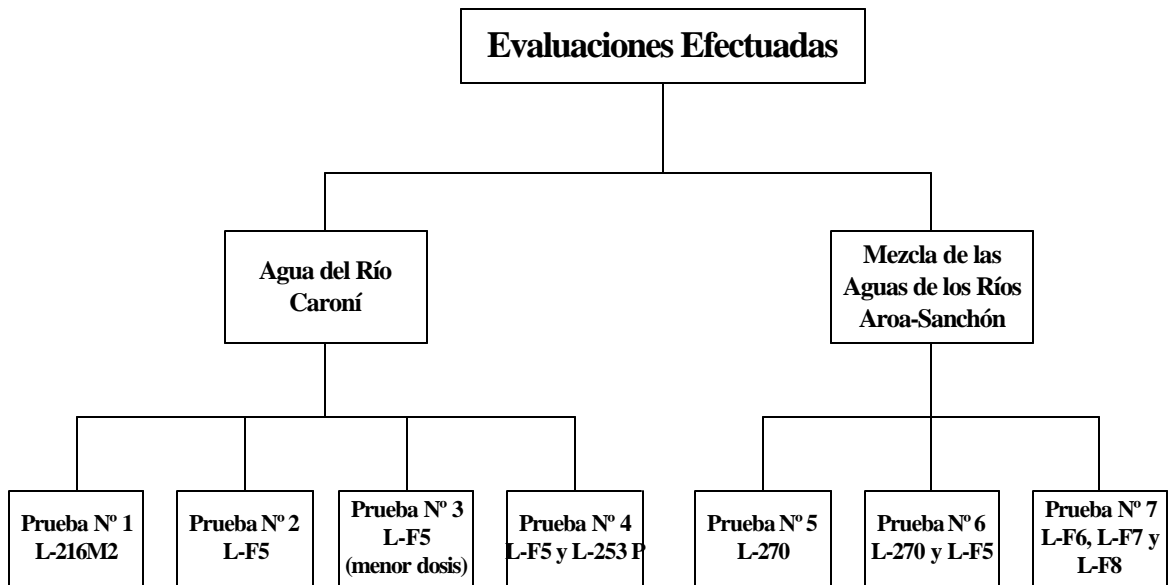


Figura N° 41: Esquema del plan de experiencias efectuado en el sistema de enfriamiento piloto LIPESA.

CAPÍTULO 4: PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS EVALUACIONES REALIZADAS.

4.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS CON LOS PRODUCTOS QUÍMICOS EVALUADOS

Las Tablas N° 35 y 36 muestran los valores de corrosión y ensuciamiento obtenidos en todas las pruebas, mientras que las Tablas (de la 37 a la 43) con los datos recabados durante todas las pruebas pueden verse en el Anexo N° 1.

Tabla N° 35: Valores de velocidad de corrosión y tasa de ensuciamiento obtenidos empleando los distintos productos químicos evaluados, junto a los respectivos Índices de Langelier establecidos en las evaluaciones con el agua del río Caroní.

Formulación Química Evaluada	Descripción	Corrosión (mpy)	Tasa Ensuciamiento (mg/dm ² *día)
L-216 M2 (40 ppm diarios) (-1,39 = ISL = -2,19)	Cupón Admiralty Brass (Cuponera)	1,92	2,38
	Cupón Acero al C. 1010 (Cuponera)	5,50	29,37
	Cupón Acero al C. 1010 (Monitor de Depósitos)	4,87	34,96
	Tubo Acero C.1010 (Monitor de Depósitos)	7,55	72,59
L-F5 (50 ppm diarios) (-0,20 = ISL = +0,20)	Cupón Admiralty Brass (Cuponera)	0,26	2,30
	Cupón Acero al C. 1010 (Cuponera)	1,69	13,51
	Cupón Acero al C. 1010 (Monitor de Depósitos)	0,91	6,45
	Tubo Acero C.1010 (Monitor de Depósitos)	0,00	3,57
L-F5 (40 ppm diarios) (-0,20 = ISL = +0,20)	Cupón Admiralty Brass (Cuponera)	0,07	2,83
	Cupón Acero al C. 1010 (Cuponera)	3,20	18,09
	Cupón Acero al C. 1010 (Monitor de Depósitos)	1,60	11,46
	Tubo Acero C.1010 (Monitor de Depósitos)	0,49	0,00
L-F5 y L-253 P (40 y 10 ppm diarios) (-0,20 = ISL = -1,20)	Cupón Admiralty Brass (Cuponera)	1,04	6,05
	Cupón Acero al C. 1010 (Cuponera)	6,69	36,95
	Cupón Acero al C. 1010 (Monitor de Depósitos)	5,75	46,60
	Tubo Acero C.1010 (Monitor de Depósitos)	5,55	63,59

Los Gráficos N° 1 al 6 muestran los resultados finales de todas las evaluaciones realizadas.

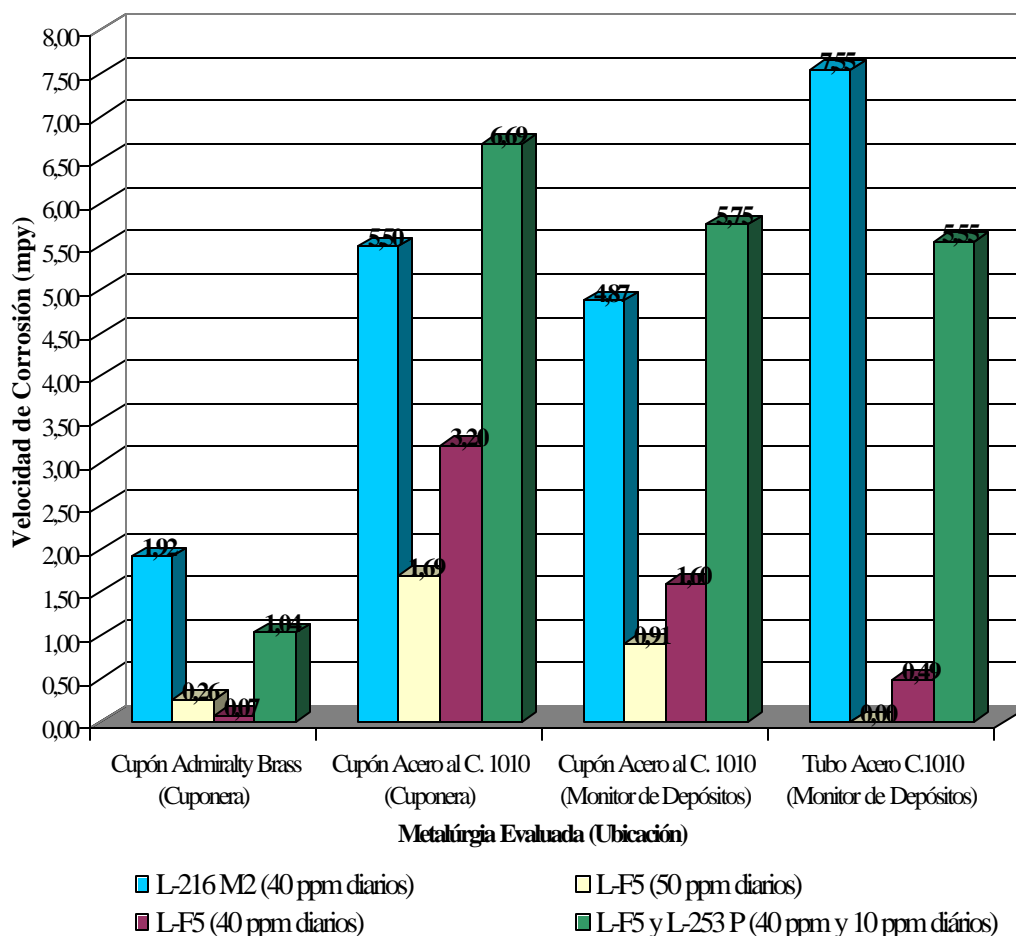


Gráfico N° 1: Velocidad de corrosión de los cupones y tubos de acero empleados en las formulaciones químicas evaluadas con el agua del río Caroní.

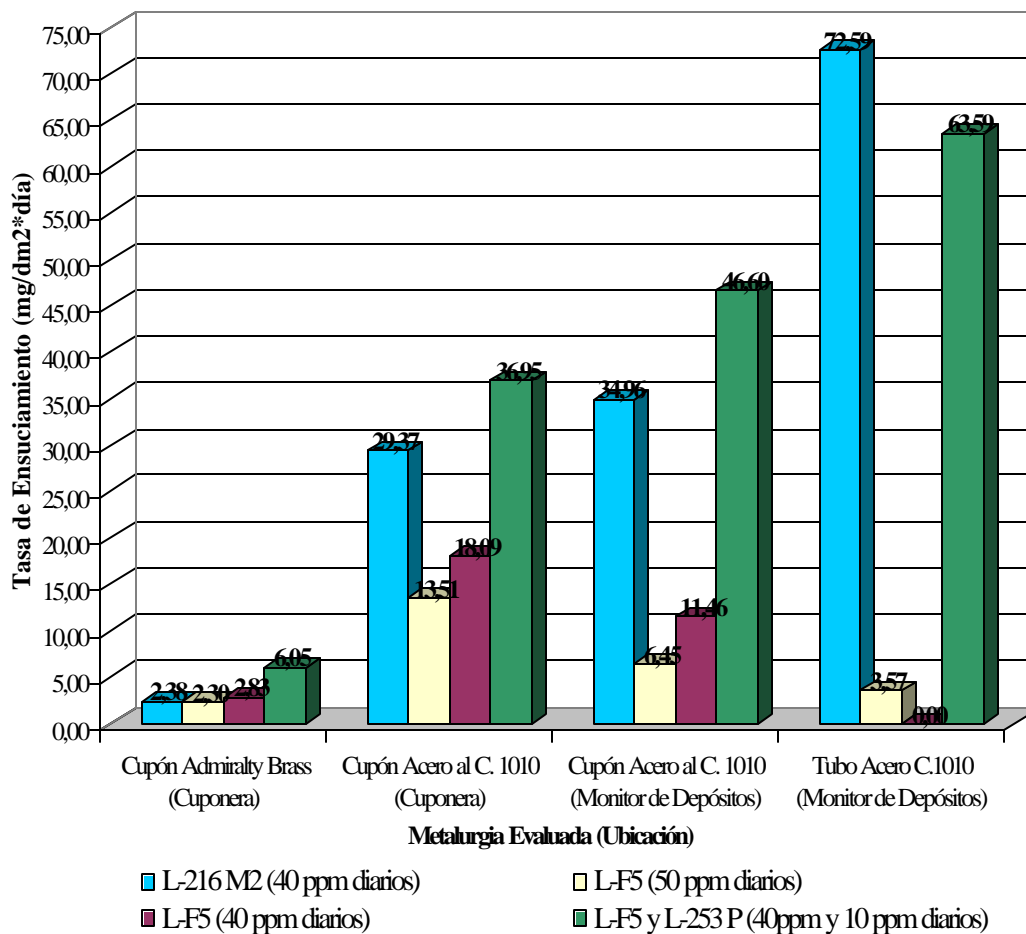


Gráfico N° 2: Tasa de ensuciamiento de los cupones y tubos de acero empleados en las formulaciones químicas evaluadas con el agua del río Caroní.

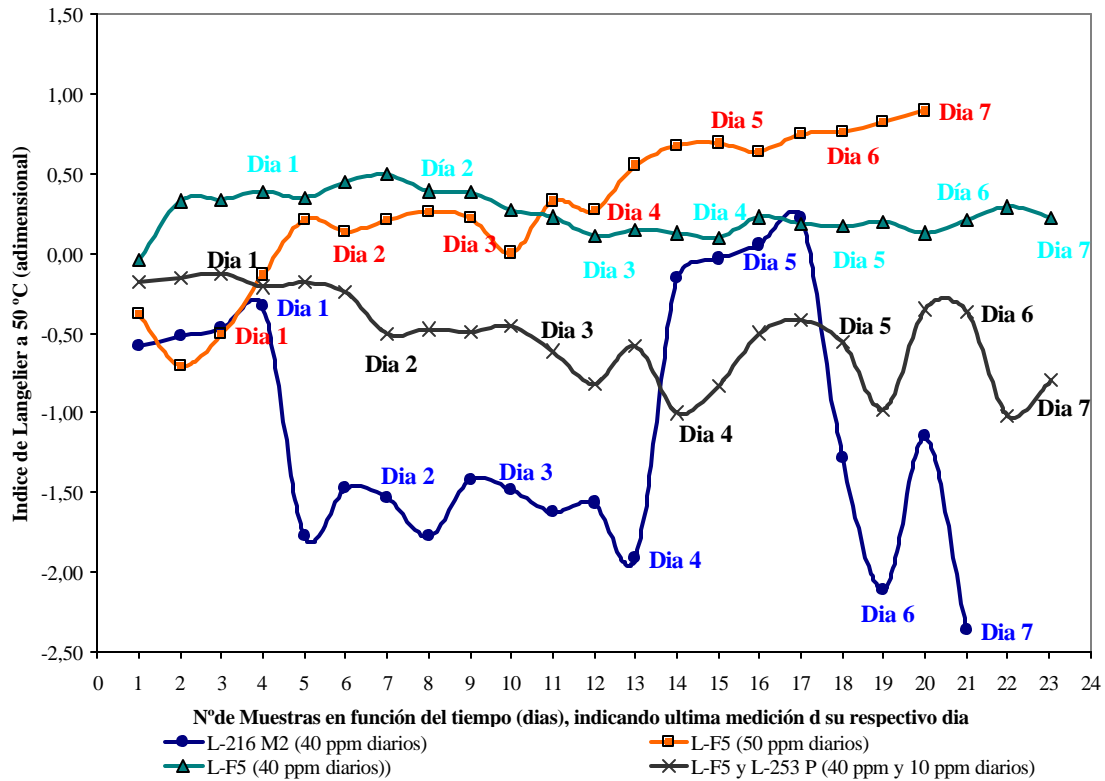


Gráfico N° 3: Índice de Saturación de Langelier a 50 °C, para todas las evaluaciones realizadas con el agua del río Caroní.

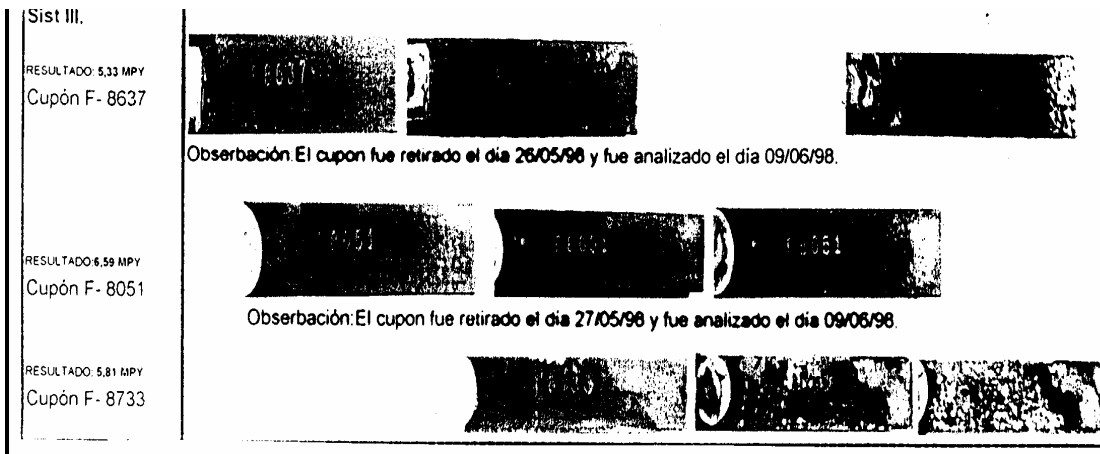


Figura N° 42. Data de velocidades de corrosión en cupones de acero al carbono 1010 del Sistema III PR3 Sidor.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla N° 36: Valores de velocidad de corrosión y tasa de ensuciamiento obtenidos empleando los distintos productos químicos evaluados, junto a los respectivos Índices de Langelier establecidos en las evaluaciones con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

Formulación Química Evaluada	Descripción	Corrosión (mpy)	Tasa Ensuciamiento (mg/dm²*día)
L-270 (100 ppm diarios) (-1,39 = ISL = -2,19)	Cupón Admiralty Brass (Cuponera)	0,05	-----
	Cupón Acero al C. 1010 (Cuponera)	9,23	-----
	Cupón Acero al C. 1010 (Monitor de Depósitos)	12,58	-----
	Tubo Acero C.1010 (Monitor de Depósitos)	6,75	-----
L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios) (-0,20 = ISL = +0,20)	Cupón Admiralty Brass (Cuponera)	0,014	1,90
	Cupón Acero al C. 1010 (Cuponera)	6,23	33,00
	Cupón Acero al C. 1010 (Monitor de Depósitos)	6,73	42,10
	Tubo Acero C.1010 (Monitor de Depósitos)	3,29	29,30
L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100ppm y 600 ppm diarios) (-0,20 = ISL = +0,20)	Cupón Admiralty Brass (Cuponera)	0,540	1,80
	Cupón Acero al C. 1010 (Cuponera)	6,33	46,70
	Cupón Acero al C. 1010 (Monitor de Depósitos)	6,52	72,00
	Tubo Acero C.1010 (Monitor de Depósitos)	1,65	6,50

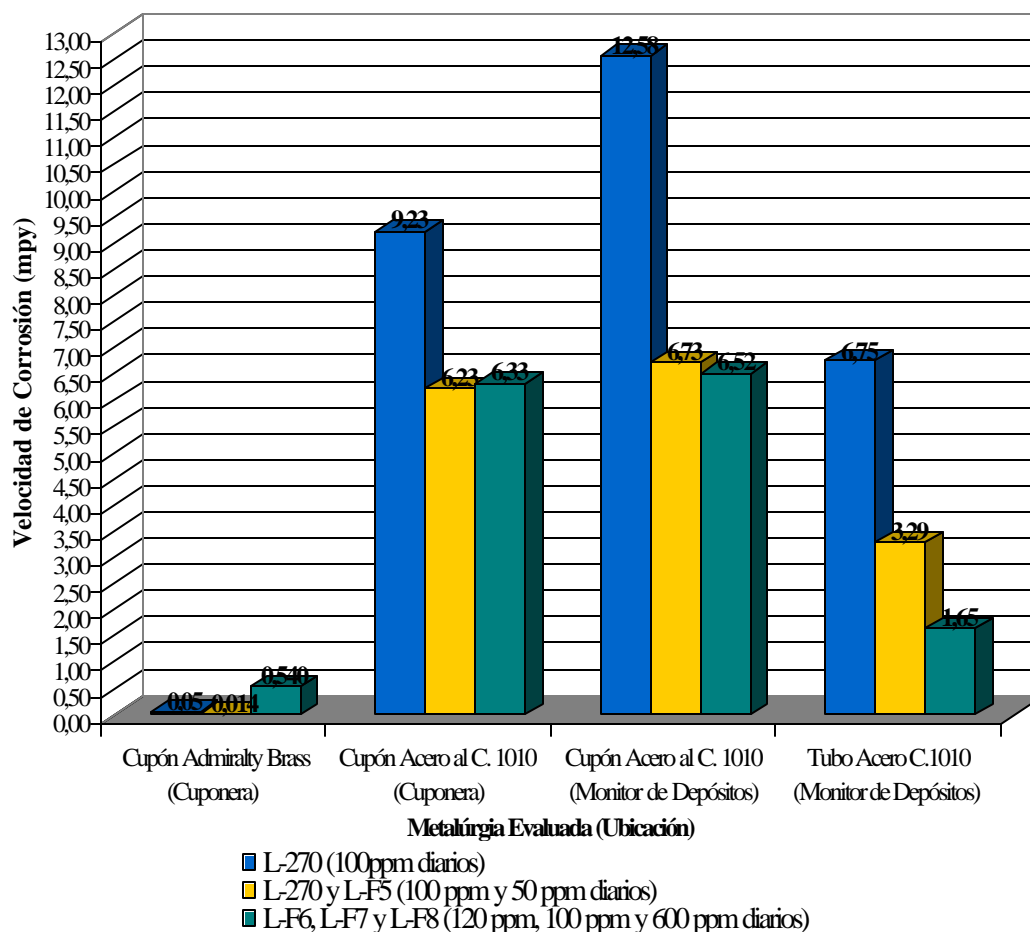
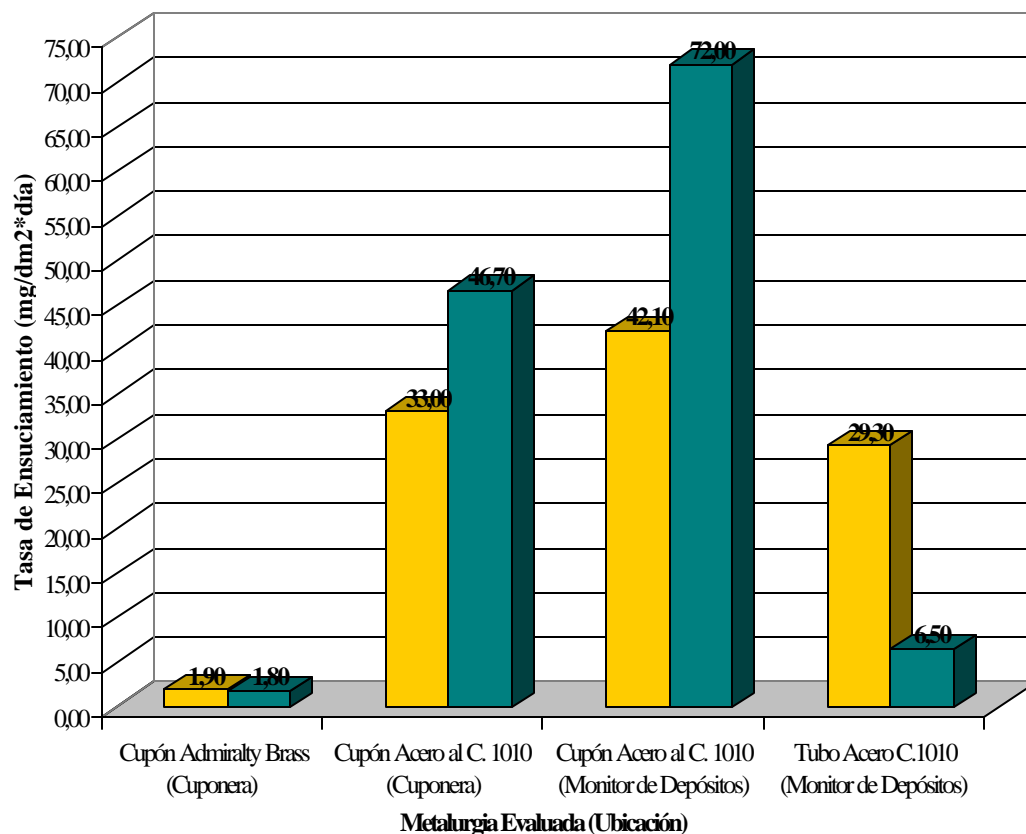


Gráfico N° 4: Velocidad de corrosión de los cupones y tubos de acero empleados en las formulaciones químicas evaluadas con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.



■ L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios) ■ L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios)

Gráfico N° 5: Tasa de ensuciamiento de los cupones y tubos de acero empleados en las formulaciones químicas evaluadas con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

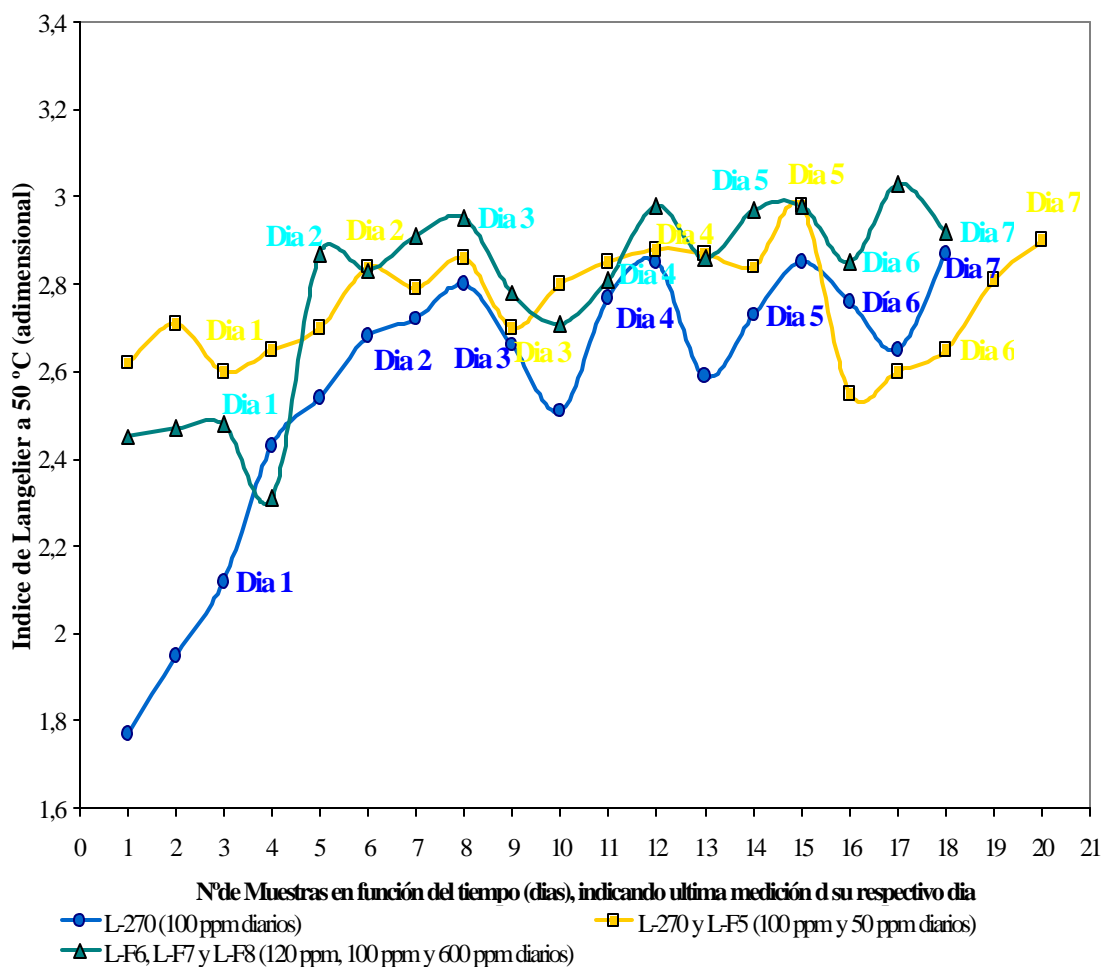


Gráfico N° 6: Índice de Saturación de Langelier a 50 °C, para todas las evaluaciones realizadas empleando la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

La Tabla N° 35 sustenta los valores de corrosión y ensuciamiento reportados en los Gráficos N° 1 y 2; mientras que la Tabla N° 36 sustenta los valores de corrosión y ensuciamiento reportados en los Gráficos N° 4 y 5. Los valores de Índices de Langelier a 50°C que sustentan los Gráficos N° 3 y 6 se sitúan en las Tablas N° 37 a la 40 para las evaluaciones donde se empleó el agua de río Caroní, mientras que las Tablas N° 41 a la 43 son de las evaluaciones donde se empleó la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

4.1.1 Observaciones de cada una de las evaluaciones realizadas con el agua del río Caroní

4.1.1.1 L-216 M2 (40 ppm diarios)

Se apreciaron cambios en el aspecto de los cupones de acero al carbono 1010 y admiralty brass, así como en el tubo del monitor de depósitos al final de la prueba. Esto puede observarse en las Figuras N° 43 hasta la 45. La corrosión se manifestó a través de la aparición de puntos marrones claros pequeños, así como también pudo apreciarse un cambio en el color de la superficie del metal de gris claro a marrón oscuro a lo largo del tubo del monitor de depósitos al final de la evaluación (Figuras N° 43 y 44)



Figura N° 43. Vista del lado izquierdo del Tubo de Acero del Monitor de Depósitos al final de la prueba con L-216 M2 (40 ppm diarios).

Se apreció una menor cantidad de puntos marrones en los cupones de acero al carbono 1010 en comparación al tubo del monitor de depósitos. Estos puntos fueron visualizados al final de la prueba (Figura N° 45). Estas características indican que ocurrió una corrosión tipo picadura, además de ensuciamiento tanto en el tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos, como en los cupones de corrosión de igual metalurgia.



Figura N° 44. Vista del lado derecho del Tubo de Acero del Monitor de Depósitos al final de la prueba con L-216 M2 (40 ppm diarios).



Figura N° 45. Vista de los cupones de admiralty brass y acero al carbono 1010 (de izquierda a derecha) al final de la prueba con L-216 M2 (40 ppm diarios).

El aumento en el valor del pH por un período de 24 horas al final de la prueba con L-216 M2; debido a la falta de dosificación en ese mismo intervalo de tiempo de dióxido de carbono al sistema, llevó a la variable pH en el agua de recirculación a valores por arriba de 7,2 durante ese lapso de tiempo. Esta alteración se refleja en la oscilación, por encima del rango especificado ($-1,39 = ISL = -2,19$) del Índice de Saturación de Langelier (ISL). El 47 % de los valores obtenidos del ISL (10 de 21 análisis) estuvieron en el rango establecido para la prueba (Tabla N° 37) y el comportamiento del Índice de Langelier en esta evaluación se observa en el Gráfico N° 3.

La concentración de hierro en el agua de recirculación aumentó de 0,6 ppm al inicio de la prueba hasta 3 ppm al final de la misma. Además, la concentración del residual de material activo de Orto Fosfato (PO_4) y Zinc (Zn) disminuyó por debajo de 8 ppm y 1,5 ppm respectivamente, es decir, menor a 40 ppm de producto L-216 M2 al final de la prueba. El comportamiento tanto de la concentración de hierro como el residual Orto PO_4 y Zn a lo largo de la evaluación, se puede observar en la Tabla N° 37.

4.1.1.2 L-F5 (50 ppm diarios)

Los cupones de acero al carbono 1010 y admiralty brass, así como el tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos se observaron más limpios en comparación con los cupones y tubo empleados en la prueba con el producto L-216 M2, tal y como se observa en las Figuras N° 46 a la 50.

El 35% de los valores (7 de 20 análisis) del Índice de Saturación de Langelier estuvieron por encima del valor máximo estipulado para esta prueba, el cual era $+0,20$. El 50 % de los valores de ISL (10 de 20 análisis) oscilaron dentro del rango establecido para dicha variable en este ensayo. El rango establecido para el ISL en esta evaluación fue de $-0,20 = ISL = +0,20$. Además, se apreció un aumento de la alcalinidad Total ($M > 45$ ppm) por encima del rango requerido para mantener el ISL entre el intervalo señalado para la prueba, como se observa en la Tabla N° 38. El comportamiento del ISL de este ensayo se visualiza en el Gráfico N° 3.



Figura N° 46. Vista del lado izquierdo del tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 (50 ppm diarios).



Figura N° 47. Vista del lado derecho del tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 (50 ppm diarios).

La concentración de hierro en el agua de recirculación se mantuvo en 1 ppm a lo largo de todo el ensayo. El residual del producto L-F5 (el cual se mide a través de Fosfato Total (PO_4)) se mantuvo entre 9 y 10 ppm (9-10 ppm PO_4) durante toda la prueba (ver Tabla N° 38).



Figura N° 48. Vista del cupón de admiralty brass ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 (50 ppm diarios).

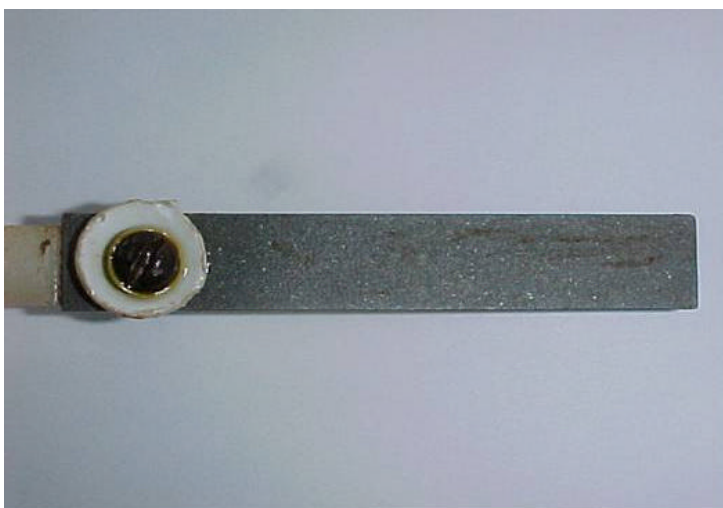


Figura N° 49. Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 (50 ppm diarios).



Figura N° 50. Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 (50 ppm diarios).

4.1.1.3 L-F5 (40 ppm diarios)

Los cupones de acero al carbono 1010 mostraron corrosión tipo picadura en ciertos sectores de sus respectivas superficies y valores de velocidad de corrosión mayores en comparación con los cupones de la misma metalurgia empleados en la prueba con el mismo producto L-F5, pero con una dosificación de 50 ppm (ver Gráfico N° 1). El aspecto de los cupones de acero al carbono 1010 al final del ensayo se aprecia en las Figuras N° 54 y 55. Tanto el tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos como el cupón de admiralty brass (Figuras N° 51, 52 y 53 respectivamente) también mostraron valores de velocidad de corrosión mayores al ensayo con L-F5 a una dosis diaria de 50 ppm. Los valores de velocidad de corrosión en unidades de milésimas de pulgada por año (mpy) se observan en el Gráfico N° 1.

La tasa de ensuciamiento para las probetas de corrosión de acero al carbono 1010 y admiralty brass en el ensayo con L-F5 a 40 ppm de dosis diaria fueron mayores que en la evaluación con el mismo producto L-F5 pero a razón de 50 ppm diarios, como se observa en el Gráficos N° 2. Ambas pruebas se establecieron con un mismo rango de Índice d Saturación de Langelier, el cual debió comprender los valores de -0,20 y +0,20.



Figura N° 51. Vista del lado izquierdo del Tubo de Acero del Monitor de Depósitos al final de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).

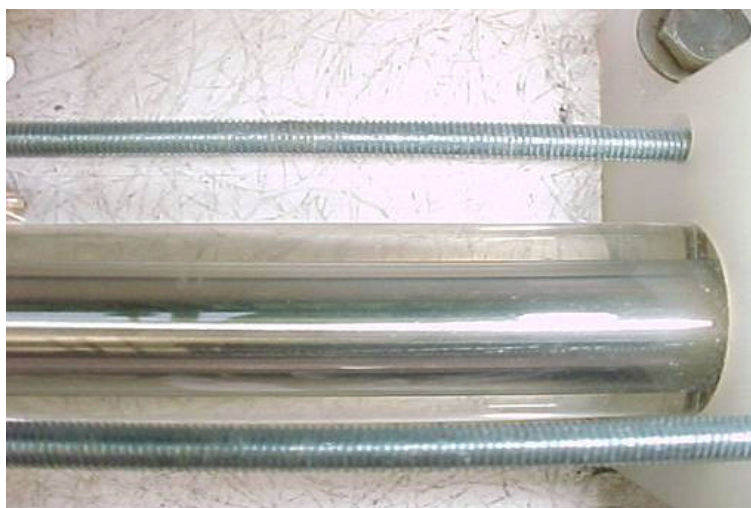


Figura N° 52. Vista del lado derecho del tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).

El 56 % de los valores obtenidos (13 de 23 análisis) estuvieron en el rango del Índice de Langelier establecido para la prueba. Los valores de dicha variable obtenidos experimentalmente se aprecian en la Tabla N° 39, mientras que el comportamiento del ISL durante la evaluación se observa en el Gráfico N° 3.

El sistema evaluado con la formulación L-F5 (40 ppm) mostró un incremento en la concentración de hierro al comienzo de la prueba, pasando de 1 a 2 ppm. El residual del producto L-F5 (el cual se mide a través de Fosfato Total (PO_4)) se mantuvo entre 7 y 8 ppm (7-8 ppm PO_4) durante gran parte de la evaluación (ver Tabla N° 39).



Figura N° 53. Vista del cupón de admiralty brass ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).

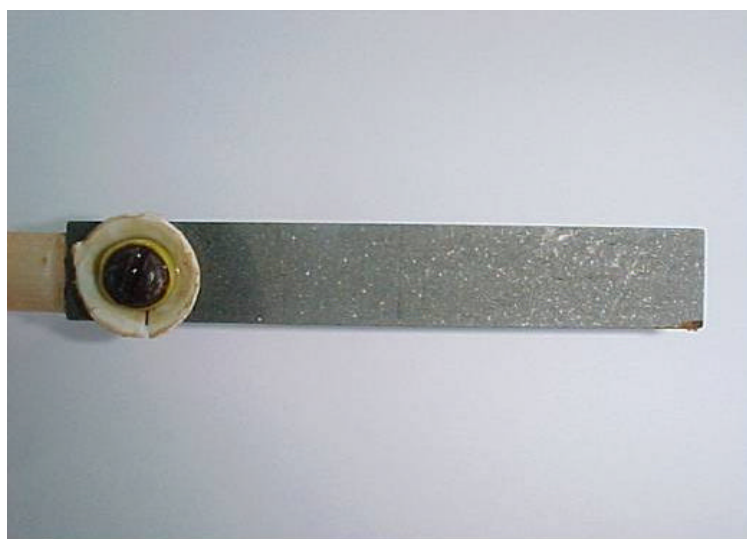


Figura N° 54. Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).



Figura N° 55. Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 (40 ppm diarios).

4.1.1.4 L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios)

El aspecto tanto de los cupones como el tubo de acero al final de la evaluación se observa en las Figuras N° 56 a la 60. Tanto en los cupones expuestos como en el tubo de acero se visualizó la presencia de picaduras en las zonas frontales del cupón, como en sus regiones laterales.

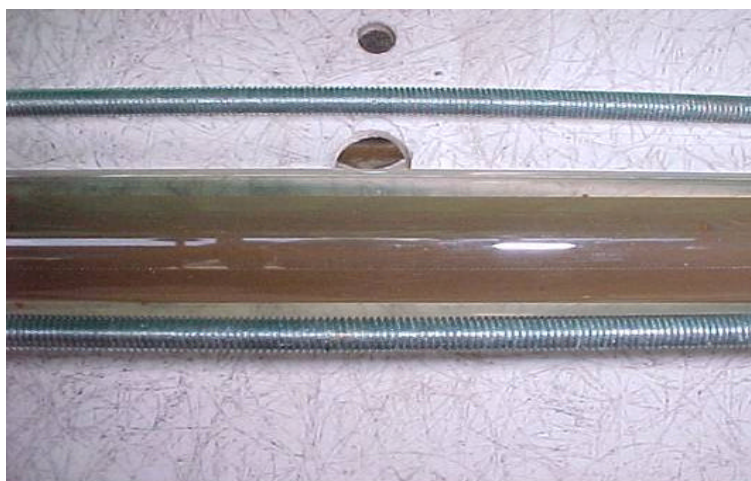


Figura N° 56. Vista frontal del tubo de acero al carbono 1010 al final de la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios).

En el tubo de acero la mayor abundancia de picaduras estuvo presente en los extremos del mismo (Figura N° 60). En esta evaluación se operó entre los valores de ISL establecidos para la prueba, como lo era el rango de -0,20 y -1,20; ya que el 87 % de los valores obtenidos del ISL (20 de 23 análisis) reportaron cantidades que se encontraron en el intervalo estipulado, tal y como se aprecia en la Tabla N° 40.

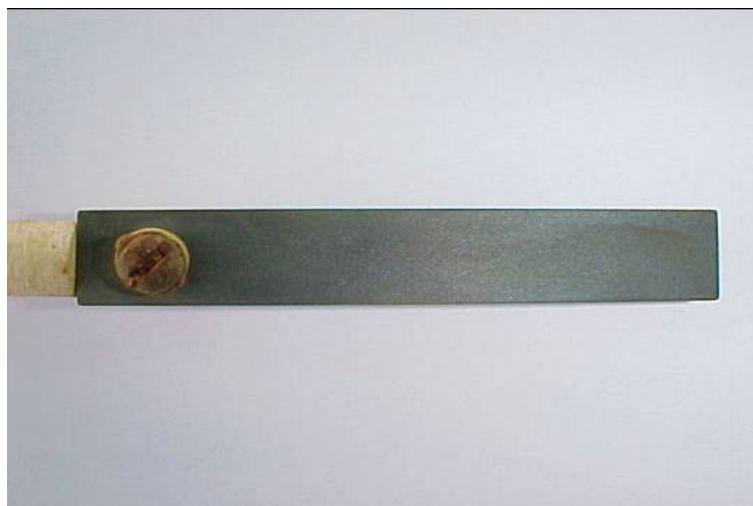


Figura N° 57. Vista del cupón de admiralty brass ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios).



Figura N° 58. Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera al final de la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios).

El residual del producto L-F5 (el cual se mide a través de Fosfato Total (PO_4)) se mantuvo entre 7 y 8 ppm (7-8 ppm de PO_4) durante gran parte de la evaluación, mientras que el residual del producto L-253 P (el cual se mide a través zinc (Zn)) se mantuvo entre el intervalo de 0,6 y 0,9 ppm (0,6-0,9 ppm Zn) a lo largo de la prueba. Los valores de fosfato total y zinc pueden observarse en la Tabla N° 40.



Figura N° 59. Vista del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios).

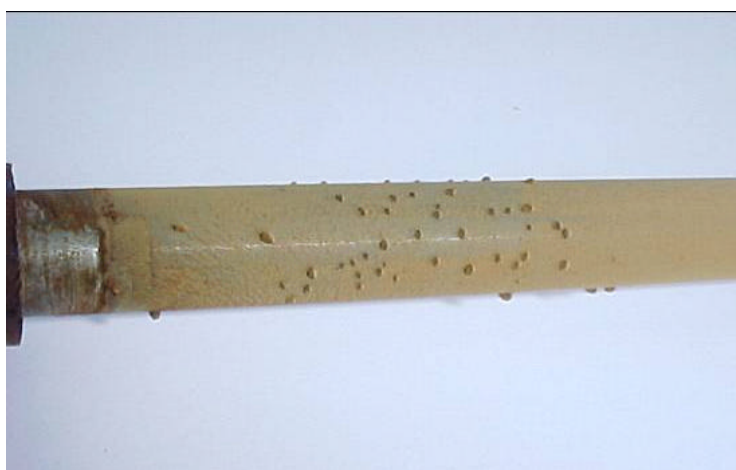


Figura N° 60. Presencia de puntos de picaduras en uno de los extremos del tubo del ubicado en el monitor de depósitos al final de la prueba con L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios).

La concentración de hierro en el agua de recirculación a comienzos de la prueba aumentó de 0,8 ppm a 3,00 ppm. Visualizando los Gráficos N° 1 y 2, los niveles de corrosión y ensuciamiento fueron mayores en los cupones de la misma metalurgia, pero menores en el tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos, en comparación con la prueba donde se valoró el producto L-216 M2.

4.1.2 Observaciones de cada una de las evaluaciones realizadas con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón

4.1.2.1 L-270 (100 ppm diarios)

Se apreció a través de los análisis de agua (tal y como se refleja en la Tabla N° 41) que la concentración de calcio en el agua de recirculación mostró un incremento menos pronunciado que la concentración de magnesio, esto indica que existió precipitación del calcio en el sistema, ya que la relación de concentraciones entre el calcio y el magnesio se debió mantener a lo largo de la evaluación. Este hecho en cuanto a la relación de concentraciones ocurre siempre y cuando el agua de reposición posea características similares a la empleada en la evaluación.

En la misma Tabla N° 41 también puede observarse la baja concentración de residual de material activo orto fosfato, oscilando entre un rango promedio de 2 a 4 ppm; cuando el rango de operación de esta variable debió mantenerse entre 6 a 7 ppm. Esto implica una precipitación del fosfato en el sistema, ya que por la purga del sistema no se perdió este ión, esto motivado al buen control que se mantuvo de dicha purga a lo largo de la prueba. También se apreciaron puntos de corrosión tipo picadura tanto en el tubo de acero al carbono 1010 como en los cupones expuestos en la evaluación.

El 83 % de los valores obtenidos del ISL (15 de 18 análisis) estuvieron en el rango establecido para la prueba (ver Tabla N° 41), y el comportamiento del Índice de Langelier en esta evaluación se observa en el Gráfico N° 6.

4.1.2.2 L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios)

Se apreciaron ligeras picaduras y una capa marrón claro en el tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos al final de la evaluación (ver Figura N° 61 y 62). Al igual que en la prueba con L-270 a 100 ppm de dosis diaria, se puede apreciar a través de la Tabla N° 42 como el aumento de la concentración de magnesio fue mayor que la del calcio, lo que indica que existió precipitación de calcio en el sistema, aunque de menores proporciones que en la prueba con L-270.



Figura N° 61. Vista de cerca del tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos, al final de la evaluación con L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios).

El 65 % de los valores obtenidos del ISL (13 de 20 análisis) estuvieron en el rango establecido para la prueba (ver Tabla N° 42) y el comportamiento del Índice de Langelier para esta evaluación se observa en el Gráfico N° 6.

Como se apreciar en la Tabla N° 42, todos los parámetros reportados disminuyeron (entre las muestras 15 y 16), este hecho ocurrió debido a una parada involuntaria, causada por fallas en el suministro eléctrico de la planta, interrumpiéndose el mismo durante un período de 6 horas y quedando entonces el sistema estancado; tiempo en el cual la corriente de purga continuo abierta, alterando de esta forma la concentración de todos los parámetros.

Se monitorearon bs cupones nuevamente, y se pudo notar que los mismos presentaban depósitos de color marrón oscuro, además de las picaduras. En el caso del cupón de admiralty brass, se pudo observar la formación de incrustaciones en dicha probeta.



Figura N° 62. Vista frontal del tubo de acero al carbono 1010 al final de la evaluación con L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios).

Al igual que en la prueba evaluando solo el producto L-270, la concentración del residual de material activo fosfato en el agua de recirculación reportó valores que oscilaban entre 2 a 4 ppm de Orto fosfato, encontrándose debajo del rango establecido (entre 15 y 16 ppm). Esto indica que el fosfato precipitó en el sistema durante la evaluación, porque al igual que en pruebas anteriores, se mantuvo un estricto control sobre el caudal de purga del sistema. Los análisis reportaron que la concentración de hierro en el sistema se mantuvo entre 1 y 2 ppm a lo largo de toda la prueba.

4.1.2.3 L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios)

Como puede apreciarse en la Tabla N° 43, la relación de concentraciones entre el Calcio y Magnesio se mantuvo a lo largo de toda la evaluación, indicativo de que se mantuvo en solución estos iones y por lo tanto bajo control las precipitaciones en el sistema. La presencia de la corrosión se hizo presente en el tubo de acero al final de la prueba y fue en la forma de picadura, tal y como se observa en la Figura N° 63.



Figura N° 63. Aspecto del tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos, al final de la prueba con los productos L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios).

El cupón de admiralty brass (Figura N° 64) no presentó en su superficie ataque de corrosión tipo picadura, pero el valor de la velocidad de corrosión fue severo, tal y como se puede observar en el Gráfico N° 4. El residual de material activo Orto Fosfato se mantuvo entre los niveles de concentración establecidos para la prueba. Solo al final de la evaluación fue que el fosfato se encontró por debajo de los 8 ppm. Aunque las concentraciones de hierro en el agua de recirculación fueron mayores a los 4 ppm, el ensuciamiento en el tubo del monitor de depósitos fue baja, tal y como se visualiza en el Gráfico N° 5, mientras que en los cupones de AC-1010, los valores de ensuciamiento fueron elevados en comparación a el del tubo.



Figura N° 64. Vista frontal del cupón de admiralty brass ubicado en la cuponera, al final de la evaluación con los productos L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios).



Figura N° 65. Vista frontal del cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera, al final de la evaluación con los productos L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios).

Es importante resaltar que ocurrieron 2 fallas de luz durante la evaluación, pero ambas no excedieron de un tiempo de una (1) hora. Este hecho pudo influir de una u otra forma en los resultados finales de la prueba. También se debe mencionar que el Índice de saturación osciló en un 94% entre el rango de valores establecido antes de efectuar el ensayo, lo cual fue de suma importancia debido a que se mantuvieron las condiciones de operación que se establecieron para la prueba.

4.1.3 Observaciones generales

En el Gráfico N° 1, se puede visualizar como la velocidad de corrosión en el cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera siempre fue más elevada que la reportada por el cupón ubicado en el monitor de depósitos. Además, el comportamiento de los valores de corrosión tanto para el tubo como para los cupones de la misma metalurgia en cada una de las pruebas fue muy similar.

En el Gráfico N° 2, la tasa de ensuciamiento ocurrida en los cupones de acero al carbono 1010 (AC-1010) ubicados en la cuponera y en monitor de depósitos tuvieron un comportamiento similar a la mostrada por la velocidad de corrosión en las mismas probetas, tal y como se observa en el Gráfico N° 1. Sin embargo, en este caso el valor de ensuciamiento en el cupón situado en la cuponera no siempre fue mayor al del cupón situado en el monitor de depósitos (como en el caso de la velocidad de corrosión), sino que en las pruebas donde fue empleado el L-216 M2 y L-F5 con L-253-P, la cantidad de ensuciamiento más elevada estuvo en la probeta situada en el monitor de depósitos.

El cupón de admiralty brass no presentó tendencia parecida al resto de los cupones de AC-1010 tanto para la rapidez de corrosión como de ensuciamiento en todas las evaluaciones que se llevaron a cabo; mientras que el tubo de acero mostró una conducta parecida de velocidad de corrosión a la obtenida en los cupones de la misma metalurgia.

Se apreció durante todas las evaluaciones efectuadas que, cuando se operaba con valores de residual de material activo PO_4 total por encima de 8 ppm, tanto los cupones como el tubo de acero presentaban un aspecto visual físico bastante favorable en lo concerniente a la protección contra la corrosión y el ensuciamiento; los resultados del ensayo con L-F5 a 50 ppm de dosificación diaria así lo confirman cuantitativamente (ver Gráficos N° 1 y 2 y Tabla N° 38) y el aspecto visual se observa en las Figuras N° 46 a la 50. Las pruebas llevadas a cabo reafirman este comportamiento.

Cuando la cantidad de material activo PO_4 total se encontró por debajo de 8 ppm, se observó que empezaron a parecer puntos de picaduras y el aspecto de la superficie tanto de las probetas como del tubo desmejoraron; esto también se puede respaldar con los valores de corrosión y ensuciamiento obtenidos en las pruebas empleando L-216 M2, L-F5 a 40 ppm diarios y L-F5 con L-253 P (ver valores de residual PO_4 total en las Tablas N° 37, 39 y 40); y que se pueden visualizar tanto en los Gráficos N° 1 y 2, como en las Figuras N° 43 a la 45 y de la 51 a la 60.

Como puede visualizarse en los Gráficos N° 1 y 2, existe una relación entre la corrosión (unidades de mpy) y el ensuciamiento (unidades de $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{dia}$). La analogía existente entre estas dos variables es que a medida que la velocidad de corrosión aumenta, la tasa de ensuciamiento también incrementa su valor y viceversa. En los Gráficos N° 1 y 2 se observa que para el caso de los cupones de acero al carbono 1010, el comportamiento tanto de la corrosión como del ensuciamiento es semejante, es decir, la prueba que reportó los valores de velocidad de corrosión más altos en los cupones del metal mencionado, fue donde se empleó el producto L-F5 con L-253 P; y esa misma evaluación fue la que reportó los valores más altos de ensuciamiento de todos los ensayos realizados

En el tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos, el comportamiento fue muy parecido al de las probetas de acero al carbono 1010, la diferencia estuvo en que el valor de velocidad de corrosión y ensuciamiento más alto fue reportado por la prueba donde se evaluó el L-216 M2, seguido por el ensayo con L-F5 y L-253 P, luego el L-F5 a 40 ppm diarios y por ultimo (la evaluación que reportó los valores de corrosión más bajos) la prueba con L-F5 a 50 ppm de dosis diaria.

A medida que se trabajó entre valores de ISL cada vez más negativos, tanto las tasas de corrosión como de ensuciamiento fueron incrementando su valor. Esto da una idea de que por medio del ISL pueden obtenerse valores de corrosión y ensuciamiento diferentes, dependiendo del rango en que sea operando el Índice de Saturación.

Para los cupones de acero al carbono ubicados en la cuponera y en el monitor de depósitos, los valores de velocidad de corrosión como de ensuciamiento junto al Índice de Saturación de Langelier (ISL) de todas las evaluaciones químicas, siguieron la misma tendencia de aumentar su valor a medida que el ISL disminuye. Esto ocurrió en los ensayos donde se empleó el L-F5 tanto a 50 como a 40 ppm de dosificación diaria.

En las pruebas con L-216 M2 y L-F5 con L-253-P, el comportamiento no se cumplió ya que la evaluación que reportó los valores de corrosión y ensuciamiento más elevados fue la prueba con L-F5 y L-253-P, la cual operó con un ISL entre un rango de -0,20 y -1,20; seguida de la prueba con L-216 M2, la cual trabajó a un rango de Langelier de -1,39 a -2,19.

Es de suma importancia resaltar que la finalidad en todas las pruebas era mantener un residual de material activo PO_4 y Zn en el agua de recirculación y un Índice de Langelier que oscilase entre el rango establecido antes de comenzar la evaluación; además de obtener valores de corrosión en los cupones de acero al carbono 1010 menores tanto a los de la Figura N° 42 para las evaluaciones con el agua del río Caroní, como a los de la Tabla N° 7 para las evaluaciones con la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón.

4.2 ANÁLISIS DE LAS OBSERVACIONES CAPTADAS EN CADA UNA DE LAS PRUEBAS EFECTUADAS Y DE LOS RESULTADOS REPORTADOS EN LOS GRÁFICOS N° 1 HASTA EL N° 6

4.2.1 L-216 M2 (40 ppm diarios)

El cambio de aspecto tanto en los cupones de acero al carbono 1010 como del tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos fue producido por el incremento de la concentración de hierro de 1 a 3 ppm al final de la prueba, ya que el pH debió mantenerse entre un rango de 6,60 y 7,20 durante toda la evaluación, para así mantener el índice de Saturación de Langelier en el rango establecido para este ensayo de -2,19 y -1,39.

Al final de la prueba, la concentración de protones aumentó debido a una falla en el control de la dosificación de dióxido de carbono (CO_2) por un período de 24 horas, lo que produjo el aumento del pH hasta valores de 8,48 (ver Tabla N° 37, muestra N° 18). Como se explica en los fundamentos teóricos en la sección 2.1.4; cuando el pH aumenta, la solubilidad del hierro disminuye, lo que implica que el hierro precipitará y el sistema es más propenso a que la cantidad de ensuciamiento se incremente.

Es importante resaltar que los valores de corrosión más definidos con la realidad son los reportados por el tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos y no los de los cupones; ya que este tubo de acero hace el papel de un intercambiador de calor, por lo que representa un área de transferencia de calor, debido a que el agua está en contacto directo con la superficie del metal, a la cual se le suministra calor (a través de una resistencia eléctrica) para aumentar la temperatura de su región; por lo tanto es la zona metálica con la temperatura más elevada y ésta reporta los valores reales de corrosión que está ocurriendo en el sistema. Mientras que el cupón (sea de la metalurgia que sea) no representa un área de intercambio de calor, porque la superficie de la probeta no transfiere calor con el agua y es por esto que solo dan una medida relativa de la corrosión dentro de un sistema dado. Aunque, los cupones permiten una inspección visual que ayudan a determinar el tipo de corrosión que puede estar sufriendo el medio (ver fundamentos teóricos, sección 2.2.5.1).

Se afirma que ocurrió una corrosión del tipo picadura por las características que presenta este tipo de ataque: presencia de puntos pequeños a lo largo de la superficie y distribuidos al azar; ataque en pequeñas áreas, etc. El ensuciamiento se detecta a través del análisis de hierro en el agua de recirculación, ya que la concentración de este mineral se incrementó de 1 a 3 ppm. Otra forma de detectar la presencia de sucio en el sistema es por medio de la apreciación visual de las probetas de corrosión, como es un cambio de color en la superficie del metal expuesto.

La reducción en el material activo PO_4 y Zn al final de la prueba fue debido a discontinuidades en el caudal de purga; por lo que la cantidad de fosfato y zinc que se perdió por el agua purgada fue variable. Esta es la razón por la cual el residual de activo en el agua de recirculación disminuyó en las postrimerías de la evaluación.

Lo importante fue que las concentraciones de material activo de Fosfato y Zinc fluctuaron entre el rango señalado para dichas variables y este intervalo puede ser observado en la Tabla N° 28, la cual indica las condiciones de operación químicas establecidas para el producto L-216 M2.

Con los valores de velocidad de corrosión obtenidos para esta prueba (reportados en el Gráfico N° 1) y tomando como referencia la Tabla N° 7 reportada en los fundamentos teóricos, en la sección 2.2.5.1; para el cupón de admiralty brass y cuyo valor de velocidad de corrosión fue 1,92 mpy, la Tabla indica que para este metal la corrosión fue del tipo severa. Mientras que en el cupón ubicado en la cuponera y la probeta situada junto con el tubo en el monitor de depósitos (de metalurgia acero al carbono 1010), los valores fueron 5,50; 4,87 y 7,55 mpy respectivamente; para este caso la Tabla N° 7 indica que la corrosión es del tipo moderada.

Como esta prueba vio disminuida la concentración de material activo en el agua de recirculación al final de la prueba, esto implicó que el sistema no pudo conservar una concentración de fosfato por encima de los 8 ppm de PO_4 , y al contener el agua de recirculación menos concentración de residual de material activo, ocurrió una menor protección en las zonas catódicas y anódicas y esto aceleró el proceso de corrosión, lo que incrementó la concentración de hierro en el agua de recirculación de 1 a 3 ppm y produjo altos valores de ensuciamiento por encima del valor permisible establecido para la metalurgia acero al carbono 1010 de $20 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{día}$ (ver Gráfico N° 2).

La tasa de corrosión en los cupones de acero al carbono 1010 fueron similares a los valores de corrosión de los cupones de la misma metalurgia que se tienen del sistema III PR3 Sidor, y cuyos valores se encuentran entre 5 y 7 mpy (Figura N° 42).

La corrosión en el cupón de admiralty brass fue del tipo severa debido a que la formulación L-216 M2 no contiene un inhibidor contra el cobre y sus aleaciones, tales como el MBT, BT y TT (definidos en la sección 2.2.4.3 de los fundamentos teóricos), por lo que adicionando cualquiera de estos tres químicos o una combinación de ellos, es muy probable que mejore la protección contra la corrosión en este tipo de metal.

4.2.2 L-F5 (50 ppm diarios)

El aspecto de los cupones más limpios en esta evaluación en comparación a la prueba con L-216 M2 se debió a que el rango de valores del Índice de Langelier en esta pruebas fue menor al rango de Langelier manejado en la prueba con L-216 M2, es decir, las condiciones de operación químicas de ISL fueron diferentes (ver Tablas N° 28 y 29).

Mientras para la prueba con L-216 M2 el rango de operación del ISL debió oscilar entre -2,19 y -1,39, para la evaluación con el producto L-F5 esta variable debió comprender el intervalo de valores entre -0,20 y +0,20. Tomando como referencia la sección 2.3.6 de los fundamentos teóricos, en la Tabla N° 9: a medida que el Índice de Saturación de Langelier disminuye su valor, el agua tiende a ser más corrosiva y por lo tanto la tendencia a las incrustaciones comienza a disminuir, es decir, que un agua con ISL más bajo (valores cada vez más negativo) tiende a ser más corrosiva. Todo lo anteriormente argumentado en este párrafo indica que para efectuar una comparación en cuanto a los valores de velocidad de corrosión y factor de ensuciamiento, los Índices de Langelier de ambas pruebas debieron haber trabajado entre valores muy similares y el rango de operación establecido para esta variable debió ser el mismo.

El mantenimiento en solución de la concentración de hierro y la baja concentración del mismo en el agua de recirculación fue otra de las razones por las cuales el aspecto de los cupones fue más favorable en el producto L-F5 que en el caso de la evaluación del L-216 M2 (ver Tablas N° 37 y 38).

La dosis de 50 ppm del producto L-F5 (el cual contiene entre 9 y 10 ppm de material activo PO_4 para dicha dosis) fue lo suficiente como para proteger el sistema contra la precipitación del hierro, manteniendo este mineral en solución con el agua a las condiciones de operación químicas (Tabla N° 29) implantadas para esta evaluación. Además, uno de los elementos que conforman la formulación L-F5 es el ácido poliaspártico (TPA) el cual posee propiedades dispersantes (ver fundamentos teóricos, sección 2.4.2.6). Esta es otra de las razones por la cuales el hierro se mantuvo con una concentración de 1 ppm en el agua de recirculación durante toda la prueba.

El incremento de la alcalinidad total fue realizado de forma intencional y se hizo a través de la disminución del caudal de purga, lo que llevó a que los ciclos de concentración aumentaran. Al aumentar la alcalinidad M, el ISL también se incrementó (manteniendo el resto de las variables de las cuales depende Langelier con muy poca alteración), lo que trajo como consecuencia que el valor de ISL estuvo por encima del rango establecido en aproximadamente el 35 % de los valores experimentales obtenidos en esta evaluación (ver Tabla N° 38). Es importante señalar que el 50 % de los valores experimentales del ISL conseguidos (10 de 20 análisis) estuvieron dentro del rango de operación establecido para dicha variable, lo que indica que la evaluación sí trabajó en las condiciones de operación químicas señaladas para esta prueba, tanto en el intervalo de concentraciones de residual de material activo Fosfato Total, como del Índice de Langelier.

Una concentración adecuada de producto L-F5 dosificado al sistema y un estricto control de las variables que rigen el ISL; tales como el pH, la dureza cálcica y la alcalinidad total, permitieron controlar la corrosión y el ensuciamiento durante la evaluación; esto se apreció tanto en las fotos recabadas al final del ensayo, en las Figuras N° 46 a la 50, como en los Gráficos N° 1 y 2.

En dichos Gráficos N° 1 y 2, los valores de velocidad de corrosión en los cupones de acero al carbono 1010 ubicados en la cuponera como en el monitor de depósitos fueron 1,69 y 0,91 mpy respectivamente; mientras en el tubo fue de 0,00 mpy, resultando estos tres valores de corrosión estar por debajo del rango de 5 a 7 mpy del sistema III PR3 Sidor (Figura N° 42) y están a la vez por debajo de 2 mpy, cantidad máxima permisible establecida para el tubo de AC-1010, el cual (en teoría y como se explica en la sección 4.2.1) debe alcanzar los valores más altos de corrosión, por el papel que realiza de simular un intercambiador de calor. Mientras que la tasa de ensuciamiento para las probetas y tubo de AC-1010 fueron 13,51; 6,45 y 3,57 mg/dm²*dia respectivamente, encontrándose por debajo del valor máximo permisible de 20 mg/dm²*dia establecido para la metalurgia de AC-1010. De todas las pruebas efectuadas, esta fue la que reportó los valores más bajos de corrosión como de ensuciamiento en el tipo de acero referido.

A pesar de no contener inhibidores de corrosión contra el cobre y sus aleaciones, el cupón de admiralty brass presentó un valor de corrosión de 0,26 mpy, y tomando como referencia la Tabla N° 7, esto indica una corrosión moderada en este tipo de metal, por lo que si se agrega un inhibidor del cobre, es probable que la velocidad de corrosión en este metal disminuya. Para los valores pertenecientes a los cupones y el tubo de acero al carbono 1010, el tipo de corrosión que ocurrió en la prueba fue del tipo insignificante.

A diferencia de la formulación L-216 M2, el producto L-F5 contiene ácido poliaspártico (TPA), por lo que esta es una de las razones por las cuales disminuyó la velocidad de corrosión en el acero al carbono 1010 y en el admiralty brass. La otra razón es el rango de operación del ISL en el cual se trabajó este ensayo.

4.2.3 L-F5 (40 ppm diarios)

El incremento en el valor de la velocidad de corrosión produjo una mayor concentración de hierro en el sistema y esto acarrió una mayor tasa de ensuciamiento tanto en los cupones como en tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos; debido a que se redujo la dosificación de producto químico y por lo tanto el residual de material activo fue menor. Los valores de ISL estuvieron en el rango establecido para la prueba, el cual fue $-0,20$ y $+0,20$. Es importante destacar que la presencia de una menor dosis de producto en el agua de recirculación, incrementó la tasa de ensuciamiento en la evaluación; esto en comparación con la prueba donde se empleó el mismo producto L-F5 pero a una dosis diaria de 50 ppm.

Al igual que en la prueba con L-216 M2, se puede afirmar que ocurrió una corrosión del tipo picadura por las características que presenta este tipo de ataque: presencia de puntos pequeños a lo largo de la superficie y distribuidos al azar; ataque en pequeñas áreas, etc.

Los valores de corrosión y ensuciamiento fueron mayores a los de la prueba con L-F5 (50 ppm de dosificación) porque la concentración del residual de material activo fosfato en el agua de recirculación fue menor a 8 ppm. El rango de Índice de Langelier durante el ensayo fue muy similar al obtenido en la evaluación a 50 ppm, aunque el intervalo establecido antes de la prueba fue el mismo ($-0,20 = ISL = +0,20$) tanto a 50 como a 40 ppm de dosificación del producto L-F5. Esta es la razón por la cual se pueden comparar las velocidades de corrosión y ensuciamiento de ambos ensayos.

Al igual que el ensayo con el producto L-F5 a 50 ppm de dosis diaria, más del 50% de los valores de ISL obtenidos durante la evaluación estuvieron dentro del rango establecido para la prueba, el cual era entre $-0,20$ a $+0,20$. Esta es una razón más para afirmar que los valores de corrosión y ensuciamiento entre estos dos ensayos pueden compararse, es decir, entre las evaluaciones con el químico L-F5 a 50 ppm y a 40 ppm de dosificación diaria.

Debido al aumento de la corrosión en el sistema, la concentración de hierro mostró un incremento de 1 a 2 ppm al comienzo de la prueba; esto trajo como consecuencia que el ensuciamiento también aumentó en los cupones tanto de acero al carbono 1010 como de admiralty brass y, además en el tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos, como se ilustra en el Gráfico N° 2. Es importante destacar que el hierro es el principal agente causante del ensuciamiento y en este ensayo el mismo fue producido por la corrosión que sufrió el sistema.

La dosificación de 40 ppm de producto fue para observar el comportamiento del sistema con menor cantidad de material activo y ver si el químico protegía contra la corrosión y el ensuciamiento satisfactoriamente; es decir, si con menor cantidad de producto se podían obtener valores muy próximos de mpy y $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$, a los obtenidos en la prueba con 50 ppm de dosis diaria.

Los resultados en cuanto a la velocidad de corrosión de esta prueba (40 ppm de dosis) en comparación con la evaluación empleando el mismo químico, pero con una dosis de 50 ppm; reportó un incremento de 1,69 mpy a 3,20 mpy para el cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera, es decir, la corrosión en el cupón se incrementó en un 89 % y para el cupón de la misma metalurgia ubicado en el monitor de depósitos, este pasó de 0,91 mpy a 1,60 mpy, aumentando la velocidad de corrosión en un 76 %.

Aunque el incremento de la corrosión fue más de 75 % para ambos casos, los valores de velocidad de corrosión fueron aceptables en comparación con los datos del Sistema III, PR3 Sidor (Figura N° 42). Por lo tanto, y dependiendo de los requerimientos que estipule el cliente en cuanto a los valores máximos permisibles de corrosión y ensuciamiento que puede sufrir un determinado sistema, será viable mantener una dosis de 40 ppm o será necesario incrementar la concentración de L-F5 hasta 50 ppm o más. Los valores de ensuciamiento en el AC-1010 también resultaron estar por debajo del límite máximo permisible, y el cual fue de $20 \text{ mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{día}$.

Según la Tabla N° 7 (fundamentos teóricos, sección 2.2.5.1), la corrosión sufrida por el cupón de acero al carbono 1010 ubicado en la cuponera fue leve; mientras que en el resto de los cupones y el tubo de acero al carbono 1010 la corrosión fue del tipo insignificante. Los valores de corrosión tanto para los cupones como del tubo de acero se pueden observar en el Gráfico N° 1.

4.2.4 L-F5 y L-253 P (40 ppm y 10 ppm diarios)

Con el rango de Langelier en que operó esta prueba (el cual fue entre -0,20 y -1,20) y como se aprecia en el Gráfico N° 1 y 2, los valores de corrosión y ensuciamiento estuvieron por encima de los obtenidos en la prueba con L-F5 tanto a 50 ppm como a 40 ppm, pero por debajo de los reportados por la prueba con L-216 M2 para el caso del tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos. Esto verifica el comportamiento que existe entre la velocidad de corrosión y la tasa de ensuciamiento con relación al Índice de Langelier: cuando el intervalo de operación del ISL es cada vez más negativo, los valores de corrosión y ensuciamiento son cada vez peores, es decir, son más altos en magnitud; mientras que cuando el intervalo de ISL es cada vez más positivo, los valores de corrosión y ensuciamiento son mucho mejores, es decir, son más bajos en magnitud.

Es importante destacar que el comportamiento que existió entre la velocidad de corrosión, la tasa de ensuciamiento y el Índice de Langelier fue que a medida en que el índice de saturación disminuyó, la corrosión y el ensuciamiento incrementaron su magnitud. Es importante resaltar que el valor de corrosión que se adapta más a la realidad es el que reporta el tubo de acero al carbono 1010 ubicado en el monitor de depósitos, por todo lo argumentado en el segundo párrafo de la sección 4.2.1.

Fue importante que el 87% de los valores del ISL obtenidos en esta evaluación estuvieron entre el rango establecido para la prueba, es decir, entre -0,20y -1,20; ya que los valores de corrosión y ensuciamiento de este ensayo dependieron más del estancamiento que sufrió el agua de recirculación a comienzos de la prueba que de las alteraciones fuera del rango que pudo causar el Índice de Langelier.

Operar entre un rango de 7 a 8 ppm de residual de material activo Fosfato Total no fue el más adecuado para la evaluación. Esto se puede afirmar debido a los valores de corrosión y ensuciamiento obtenidos en el ensayo, tal y como se aprecian en los Gráficos N° 1 y 2. En la evaluación con L-F5 a 50 ppm de dosis diaria, la cantidad de residual de material activo osciló entre un rango de 9 a 10 ppm de fosfato y los resultados tanto de corrosión como de ensuciamiento fueron satisfactorios; mientras que en el resto de las pruebas el PO_4 residual estuvo por debajo de 8 ppm. Estas concentraciones de residual empleadas en las evaluaciones son un gran indicativo de la cantidad mínima de residual de material activo que debe contener el agua de recirculación para controlar la corrosión como el ensuciamiento en el sistema.

La idea de dosificar el producto L-253 P fue para minimizar la corrosión tipo picadura, ya que el material activo de dicho químico es el zinc y como se menciona en los fundamentos teóricos, en la sección 2.2.4.2.1, la contribución más importante de este metal en los programas de tratamiento de agua de enfriamiento radica en la capacidad que tiene para inhibir la presencia de picaduras en el sistema. Además, es uno de los inhibidores de corrosión más económicos actualmente del mercado.

A causa de la falla de luz por un período de 2 horas durante la prueba, la concentración del hierro en el agua de recirculación aumentó de 0,8 a 3 ppm; debido al estancamiento del agua durante el intervalo de tiempo mencionado a comienzos de párrafo, lo que ocasionó una corrosión en el sistema y que se reflejó tanto en los cupones como en el tubo de acero al carbono 1010. Esto ocurrió debido a que ni el fosfato ni el zinc protegen contra la corrosión en aguas estancadas, sino en aguas en movimiento; ya que tanto el fosfato como el zinc no forman película en ausencia de oxígeno, como es el caso que ocurre en las aguas estancadas.

Tomando como referencia la Tabla N° 7, perteneciente a la sección 2.2.5.1 de los fundamentos teóricos, la corrosión ocurrida tanto en los dos cupones de acero al carbono 1010 como en el tubo de acero, fue del tipo moderada, mientras que la corrosión en la probeta de admiralty brass fue del tipo severa.

En esta evaluación, los niveles de corrosión y ensuciamiento en el tubo de acero al carbono 1010 fueron menores a los de la prueba con L-216 M2, debido a que el rango de operación del ISL fue más negativo en el ensayo con L-216 M2 que en la prueba empleando L-F5 con L-253 P. Es importante resaltar que a pesar de que los valores de corrosión estuvieron por encima del valor máximo permisible establecido tanto para los cupones como al tubo de metalurgia acero al carbono 1010, los valores de velocidad de corrosión se encontraron por debajo de la data del Sistema III PR3 Sidor (Figura N° 42).

4.2.5 L-270 (100 ppm diarios)

La precipitación del calcio ocurrió porque el agua se saturó con dicho ión debido al aumento de los ciclos de concentración y por lo tanto el agua no pudo mantener dicho ión en solución y precipitó. Con el magnesio no se tiene ese inconveniente, porque las sales de magnesio precipitan a pH mayores de 10,20 y en ninguna muestra del agua de recirculación, el pH sobrepasó el valor de 10. Por esto es que los ciclos de concentración fueron calculados con el ión magnesio.

Empleando la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón y como puede apreciarse en el Gráfico N° 4, esta fue la evaluación que reportó los valores más altos de corrosión y esto fue debido a que la concentración del residual de material activo (PO_4) siempre estuvo por debajo del valor de concentración establecido (mínimo de 6 ppm) antes de la prueba y por lo tanto no proporcionó protección contra el proceso corrosivo.

A pesar de que se trabajó dentro del rango del ISL establecido para la prueba, los valores de corrosión tanto en los cupones de acero al carbono ubicados tanto en la cuponera como en el monitor de depósitos fueron extremadamente altos para este tipo de metalurgia (velocidad de corrosión > 9 mpy para este tipo de metalurgia), mientras que la presencia de incrustaciones también fue inminente, pero de una forma menos pronunciada que la corrosión, por lo que a priori se puede establecer que el producto L-270 no es lo suficiente como para proteger al sistema contra la corrosión y las incrustaciones en las condiciones de operación en las que se llevó a cabo la prueba.

La velocidad de corrosión en el admiralty brass reportó un valor aceptable contra la corrosión, como se aprecia en el Gráfico N° 4, en comparación con las velocidades de corrosión reportadas en Tabla N° 7 (sección 2.2.5.1 de los fundamentos teóricos).

4.2.6 L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios)

La falla de luz por aproximadamente 6 horas fue la causante de que el sistema se alterara, y esto incidió notablemente en los valores obtenidos de velocidad de corrosión y ensuciamiento obtenidos al final de la prueba, ya que ni la formulación L-270 y L-F5 protegen contra la corrosión en aguas estancadas.

También existió la presencia de incrustaciones, como fue en el caso del cupón de admiralty brass y por esto fue que dicho cupón reportó un valor bastante bajo contra la corrosión, ya que la capa de precipitado formado en la superficie del metal protege contra la corrosión. Como el calcio y el fosfato precipitaron, y en el cupón de admiralty brass se notó un precipitado de color marrón oscuro, es muy probable que entre las incrustaciones que se formaron este la de fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Al igual que en la evaluación empleando solo el producto L-270, las condiciones de operación en cuanto al Índice de Langelier fueron mantenidas en el intervalo de valores establecido antes del ensayo (ver Tabla N° 42), por lo que los resultados de corrosión y ensuciamiento estuvieron influenciados por la capacidad que posee el producto de inhibir estos dos problemas ocasionados por el agua. Los valores de corrosión y ensuciamiento tanto en los cupones como en el tubo ubicado en el monitor de depósitos se pueden apreciar en los Gráficos N° 2 y 3 respectivamente.

La velocidad de corrosión tanto en los cupones como en el tubo estuvo por arriba del valor máximo permisible de 2 mpy, mientras que el ensuciamiento sobrepasó los 20 $\text{mg/dm}^2 \cdot \text{día}$ establecido antes de la evaluación. Es importante destacar que aunque la concentración de hierro en el agua de recirculación fue baja (< 2 ppm), el ensuciamiento mostrado por los cupones y el tubo fue elevada, y la razón de ello fue en parte a estancamiento del agua debido a la falla de luz ocurrida durante la ejecución de la prueba.

4.2.7 L-F6, L-F7 y L-F8 (120 ppm, 100 ppm y 600 ppm diarios)

Para esta evaluación, tanto la concentración del calcio como el residual de material activo en el agua de recirculación se mantuvieron entre los valores establecidos antes de arrancar la prueba, lo que implicó que los productos químicos empleados en la evaluación mantuvieron el ión calcio en solución y el residual de activo fue lo suficiente como para mantener controlado la corrosión del sistema. A pesar de que la concentración de hierro fue mayor, la velocidad de corrosión de los cupones de acero al carbono fue similar, y la corrosión fue menor en el tubo del monitor de depósitos en comparación con los valores obtenidos en la prueba empleando L-270 y L-F5. Lo que si reportó valores más altos fue la velocidad de ensuciamiento, tal y como se puede apreciar en el Gráfico N° 5.

En las tres pruebas donde fue empleada la mezcla de las aguas de los ríos Aroa-Sanchón, el rango de operación del ISL fueron similares, por lo que (a diferencia de las evaluaciones hechas con el agua del río Caroní) si puede efectuarse una comparación de cual producto proporcionó la mejor protección contra la corrosión y el ensuciamiento. Observando los Gráficos N° 4 y 5 se puede establecer que la evaluación que mostró mayor protección contra las problemáticas causadas por el agua fue donde se evaluaron los productos L-F6, L-F7, y L-F8, a pesar de que la velocidad de ensuciamiento de los cupones fue elevada. Es muy probable que de seguir realizando evaluaciones con dicha agua, se obtenga una formulación que reporte cantidades aun más bajas de corrosión y ensuciamiento, empleando las mismas condiciones de operación del ISL.

Al igual que como ocurrió en las evaluaciones con el agua del río Caroní, un residual de material activo orto PO_4 por encima de 8 ppm, suministró una adecuada protección contra la corrosión en la evaluación donde se emplearon las formulaciones L-F6, L-F7 y L-F8. A diferencia de las otras dos evaluaciones (L-270y L-270 con L-F5), donde la concentración residual de PO_4 siempre estuvo por debajo de los 8 ppm. Lo cual es un indicativo de que esta concentración de fosfato es la idónea para mantener tanto la corrosión como en ensuciamiento bajo control.

4.2.8 Análisis Generales

La tasa de corrosión en los cupones ubicados en la cuponera siempre fue mayor (para la misma metalurgia) que la reportada por los cupones situados en el monitor de depósitos, porque las mayores temperaturas se registraron a la entrada de la cuponera, donde está ubicado el calentador de agua del sistema; mientras que la temperatura del agua que circulaba por el monitor de depósitos era menor, ya que provenía directamente del tanque de almacenamiento, donde se acumulaba el agua proveniente de la torre de enfriamiento piloto y dicho fluido contenía una temperatura menor que en la salida del calentador.

El comportamiento de la velocidad de corrosión y ensuciamiento que mostraron tanto los cupones como el tubo de acero al carbono 1010 dependieron del ISL, ya que a medida que los rangos del Índice de Saturación fueron cada vez más negativos, entonces los valores de corrosión y ensuciamiento se incrementaron. En el caso contrario (ISL que tendieron a ser positivos), la corrosión y ensuciamiento disminuyó; por ello existe una relación directa entre el Índice de Langelier, la corrosión y el ensuciamiento. A medida que el ISL aumenta, la corrosión y el ensuciamiento disminuyen.

La evaluación que reportó los valores más altos de corrosión y ensuciamiento en los cupones de AC-1010 fue donde se empleó el producto L-F5 junto al L-253 P, y esto fue debido a que la concentración de hierro al comienzo de dicha prueba aumentó considerablemente (ver Tabla N° 40), lo que indica que ocurrió una alta velocidad de corrosión desde el inicio del ensayo, lo cual acarrió un ensuciamiento elevado en el ensayo. Mientras con el producto L-216 M2, la velocidad de corrosión se incrementó al final del ensayo, ya que el indicativo de que este hecho acaeció debido al incremento de la concentración de hierro en las postrimerías de la evaluación (ver Tabla N° 37). Esta diferencia en cuanto al tiempo que tardó el hierro en aumentar su concentración en el agua de recirculación fue lo que llevó a que la prueba con L-F5 junto al L-253 P reportara mayores valores de corrosión y ensuciamiento en comparación con el ensayo donde fue empleado el L-216 M2.

La variable que relaciona la corrosión con el ensuciamiento es el hierro, ya que si sube la concentración de dicho mineral en el agua de recirculación es porque la velocidad de corrosión se ha incrementado y por lo tanto el sistema será más propenso a sufrir ensuciamiento, debido a la mayor presencia de dicho mineral en el agua de recirculación. Variables como el pH, la propia velocidad de corrosión, el material activo del producto y la cantidad de dispersante dosificado al agua serán los que mantendrán bajo control al hierro.

Los resultados de la prueba con el producto L-F5 a 50 ppm, donde fue dosificado una concentración de residual de material activo mayor a 8 ppm de fosfato, en comparación a los ensayos (L-216 M2 a 40 ppm, L-F5 a 40 ppm; y L-F5 con L-253 P a 40 y 10 ppm) en donde el residual de fosfato se encontró por debajo de los 8 ppm, indicaron que la cantidad de PO_4 necesaria para proteger el sistema contra la corrosión y el ensuciamiento, debe estar por encima de los 8 ppm.. Esto se alega debido a la apariencia mostrada tanto por los cupones como el tubo del monitor de depósitos, donde se apreció corrosión del tipo picadura cuando se empleó una cantidad de material activo menor a los 8 ppm de fosfato, y a los resultados de corrosión y ensuciamiento obtenidos en las evaluaciones, los cuales se aprecian en los Gráficos N° 1 y 2.

Hay que hacer notar que para el caso en que un sistema opera con un Índice de Langelier menor a cero ($ISL < 0$), es decir, un agua con tendencia corrosiva, el cupón reporta valores de corrosión menores que el real, porque a mayor temperatura mayor velocidad de corrosión. Es por ello que el tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos es el elemento que reporta la corrosión real que sufrió el sistema de enfriamiento piloto LIPESA, ya que el tubo transfiere calor con el agua y por lo tanto es la superficie más caliente en comparación con el cupón, porque las probetas no son superficie de intercambio de calor. Un análisis más detallado sobre el comportamiento de la corrosión tanto en el tubo como en el cupón, se explica en la sección 4.2.1 perteneciente a la evaluación con el producto L-216 M2 a 40 ppm de dosis diaria.

CONCLUSIONES

- ◆ El aspartato térmicamente polimerizado (TPA) funcionó como inhibidor de corrosión en el agua del río Caroní, a través de las evaluaciones realizadas en el sistema piloto LIPESA con la formulación L-F5, a las condiciones de operación en que se efectuaron las pruebas.
- ◆ La velocidad de corrosión empleando el producto L-F5 a 50 ppm, bajo las mismas condiciones de operación, fue menor a la obtenida con el mismo producto pero a 40 ppm, por lo tanto la dosificación empleada de 50 ppm de dicho producto fue adecuada.
- ◆ La corrosión y el ensuciamiento en el tubo de acero del monitor de depósitos en la prueba con la formulación L-216 M2 (bajo las condiciones de operación en que se llevó a cabo la evaluación) fue mayor que en la prueba con los productos L-F5 y L-253 P, ya que el rango del ISL fue más negativo, lo que implica que el agua tiende a ser más corrosiva y en consecuencia la concentración de hierro en la recirculación fue de un valor más elevado en la prueba con el producto L-216 M2.
- ◆ Una concentración de residual de material activo PO_4 por encima de 8 ppm (junto con el control del Índice de Langelier) fue lo suficiente como para controlar la corrosión y el ensuciamiento en el sistema (ver los Gráficos N° 1, 2, 4 y 5). Esto implicó el control de la concentración de hierro en el agua de recirculación.
- ◆ El análisis de hierro permitió saber si la corrosión en el sistema aumentaba o disminuía a lo largo de la evaluación. Además, este mismo análisis suministraba información en cuanto a si el sistema era propenso a sufrir de ensuciamiento.
- ◆ El sistema de enfriamiento piloto LIPESA fue una herramienta que permitió evaluar diferentes tratamientos químicos, sin afectar el sistema real que se estaba simulando.

- ◆ No se pueden comparar velocidades de corrosión y ensuciamiento entre pruebas en que los ensayos involucrados hayan operaron entre valores de ISL muy diferentes.
- ◆ Existe una relación directa entre la velocidad de corrosión y la tasa de ensuciamiento, y estas dos variables se encuentran relacionadas de forma inversa con el Índice de Saturación de Langelier.
- ◆ Para el caso de las evaluaciones efectuadas con las mezcla de los ríos Aroa-Sanchón, todas las pruebas pueden ser comparables en cuanto a los valores de corrosión y ensuciamiento porque operaron bajo un rango muy similar de Índice de Saturación de Langelier.
- ◆ De las evaluaciones realizadas con el agua de los ríos Aroa-Sanchón, la que reportó los mejores valores de inhibición de la corrosión fue en donde se emplearon los productos L-F6, L-F7 y L-F8 a una dosis de 120, 100 y 600 ppm diarios respectivamente.

RECOMENDACIONES

- ◆ Agregar un inhibidor de corrosión contra el cobre y sus aleaciones, en caso de emplear el producto L-F5 y L-216 M2 en un sistema en el cual contenga tuberías y accesorios de cobre.
- ◆ Evaluar el L-F5 a las condiciones de Índice de Saturación de Langelier en el cual se evaluó el L-216 M2, para así realizar una comparación directa entre estos dos productos.
- ◆ En futuras evaluaciones, insertar cupones de otras metalurgias (acero inoxidable, aluminio, etc.), para así manejar más datos en cuanto a distintos tipos de metales.
- ◆ Continuar las evaluaciones, empleando aguas de otras regiones que sean utilizadas por industrias y probando productos químicos nuevos, para así conseguir nueva tecnología que permitan a LIPESA aumentar su competitividad en otros mercados, ya sean nacionales o internacionales.
- ◆ Variar las dosis diarias de producto empleando los químicos evaluados en la investigación, en la búsqueda de reducir aun más los valores de corrosión y ensuciamiento. Por supuesto, sin sobrepasar la relación que debe sostenerse en lo que se refiere a costos-resultados.
- ◆ Realizar combinaciones entre las formulaciones nuevas que fueron probadas en las evaluaciones con la torre piloto, para así ver si las propiedades sinérgicas que se obtienen son mejores a las conseguidas en esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Lipesa S.A, **“Manual de Química Básica del Agua”**. Venezuela (2000).
- [2]. Kemmer F. y McCallion J; Nalco Chemical Company, **“Manual del Agua: su Naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones”**. Tomo I y II. Editorial McGraw Hill. México (1998). Capítulos 4,20 y 24.
- [3]. Lipesa S.A, **“Manual de Tratamiento de Aguas de Enfriamiento”**. Venezuela.
- [4]. Lipesa S.A, **“Tratamiento Químico del Agua”**. Segunda Edición. Editorial Impregraf. Venezuela (1998). Capítulo 4.
- [5]. Goldin J; Sistemas Anticorrosivos CORROMAT C.A, **“Prevención de la Corrosión en Proyectos de Ingeniería”**. Cuarta Edición. 1990.
- [6]. Fontana M. and Greene N; **“Corrosión Engineering”**. Second Edition. Editorial McGraw Hill. Canada (1988). Chapter 3.
- [7]. Schroeder C.D; **“Solutions to Boiler and Cooling Water Problems”**. Second Edition. Chapter 9,10 and 11.
- [8]. LIPESA;**“Problemas Relacionados con el Proceso:Corrosión”**.Venezuela(2000).
- [9]. Cowan J. and Weintritt D; **“Water-Formed Scale Deposit”**. Gulf Publishing Company. Chapter 3, 6 and 7.
- [10].Lipesa S.A; **“Problemas Relacionados con el Proceso: Incrustaciones”**. Venezuela (2000).
- [11]. Lipesa S.A; **“Manual Técnico de Productos Comerciales”**. Venezuela (2003).
- [12]. Conference Paper AWT 2002. **“Laboratory and field development of a novel environmentally acceptable scale and corrosion inhibitor”**. Corporation Donlar; año 2000.
- [13]. TANÍS, James .N. **“Procedures of Industrial Water Treatment”**. Connecticut, USA.1987. Chapter 29.

ANEXOS

Anexo N° 1: Tablas con los análisis recabados en todas las pruebas efectuadas.

Tabla N° 37: Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-216 M2 (40 ppm diarios) y agua del Caroní.

Muestra	Rep.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	8,56	7,85	7,91	7,96	8,10	6,66	6,96	6,90	6,61	6,93	6,84
Alc. M, ppm CaCO ₃	20,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	32,00	33,00	34,00
D. Total, ppm CaCO ₃	17,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	26,00	27,00	28,00	29,00
D. Ca, ppm CaCO ₃	15,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	24,00	25,00	26,00
Conduct., µmhos/cm	32,00	110,00	110,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Hierro Total, ppm Fe	0,20	0,20	0,40	0,50	0,80	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Ciclos de Concentr.	NA	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,53	1,60	1,67	1,73
Zinc, ppm Zn	NA	1,79	1,80	1,58	1,30	1,65	1,50	1,43	1,49	1,32	1,41
OrtoFosfato, ppmPO ₄	NA	16,00	15,00	11,50	10,00	9,00	8,00	8,00	9,00	9,00	8,05
ISL a 30 °C	NA	-0,98	-0,92	-0,87	-0,73	-2,17	-1,87	-1,93	-2,17	-1,82	-1,88
ISL a 50 °C	NA	-0,58	-0,52	-0,47	-0,33	-1,77	-1,47	-1,53	-1,77	-1,42	-1,48

Muestra	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
pH	6,84	6,70	6,76	6,37	8,10	8,22	8,31	8,48	6,97	6,12	7,08
Alc. M, ppm CaCO ₃	34,00	34,00	34,00	36,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	38,00	38,00
D. Total, ppm CaCO ₃	29,00	29,00	29,00	31,00	31,00	31,00	31,00	31,00	31,00	32,00	32,00
D Ca, ppm CaCO ₃	26,00	26,00	26,00	27,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	29,00	29,00
Conduct., µmhos/cm	100,00	100,00	90,00	90,00	100,00	100,00	100,00	90,00	90,00	90,00	80,00
Hierro Total, ppm Fe	1,00	1,00	1,00	1,00	1,50	1,50	2,00	2,00	3,00	3,00	3,00
Ciclos de Concentr.	1,73	1,73	1,73	1,80	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,93	1,93
Zinc, ppm Zn	1,41	1,38	1,54	1,77	1,93	1,78	1,83	1,56	2,11	2,83	1,33
OrtoFosfato, ppmPO ₄	8,05	7,90	7,80	8,00	8,50	8,50	7,50	6,00	6,50	6,00	5,00
ISL a 30 °C	-1,88	-2,02	-1,96	-2,31	-0,55	-0,43	-0,34	-0,17	-1,68	-2,51	-1,55
ISL a 50 °C	-1,48	-1,62	-1,56	-1,91	-0,15	-0,03	0,06	0,23	-1,28	-2,11	-1,15

Tabla N° 38: Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-F5 (50 ppm diarios) y agua del Caroní.

Muestra	Rep.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	8,92	8,21	7,85	8,05	8,42	8,63	8,45	8,46	8,48	8,44	8,11
Alc. M, ppm CaCO₃	20,00	25,00	26,00	26,00	26,00	31,00	35,00	37,00	39,00	39,00	44,00
D. Total, ppm CaCO₃	17,00	21,00	22,00	22,00	22,00	26,00	30,00	31,00	33,00	33,00	37,00
D. Ca, ppm CaCO₃	15,00	19,00	20,00	20,00	20,00	23,00	26,00	28,00	29,00	29,00	33,00
Conduct., μmhos/cm	32,00	60,00	62,00	65,00	65,00	70,00	65,00	81,00	82,00	79,00	91,00
Hierro Total, ppm Fe	0,20			0,40	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Ciclos de Concentr .	NA	1,27	1,33	1,33	1,33	1,53	1,73	1,87	1,93	1,93	2,20
Orto Fosfato, ppm PO₄	NA			6,15	5,10	5,15	5,10	5,55	5,45	5,25	5,50
Fosfato Total, ppmPO₄	NA			12,90	8,75	8,75	8,70	9,40	9,25	9,00	9,40
ISL a 30 °C	NA	-0,78	-1,10	-0,90	-0,53	-0,19	-0,26	-0,19	-0,14	-0,18	-0,40
ISL a 50 °C	NA	-0,38	-0,70	-0,50	-0,13	0,21	0,14	0,21	0,26	0,22	0,00

Muestra	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
pH	8,36	8,30	8,47	8,59	8,61	8,58	8,69	8,71	8,74	8,81
Alc. M, ppm CaCO₃	48,00	48,00	55,00	55,00	55,00	53,00	53,00	53,00	55,00	55,00
D. Total, ppm CaCO₃	33,00	37,00	41,00	41,00	47,00	47,00	47,00	45,00	45,00	45,00
D. Ca, ppm CaCO₃	29,00	33,00	36,00	36,00	41,00	41,00	41,00	40,00	40,00	40,00
Conduct., μmhos/cm	79,00	91,00	97,00	96,00	110,00	109,00	111,00	106,00	104,00	103,00
Hierro Total, ppm Fe	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Ciclos de Concentr .	1,93	2,20	2,40	2,40	2,73	2,73	2,73	2,67	2,67	2,67
Orto Fosfato, ppm PO₄	5,25	5,50	5,30	5,60	5,40	5,80	5,65	5,00	4,75	4,90
Fosfato Total, ppm PO₄	9,00	9,40	9,00	9,50	9,15	9,90	9,60	8,45	8,05	8,30
ISL a 30 °C	-0,18	-0,40	-0,07	-0,13	0,15	0,27	0,29	0,24	0,35	0,37
ISL a 50 °C	0,22	0,00	0,33	0,27	0,55	0,67	0,69	0,64	0,75	0,77

Tabla N° 39: Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-F5 (40 ppm diarios) y agua del Caroní.

Muestra	Rep.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH	9,68	8,26	8,40	8,41	8,46	8,42	8,52	8,48	8,42	8,45	8,42	8,44
Alc. M, ppm CaCO₃	18,00	37,00	44,00	44,00	44,00	44,00	44,00	48,00	46,00	44,00	40,00	37,00
Dureza Total, ppm CaCO₃	16,00	28,00	39,00	39,00	39,00	39,00	39,00	43,00	41,00	39,00	36,00	33,00
Dureza Ca, ppm CaCO₃	15,00	25,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	40,00	38,00	36,00	33,00	31,00
Conductividad, µmhos/cm	32,00	95,00	95,00	90,00	87,00	86,00	83,00	90,00	84,00	80,00	78,00	74,00
Hierro total, ppm Fe	0,10	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,50	3,00	3,00	3,00	3,00	2,00
Ciclos de Concentración	NA	1,67	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,67	2,53	2,40	2,20	2,07
Orto Fosfato, ppm PO₄	NA	14,50	9,75	9,25	8,50	8,00	7,00	6,00	5,00	5,25	5,25	4,25
Fosfato Total, ppm PO₄	NA	21,00	14,00	13,50	12,50	11,00	10,75	8,00	7,75	7,50	9,50	7,00
ISL a 30 °C	NA	-0,44	-0,07	-0,06	-0,01	-0,05	0,05	0,09	-0,01	-0,02	-0,13	-0,17
ISL a 50 °C	NA	-0,04	0,33	0,34	0,39	0,35	0,45	0,49	0,39	0,38	0,27	0,23

Muestra	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
pH	8,40	8,44	8,42	8,39	8,52	8,48	8,46	8,49	8,42	8,50	8,53	8,46
Alc. M, ppm CaCO₃	34,00	34,00	34,00	34,00	34,00	34,00	34,00	34,00	34,00	34,00	36,00	36,00
Dureza Total, ppm CaCO₃	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	32,00	32,00
Dureza Ca, ppm CaCO₃	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	30,00	30,00
Conductividad, µmhos/cm	70,00	70,00	70,00	70,00	68,00	70,00	70,00	72,00	70,00	72,00	74,00	74,00
Hierro total, ppm Fe	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,50	1,50
Ciclos de Concentración	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	2,00	2,00
Orto Fosfato, ppm PO₄	4,25	4,35	4,50	4,75	4,25	4,75	4,50	4,75	5,25	5,75	6,00	5,50
Fosfato Total, ppm PO₄	8,00	7,15	7,40	8,00	7,00	7,81	7,40	7,25	7,50	9,45	9,86	8,00
ISL a 30 °C	-0,29	-0,25	-0,27	-0,30	-0,17	-0,21	-0,23	-0,20	-0,27	-0,19	-0,11	-0,18
ISL a 50 °C	0,11	0,15	0,13	0,10	0,23	0,19	0,17	0,20	0,13	0,21	0,29	0,22

Tabla N° 40: Resultados de los análisis al agua de recirculación, con L-F5, L-253 P (40 y 10 ppm diarios) y agua Caroní.

Muestra	Rep.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
pH	9,75	8,41	8,44	8,46	8,38	8,27	8,21	7,95	7,98	7,96	8,06	7,94
Alc. M, ppm CaCO ₃	18,00	24,00	24,00	24,00	24,00	28,00	28,00	28,00	28,00	28,00	26,00	25,00
Dureza Total, ppm CaCO ₃	16,00	21,33	21,33	21,33	21,33	24,89	24,89	24,89	24,89	24,89	23,11	22,22
Dureza Ca, ppm CaCO ₃	15,00	20,00	20,00	20,00	20,00	23,33	23,33	23,33	23,33	23,33	21,67	20,83
Conductividad, μmhos/cm	32,00	56,00	56,00	56,00	58,00	72,00	64,00	82,00	78,00	76,00	72,00	74,00
Hierro total, como ppm Fe	0,10	0,40	0,40	0,40	0,60	0,60	0,80	3,00	3,00	3,00	3,00	2,50
Zinc, como ppm Zn	NA	0,96	0,90	1,05	0,93	1,11	0,61	1,12	0,62	1,08	0,45	0,67
Ciclos de Concentración	NA	1,33	1,33	1,33	1,33	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,44	1,39
Orto Fosfato, ppm PO ₄	NA	6,25	5,95	5,65	5,95	5,75	5,50	5,65	5,15	4,50	4,30	4,95
Fosfato Total, ppm PO ₄	NA	9,96	9,48	9,00	9,40	9,16	8,76	9,00	8,21	7,05	7,52	7,89
ISL a 30 °C	NA	-0,58	-0,55	-0,53	-0,61	-0,58	-0,64	-0,90	-0,87	-0,89	-0,86	-1,01
ISL a 50 °C	NA	-0,18	-0,15	-0,13	-0,21	-0,18	-0,24	-0,50	-0,47	-0,49	-0,46	-0,61

Muestra	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
pH	7,77	8,01	7,59	7,76	8,09	8,17	8,03	7,61	8,24	8,22	7,57	7,79
Alc. M, ppm CaCO ₃	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00
Dureza Total, ppm CaCO ₃	21,33	21,33	21,33	21,33	21,33	21,33	21,33	21,33	21,33	21,33	21,33	21,33
Dureza Ca, ppm CaCO ₃	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Conductividad, μmhos/cm	74,00	78,00	68,00	66,00	66,00	66,00	66,00	66,00	66,00	64,00	64,00	64,00
Hierro total, como ppm Fe	2,50	2,50	2,00	2,00	2,00	2,00	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Zinc, como ppm Zn	0,74	0,85	0,49	0,40	0,50	0,37	0,43	0,47	0,49	0,36	0,38	0,40
Ciclos de Concentración	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
Orto Fosfato, ppm PO ₄	5,00	4,95	5,10	5,00	5,05	4,75	4,85	4,90	4,65	4,70	4,50	4,50
Fosfato Total, ppm PO ₄	7,97	8,00	8,13	7,97	8,15	7,60	7,73	7,81	7,41	7,60	7,17	7,17
ISL a 30 °C	-1,22	-0,98	-1,40	-1,23	-0,90	-0,82	-0,96	-1,38	-0,75	-0,77	-1,42	-1,20
ISL a 50 °C	-0,82	-0,58	-1,00	-0,83	-0,50	-0,42	-0,56	-0,98	-0,35	-0,37	-1,02	-0,80

Tabla N° 41: Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-270 (100 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los Ríos Aroa-Sanchón.

Muestra	Rep.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	7,67	8,61	8,76	8,88	9,02	9,02	9,08	9,06	9,08	8,95
Alc. M, ppm CaCO₃	103,00	200,00	205,00	215,00	257,50	290,00	297,50	317,50	327,50	317,50
D. Total, ppm CaCO₃	164,00	215,00	225,00	250,00	310,00	375,00	420,00	440,00	505,00	510,00
D. Ca, ppm CaCO₃	112,00	135,00	140,00	150,00	185,00	215,00	250,00	270,00	300,00	300,00
D Mag; ppm CaCO₃	52,00	80,00	85,00	100,00	125,00	160,00	170,00	170,00	205,00	210,00
Conduct., µmhos/cm	375,00	1.000,00	1.200,00	1.400,00	1.500,00	1.700,00	1.750,00	1.800,00	1.800,00	1.800,00
Hierro Total, ppm Fe	0,10	9,00	6,00	2,00	3,00	0,80	0,60	0,40	0,40	1,00
Ciclos d Concentr. (Conduct.)	NA	2,67	3,20	3,73	4,00	4,53	4,67	4,80	4,80	4,80
Ciclos d Concentr. (D Mag.)	NA	1,54	1,64	1,93	2,41	3,08	3,28	3,28	3,95	4,05
Orto Fosfato, ppmPO₄	NA	N/A	18,00	12,00	10,00	3,50	2,25	1,90	2,75	4,00
Cloruros, ppm Cl	2,40	N/A	2,00	2,00	0,00	N/A	0,00	N/A	0,00	N/A
ISL a 30 °C	NA	1,37	1,55	1,72	2,03	2,14	2,28	2,32	2,40	2,26
ISL a 50 °C	NA	1,77	1,95	2,12	2,43	2,54	2,68	2,72	2,80	2,66

Muestra	10	11	12	13	14	15	16	17	18
pH	8,75	9,02	9,10	8,87	9,02	9,10	9,05	8,97	9,16
Alc. M, ppm CaCO₃	332,50	322,50	322,50	315,00	315,00	322,50	305,00	295,00	317,50
D. Total, ppm CaCO₃	550,00	550,00	555,00	525,00	525,00	535,00	520,00	520,00	520,00
D Ca, ppm CaCO₃	325,00	322,50	325,00	310,00	300,00	325,00	310,00	305,00	300,00
D Mag; ppm CaCO₃	225,00	227,50	230,00	215,00	225,00	210,00	210,00	215,00	220,00
Conduct., µmhos/cm	1.800,00	1.800,00	1.800,00	1.800,00	1.800,00	1.800,00	1.800,00	1.800,00	1.800,00
Hierro Total, ppm Fe	1,00	1,00	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00	1,00	1,00
Ciclos d Concentr. (Conduct.)	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80	4,80
Ciclos d Concentr. (D Mag.)	4,34	4,39	4,43	4,14	4,34	4,05	4,05	4,14	4,24
Orto Fosfato, ppmPO₄	3,50	3,00	2,30	5,25	3,75	4,60	4,50	2,25	2,75
Cloruros, ppm Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
ISL a 30 °C	2,11	2,37	2,45	2,19	2,33	2,45	2,36	2,25	2,47
ISL a 50 °C	2,51	2,77	2,85	2,59	2,73	2,85	2,76	2,65	2,87

Tabla N° 42: Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-270 y L-F5 (100 ppm y 50 ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los Ríos Aroa-Sanchón.

Muestra	Rep.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	7,67	9,04	9,09	8,95	9,00	9,05	9,16	9,15	9,18	9,05	9,17
Alc. M, ppm CaCO₃	97,50	247,50	270,00	275,00	265,00	267,50	285,00	262,50	282,50	267,50	267,50
D. Total, ppm CaCO₃	155,00	475,00	485,00	495,00	495,00	505,00	510,00	515,00	525,00	525,00	515,00
D. Ca, ppm CaCO₃	105,00	285,00	290,00	300,00	315,00	310,00	315,00	310,00	315,00	310,00	300,00
D Mag; ppm CaCO₃	50,00	190,00	195,00	195,00	180,00	195,00	195,00	205,00	210,00	215,00	215,00
Conduct., µmhos/cm	340,00	1.600,00	1.600,00	1.600,00	1.600,00	1.600,00	1.600,00	1.600,00	1.600,00	1.600,00	1.600,00
Hierro Total, ppm Fe	0,00	2,00	2,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
C. Concentr.(Conduc)	NA	4,71	4,71	4,71	4,71	4,71	4,71	4,71	4,71	4,71	4,71
C. Concentr. (D Mag.)	NA	3,80	3,90	3,90	3,60	3,90	3,90	4,10	4,20	4,30	4,30
Orto Fosfato, ppmPO₄	NA	3,90	3,50	3,40	2,90	3,60	3,20	3,90	3,40	3,80	3,50
Cloruros, ppm Cl	24,00	120,00	120,00	120,00	115,00	115,00	120,00	120,00	125,00	130,00	140,00
ISL a 30 °C	NA	2,22	2,31	2,20	2,25	2,30	2,44	2,39	2,46	2,30	2,40
ISL a 50 °C	NA	2,62	2,71	2,60	2,65	2,70	2,84	2,79	2,86	2,70	2,80

Muestra	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
pH	9,14	9,15	9,06	9,00	9,10	8,92	8,95	8,97	9,03	9,06
Alc. M, ppm CaCO₃	300,00	307,50	350,00	360,00	380,00	272,50	280,00	290,00	320,00	355,00
D. Total, ppm CaCO₃	535,00	565,00	595,00	625,00	645,00	485,00	500,00	510,00	565,00	600,00
D. Ca, ppm CaCO₃	315,00	325,00	340,00	355,00	370,00	290,00	300,00	305,00	350,00	360,00
D Mag; ppm CaCO₃	220,00	240,00	255,00	270,00	275,00	195,00	200,00	205,00	215,00	240,00
Conduct., µmhos/cm	1.500,00	1.500,00	1.600,00	1.600,00	1.600,00	1.400,00	1.400,00	1.400,00	1.500,00	1.500,00
Hierro Total, ppm Fe	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,80	0,80	1,00	1,00	1,00
Ciclos d Concentr. (Conduct.)	4,41	4,41	4,71	4,71	4,71	4,12	4,12	4,12	4,41	4,41
Ciclos d Concentr. (D Mag.)	4,40	4,80	5,10	5,40	5,50	3,90	4,00	4,10	4,30	4,80
Orto Fosfato, ppmPO₄	3,00	3,20	2,40	2,60	2,40	1,90	2,30	2,00	1,60	1,90
Cloruros, ppm Cl	140,00	145,00	140,00	145,00	160,00	130,00	120,00	125,00	140,00	140,00
ISL a 30 °C	2,45	2,48	2,47	2,44	2,58	2,15	2,20	2,25	2,41	2,50
ISL a 50 °C	2,85	2,88	2,87	2,84	2,98	2,55	2,60	2,65	2,81	2,90

Tabla N° 43: Resultados de los análisis al agua de recirculación, empleando L-F6, L-F7 y L-F8 (120ppm, 100ppm y 600ppm diarios) y la mezcla de las aguas de los Ríos Aroa-Sanchón.

Muestra	Rep.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	8,15	8,58	8,62	8,64	9,00	8,96	8,91	8,92	8,99	8,83
Alc. M, ppm CaCO ₃	90,00	195,00	197,50	205,00	60,00	232,50	220,00	222,50	225,00	227,50
D. Total, ppm CaCO ₃	155,00	1.080,00	1.045,00	975,00	975,00	1.050,00	1.050,00	1.200,00	1.120,00	1.100,00
D. Ca, ppm CaCO ₃	105,00	700,00	675,00	625,00	640,00	655,00	700,00	820,00	750,00	727,00
D Mag; ppm CaCO ₃	50,00	380,00	370,00	350,00	335,00	395,00	350,00	380,00	370,00	373,00
Conduct., µmhos/cm	460,00	2.900,00	2.900,00	3.000,00	3.100,00	3.400,00	3.400,00	3.500,00	3.400,00	3.400,00
Hierro Total, ppm Fe	0,00	7,00	5,00	4,00	4,00	4,00	4,00	6,00	5,00	4,00
C Concentr. (Conduc)	NA	6,30	6,30	6,52	6,74	7,39	7,39	7,61	7,39	7,39
C. Concentr. (D Mag.)	NA	7,60	7,40	7,00	6,70	7,90	7,00	7,60	7,40	7,46
Zinc, ppm Zn	0,16	0,68	2,43	0,72	1,17	0,83	N/A	1,25	N/A	0,82
Orto Fosfato, ppmPO ₄	0,00	4,00	8,25	5,00	8,25	7,75	11,50	12,50	8,50	7,50
Cloruros, ppm Cl	33,00	260,00	240,00	240,00	250,00	260,00	260,00	270,00	260,00	250,00
ISL a 30 °C	NA	2,05	2,07	2,08	1,91	2,47	2,43	2,51	2,55	2,38
ISL a 50 °C	NA	2,45	2,47	2,48	2,31	2,87	2,83	2,91	2,95	2,78

Muestra	10	11	12	13	14	15	16	17	18
pH	8,77	8,85	8,98	8,88	8,98	9,03	8,91	9,04	8,95
Alc. M, ppm CaCO ₃	224,50	225,00	240,00	235,00	240,00	237,50	232,50	240,00	237,00
D. Total, ppm CaCO ₃	1.080,00	1.120,00	1.130,00	1.100,00	1.120,00	1.050,00	1.070,00	1.130,00	1.120,00
D. Ca, ppm CaCO ₃	720,00	750,00	780,00	750,00	760,00	700,00	700,00	750,00	730,00
D Mag; ppm CaCO ₃	360,00	370,00	350,00	350,00	360,00	350,00	370,00	380,00	390,00
Conduct., µmhos/cm	3.400,00	3.400,00	3.400,00	3.400,00	3.400,00	3.400,00	3.400,00	3.400,00	3.400,00
Hierro Total, ppm Fe	4,00	4,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	2,00
C Concentr. (Conduc)	7,39	7,39	7,39	7,39	7,39	7,39	7,39	7,39	7,39
C. Concentr. (D Mag.)	7,20	7,40	7,00	7,00	7,20	7,00	7,40	7,60	7,80
Zinc, ppm Zn	N/A	0,92	N/A	N/A	0,69	N/A	4,50	0,57	0,56
Orto Fosfato, ppmPO ₄	11,25	9,75	9,00	10,00	11,25	9,00	8,75	6,25	7,50
Cloruros, ppm Cl	250,00	250,00	240,00	250,00	240,00	240,00	240,00	230,00	240,00
ISL a 30 °C	2,31	2,41	2,58	2,46	2,57	2,58	2,45	2,63	2,52
ISL a 50 °C	2,71	2,81	2,98	2,86	2,97	2,98	2,85	3,03	2,92

Anexo N° 2: Procedimientos de pasivación del sistema de enfriamiento piloto LIPESA y de limpieza de los cupones y del tubo de acero del monitor de depósitos.

◆ Procedimiento de limpieza y pasivación del sistema de enfriamiento piloto LIPESA.

- a) Se llena el sistema con agua fresca.
- b) Se agregan 1000 ppm del producto LIPESA-270 (1g/l) y 10000 ppm de LIPESA-362 (10 g/l) en base al volumen total del sistema, que para este caso es 150 l.
- c) Se recircula el agua y se enciende el sistema de calentamiento.
- d) Se calienta el agua hasta un intervalo de 35 – 40 °C empleando el sistema de calentamiento de la torre piloto, el cual está compuesto por resistencias eléctricas. Si el agua se calienta por encima de 40 °C, apagar el sistema de calentamiento y tratar de mantener el intervalo de temperatura deseado.
- e) Mantener el ventilador de la torre de enfriamiento piloto apagado mientras dura la limpieza y prenderlo para ayudar a mantener la temperatura si es necesario en caso de emergencia.
- f) Hacer recircular la solución de limpieza durante un periodo de 24 horas, manteniendo la temperatura. Si la solución se pone demasiado turbia o sucia, vaciar el sistema y volver a repetir la operación.
- g) Una vez completada la limpieza y pasivación (24 horas), vaciar el sistema y enjuagar.
- h) Seguidamente, se llena el sistema con el agua a evaluar.
- i) La limpieza debe efectuarse justo 24 horas antes del arranque de la(s) prueba(s) final(es). En caso de no poderse iniciar o arrancar con la evaluación de inmediato. Llenar de nuevo el sistema con agua fresca (y no con el agua a evaluar) y mantener el mismo recirculando con 200 ppm de LIPESA-270 (0,1 g/l) y 50 ppm de LIPESA-362 (0,05 g/l) sin elevar la temperatura del agua (sin carga calórica).

◆ Procedimiento de limpieza de los cupones y el tubo de acero ubicado en el monitor de depósitos, al final de la evaluación.

a) Luego de haber transcurrido el tiempo de exposición de los cupones y el tubo en la evaluación, que en este caso eran de 7 días, se apaga la bomba que recircula el agua por el sistema de enfriamiento piloto.

b) Se retiran los cupones instalados en la cuponera y en el monitor de depósitos, al igual que el tubo de acero con mucho cuidado, para evitar que se pierda masa que pudo haberse adherido en la superficie de las probetas y del tubo respectivamente.

c) En un laboratorio, se pesan unos vidrios de reloj (que dependerán de la cantidad de cupones que se expusieron en la prueba) y una hoja de papel bond blanco (para el tubo de acero del monitor de depósitos) en una balanza analítica de apreciación 0,0001 mg; los pesos obtenidos se anotan en una hoja de datos, ya que tanto los vidrios como la hoja servirán como base para saber el peso neto de las probetas y del tubo al final de la evaluación.

d) Se anexan los cupones y el tubo a sus respectivas bases y en una estufa, se ponen a calentar tanto los cupones como el tubo de acero del monitor de depósitos en sus respectivas bases por una (1) hora a 100 °C, con la idea de retirar la humedad que puedan tener asociados.

e) Luego de transcurrido el tiempo establecido de 1 hora, se retiran de la estufa los cupones y el tubo y se dejan reposar por un espacio de 20 minutos, para que el metal disminuya su temperatura hasta niveles cercanos al ambiente.

f) Ya reposados, se pesan los cupones y el tubo con sus respectivas bases y se anotan sus respectivos pesos en una hoja de datos, esto con la finalidad de saber el peso del cupón sucio. El peso del cupón sucio se obtiene restando el peso del cupón con su pertinente base menos el peso de la base sola, que para el caso de los cupones es un vidrio de reloj. Lo mismo aplica para el tubo del monitor de depósitos, solo que para este caso se resta al tubo con su base el peso de la hoja de papel bond blanco sola.

g) De inmediato se procede a limpiar cada uno de los cupones expuestos y el tubo de acero del monitor de depósitos, y para ello se realiza del siguiente modo:

- Con abundante agua, se lava suavemente con un cepillo de cerdas el cupón, para remover todos los depósitos formados por la corrosión o incrustaciones que se pudieron haber adheridos a la superficie del metal.
- Seguidamente se coloca en un beaker el cupón cepillado junto a una solución de ácido clorhídrico concentrado inhibido (97,5 % en peso de ácido clorhídrico concentrado y 2,5 % en peso de formaldehído) y por medio de una pinza el cupón se expone en dicha solución por un período mínimo de 15 seg.
- Luego de transcurrido los 15 seg. de exposición del cupón en ácido clorhídrico concentrado inhibido, se retira de dicha solución e inmediatamente se expone en un beaker con una solución de acetona por un tiempo de 5 seg. y por último en isopropanol por el mismo período de 5 seg.

h) el procedimiento empleado en el punto g) se aplica para el resto de los cupones que fueron expuestos en la evaluación y para el tubo de acero del monitor de depósitos; solo que para el caso del tubo se emplean cilindros graduados para efectuar un sumergimiento completo en cada una de las soluciones empleadas para la limpieza.

i) Luego de efectuadas las limpiezas tanto en los cupones como en el tubo, se ingresan en una estufa por un período de 15 minutos.

j) Pasados los 15 min. se extraen de la estufa los cupones y el tubo y se dejan reposar por un período de 10 min; luego son pesados nuevamente en una balanza analítica de apreciación 0,0001 mg y de esta forma se obtiene el peso de las probetas y del tubo limpios. Estos valores se registran en una hoja de datos y con estos valores de peso obtenidos a lo largo y al final de la prueba se procede a calcular la velocidad de corrosión en los cupones y tubo en unidades de milésimas de pulgadas por año (mpy).

Nota: Este método está basado en el procedimiento de limpieza relatado en el capítulo 29 del libro James TANÍS “**Procedures of Industrial Water Treatment**”.