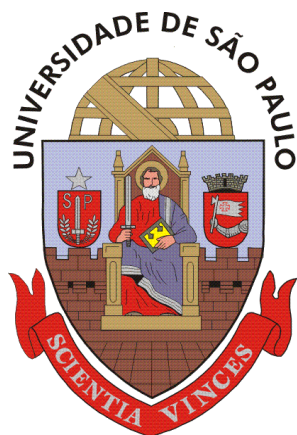


**EFFECTO DEL USO COMBINADO DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN E
INCRUSTACIÓN EN ACERO AL CARBONO EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN
OFFSHORE DE HIDROCARBUROS**



JHONATAN JAIR ARISMENDI FLÓREZ

CARLOS ALFONSO DÍAZ RANGEL



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
BUCARAMANGA
2015**

**EFFECTO DEL USO COMBINADO DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN E
INCRUSTACIÓN EN ACERO AL CARBONO EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN
OFFSHORE DE HIDROCARBUROS**

**JHONATAN JAIR ARISMENDI FLÓREZ
CARLOS ALFONSO DÍAZ RANGEL**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero de Petróleos**

Directores:

**M.Sc LUIS FELIPE CARRILLO MORENO
Ph. D JEAN VICENTE FERRARI**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEO
BUCARAMANGA
2015**

Si realmente quieres volar, aprovecha el poder de tu pasión

Oprah Winfrey

La nuestra: Offshore Petroleum Engineering

Jhonatan Arismendi

Eis o meu segredo.

É muito simples:

Só se vê bem com o coração. O essencial é invisível aos olhos.

Antoine de Saint - Exupéry

DEDICATORIA

Al ser supremo, mis padres José Miguel Arismendi Mendoza y Carmen Leonor Flórez Vega, mi tía Lilian Judith Flórez Vega y todos aquellos seres especiales que me acompañaron y de los cuales aprendí.

A mi colega y amigo

y

la vida misma por estar ...” Tudo nos conformes ”

Jhonatan Jair ArismendiFlórez

DEDICATÓRIA

A Dios por ser mi padre y llevarme siempre de la mano, por guiarme en cada paso que doy, brindarme de su sabiduría y llenarme de su fortaleza.

A la mujer más importante de mi vida, mi madre-abuela, Donelia Hernández de Sánchez, por ser mi ángel guardián, por brindarme tu sabiduría, tus enseñanzas, por ser mi compañía de vida, por tu cariño, tu amor y porque soy quien soy hoy en día gracias a ti.

A mi madre, Elvira Rangel Hernández, por ser la mujer más hermosa, valiente y guerrera que jamás he conocido, por brindarme tu apoyo incondicional y creer siempre en mí. Te amo con todo mi corazón.

A mi padre, Carlos Eduardo Díaz Bohórquez, por todo su apoyo, por creer en mí y por estar a mi lado acompañándome durante mi carrera universitaria.

A minha mãe brasileira, Ana Angélica Moura Araujo, por ser além de uma mãe, ser a minha amiga, por ser a minha companhia, minha ajuda, minha fortaleza, por cuidar, cantar, e ser loucamente feliz ao meu lado e me amar como seu filhote do coração.

A o meu companheiro, Eduardo Curvelo dos Santos, por acreditar em mim, por sua confiança, seu carinho, seu apoio e ajuda, por compartilhar comigo os melhores momentos da minha vida.

Por tanta alegria e Felicidade.

A mis amigos, Freddy, Shaney y Diana, por siempre estar a mi lado, por todo su amor y cariño.

Finalmente, quiero agradecer enormemente a mi hermano, Jhonatan Jair Arimendi Flórez, por su compañía, todo su amor y cariño.

Carlos Alfonso Díaz Rangel

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestros más sinceros agradecimientos primeramente a Dios por ser nuestro apoyo incondicional, por brindarnos su mano, su ayuda, sus bendiciones y permitir que todos nuestros proyectos, sueños y metas sean cumplidos.

Agradecimientos especiales a:

Nuestras familias por creer en nosotros, por apoyarnos y brindarnos toda su ayuda en cada paso de nuestras vidas. Por su inmenso amor y todo su cariño.

A la Universidad Industrial de Santander por ser nuestro segundo hogar y ser causa y motivo de esta gran oportunidad personal y profesional.

Al Ph.D Álvaro Ramírez García, como rector de nuestra alma mater; al Ph.D Jaime Enrique Meneses Fonseca, como Vicerrector de Investigación y Extensión; a la Ph.D Janeth Aidé Perea Villamin, como Vicerrectora Académica; a la Ph.D Sonia Azucena Giraldo Duarte, como Decana de la Facultad de Ingenierías Físicoquímicas; al Ph.D Viatcheslav Kafarov, como Director de Relaciones Exteriores, junto con la asistente Johanna Delgado Pinzón y la secretaria Isabel Cristina Gómez Rangel, por todo su apoyo y colaboración para la realización de este proyecto

A la Escuela de Ingeniería de Petróleos en cabeza del M. Sc Nicolás Santos Santos, a las Secretarías Eugenia Raquel Durán Flórez y Jenny Andrea Castro Quintero por todo el apoyo, paciencia y colaboración brindada durante formación académica. Además, agradecemos a todo el personal administrativo y docente.

AoPh. D Jean Vicente Ferrari, por ser além do nosso orientador, ser um amigo indispensável. Por todos os seus ensinamentos, por seu apoio e por todos os momentos que passamos cheios de alegria e caralhadas ao seu lado.

Al Ingeniero Luis Felipe Carrillo, por su orientación durante el desarrollo del presente trabajo.

Ao Brasil, por ter aberto as suas portas e dá-nos a oportunidade de descobrir a sua beleza e encher-nos com experiências inesquecíveis. Definitivamente a nossa segunda casa.

À Universidade de São Paulo (USP), por ter nos dado esta grande oportunidade e para todos os seus ensinamentos e nos ajudar a crescer profissionalmente.

Para nossos amigos brasileiros, mexicanos, peruanos, chilenos, coreanos, franceses, italianos, alemães e demais, por todos aqueles momentos que vivemos e que vamos manter para sempre em nossos corações.

Aos nossos colegas dos laboratórios de Eletroquímica e Corrosão (LEC) e Transporte e Química de Superfícies (LFQI), por nos deixarem ser parte de uma grande equipe de trabalho, por todas as suas orientações e conselhos para o desenvolvimento de este projeto.

Al Laboratorio de Electroquímica y Corrosión (LEC) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de São Paulo por el apoyo en la realización de los ensayos de corrosión.

Al Laboratorio de Fenômenos de Transporte e Química de Superfícies (LFQI) del departamento de Engenharia de Minas e Petróleo de la Universidad de São Paulo por disponibilizar el equipo necesario para el desarrollo de los ensayos de incrustación.

AUTORES

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	24
1. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	26
1.1 OBJETIVO GENERAL	26
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
2. MARCO TEÓRICO	27
2.1 ACERO AL CARBONO	27
2.2 AGUA DE FORMACIÓN	27
2.3 AGUA DE INYECCIÓN	27
2.4 OXIDACIÓN – REDUCCIÓN	28
2.4.1 <i>Consideraciones generales.</i>	28
2.4.2 <i>Comportamiento de un metal en soluciones electrolíticas.</i>	29
2.4.3 <i>Potencial de electrodo padrón.</i>	31
2.4.4 <i>Electrodos de referencia.</i>	31
2.5 CORROSIÓN	31
2.5.1 <i>Corrosión por CO₂ (Sweet Corrosion).</i>	32
2.5.1.1 <i>Efecto de la presión parcial de dióxido de carbono</i>	33
2.5.1.2 <i>Efecto del pH.</i>	33
2.5.1.3 <i>Influencia del flujo.</i>	34
2.5.1.4 <i>Efecto de la presión parcial del oxígeno.</i>	34
2.5.1.5 <i>Influencia de los iones cloruro.</i>	36
2.5.2 <i>Inhibidores de corrosión</i>	37
2.5.2.1 <i>Consideraciones generales.</i>	37
2.5.2.2 <i>Clasificación de los inhibidores.</i>	37
2.5.2.3 <i>Eficiencia de los inhibidores.</i>	38
2.6 INCRUSTACIÓN	39
2.6.1 <i>Solubilidad de las sales.</i>	40
2.6.2 <i>Causas de la incrustación.</i>	42
2.6.3 <i>Inhibidores de Incrustación.</i>	44
2.6.3.1 <i>Mecanismo de inhibición de la nucleación.</i>	44
2.6.3.2 <i>Tipos de inhibidor</i>	45
3 ESCENARIO ADOPTADO	47
4 EQUIPOS Y MÉTODOS	49
4.1 DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS Y APLICACIÓN DE PROCESOS	49

4.1.1	<i>Material - Acero al carbono.</i>	49
4.1.2	<i>Reactivos y soluciones.</i>	51
4.1.3	<i>Preparación de las muestras.</i>	53
4.1.4	<i>Limpieza mecánica.</i>	54
4.1.5	<i>Limpieza con solventes</i>	55
4.1.6	<i>Decapage ácido.</i>	55
4.1.7	<i>Ensayos de inmersión y pérdida de masa.</i>	56
4.1.8	<i>Medición de pH.</i>	58
4.1.9	<i>Ensayos electroquímicos.</i>	58
4.1.10	<i>Ensayos de incrustación.</i>	60
4.1.11	<i>Cálculo de SR</i>	61
5.	RESULTADOS	63
5.1	ENSAYOS DE CORROSIÓN	63
5.1.1	<i>Resultados ensayo de pérdida de masa</i>	63
5.2	ENSAYOS DE INCRUSTACIÓN	86
5.2.1	<i>Resultados ensayos de transmitancia.</i>	86
6.	ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES	90
7.	CONCLUSIONES	93
8.	SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	97
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
	BIBLIOGRAFIA	103

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA N° 1. COMPORTAMIENTO DEL HIERRO EN UNA SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA [18]	30
FIGURA N° 2. EFECTO DEL PH EN LA TASA DE CORROSIÓN DEL ACERO AL CARBONO SIN LA PRECIPITACIÓN DE CARBONATO DE HIERRO A TEMPERATURA DE 20°C Y PRESIÓN DE CO ₂ DE 1 BAR. MODIFICADO POR AUTORES [27]	34
FIGURA N° 3. TASA DE CORROSIÓN (1 MPY = 0,0254 MM/AÑO) EN DIFERENTES CONCENTRACIONES DE OXÍGENO EN SOLUCIÓN DE 3% EN PESO DE NaCl Y 0,3% EN PESO DE CaCl ₂ .2H ₂ O SATURADO CON CO ₂ .MODIFICADO POR AUTORES [31].	35
FIGURA N° 4. EFICIENCIA DE INHIBIDORES EN SOLUCIÓN SALINA SATURADA CON CO ₂ Y CONTENIDOS DE OXÍGENO. MODIFICADO POR AUTORES [31].	36
FIGURA N° 5. COMPARACIÓN DE LA TASA DE CORROSIÓN MEDIDA POR LPR A 5°C, pH 4, PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE NaCl Y VELOCIDAD DE ROTACIÓN DEL ELECTRODO ROTATORIO. MODIFICADO POR AUTORES. [33]	37
FIGURA N° 6. CÁLCULO DE EFICIENCIA DE INHIBICIÓN [38]	39
FIGURA N° 7. INCRUSTACIÓN EN UNA TUBERÍA DE PRODUCCIÓN DE PETRÓLEO [3]	39
FIGURA N° 8. YACIMIENTOS DEL PRESAL BRASILEIRO [47].	48
FIGURA N° 9. REPRESENTACIÓN Y DIMENSIONAMIENTO DE LOS CUERPOS DE PRUEBA DE ACERO AL CARBONO UTILIZADOS PARA ENSAYOS DE CORROSIÓN	58
FIGURA N° 10. LÍNEA DE EXTRAPOLACIÓN TAFEL PARA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS DE CORROSIÓN [53]	60
FIGURA N° 11. DIAGRAMA TASAS DE CORROSIÓN DE LAS SOLUCIONES EN ENSAYOS DE PÉRDIDA DE MASA	71
FIGURA N° 12. DIAGRAMA PORCENTAJE DE EFICIENCIA DE LAS SOLUCIONES EN ENSAYOS DE PÉRDIDA DE MASA	72
FIGURA N° 13. POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO PCA PARA 2 HORAS	76
FIGURA N° 14. POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO PCA PARA 2 DÍAS	77

FIGURA N° 15. COMPARACIÓN DE LOS VALORES DE PCA DESPUÉS DE 2 HORAS Y 2 DÍAS DE LAS SOLUCIONES DE ENSAYOS DE INMERSIÓN	78
FIGURA N° 16. DIAGRAMA DE EIS (NYQUIST) PARA LAS SOLUCIONES DE ENSAYOS DE INMERSIÓN (2 HORAS Y 2 DÍAS RESPECTIVAMENTE)	80
FIGURA N° 17. DIAGRAMA DE EIS (NYQUIST) PARA LAS SOLUCIONES MEZCLA FINALES DE ENSAYOS DE INMERSIÓN (2 DÍAS)	81
FIGURA N° 18. CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA	83
FIGURA N° 19. CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICA	85
FIGURA N° 20. DIAGRAMA DE PORCENTAJE DE TRANSMITANCIA CON RESPECTO AL TIEMPO (15 MIN)	89
FIGURA N° 21. DIAGRAMA COMPARATIVO DE PORCENTAJES DE TRANSMITANCIA EN LOS TIEMPOS DE 70 s, 300 s, 600 s Y 900 s.	89

LISTA DE TABLAS

	pág.
TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA DE FORMACIÓN Y DEL AGUA DE MAR [3]	28
TABLA 2. IMÁGENES DE CaCO_3 SOBRE LA SUPERFICIE METÁLICA DE ACERO, OBTENIDAS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. VOLTAJE DE ACELERACIÓN DE LOS ELECTRONES= 20 KEV, RS=5600, 24 HORAS DE REACCIÓN, 25°C. MODIFICADO POR AUTORES [43].	45
TABLA 3. COMPOSICIÓN QUÍMICA (M/M EN %) DEL ACERO AL CARBONO ABNT 1008. [50]	49
TABLA 4. LISTA DE REACTIVOS Y SOLUCIONES CON SUS RESPECTIVOS DATOS Y OBJETIVOS DE USO	52
TABLA 5. SOLUCIONES PREPARADAS PARA ENSAYOS DE CORROSIÓN E INCRUSTACIÓN ..	53
TABLA 6. DIÁMETROS MEDIOS DEL PAPEL LIJA [52]	55
TABLA 7. REGISTRO FOTOGRÁFICO MACROSCÓPICO 5X DE CUERPOS DE PRUEBA DESPUÉS DE ENSAYO DE INMERSIÓN DE 5 DÍAS	66
TABLA 8. REGISTRO FOTOGRÁFICO DE TAMAÑO REAL DE CUERPOS DE PRUEBA DESPUÉS DE ENSAYO DE INMERSIÓN DE 5 DÍAS	67
TABLA 9. CÁLCULO (POR TRIPLICADO) DE LAS TASAS DE CORROSIÓN Y % DE EFICIENCIA PARA LAS SOLUCIONES BASE	70
TABLA 10. CÁLCULO (POR TRIPLICADO) DE LAS TASAS DE CORROSIÓN Y % EFICIENCIA PARA LAS SOLUCIONES MEZCLA FINALES	71
TABLA 11. VARIACIÓN DEL PH ANTES Y DESPUÉS DE 5 DÍAS PARA ENSAYO DE INMERSIÓN	73
TABLA 12. CORRIENTES DE CORROSIÓN OBTENIDAS A PARTIR DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICAS POR EL MÉTODO DE EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	86
TABLA 13. REGISTRO FOTOGRÁFICO DE ENSAYOS DE INCRUSTACIÓN	88
TABLA 14. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS SOLUCIONES FINALES EN ENSAYOS DE CORROSIÓN E INCRUSTACIÓN.	92

GLOSARIO

Acero al carbono - Aleación constituida de hierro y carbono que presenta otros elementos residuales como impurezas, tales como fósforo, azufre, silicio y manganeso.

Agente Quelante – Agentes químicos que forman moléculas complejas con iones metálicos, volviéndose inactivos para que no puedan ser precipitados al reaccionar con otros elementos o iones.

Agua de formación – Agua presente naturalmente en los poros de las rocas. El agua proveniente de los fluidos introducidos en una formación a través de las operaciones de perforación y otras interferencias, tales como lodo y agua de mar, no constituye agua de formación. El agua de formación, o agua intersticial, podría no haber sido el agua presente cuando se formó originalmente la roca.

Corrosión – Pérdida de metal debida a reacciones químicas o electroquímicas, la cual, a la larga, podría destruir una estructura. La corrosión puede producirse en cualquier lugar del sistema de producción, y varía según las condiciones particulares del campo de petróleo tales como la cantidad de agua producida, las operaciones de recuperación secundaria y las variaciones de presión.

Deposición – Son partículas que precipitan al fondo o se adhieren a las paredes de las tuberías.

Hidrocarburo - Compuesto orgánico natural, que comprende el hidrógeno y el carbono. Los hidrocarburos pueden ser tan simples como el metano [CH₄], pero en muchos casos corresponden a moléculas altamente complejas y pueden presentarse como gases, líquidos o sólidos.

Incrustación – Depósitos químicos de sales inorgánicas, típicamente sulfato de bario y estroncio o carbonato de calcio y magnesio.

Inhibidor- Agente químico agregado a un sistema de fluidos para retardar o prevenir una reacción indeseable que tiene lugar en el fluido o con los materiales presentes en el ambiente adyacente.

Oxidación – Reducción - Reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación.

Petróleo - Mezcla compleja de hidrocarburos.

Precipitación - La formación de un material insoluble en un fluido. La precipitación puede producirse por una reacción química de dos o más iones en solución o por un cambio de la temperatura de una solución saturada.

Presal Brasileiro - Yacimientos situados bajo una extensa capa de sal que se extiende en la región costa afuera de Brasil, entre los estados del Espírito Santo y Santa Catarina,

Salmuera (*Brine*) – Solución salina en la cual la concentración de sustancias disueltas son extremadamente elevadas. Son generalmente asociadas a depósitos salinos o agua muy antiguas situadas a grandes profundidades.

Solubilidad - Cantidad máxima de una sustancia que se disolverá en una cantidad de solvente a una temperatura y presión dadas, o el grado al cual se disolverá una sustancia en un solvente en particular. La solubilidad de una sustancia es su concentración en una solución saturada. A dos fluidos que son solubles entre sí en todas las proporciones también se les denomina miscibles.

Squeeze – Inyección de fluido en pozos con el fin de realizar un tratamiento químico. En el caso de tratamientos de remoción y prevención de incrustación, se pueden inyectar productos químicos como inhibidores, agentes quelantes o ácidos.

ABREVIATURAS

ASTM	Sociedad Americana para Ensayos y Materiales
C_i	Concentración Molar del Ion
E	Potencial (V)
E_a	Potencial Anódico (V)
E_c	Potencial Catódico (V)
E_{corr}	Potencial de Corrosión (V)
E_{metal}	Potencial del Metal (V)
$E_{solución}$	Potencial de la Solución (V)
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
f_i	Coeficiente de Actividad
HA_c	Ácido Acético
I	Corriente (A)
I_a	Corriente Anódica (A)
I_c	Corriente Catódica (A)
I_{corr}	Corriente de Corrosión (A)
I_s	Índice de Saturación
k	Constante de Equilibrio
K_{ps}	Producto de Solubilidad
LPR	Resistencia a la Polarización Linear
M	Metal
m/m	Masa/Masa

mV	Milivoltios
Mw	Peso Molar (<i>Molar Weight</i>)
n	Número de Iones perdidos por el Metal
PCA	Potencial de Circuito Abierto
PCO ₂	Presión Parcial de CO ₂ (bar)
ppm	Partes por Millón
Rs	Razón de Supersaturación
Z	Impedancia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Z'	Parte Real de la Impedancia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Z''	Parte Imaginaria de la Impedancia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Z _i	Carga del Ion
Δ	Calefacción
S	Segundo

RESUMEN

TITULO: EFECTO DEL USO COMBINADO DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN E INCRUSTACIÓN EN ACERO AL CARBONO EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN OFFSHORE DE HIDROCARBUROS**

AUTORES: JHONATAN JAIR ARISMENDI FLÓREZ²

CARLOS ALFONSO DÍAZ RANGEL²

PALABRAS CLAVES: corrosión; incrustación; inhibidores; producción de petróleo y gas, *offshore*, Presal, Brasil.

DESCRIPCIÓN

El avance de las nuevas tecnologías para la exploración y producción de petróleo y gas en aguas profundas y ultra profundas se acompaña de retos relacionados con problemas de corrosión e incrustación. En este sentido, el control de la incrustación en los pozos de producción e inyección debido a la precipitación de sulfatos y carbonatos es uno de los grandes desafíos del Presal brasilero. Una vez que la incrustación es formada, esta acelera los procesos de corrosión bajo la camada debido a la acción de bacterias y gases corrosivos, causando una disminución en la integridad de los equipos y tuberías. Uno de los procedimientos adoptados, tanto para la remoción e inhibición de los precipitados usa la inyección de ácidos ya sean inorgánicos (HCl) u orgánicos (ácido acético), sin embargo, el uso de ellos está acompañado por inhibidores de corrosión en niveles altos de concentración, lo cual aumenta los costos. Los agentes Quelantes, tales como EDTA, se pueden utilizar como alternativa a los ácidos en los pozos de petróleo y gas, tanto para las operaciones de estimulación en rocas carbonatadas y en la prevención y eliminación de incrustaciones. Este trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto de la mezcla de dos tipos de compuestos (inhibidores de corrosión e incrustación) para la protección contra la corrosión del acero al carbono mediante pruebas de pérdida de masa y técnicas electroquímicas. Además, un rápido método experimental fue realizado en función de verificar la inhibición de la precipitación de carbonato de calcio (*Scaling Test*) por estos compuestos. Se verificó que la velocidad de corrosión de acero al carbono se vio acelerado por el EDTA, que se redujo por adición de compuestos anti-incrustantes y anticorrosivos. Se verificó que la mezcla de compuestos presento un efecto deteriorante contra la protección a la corrosión.

¹ Trabajo de Grado

² Facultad de Ingenierías Físico – Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleo, UIS. Director; M.Sc CARRILLO, Luis F. UIS, Director; Ph.D FERRARI, Jean V. USP

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF THE COMBINED USE OF CORROSION AND SCALING INHIBITORS ON CARBON STEEL IN OIL PRODUCTION OFFSHORE SYSTEMS**

AUTHORS: JHONATAN JAIR ARISMENDI FLÓREZ²

CARLOS ALFONSO DÍAZ RANGEL²

KEYWORDS: corrosion; scale; inhibitors; oil and gas, offshore, pre-salt, Brazil.

DESCRIPCIÓN

The advance of new technologies for oil and gas exploration and production in deep and ultra-deep waters is accompanied by challenges related to corrosion and scaling issues. In this sense, control of production and injection wells scaling due to precipitation of sulfate and carbonate is one of many challenges of the Brazilian Pre-salt. Once scale is formed, it accelerates the under deposit corrosion processes due to the action of bacteria and corrosive gases, causing a decrease in the equipment's integrity or tubular goods. One of the procedures adopted for both removal and scaling inhibition is using acid injections with inorganic (HCl) or organic (acetic acid) ones, however, the use of them is accomplished by using corrosion inhibitors at high concentration levels, which increases the costs. Chelating agents, such as EDTA, can be used as alternative to acids in oil and gas wells, both for stimulation operations in carbonate rocks and in the prevention and removal of scaling. This work aims to study the effect of mixing of two kinds of compounds (corrosion and scaling inhibitors) for corrosion protection of carbon steel by mass-loss testing and electrochemical techniques. Also, a quick experimental method was performed in order to verify the inhibition of calcium carbonate precipitation (scaling test) by these compounds. It was verified that the corrosion rate of carbon steel was accelerated by the EDTA, which was reduced by adding some of anti-scaling and anticorrosive compounds. Also, it was verified that the mixture of compounds generally presented a deleterious effect on the corrosion protection.

¹ Graduate Project

²Physical – Chemistry Engineering Faculty. Petroleum Engineering School, UIS. Tutor; M.Sc CARRILLO, Luis F. UIS, Tutor; Ph.D FERRARI, Jean V. USP

INTRODUCCIÓN

El avance de las nuevas tecnologías de exploración y producción de petróleo y gas en aguas profundas y ultra-profundas está acompañado por desafíos relacionados con problemas de incrustación [1]. En este sentido, el control de la incrustación en los pozos productores debido a la precipitación de sulfatos y carbonatos es uno de los numerosos desafíos del Presal Brasileiro principalmente por el hecho de que sus reservas sean carbonatadas. En el área de ingeniería de petróleo, la formación de incrustaciones en equipos de superficie o submarinos ha sido responsable por numerosas fallas, siendo uno de los principales problemas operacionales enfrentados tanto en pozos de inyección como de producción. Minerales inorgánicos disueltos pueden exceder sus límites de solubilidad en determinadas condiciones de temperatura y presión formando las incrustaciones [1].

La incrustación, además de causar problemas de restricción de flujo y erosión, también causa problemas de corrosión que ocasionan pérdidas de producción [2]. Una vez formada, la incrustación puede acelerar procesos de corrosión localizada debajo del depósito debido a la acción de bacterias y de gases corrosivos, pudiendo disminuir la integridad de los equipos y elementos tubulares [3]. Uno de los procedimientos adoptados para su remoción hace uso de la inyección de ácidos inorgánicos (HCl) u orgánicos (Ácido Acético), sin embargo, el uso de estos ácidos es acompañado de la presencia de inhibidores de corrosión en elevadas concentraciones que representan grandes costos.

Los quelantes pueden ser utilizados como alternativas en pozos de petróleo y gas, tanto para operaciones de estimulación en rocas carbonatadas (en concentraciones de orden de 0,25 M [4]), como para la prevención y remoción de incrustaciones (en concentraciones de orden de 0,01 M a 0,1 M [2]; o 0,2 M [1]). Estos, en comparación con el HCl en una misma condición, presentan la ventaja de ser menos corrosivos lo cual tiene como consecuencia, el uso de menores concentraciones de inhibidores de corrosión que poseen costos más elevados en comparación con los ácidos inorgánicos [5]. Entre los quelantes más utilizados se encuentran los de la familia de EDTA (Ácido etilendiaminotetracético), como el propio EDTA o el HEDTA (Ácido Hidroxietilendiaminotetracético). En la estimulación ácida, el EDTA también es utilizado como aditivo para el control del contenido de iones de hierro provenientes de procesos corrosivos normalmente presentes en estas operaciones.

Considerando el EDTA como un fluido alternativo a los ácidos en operaciones de estimulación con respecto a las formaciones carbonatadas, la disolución del carbonato de calcio en pH ácidos (en el orden de 4-5) ha sido reportado como una combinación de ataque por iones H^+ y secuestro de los iones de calcio libres por el EDTA, a diferencia de lo que ocurre en valores de pH más alcalinos (~13), en el cual

la disolución es directa. El EDTA en concentraciones del orden de 23g/L (0,078 M) ha sido reportado como solvente del carbonato de calcio [6]. Después de la operación de estimulación durante la producción, este agente quelante puede estar presente en menores concentraciones por la disolución con el agua producida. Similarmente, puede ser utilizado como un inhibidor de incrustación con el objetivo de evitar daños a la formación, siendo inyectado por el método *squeeze* en concentraciones del orden de 5-15% en masa, cuyos valores también son reducidos (en el orden de por lo menos 100 veces) por la disolución del agua producida.

Además del EDTA, el control químico de la incrustación también puede ser efectuado por el uso de otros compuestos que también poseen acción inhibidora como los poli fosfatos, poli sulfonatos y las sales poliméricas de poli carboxilatos. Los inhibidores de incrustación actúan a través de dos mecanismos diferentes, uno de ellos impide la nucleación de cristales y el otro impide su crecimiento. Los inhibidores de masa molecular más baja son los más eficientes en la inhibición de la nucleación por la mayor facilidad de adsorción en la estructura de los núcleos. Aquellos inhibidores de masa molecular mayor, son los más eficientes en la inhibición del crecimiento debido a la mayor área recubierta de los cristales por la adsorción del inhibidor, disminuyéndose por tanto el número de sitios de crecimiento [7].

El EDTA es ampliamente empleado como un agente de limpieza en muchos intercambiadores de calor para la remoción de óxidos de hierro. Para el acero al carbono, especialmente en altas temperaturas en el rango de 70-150°C [8], altas tasas de corrosión pueden ocurrir en presencia de estos quelantes. La literatura reporta los efectos nocivos de los quelantes para la corrosión metálica [9] (*chelant corrosion*); sin embargo, otros autores asumen que la reducción catódica del EDTA es responsable por los procesos corrosivos [8]. El EDTA mostró ser un eficiente inhibidor de corrosión para el acero al carbono en medio ácido en concentraciones de orden de 10^{-4} M [11] en donde también mostró ser eficiente para la protección de aluminio en solución salina y alcalina (pH: 9 – 10)[10]. Sin embargo, cuando se utilizan concentraciones más elevadas (0,1 M), la literatura reporta un aumento de la tasa de corrosión para el caso del aluminio [10].

En el área de ingeniería de pozo y producción, son utilizados diversos productos químicos con diferentes objetivos (biocidas, inhibidores de corrosión o de incrustación, secuestrantes de H₂S, entre otros) en donde la verificación de sus compatibilidades es objeto de preocupación. En la literatura son pocos los trabajos que abordan el uso conjunto de inhibidores de corrosión e incrustación verificando los efectos de esta mezcla en sus funciones anticorrosivas y/o anti incrustantes, lo cual es el objetivo de estudio de este trabajo.

1. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto del uso conjunto de inhibidores de corrosión e incrustación para la protección del acero al carbono en sistemas de producción offshore de hidrocarburos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realizar una revisión bibliográfica de las generalidades, clasificación, parámetros y fundamentos físicos de los procesos de incrustación y corrosión a los cuales se enfrenta el acero al carbono en los sistemas de producción de crudo offshore.
- ✓ Determinar los parámetros para el montaje de los sistemas de ensayo electroquímico y de inmersión.
- ✓ Analizar el desempeño de los diferentes inhibidores utilizados de forma individual y combinada para la protección contra la corrosión e incrustación del acero al carbono en sistemas de producción offshore de hidrocarburos, mediante la aplicación de ensayos electroquímicos y de inmersión bajo la norma ASTM G1 – 2003 para preparación, limpieza y evaluación de cuerpo de prueba.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ACERO AL CARBONO

El acero al carbono es una aleación constituida de Fe-C, y es la más empleada en cualquier ámbito industrial, comercial o urbano, teniendo en cuenta que presenta una combinación de propiedades útiles para las más diversas aplicaciones de la ingeniería, además de tener un costo relativamente bajo [12].

Según Chiaverini [12] (1959) en el acero al carbono los dos principales elementos de aleación son hierro y el carbono. Otros elementos residuales pueden estar presentes como impurezas, tales como fósforo, azufre, silicio y manganeso. Por tanto, el acero al carbono puede ser definido como una aleación de hierro-Carbono (Fe-C) que contiene generalmente de 0,008% hasta 2,0% de carbono. El límite inferior de 0,008% corresponde a la máxima solubilidad del carbono en el hierro a temperatura ambiente y el límite superior de 2,0% es la máxima cantidad de carbono que se disuelve en el hierro a 1130° C.

Sin embargo, se sabe que el acero al carbono, sin la adición de elementos de aleación posee baja resistencia a la corrosión y mínima capacidad de protección de la superficie contra ataques de medios corrosivos, llevando a la formación de capas de óxidos/hidróxidos o sales poco adherentes. Esto implica la necesidad de uno o varios procesos adicionales, como por ejemplo, la aplicación de un revestimiento, pintura, o el uso de inhibidores capaces de garantizar una protección contra la corrosión en el medio.

2.2 AGUA DE FORMACIÓN

El agua de formación se produce naturalmente en el yacimiento. Una de las teorías para explicar su origen es que esta agua fue formada en el momento de la depositación de los sedimentos que componen el yacimiento y las rocas que contienen al hidrocarburo. Ésta, se encuentra en contacto directo con diversos minerales y su composición química muestra los elementos que fueron lentamente disueltos a lo largo del tiempo. El agua de formación es sin lugar a duda uno de los factores más importantes para el desarrollo de los procesos corrosivos e incrustantes, normalmente debido a la presencia de gases corrosivos (CO₂ y H₂S) que reducen el pH del agua, además de la elevada presencia de iones metálicos como calcio y bario. Por tanto, es la base de investigación que permite conocer el posible comportamiento de los diferentes inhibidores empleados en la industria [13].

2.3 AGUA DE INYECCIÓN

El agua de inyección es agua proveniente del agua del mar, de reúso o agua dulce. La elección del agua de inyección dependerá de donde se encuentra el campo de extracción de petróleo. En las plataformas en alto mar, el agua utilizada es la propia agua del mar. Durante las operaciones offshore, el agua de mar es inyectada en los yacimientos petrolíferos con la finalidad de mantener la presión del yacimiento en un nivel óptimo para la producción de hidrocarburo [14]. Un ejemplo de una composición química del agua de formación y agua de mar es presentada en la Tabla 1 [3].

En operaciones offshore, el agua de mar antes de ser inyectada puede ser sometida a tratamientos físicos y químicos para reducir problemas relacionados a la corrosión, incrustación y presencia de microorganismos. Como ejemplo de estos tratamientos se puede citar aquellos que tiene como objetivo reducir los contenidos de oxígeno para niveles de 10-50 ppm para evitar problemas de corrosión debido a este gas.

Tabla 1. Composición química del agua de formación y del agua de mar [3]

Iones	Agua de Formación, mg/L	Agua de Mar, mg/L
Sodio	31	11
Potasio	654	640
Magnesio	379	1368
Bario	269	-
Estroncio	771	-
Sulfato	-	2960
Cloruro	60	20
Calcio	5038	428

2.4 OXIDACIÓN – REDUCCIÓN

2.4.1 Consideraciones generales. La corrosión es en general un proceso espontáneo, el cual de no ser por el empleo de mecanismos protectores, causaría la destrucción completa de los materiales metálicos, ya que los procesos de corrosión son reacciones químicas y electroquímicas destructivas que acontecen en la superficie del metal[15]. Generalmente por ser la corrosión una reacción de superficie, hace suponer que puede ser controlada por medio de las propiedades del producto corrosivo formado, pero este compuesto metálico producido puede

actuar como una barrera entre el medio corrosivo y el metal, disminuyendo así la velocidad de corrosión del mismo.

Todos los metales están sujetos al ataque corrosivo si el medio es lo suficientemente agresivo. En el caso del acero inoxidable AISI3014, aun siendo bastante resistente a varios medios corrosivos, sufre corrosión localizada en presencia de iones clorato; como también por ejemplo el oro y platino, que son prácticamente inatacables en los medios comunes, pero no resistentes a la acción de la mezcla de ácido clorhídrico-HCl y ácido nítrico HNO₃, entre otros[16]. Por los ejemplos anteriormente citados, se verifica que materiales considerados bastante resistentes a la corrosión, pueden ser fácilmente corroídos cuando se usan medios corrosivos específicos. De este modo, para afirmar la posibilidad de empleo del material, se debe hacer un estudio del conjunto: material metálico, medio corrosivo y condiciones operacionales.

2.4.2 Comportamiento de un metal en soluciones electrolíticas. La inmersión de un metal con forma de lámina en una solución electrolítica, determina el establecimiento de una diferencia de potencial entre las dos fases, la sólida y la líquida. Esta diferencia de potencial es, simultáneamente, de naturaleza eléctrica y de naturaleza química y por eso se denomina diferencia de potencial electroquímico [17].

De una manera más específica, el electrodo es el sistema formado por el metal y por la solución electrolítica que rodea al metal. Así, para el caso del hierro, se puede presentar esto tal como se ve en la Figura 1.

El electrodo constituido por un metal puro, inmerso en una solución que contiene los iones de este metal en un estado de oxidación bien definido, es clasificado como electrodo de primera especie y representado por $M|M^{n+}$. La barra vertical simboliza la interfase entre el metal M y la solución conteniendo iones M^{n+} . El sistema constituido por el metal y la solución tiende a evolucionar espontáneamente de modo que sea alcanzado un estado de equilibrio. Este equilibrio electroquímico, que ocurre en los electrodos de primera especie, es normalmente representado por [18]:

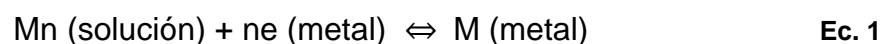
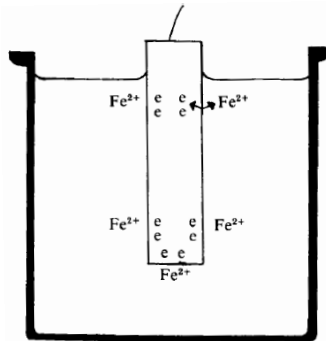


Figura N° 1. Comportamiento del hierro en una solución electrolítica [18]



Y se establece una diferencia de potencial entre las cargas eléctricas de señales contrarias, que existen en la interfase del metal – solución. Esta diferencia de potencial entre cargas eléctricas puede mostrarse esquemáticamente con el siguiente comportamiento [19]:

Potencial Negativo: Cuando el potencial de los iones metálicos del metal sean mayores que el potencial de los iones metálicos en solución, habrá tendencia espontánea para que aquellos iones pasen a la solución y la lámina metálica se quede con un exceso de carga eléctrica negativa, pues los electrones no pueden existir libres en la solución, por lo tanto permanecen en el metal. El potencial eléctrico de la lámina decrece y el paso de iones metálicos para la solución se torna más difícil. La transferencia de esos iones seguirá hasta que el potencial de la lámina haya disminuido lo suficiente para ser igual al de los iones en solución; en estas circunstancias, la lámina metálica habrá adquirido un potencial eléctrico negativo en relación a la solución.

Potencial Positivo: Cuando al contrario del caso anterior, el potencial de los iones metálicos en solución son mayores que el de los iones en la red metálica, ocurre la reacción inversa: los iones en solución pasan para la lámina, la cual se encuentra con un exceso de carga positiva y con el potencial eléctrico más elevado. La transferencia de iones proseguirá hasta que se alcance nuevamente el equilibrio, con la igualdad de potencial entre el metal y la solución; en este estado, el potencial eléctrico de la lámina es positivo en relación a la solución.

Potencial sin cambios: Finalmente, si el potencial de la lámina fuese desde el inicio del proceso igual al de la solución, no habrá transferencia de iones de una fase para la otra y el potencial eléctrico de la lámina será el mismo de la solución. Excepto en este último caso, habrá siempre el establecimiento de la igualdad del potencial

electroquímico entre el metal y la solución, a costa del establecimiento de una diferencia de potencial eléctrico entre una fase y la otra.

2.4.3 Potencial de electrodo padrón. El potencial de electrodo muestra la tendencia que una reacción tiene para pasar electrodos, es decir, da la medida de la facilidad con que los átomos del electrodo metálico pierden electrones o la facilidad con que los iones reciben electrones. Se considera como electrodo el sistema complejo del metal inmerso en el electrolito. Para determinar el potencial, es necesaria la utilización de electrodos de referencia.

2.4.4 Electrodo de referencia. Pueden ser usados electrodos de referencia como por ejemplo de plata, que son considerados de segunda especie, esto es, constituidos por un metal en contacto con una sal poco soluble, estando el conjunto inmerso en una solución que contiene los aniones de la sal. Para medir el potencial de cualquier electrodo se une ese electrodo al electrodo cuyo potencial sea conocido [20].

2.5 CORROSIÓN

La corrosión puede ser definida como la deterioración de un material, generalmente metálico, por la acción química o electroquímica del medio, que se encuentra asociado o no a esfuerzos mecánicos. La deterioración causada por la interacción físico-química entre el material y su medio representa alteraciones perjudiciales indeseables tales como desgaste, variaciones químicas o modificaciones estructurales, volviéndolo inadecuado para su uso [21].

Los mecanismos básicos de corrosión, cuando se estudia el material, el medio y las condiciones operacionales son los mecanismos químicos y electroquímicos.

La corrosión química corresponde al ataque de un agente químico directamente sobre el material, no necesariamente metálico, es decir, no hay generación de corriente eléctrica. En el caso de un metal o aleación, el proceso consiste en una reacción química entre el metal y el medio corrosivo, teniendo como resultado la formación de un producto de corrosión sobre la superficie metálica [22].

En la corrosión electroquímica, los electrones son cedidos en una determinada región y recibidos en otra. Este proceso puede ser descompuesto en tres etapas principales [21]:

- ✓ **Proceso anódico** – Paso de iones para la solución;
- ✓ **Desplazamiento de los electrones e iones** – Se observa la transferencia de electrones de la región anódica para la región catódica en un circuito metálico y una difusión de aniones y cationes en la solución;
- ✓ **Proceso catódico** – Recepción de electrones, en el área catódica, por los iones o moléculas existentes en la solución.

Los problemas asociados a la corrosión ocurren frecuentemente en diversos sectores y las pérdidas económicas pueden ser clasificadas como directas o indirectas. Son clasificadas como pérdidas directas, los costos de sustitución de piezas o equipos que sufrieron corrosión, incluyendo energía y mano de obra, así como los costos y la manutención de los procesos de protección, como la protección catódica, recubrimientos, pinturas, entre otros [21].

Son consideradas como pérdidas indirectas, paralización accidentales, pérdida de producto, pérdida de eficiencia debido a incrustaciones, contaminación de productos, contaminación ambiental, además de pérdidas humanas en accidentes que envuelven el mal monitoreo de la corrosión [21][23].

2.5.1 Corrosión por CO₂ (Sweet Corrosion). La corrosión por CO₂ está presente tanto en los procesos de producción de yacimientos de petróleo y gas, como en los procesos de transporte y refino. Además también se puede encontrar en las industrias petroquímicas que procesan gases ricos en CO₂ [24].

Según Rozenfeld [25], en general, se considera la acidificación del medio como el factor principal para los daños causados por el CO₂. El dióxido de carbono solubilizado en agua, forma el ácido carbónico que, siendo este un ácido débil, ocasiona una disminución del pH tornando el agua más agresiva [21].

Se considera que la acción del CO₂ está directamente ligada al contenido de carbonato y bicarbonato, que generalmente están bajo la forma de carbonato de calcio y bicarbonato de calcio. La formación de carbonato puede ser perjudicial o no cuando se habla de corrosión, ya que si el depósito es homogéneo, el material puede ser protegido, pero si se presenta una precipitación irregular, la corrosión puede ocurrir [21].

Mora-Mendoza y Turgoose [26] citan, además del carbonato de calcio, la existencia del carbonato de hierro FeCO_3 , forma una película en la superficie del acero al carbono. La formación de esta película ocurre en ambientes desaireados y en temperaturas relativamente elevadas. Dependiendo de la naturaleza de esta capa y de las condiciones de su formación, esta puede ser protectora o no [27] [28].

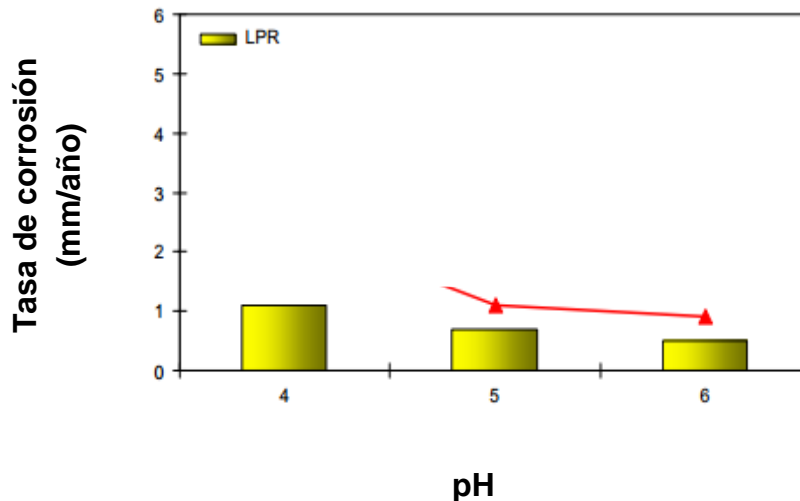
2.5.1.1 Efecto de la presión parcial de dióxido de carbono. En condiciones de poca o ninguna formación de película sobre la superficie, o donde el producto de corrosión se disuelve en el medio, hay una tendencia de aumentar la tasa de corrosión con el aumento de la presión parcial del CO_2 [30]. Este aumento de la tasa de corrosión es, en general, explicado por el aumento de la concentración de H_2CO_3 que intensifica la reacción catódica. Sin embargo, para valores más altos de pH, el aumento de la presión parcial de CO_2 promueve una reducción en la tasa de corrosión debido a la precipitación de carbonato, que en algunos casos actúa como película protectora [28] [29].

2.5.1.2 Efecto del pH. El pH tiene una gran influencia en la tasa de corrosión. En general, el pH de una solución acuosa saturada con CO_2 es alrededor de 4. Cuando se trabaja con presiones parciales relativamente bajas de CO_2 en pH inferior a 4, la reducción directa del ion H^+ es particularmente importante y el pH tiene un efecto directo en la tasa de corrosión, como puede ser visto en la Figura 2. La figura muestra los resultados obtenidos en los ensayos de resistencia a la polarización lineal (LPR). El LPR es un ensayo electroquímico que indica la tasa de corrosión por la medición de la resistencia del sistema al paso de la corriente [27].

Sin embargo, el efecto más importante del pH es el indirecto y está relacionado con la variación del pH debido a que altera las condiciones del medio para la formación del carbonato de hierro. Un medio con pH elevado, tiene como resultado un decrecimiento de la solubilidad del FeCO_3 y proporciona un aumento en la tasa de precipitación del mismo [27]. En este caso, la tasa de corrosión del acero al carbono puede ser reducida, ya que como ya fue dicho anteriormente, la formación de una película homogénea de carbonato de hierro puede proteger el material.

En una solución acuosa saturada con CO_2 a temperatura ambiente, la película de FeCO_3 puede ser formada en la superficie del acero al carbono en un pH mayor que 4,95. Estudios también mostraron que en un medio con pH 6,5, el FeCO_3 es el principal producto de corrosión en la superficie del metal [26].

Figura N° 2. Efecto del pH en la tasa de corrosión del acero al carbono sin la precipitación de carbonato de hierro a temperatura de 20°C y Presión de CO₂ de 1 bar. Modificado por autores [27].



2.5.1.3 Influencia del flujo. En general, la tasa de corrosión aumenta con el aumento de la velocidad de flujo, debido a los siguientes casos: impedimento a la formación de la capa protectora, remoción de la capa ya existente, retardo del crecimiento de las capas o aumento del transporte de masa próximo a la superficie [27] [30]. Los casos descritos anteriormente en que la velocidad de corrosión es acelerada, son frecuentemente agravados por perturbaciones en el flujo, causado por válvulas, reducciones y expansiones de diámetros, curvas, entre otros. En estos casos, hay un aumento de turbulencia y de tensión de cizallamiento próximo a las paredes [27].

2.5.1.4 Efecto de la presión parcial del oxígeno. La manifestación de la presencia del oxígeno en la corrosión en campos de petróleo se da por la formación de productos sólidos, aumento de la tasa de corrosión y dificultad de inhibición de la corrosión [31]. A pesar que el oxígeno es un oxidante más fuerte que el H₂CO₃, este no es responsable por la mayor parte de las reacciones catódicas. El oxígeno actúa sobre la capa de carbonato de hierro, volviendo la reducción de ácido carbónico más eficiente [31]. Estudios muestran que la contaminación por oxígeno, en un medio salino con CO₂ vuelve la corrosión del acero al carbono más severa [31] [32],

así como dificulta la actuación de los inhibidores de corrosión utilizados en medios que solo contienen CO₂ [31] [33].

La figura 3 muestra el resultado obtenido en un ensayo de LPR para el acero al carbono ASTM 1018, en una solución de 3% en peso de NaCl y 0,3% en peso de CaCl₂.2H₂O con CO₂ y contenido de oxígeno. Se puede observar que la tasa de corrosión aumenta con el aumento de la concentración de O₂ [31]. La presencia del oxígeno como interferente en la inhibición de corrosión por CO₂, queda claro en el gráfico de barras (Figura 4), donde los inhibidores se vuelven menos eficientes a medida que la concentración de O₂ aumenta en la solución salina, en donde también se tiene en cuenta la composición de la mezcla [31].

Figura N° 3. Tasa de corrosión (1 mpy = 0,0254 mm/año) en diferentes concentraciones de oxígeno en solución de 3% en peso de NaCl y 0,3% en peso de CaCl₂.2H₂O saturado con CO₂ .Modificado por autores [31].

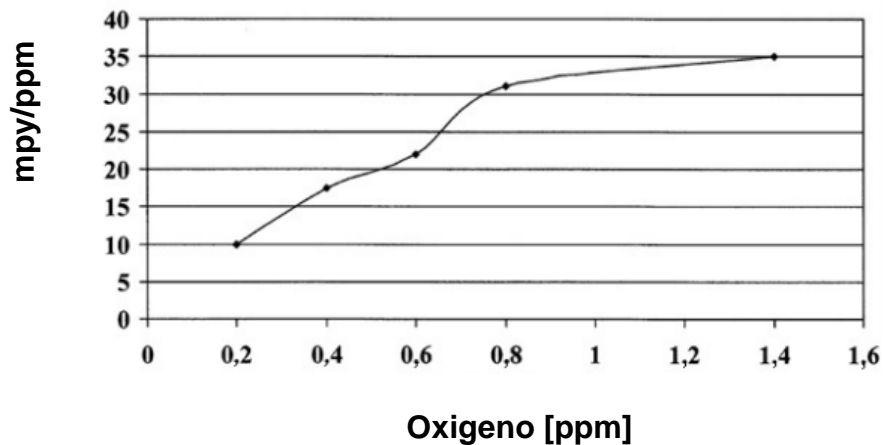
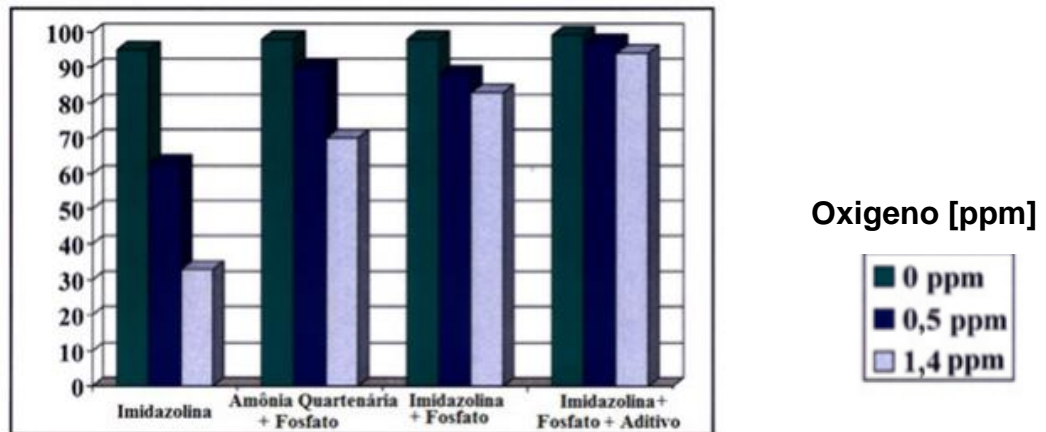


Figura N° 4. Eficiencia de inhibidores en solución salina saturada con CO₂ y contenidos de oxígeno. Modificado por Autores [31].

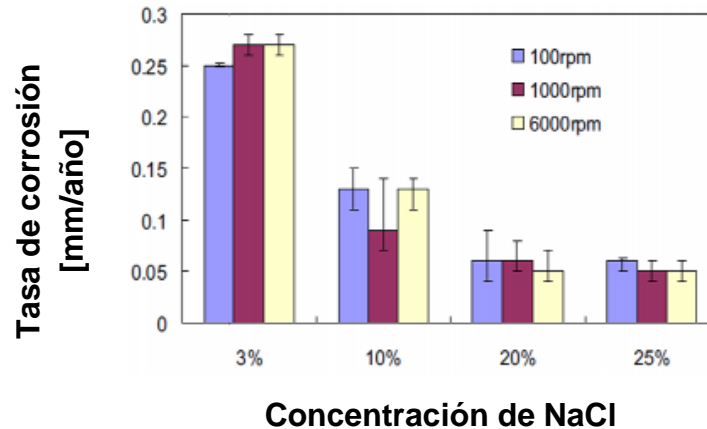


2.5.1.5 Influencia de los iones cloruro. En general, los estudios relativos a la influencia del ion cloruro en la corrosión por CO₂ en el acero al carbono, están enfocados en la corrosión localizada [33]. X. Jiang et. al. [34] evaluaron la influencia del Cl⁻, en este tipo de corrosión variando la concentración de este ion (3% -4,5%), H. Y. Ma [35] estudio la influencia del cloruro en la corrosión del hierro. Ambos concluyeron que la presencia del ion cloruro acelera la corrosión localizada.

Con el objetivo de estudiar la corrosión uniforme en un ambiente con contenido Cl⁻ y CO₂, Nešić et al. [33] investigaron la influencia del cloruro en soluciones saturadas con CO₂ en diferentes concentraciones del ion (3%, 10%, 20%, 25%). La Figura 5 muestra los resultados obtenidos en el ensayo de LPR con electrodo rotatorio a 5°C y pH fijo en 4. La figura muestra que la tasa de corrosión disminuyó con el aumento de la concentración de cloruro. Esta reducción puede estar relacionada con la disminución de la solubilidad del CO₂ y los gases presentes en el medio.

En la literatura este efecto es llamado de *desalting-out* y también explica las menores tasas de corrosión obtenidas para el acero al carbono en medio naturalmente aireado y con mayores concentraciones de cloruro, en comparación con medios naturalmente aireados y con menores contenidos de cloruro. Esto se debe, en este caso, al contenido de oxígeno disuelto es menor en la solución más concentrada en sal, lo que reduce la presencia del reactivo catódico que lleva a la corrosión del metal.

Figura N° 5. Comparación de la tasa de corrosión medida por LPR a 5°C, pH 4, para diferentes concentraciones de NaCl y velocidad de rotación del electrodo rotatorio. Modificado por autores. [33]



2.5.2 Inhibidores de corrosión

2.5.2.1 Consideraciones generales. Un inhibidor es una sustancia o mezcla de sustancias que estando en concentraciones adecuadas en un medio corrosivo, reduce o elimina la corrosión; sustancias con esas características han sido usadas como uno de los mejores métodos de protección contra la corrosión en la industria [36].

2.5.2.2 Clasificación de los inhibidores. Existen diferentes clasificaciones para los inhibidores, entre las cuales se encuentran por su composición y por su comportamiento [37].

- **Por su composición:** Inhibidores orgánicos e inorgánicos
- **Por su comportamiento:** anódicos, catódicos y mixtos.

Inhibidores Orgánicos: Basados en sustancias orgánicas, estos inhibidores son capaces de formar una capa protectora en la interfase metal – medio corrosivo, cuya eficiencia depende de la calidad de la capa formada, lo cual vuelve de gran importancia el conocimiento de las propiedades físicas y químicas del medio, como también la naturaleza del material metálico a ser protegido. Sustancias como

aminas primarias, sales cuaternarias de amonio con cadenas hidrocarbonadas simples, ramificadas o cíclicas, son usadas como inhibidores orgánicos.

Inhibidores Inorgánicos: Basados en sustancias inorgánicas, estos inhibidores forman capas no metálicas inorgánicas entre el medio corrosivo y los mecanismos de inhibición son anódicos. Películas de fosfatos, vidrio, materiales cerámicos y cromatos, son usados como inhibidores inorgánicos.

Inhibidores Anódicos: Los inhibidores anódicos actúan reprimiendo las reacciones anódicas, o sea, retardan o impiden la reacción del ánodo. Funcionan generalmente reaccionando con el producto de corrosión inicialmente formado, ocasionando una capa adherente y extremadamente insoluble en la superficie del metal, ocurriendo la polarización anódica. Sustancias como hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos y fosfatos terciarios de metales alcalinos son inhibidores anódicos, porque reaccionan con los iones metálicos, formando la capa protectora.

Inhibidores Catódicos: Actúan reprimiendo las reacciones catódicas. Son sustancias que proporcionan iones metálicos capaces de reaccionar con la alcalinidad catódica, produciendo compuestos insolubles. Esos compuestos insolubles envuelven el área catódica, impidiendo la difusión del oxígeno y la conducción de electrones, inhibiendo así el proceso catódico. Sustancias como sulfato de zinc, de magnesio y níquel son usados como inhibidores catódicos.

Inhibidores Mixtos: Tienen la capacidad de formar capas protectoras sobre las áreas anódicas y catódicas, interfiriendo con la acción electroquímica. Sustancias como coloides y orgánicas con átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre pueden ser usados como inhibidores de adsorción. Entre los inhibidores usados en la industria de petróleo se encuentran aminas de ácidos grasos, que son adsorbidas por las superficies metálicas formando una capa protectora impidiendo el contacto con el medio corrosivo. Estos presentan propiedades de detergencia que permiten una buena humectación y remoción de cualquier producto de corrosión ya existente, posibilitando entonces de forma esencial el contacto de la superficie metálica con el inhibidor.

2.5.2.3 Eficiencia de los inhibidores. La eficiencia de los inhibidores puede ser determinada por la utilización de la expresión de la figura 6 presentada a continuación:

Figura N° 6. Cálculo de eficiencia de Inhibición [38]

$$\text{Eficiencia de inhibición} = \left(\frac{\text{tasadecorrosión con inhibidor} - \text{tasadecorrosión sin inhibidor}}{\text{tasadecorrosión sin inhibidor}} \right) \times 100\%$$

2.6 INCRUSTACIÓN

Las incrustaciones inorgánicas, conocidas también por el término de *scale* en inglés, son formadas por sales de baja solubilidad en agua, que, cuando precipitan, pueden aglomerarse en diferentes puntos del sistema de producción, causando pérdida parcial o hasta total del caudal de producción, conduciendo a un perjuicio por la inoperancia del pozo y costos operacionales extras por intervención y limpieza.

Las incrustaciones pueden ocurrir, por ejemplo, en la formación, cañoneo, en el anular de telas de contención de arena (*gravel pack*), en tubería de producción, en los equipos de sub-superficie (válvulas, bombas), de superficie (vasos separadores, tanques, bombas, etc.) y sistemas de reinyección de agua. Podemos observar en la Figura 7 una línea de producción de petróleo que sufrió una gran disminución en su diámetro interno debido a la depositación de incrustación [3].

Los problemas de la incrustación responden a las pérdidas de producción significativas en campos petrolíferos maduros como el Mar del Norte, siendo, por tanto, una de las más importantes causas de intervención de pozos de campos en los cuales el agua viene siendo inyectada en el yacimiento por mucho tiempo.

Figura N° 7. Incrustación en una tubería de producción de petróleo [3]



2.6.1 Solubilidad de las sales. La solubilidad de la sal es de extrema importancia para el conocimiento del potencial de incrustación, ya que la depositación de sales inorgánicas solo ocurrirá en salmueras cuya solubilidad es baja para alguna especie de sal. Algunas sales son poco solubles en agua, como es el caso de los sulfatos de bario y estroncio. En el caso del carbonato de calcio, la solubilidad depende fuertemente de las variaciones en la presión [3].

El proceso de solubilización de una sal en agua, puede ser dividido en dos fases que son: la separación de los iones de la estructura cristalina, y la posterior solvatación de los iones separados. La solvatación es el proceso en el cual los iones separados de la estructura cristalina son cercados por moléculas de agua [39].

Estudiando la energía global del sistema sal y agua, lo que se presenta es el suministro de energía para la remoción de los iones de la estructura y la posterior liberación de energía en el proceso de hidratación. Es a través de ese balance que se percibe la mayor o menor solubilidad de la sal en el agua. En 1919, Born - Haber, establecieron la relación entre la energía de la estructura cristalina y las variables termoquímicas para explicar el fenómeno de la solubilidad [40].

Para cuantificar el fenómeno, basta cuantificar la energía final e inicial del sistema, es decir, se puede aplicar la Ley de Hess. Concluyendo lo que fue dicho anteriormente, la baja solubilidad de una sal puede ser entendida como un resultado de una baja energía liberada en el proceso de solvatación y una alta energía reticular para el rompimiento de los enlaces.

La razón de supersaturación (R_s) o *Supersaturation ration* por sus siglas en inglés (SR) es usualmente definida como la razón del producto de las actividades de los iones dividido por el producto de solubilidad [41].

$$R_s = \frac{[Me][An]}{K_{ps}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde,

Me = Cationes de los metales;

An = aniones y

K_{ps} = producto de solubilidad.

El K_{ps} es la constante termodinámica del producto de solubilidad como en la expresión mostrada a continuación:

$$K_{ps} = [a_b][a_a] \quad \text{Ec. 3}$$

Siendo a_b y a_a las actividades de los cationes B y A respectivamente.

La actividad química es una medida de cuanto las interacciones entre las moléculas de una solución se desvían de la idealidad. La actividad es definida como el coeficiente de actividad, que lleva en consideración otros iones en solución, por la concentración de iones. Así, en una solución ideal el coeficiente de actividad es aproximadamente igual a 1 y la actividad puede ser aproximada como igual a la concentración. Este parámetro tiene como efecto práctico una solubilidad real mayor que la teórica (cuando se consideran sustancias puras). El coeficiente de actividad es función de la temperatura T, de la presión P, y de la fuerza iónica [41].

Los efectos de la actividad son resultados de las interacciones tanto electrostáticas como covalentes entre los iones. La actividad de un ion es influenciada por su entorno, por tanto, en soluciones muy diluidas, las interacciones de un ion son despreciables, pudiéndose considerar que la solución se comporta idealmente. En ese caso, substituir la actividad por la concentración es una buena aproximación.

Un método bastante conocido para el cálculo de actividad iónica es propuesto por Debye - Hückel en 1923, donde son utilizados los 3 siguientes pasos [42]:

Primero, se calcula la fuerza iónica a través de la expresión que se muestra a continuación:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad \text{Ec. 4}$$

Donde I es la fuerza iónica, c_i es la concentración molar del ion i presente en la solución y z_i es su carga.

Con el valor de I es posible obtener el coeficiente de actividad (f_i) para los iones i, necesarios para el cálculo de SR, usando la expresión:

$$\log f_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot I^{0,5}}{1 + I^{0,5}} + 0,1 \cdot z_i^2 \cdot I \quad \text{Ec. 51}$$

Teniendo el coeficiente de actividad (fi) para los iones presentes, es posible aplicar la expresión para hallar la razón de supersaturación. A continuación se presenta el cálculo del caso del CaCO₃ para obtener su SR:

$$SR = \frac{f_{Ca^{2+}} \cdot f_{CO_3^{2-}} \cdot c_{Ca^{2+}} \cdot c_{CO_3^{2-}}}{k_{ps} (CaCO_3)} \quad \text{Ec. 62}$$

A través de la ecuación (4), se puede observar que cuanto más iones en la solución, mayor es el valor de la fuerza iónica, ya que se trata de una sumatoria. Además de esto, por las ecuaciones (4), (5), se percibe que cuanto mayor sea la fuerza iónica, menores serán las actividades de los iones, aumentando así, la solubilidad de las sales, ya que hay disminución del numerador de la ecuación (2) para un denominador constante.

La industria del petróleo utiliza mucho el término de saturación en vez de la razón de supersaturación, siendo necesario presentar una definición para el término. El índice de saturación general, Is, puede ser expresado como log de Rs:

$$I_s = \log(R_s) = \log \frac{[Me] \cdot [An]}{K_{ps}(T, p, Si)} \quad \text{Ec. 73}$$

$$I_s = \log[Me] \cdot [An] + pK_{ps}(T, p, Si) \quad \text{Ec. 84}$$

Donde los corchetes representan las actividades en unidad molar y $pK_{ps} = -\log K_{ps}$

Cuando $I_s = 0$, la solución está en equilibrio; cuando $I_s > 0$, indica supersaturación o condición de incrustación; y cuando $I_s < 0$ es condición de subsaturación o condición de no-incrustación de la solución. El desarrollo del índice de saturación para varias sales depende de encontrar los valores de K_{ps} que es función de T y P, parámetros comunes en la industria del petróleo [42].

2.6.2 Causas de la incrustación. Son varios los factores que afectan el equilibrio iónico heterogéneo: la temperatura, naturaleza del solvente (constante dieléctrica),

el tamaño de las partículas, la fuerza iónica del medio, el efecto de iones comunes, interacciones tipo ácido-base, etc.

En el proceso de producción de petróleo, son comunes las variaciones de presión y temperatura a lo largo de su trayecto, tornando compleja la simulación del proceso de precipitación de las sales. Sin embargo, *softwares* como el *Multiscale*, son capaces de realizar ese tipo de cálculo.

En la industria del petróleo, son estas las principales causas de incrustación [3]:

- Variaciones termodinámicas como la presión, temperatura, concentración, pH, etc. que ocurren a lo largo del proceso de producción del petróleo. La variación de temperatura así como la caída de presión contribuye para el proceso que promueve la formación de las incrustaciones.
- Reacción química debido a la mezcla de aguas químicamente incompatibles entre sí, bajo condiciones físicas favorables. El agua de formación se encuentra inicialmente en equilibrio químico con la roca e hidrocarburos presentes, la cual posee una dureza relativa, es decir, una concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} además de otros como HCO_3^- , etc. y el agua de inyección, que normalmente es utilizada el agua del mar por su facilidad y abundancia, como, por ejemplo, en pozos *offshore*, la cual posee aniones como el SO_4^{2-} además de otra concentración de iones. Cuando se presenta la mezcla entre las dos aguas (agua de formación y agua de mar) puede haber incompatibilidad y así precipitación de compuestos insolubles como el sulfato de bario, estroncio o calcio. Dentro de estos compuestos el más complejo es el $BaSO_4$ por tener menor solubilidad y mayor dificultad de remoción.
- Una fracción de gas disuelto (CO_2 , por ejemplo) se separa de la fase aceite/agua en la presión de burbuja, durante el flujo ascendente de los fluidos desde el yacimiento. Como consecuencia de eso, el sistema se traslada para un nuevo punto de equilibrio (cambio de pH) mediante la precipitación de sales supersaturadas en la fase acuosa.
- Evaporación del agua.

- Reacciones químicas microbiológicas: en el cual las bacterias sulfato-reductoras liberan el gas sulfhídrico como resultado de su metabolización. Este gas ataca los equipos y producen la depositación de sulfuro de hierro.
- Intercambio catiónico entre los cationes del agua de inyección y los cationes de las arcillas. En este caso, cuando haya la dolomitización, el agua se tornará rica en calcio, teniendo como resultando la precipitación de carbonato o, eventualmente, sulfato de calcio.

2.6.3 Inhibidores de Incrustación. El costo de remoción de incrustaciones de un pozo puede ser más de 2 millones de dólares y el costo de la caída de producción es aún mayor. Así como la prevención es mejor que la cura en prácticas médicas, mantener la producción en los pozos saludable es la forma más eficiente de producir hidrocarburos [3].

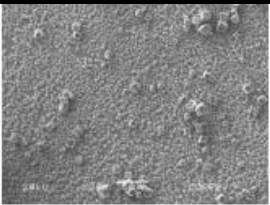
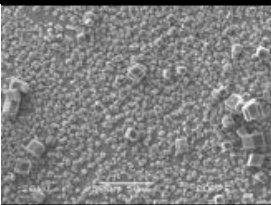
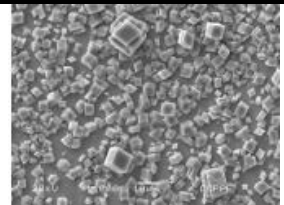
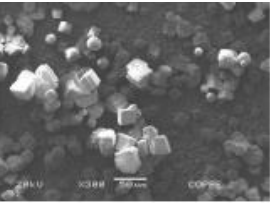
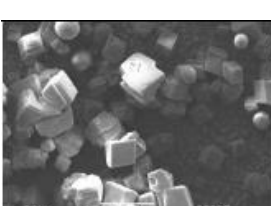

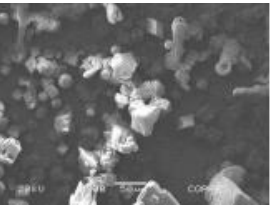
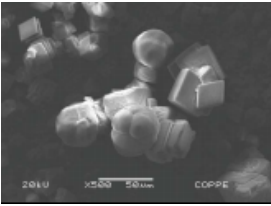

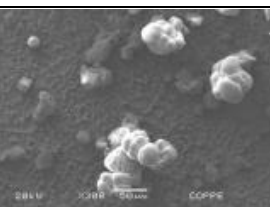
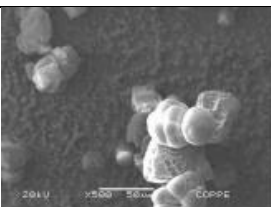

En la mayor parte de los casos, la prevención por medio de inhibidores químicos es el método preferido de mantención de productividad. Técnicas de inhibición pueden variar desde los métodos básicos de dilución, hasta los más avanzados y de mejor costo-beneficio tales como inhibidores de baja dosificación (*threshold*).

2.6.3.1 Mecanismo de inhibición de la nucleación. El mecanismo utilizado para la inhibición de la nucleación está basado en la adsorción endotérmica de los inhibidores de incrustación en los cationes de los núcleos en crecimiento, tornando positiva la energía libre de nucleación y dificultando que se alcance el radio crítico para la formación de los cristales. Posteriormente, los núcleos son disociados, liberando el inhibidor de incrustación para la solución acuosa, posibilitándolo a actuar nuevamente en el proceso de nucleación. Por eso, las concentraciones del inhibidor son sub-estequiométricas.

Los inhibidores actúan a través de dos mecanismos diferentes, uno de ellos impide la nucleación de cristales y otro impide el crecimiento. Los inhibidores de masa molecular más baja son los más eficientes en la inhibición de la nucleación por su mayor facilidad de adsorción en la estructura de los núcleos. Aquellos que presentan masa molecular más alta, son los más eficientes en la inhibición del crecimiento debido a la mayor área recubierta de los cristales por la adsorción del inhibidor, disminuyéndose así el número de sitios de crecimiento [43].

La tabla 2 ilustra el hecho de que cuanto mayor sea la concentración de inhibidor, menor será el número de sitios de nucleación. Como la cantidad de locales es pequeña, los cristales acaban creciendo más que cuando no fue utilizado inhibidor alguno. Es interesante observar también la forma como los cristales crecen después de la utilización del inhibidor. Ellos pierden su formato cúbico y por eso presentan una gran pérdida de adherencia al metal, debido a la menor área de contacto con la superficie.

Tabla 2. Imágenes de CaCO_3 sobre la superficie metálica de acero, obtenidas por microscopia electrónica de barrido. Voltaje de aceleración de los electrones= 20 keV, RS=5600, 24 horas de reacción, 25°C. Modificado por autores [43].

Aumento	300 veces	500 veces	1000 veces
Sin adición del inhibidor			
1,0 ppm inhibidor			
2,0 ppm inhibidor			
3,0 ppm inhibidor			

2.6.3.2 Tipos de inhibidor

Las principales clases de inhibidores incluyen [44] [45]:

- Polifosfatos Inorgánicos
- Fosfatos de Esteres Orgánicos
- Fosfonatos Orgánicos
- Polímeros Orgánicos

Inhibidores de base orgánica son convenientemente empaquetados como un concentrado líquido y son más estables químicamente. Los esteres de fosfatos pueden tener una relación costo-beneficio mejor, sin embargo no son recomendados para temperaturas por encima de los 175°F donde pueden hidrolizarse en algunas horas. Los fosfonatos son buenos hasta una temperatura de 300°F. Los polímeros pueden ser usados hasta la temperatura de 400°F. Un factor importante para aplicaciones en alta temperatura es por cuánto tiempo el inhibidor deberá funcionar. Los inhibidores más baratos pero menos estables son utilizados para operaciones de corta duración, pero no para tratamientos de *squeeze* donde la actividad química debe sobrevivir en la formación por meses [43].

Los fosfonatos inorgánicos son sólidos no cristalinos. Ellos están disponibles como polifosfonatos simples o de solubilidad controlada. Una de las desventajas de este tipo de inhibidor es por ser sólido, dificultando su manejo, y son susceptibles a degradación. Ellos pueden descomponerse por hidrólisis o reversión rápida, particularmente en pH bajo o alta temperatura.

Otra consideración importante es determinar la concentración de inhibidor de incrustación en el agua de formación. Determinar la concentración es fundamental para tratamientos de *squeeze* porque este es el único medio de determinar si se tiene producto suficiente siendo inyectado en la formación de interés o en el agua producida.

3 ESCENARIO ADOPTADO

Según (Barbassa, 2007)[46], las rocas del Presal Brasileiro son yacimientos situados bajo una extensa capa de sal que se extiende en la región costa afuera, entre los estados del Espírito Santo y Santa Catarina, en un rango de cerca de 800 km de largo por 200 km de ancho (Figura 8). En esta área, la lámina de agua varía entre 1.500 a 3.000 m de profundidad, y los yacimientos están localizados bajo una capa de rocas con 3.000 a 4.000 m de espesura, situadas abajo del fondo marino.

El área de cobertura de los yacimientos del Presal Brasileiro se distribuye esencialmente por las cuencas sedimentarias de Santos y Campos, situadas en la margen continental brasileira. Los aspectos geológicos de los yacimientos del Presal fueron abordados en profundidad por Papaterra en el año de 2010[47].

Existe poca documentación disponible en la literatura sobre las rocas generadoras y los yacimientos del Presal Brasileiro. Las rocas generadoras del sistema petrolífero del Presal son las lutitas lacustres ricas en materia orgánica [48] [49]. En la cuenca de Campos, esas lutitas se encuentran intercaladas con rocas carbonatadas, que presenta espesuras de 100 a 300 m, concentración de carbono orgánico total (COT) de 2% a 6% y su petróleo posee altos contenidos de hidrocarburos saturados [48].

Este trabajo tiene como finalidad simular un pozo del Presal brasileiro donde el yacimiento presentaba problemas por incrustación. Por tanto, se decide utilizar EDTA, agente quelante empleado como inhibidor de incrustación con el objetivo de evitar daños a la formación, siendo inyectado por el método squeeze en concentraciones del orden de 5%-15% en masa, cuyos valores también son reducidos (en el orden de por lo menos 100 veces) por la disolución del agua producida.

Este pozo presenta una producción de petróleo junto con agua de formación que se caracteriza por tener una alta salinidad de aproximadamente 75 g/L debido a la presencia de la capa de sal que se encuentra encima del yacimiento de hidrocarburo. Además, debido al alto contenido de CO₂ formado en la producción, se estableció trabajar con un pH aproximado a 3 por medio del uso de solución de ácido clorhídrico diluido y no por medio de la disolución del gas. En este sentido, el trabajo no considero mecanismos de *sweet corrosion* cuyos productos de corrosión formados poseen características diferentes de aquellos formados solamente en medio acuoso salino y ácido. Sin embargo, se consideró que por la acidez del medio

sería posible evaluar cualitativamente los efectos de los productos químicos probados para la corrosión del acero al carbono.

Procesos de producción de hidrocarburos con yacimientos de alta salinidad y presencia de CO₂ y H₂S son de grande interés para la industria. Muchos programas de investigación se han ocupado en estudiar los problemas por corrosión e incrustaciones presentes en estas condiciones ya que son pocas las referencias que pueden ser citadas que presentan datos sobre los entornos de CO₂ combinadas con alta salinidad. El presente trabajo estudió las condiciones que se viven día a día en las zonas de producción de petróleo y gas del pre sal en la costa brasilera.

Figura N° 8. Yacimientos del Presal Brasileiro [47].



4 EQUIPOS Y MÉTODOS

4.1 DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS Y APLICACIÓN DE PROCESOS

Con base en la teoría descrita en el marco teórico, fueron determinados los parámetros necesarios para la realización de este trabajo y la obtención de sus resultados.

4.1.1 Material - Acero al carbono. El acero al carbono utilizado fue el ABNT 1008 (Asociación Brasileira de Normas Técnicas) cuya composición está presentada en la Tabla 3. Este acero al carbono posee un contenido medio de 0,08% (m/m) de carbono con valor máximo permitido de 0,10%.

Este acero fue seleccionado debido a que era necesario que la corrosión ocurriera de forma más rápida bajo condiciones extremas y medio altamente agresivos, por ende, con baja resistencia a la corrosión. En la industria, cuando se usan esos aceros débiles es necesario la implementación de inhibidores en hasta mayores concentraciones, por lo cual puede determinarse su eficiencia bajo ciertas condiciones. Cuando se usan aceros más resistentes (corrosion resistance alloys) como es el caso de aleaciones ricas en níquel puede ocurrir el caso que no será necesario la implementación de inhibidores de corrosión.

Tabla 3. Composición Química (m/m en %) del acero al carbono ABNT 1008.
[50]

C %	Mn%	P %	S %	Fe %
0,10 máx.	0,30-0,50	0,04 máx.	0,05 máx.	Balance

A continuación se realiza la designación y clasificación del acero:

ACERO ABNT 1008 o ACERO AISI-SAE 1008

- AISI-SAE es la clasificación internacional de aceros.

- Designación: ASISI-SAE 1008 clasificación: Acero al carbono.
- El numero 1 significa que es un acero al carbono simple con Mn máximo de 1.
- El segundo 0 significa que no tiene un elemento aleante importante.
- Los 2 últimos dígitos son el contenido de C en decimales y en % ósea para este acero está entre 0,08-0,1% de C.
- Este acero no tiene ninguna letra en su nomenclatura y al no ser especificado si el acero fue conformado o fue sometido a diferentes temperaturas para mejorar sus propiedades, se asume que es un acero normal directamente traído del proceso de colada, que significa que viene de la mezcla de la fundición del hierro con los elementos aleantes e impurezas de líquido ha solidado sin más procedimientos

Sobre los aceros se puede establecer:

- Bajo carbono: $<0,2\%C$
- Medio carbono: entre 0,2 y 0,5% C
- Alto carbono: $>0,5\%$ hasta 2,14% el de ustedes es alto carbono porque tiene entre 0,8 y 1% C

SOBRE EL ACERO:

- Este acero tiene P y S como impurezas productos del proceso de colada durante la solidificación en porcentajes normales.

- El Mn tiene un contenido medio, para esta designación el máximo es 1% mayor a 0,5 y entre 1%, alto contenido de Mn.

Significado de la presencia de Mn: El Mn ayuda a mejorar las propiedades dureza y resistencia del acero disminuyendo el tamaño de grano del acero, forma carburos (son inclusiones puntos negros o de diferentes formas que dan dureza al acero), contrarresta la fragilidad producida por el azufre.

El S y el P: son siempre elementos de impureza en este acero y es perjudicial su presencia; formadores de carburos alargados (principalmente el S) y carburos grandes el P. El S disminuye la resistencia a la corrosión y el fosforo aumenta su resistencia. Sin embargo, son elementos no deseados.

4.1.2 Reactivos y soluciones. Se emplearon 11 reactivos comerciales diferentes [NaCl, Na₂EDTA.2H₂O, Acido Tánico, L-Ácido Ascórbico, Acido Nonanoico, DEA (Dietanolamina), Poli metracrilato de sodio (Polímero), CaCl₂, Na₂CO₃ y HCl diluido]; estos inhibidores fueron escogidos debido a sus propiedades anticorrosivas, antiincrustantes, sus características amigables con el medio ambiente y a su vez por ser innovadores en la industria petrolera.

- Na₂EDTA.2H₂O (inhibidor de incrustación)
- Ácido Tánico (Inhibidor de incrustación /corrosión; amigable al medio ambiente)
- L-Ácido Ascórbico (Inhibidor de incrustación /corrosión; amigable al medio ambiente)
- Ácido Nonanoico (inhibidor de corrosión)
- DEA (Dietanolamina) (inhibidor de corrosión / secuestrante de H₂S)
- Poli metracrilato de sodio (Polímero) (inhibidor de incrustación)

Cabe resaltar que a excepción del EDTA y el DEA, todos los otros reactivos tienen por lo menos un apelo a ser amigable con el medio ambiente (environmental friendly) debido a que estos degradan fácilmente. Además, el polímero como inhibidor de incrustación sería mejor que el EDTA en términos ambientales.

Cada reactivo fue utilizado para la preparación de las diferentes soluciones empleadas y las características de cada uno de ellos descritas en la Tabla 4. La respuesta de cada uno de los reactivos fue evaluada de forma individual y combinada en acción frente a la solución base descrita en el próximo ítem. El pesaje de dichos reactivos fue realizado en una balanza con precisión de 0,001 g.

Tabla 4. Lista de reactivos y soluciones con sus respectivos datos y objetivos de uso

Reactivo	Datos Importantes	Objetivo de uso
NaCl	P.M. 58,44 g/mol	Simular concentración de la salmuera
Na ₂ EDTA.2H ₂ O	P.M. 372,24 g/mol	Verificar acción inhibitoria de corrosión y/o de incrustación
Ácido Tánico	P.M. 1701,20 g/mol	
L-Ácido Ascórbico	P.M. 176,12 g/mol	
Ácido Nonanoico	Solución 97% (mm) en agua, densidad 0,9 g/ml. Solubilidad en agua de 0,3 g/L. P.M. 158,24 g/mol	
DEA (Dietanolamina)	Solución 84% (mm) en agua, densidad 1,1 g/ml; P.M. 105 g/mol	
Poli metacrilato de sodio(Polímero)	Solución 30% (mm) en agua, densidad 1,18 g/ml; Mn 5.400 g/mol; Mw. 9500 g/mol	
CaCl ₂	Sal anhidro; P.M.: 110,99 g/mol	Realizar ensayos de incrustación
Na ₂ CO ₃	Sal anhidro; PM 105,99 g/mol	
HCl diluido	Solución diluida en 100x	Para acertar pH

Las soluciones de la tabla 5 utilizadas para los ensayos de corrosión de pérdida de masa, electroquímico y/o ensayos de incrustación cuyos procedimientos serán descritos a continuación, fueron preparadas a base de agua destilada y con corrección del pH para un valor aproximado de 3~4 cuyo objetivo fue simular las condiciones operacionales en presencia de gases corrosivos disueltos como CO₂ en el Presal Brasileiro, el cual fue extremo visto que cuando se presenta CO₂ disuelto no se llega a este valor tan bajo; generalmente, se tiene valores promedios entre (4 – 5);. Sin embargo, se pretendía dejar el medio lo más agresivo posible, puesto que el tiempo de ensayo era corto. Para alcanzar este objetivo fue empleado HCl diluido al 10%, siendo este de nuestra elección debido a que no iría adicionar otros contra iones al medio investigado, en el cual queríamos tener control sobre el NaCl mas los otros reactivos.

Tabla 5. Soluciones preparadas para ensayos de corrosión e incrustación					
Solución	Nomenclatura	Descripción			
1.	N	75 [g/L] NaCl			
2.	N.E	N + 1[g/L] Na ₂ EDTA.2H ₂ O(~2,7 mM)			
		Solución Base		Inhibidor	
				Descripción	Concentración
3.	N.P.10	N	+	Polímero	10 ppm
4.	N.P.50	N	+	Polímero	50 ppm
5.	N.E.P.10	N.E	+	Polímero	10 ppm
6.	N.E.P.50	N.E	+	Polímero	50 ppm
7.	N.E.T.0,3	N.E	+	Tánico	0,3 mM
8.	N.E.T.0,6	N.E	+	Tánico	0,6 mM
9.	N.E.A.0,3	N.E	+	Ascórbico	0,3 mM
10.	N.E.A.0,6	N.E	+	Ascórbico	0,6 mM
11.	N.E.N.0,3	N.E	+	Nonanóico	0,3 mM
12.	N.E.N.0,6	N.E	+	Nonanóico	0,6 mM
13.	N.E.D.0,3	N.E	+	DEA	0,3 mM
14.	N.E.D.0,6	N.E	+	DEA	0,6 mM
15.	N.E.T.0,3.P.10	N.E	+	Tánico Polímero	0,3 mM 10 ppm
16.	N.E.T.0,3.P.50	N.E	+	Tánico Polímero	0,3 mM 50 ppm
17.	N.E.A.0,6.P.10	N.E	+	Ascórbico Polímero	0,6 mM 10 ppm
18.	N.E.A.0,6.P.50	N.E	+	Ascórbico Polímero	0,6 mM 50 ppm

4.1.3 Preparación de las muestras. La limpieza y preparación de las superficies de acero fue sin duda alguna, una de las etapas más importantes para que los revestimientos presentaran el desempeño esperado. Esta etapa buscaba básicamente remover los contaminantes de la superficie (imperfecciones, productos de corrosión, sales, oleos, grasas, tintas viejas, etc.) y crear condiciones que proporcionaran una adherencia y protección satisfactoria de los inhibidores. Por ejemplo, bajo presencia de sales en la superficie, tales como cloruros y sulfatos, siendo estas las más comunes, contribuyen de formas substanciales para la rápida degradación del material[51].

4.1.4 Limpieza mecánica. La limpieza de las superficies metálicas, principalmente por medio de herramientas mecánicas es generalmente indicada para los casos donde no fuese posible la utilización de abrasivos a altas velocidades sobre la muestra, para lo cual el lijado de superficies surge como factor de vital importancia no solo mejorando la adherencia entre capas, sino también para garantizar durabilidad del material y determinar mejores resultados.

Es importante destacar que la limpieza por lijado por medio de herramientas mecánicas necesita esencial cuidado y una forma correcta y eficiente de hacerse, debido a la creación de surcos que dependiendo del grano de lija utilizado serán más anchos y profundos, preparando el material para una mayor adherencia y suavizando así de forma gradual la superficie, obteniendo como resultado sin marcas de lijado ni defectos en la superficie.

Como consecuencia, la durabilidad de los inhibidores empleados será inferior a aquellos que fuesen aplicados sobre una superficie con un grado de limpieza menor. Los sustratos fueron preparados con papel de lija de SiC (Carburo de Silicio) diferente granulometría para así conseguir un mejor acabado del material yendo progresivamente desde un grano de papel lija grueso hasta llegar al finalizado, siendo los granos utilizados 80, 120, 320, 400, 600 y 1200 respectivamente en una lijadora mecánica tipo rotaflex con flujo continuo de agua, bajo los padrones de limpieza de superficies de acero establecidos por las normas SIS 055900 de 1967 e ISSO 8501, St2 y St3 correspondientes respectivamente a los padrones SP-2 y SP3 de la norma SSPC.

Los diámetros medios de los granos de SiC de dicho papel lija utilizado según FEPA "*Federation of European Producers Association*" están descritos en la tabla 6.

Tabla 6. Diámetros medios del papel lija [52]

FEPA (P-Scale)	Diámetro Medio (ds 500µm)
1200	15,3 ± 1,0
1000	18,3 ± 1,0
800	21,8 ± 1,0
600	25,8 ± 1,0
500	30,2 ± 1,5
400	35,0 ± 1,5
360	40,5 ± 1,5
320	46,2 ± 1,5
280	52,2 ± 2,0
240	58,5 ± 2,0
220	68
180	82
150	100
120	125
100	162
80	201
60	269
50	336
40	425
36	538

4.1.5 Limpieza con solventes. La limpieza con solventes es realizada para la remoción de oleos y grasas presentes en la superficie del metal. En este trabajo, la limpieza con solventes de las muestras fue hecha con acetona y en un ultrasonido. Para este caso la limpieza con solventes fue utilizada posterior a los ensayos de inmersión, mediante el uso de sustancias químicas en el decapage ácido, con el fin de remover todas aquellas impurezas de corrosión generadas sobre la muestra para obtener resultados exactos y concluyentes de dicho proceso.

4.1.6 Decapage ácido. El decapage ácido para la determinación de pérdida de masa consistió en la inmersión de la pieza en solución ácida de HCl la cual fue preparada disolviéndose ácido clorhídrico (HCl) concentrado, 20 g de trióxido de antimonio (Sb_2O_3) y 50 g de cloruro de estaño ($SnCl_2$) y completando para un volumen de 1 L de solución, por un tiempo fijo estimado de 3 minutos para todos los cuerpos, tal como se encuentra determinado en las directrices de la norma ASTM

G1-2003 (*American Society for Testing and Materials – Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*) , a fin que en el proceso de disolución de los productos de corrosión no ocurra más el ataque al sustrato metálico.

Con el objetivo de asegurar e/o determinar si el tiempo de decapage utilizado para la remoción de los productos de corrosión de los cuerpos de prueba no atacó el sustrato, un cuerpo de prueba de referencia (el cual también tuvo sus dimensiones y masas previamente obtenidas, pero que no fue sometido al ensayo de inmersión) también es inmerso en la solución decapante por el mismo tiempo que los otros cuerpos de prueba y su masa final es obtenida.

Por tanto se trata de un proceso que solo puede ser utilizado para piezas o componentes que puedan ser inmersos y sin soluciones perjudiciales. Antes de la operación de decapage acido anteriormente descrita, el sustrato fue sometido a un proceso de limpieza para remoción de contaminantes indeseables como son los oleosos, los cuales fueron removidos mediante la utilización de solventes.

Además fue fundamental posterior al decapage un perfecto enjuague con agua destilada para la eliminación total del ácido utilizado e inmersión de esta en acetona seguido del secado con un soplador térmico.

4.1.7 Ensayos de inmersión y pérdida de masa. El ensayo de pérdida de masa consistió en la inmersión de cuerpos de prueba previamente pre-tratados (preparación de la superficie del material) los cuales fueron pendurados en cobre encauchetado con el fin de no sumergir este directamente en contacto con la solución y evitar una corrosión galvánica al ser el cobre más noble que el acero. Este ensayo fue realizado en medios estáticos con las soluciones presentadas en la tabla 5 (por triplicado). El tiempo de inmersión fue de cinco días debido a que la solución bajo este volumen fijo establecido en un tiempo de permanencia mayor alcalinizaba, causando una disminución en la tasa de corrosión la cual tiene como parámetro fundamental el inverso del tiempo. Antes de la realización del tratamiento por decapage acido sobre los sustratos, fueron registrados fotográficamente los resultados de la experiencia macroscópica (5x) y tamaño real, los cuales se encuentran presentados en la tablas 7 y 8 respectivamente.

Tal como se explicó en el ítem 5.1.6 después de la retirada de los cuerpos de prueba de la solución decapante, los mismos son lavados con agua destilada e inmediatamente colocados en un recipiente con acetona para enseguida ser secos con aire caliente.

Cabe resaltar que ya estando la muestra preparada para realizar los ensayos de inmersión y también posterior a los 5 días, los sustratos de acero utilizados al igual

que el cuerpo de referencia de decapage nombrado en el ítem anterior fueron pesados en una balanza con precisión de 0,00001 g, para la obtención de las masas finales correspondientes a las pérdidas de masa, calculo necesario en la corrección y la determinación de las tasa de corrosión, la cual es hallada mediante la ecuación 24, bajo la norma ASTM G1 - 2003.

$$\text{Tasa de Corrosión} \left[\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right] = \frac{k * \Delta m}{S * t * \rho} \quad \text{Ec. 85}$$

Siendo:

K: Constante con valor de 87600 para expresar la tasa de corrosión en [mm/año]

Δm : Diferencia de masa antes y después del ensayo de inmersión corregida con la muestra referencia de decapage.

S: Área expuesta del cuerpo de prueba [cm²]

t: Tiempo de exposición al ensayo de inmersión en horas al cual fue sometido la muestra. 120 horas.

ρ : Masa Específica [g/cm³], en la cual para el acero al carbono utilizado por esta práctica es de 7,86 [g/cm³].

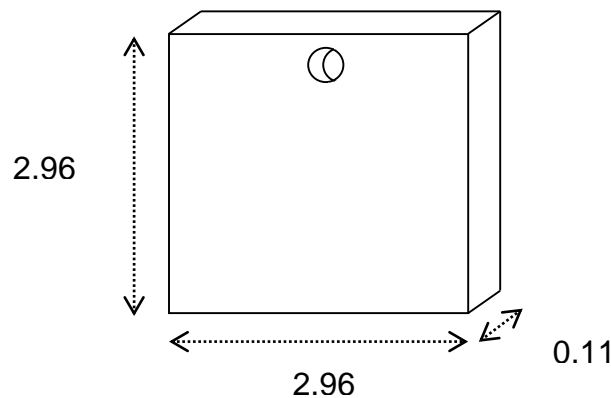
Por el hecho que la solución decapante posee inhibidores de corrosión, normalmente la pérdida de masa del cuerpo de prueba de referencia es mínimo, siendo la variación de masa determinada por la última cifra decimal de la balanza.

Según la norma, si el cuerpo de prueba de referencia perdió masa, este valor debe ser adicionado a las masas finales de los cuerpos de prueba de las muestras. Esta suma directa de las masas solo puede ser efectuada si el cuerpo de prueba referencia tiene un área aproximadamente igual a la de los cuerpos de prueba de las muestras utilizadas.

El área expuesta al ensayo de inmersión de los cuerpos de prueba, está descrita en la figura 9. Estas dimensiones fueron escogidas para asegurar la inmersión total de

los cuerpos de pruebas en un volumen fijo de 50 ml, aun sabiendo que este volumen no es el ideal (1000 ml por cuerpo) para garantizar que el hierro que salga de cuerpo de prueba no dificulte el proceso corrosivo (acelerando o retardando), no siendo este un problema debido a que el tiempo de exposición para dicho ensayo no fue tan largo.

Figura N° 9. Representación y dimensionamiento de los cuerpos de prueba de acero al carbono utilizados para ensayos de corrosión



$$S: \text{Área Expuesta del cuerpo de prueba} = 2 \times (2,96 \times 2,96) + 4 \times (0,11 \times 2,96) = 18,8256 \text{ [cm}^2\text{]}$$

La eficiencia de los inhibidores de corrosión fue calculada por la ecuación de la figura 6 descrita en el ítem 3.6.3.3 y los resultados por triplicado tabulados en las tablas 9 y 10 y graficados en las figuras 11 y 12.

4.1.8 Medición de pH. Además de contar con los cálculos anteriores, fue también realizada la medición del pH correspondiente para cada solución antes y después de los ensayos de inmersión (5 días), representados en la tabla 11.

4.1.9 Ensayos electroquímicos. Los ensayos electroquímicos permiten el estudio de las reacciones asociadas con las corrientes eléctricas que circulan en un circuito, para lo cual fueron realizados (por triplicado) para esta investigación las siguientes pruebas:

- obtención de curvas de variación del potencial de circuito abierto (PCA) en función del tiempo por 2 h, seguido de la
- obtención de diagramas de impedancia electroquímica (EIS).

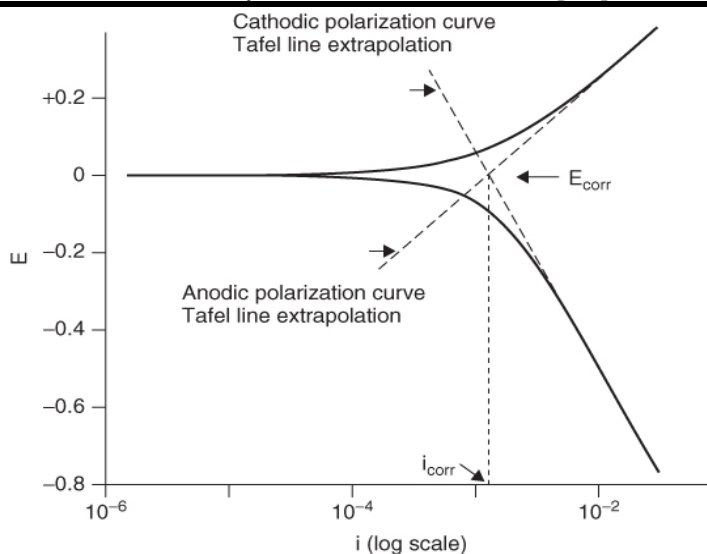
- Obtención de curvas de polarización anódica y catódica.

Esta secuencia de ensayos fue realizada antes y/o después de dos días de inmersión en soluciones naturalmente aireadas presentadas en la tabla 2, utilizando una célula clásica de tres electrodos de tipo Flat-Cell. El área de exposición en el ensayo fue de 0,8 cm². Una lámina de platino con gran área superficial fue empleada como contra-electrodo, y como electrodo de referencia fue usado el electrodo de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl). Todos los ensayos electroquímicos fueron controlados usando un potencióstato de marca PAR modelo 273 acoplado a un analizador de respuesta en frecuencia de marca Solartron modelo SI1255, utilizándose dentro de una jaula de Faraday como parámetro de seguridad. Los diagramas de impedancia fueron obtenidos en PCA, en el rango de frecuencia entre 65kHz y 5 mHz, con 10 puntos de frecuencia por década y con amplitud de perturbación de 10 mV(rms).

Las curvas de polarización anódica y catódica (potenciodinámicas) también fueron obtenidas. Para estas fueron establecidos como parámetros base una estabilización de potencial con total de 600 segundos. Para la barradura anódica, las curvas fueron iniciadas a partir de -30 mV del PCA hasta +500 mV. Para el caso de las curvas catódicas, estas fueron iniciadas en +30 mV de PCA hasta -500 mV. La velocidad de barradura fue de 0,5 mV/s las cuales permiten obtener el valor de la corriente de corrosión (I_{corr}), además de los potenciales de corrosión (E_{corr}). El método usualmente adoptado para la determinación del icor es llamado "Extrapolación de la recta de Tafel" que envuelve la extrapolación de la curva de polarización (E vs $\text{Log } |i|$) en un intervalo $\geq |50 \text{ mV}|$ a partir del E_{corr} . La intersección de esta recta extrapolada con el E_{corr} provee el valor de icor.

Una condición esencial para la aplicación de este método es que el conjunto de valores de E vs $\text{Log } |i|$ determine por lo menos una recta bien definida en el trecho de la recta Tafel y esto es en valores $\geq |50 \text{ mV}|$ a partir de la E_{corr} . Según la figura 10, fue verificado que las curvas de polarización anódicas obedecían tal condición y de este modo el método fue aplicado para la obtención de los valores de I_{corr} . La literatura presenta con más detalle este método [53].

Figura N° 10. Línea de extrapolación Tafel para determinación de parámetros electroquímicos de corrosión [53]



4.1.10 Ensayos de incrustación. Como el enfoque del trabajo son las condiciones de las formaciones carbonatadas del Presal Brasilerio, el ensayo cualitativo de incrustación consistió en el uso de CaCl_2 y de Na_2CO_3 como constituyentes para formar precipitado de CaCO_3 en las soluciones ya presentadas en la tabla 5.

Estas sales fueron disueltas separadamente de modo que se consiguiera obtener una concentración de 0,01 mol/L (M) de Ca^{2+} y CO_3^{2-} después de su mezcla en un frasco vial. En estas condiciones, un valor de razón de supersaturación (SR) $\gg 1$ fue obtenido conforme será descrito más adelante.

Las soluciones que contenían Ca^{2+} y CO_3^{2-} fueron adicionadas en el frasco Vial y seguidamente agitadas manualmente para su respectiva mezcla. Este procedimiento fue hecho de modo homogéneo, es decir, el tiempo y el modo de agitación manual fue fijado para todas las soluciones. Después de la mezcla y agitación, el tiempo fue registrado con el fin de obtener medidas de transmitancia (%) de las soluciones en un espectrofotómetro de marca Micronalmodel AJX-1600 en longitud de onda de 350 nm.

Este monitoreo fue realizado por un tiempo de 15 minutos. La corrección de las lecturas de transmitancia fue realizada con la solución base N (solamente con presencia de NaCl , sin Ca^{2+} y CO_3^{2-}).

Es importante mencionar que las sales de CaCl_2 y Na_2CO_3 fueron disueltas en solución de NaCl 75 g/L, o sea, la misma concentración - base de esta sal utilizada en los ensayos de corrosión.

4.1.11 Cálculo de SR

Este procedimiento para la determinación del SR puede ser encontrado en la literatura [42].

La concentración molar para NaCl fue de 1,28 M y para las sales de CaCl_2 e Na_2CO_3 fue de 0,01 M (conforme ya fue mencionado).

Par el cálculo del valor de SR se debe llevar en consideración la fuerza iónica (I) de la solución, debido a que el medio contenía una elevada concentración de NaCl .

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad \text{Ec. 96}$$

Siendo c_i , la concentración molar de cationes o aniones e z_i , la carga de los mismos.

Así:

$$\text{Na}^+ (z = 1) = 1,28 \text{ M (proveniente del NaCl)} + 0,02 \text{ M (proveniente del Na}_2\text{CO}_3, \text{ recordando que 0,01 M de sal posee 0,02 M de Na}^+)$$

$$\text{Ca}^{2+} (z = 2) = 0,01 \text{ M (proveniente del CaCl}_2)$$

$$\text{Cl}^- (z = 1) = 1,28 \text{ M (proveniente del NaCl)} + 0,02 \text{ M (proveniente del CaCl}_2, \text{ recordando que 0,01 M de sal posee 0,02 M de Cl}^-)$$

Por tanto,

$$I = 1,34 \text{ M}$$

Con el valor de I es posible obtener el coeficiente de actividad (f_i) para los iones i (Ca^{2+} y CO_3^{2-}), necesarios para el cálculo de SR, usando la expresión:

$$\log f_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot I^{0,5}}{1 + I^{0,5}} + 0,1 \cdot z_i^2 \cdot I \quad \text{Ec. 107}$$

Siendo que A es una constante, que para el agua a 25°C posee un valor de 0,512.

Ejemplificando para el caso del Ca^{2+} :

$$\log f_{\text{Ca}^{2+}} = -\frac{0,512 \cdot 2^2 \cdot 1,34^{0,5}}{1 + 1,34^{0,5}} + 0,1 \cdot 2^2 \cdot 1,34 \quad \text{Ec. 11}$$

Lo que resulta en un valor de $f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,274$, que también es válido para el CO_3^{2-} y que puede ser aplicado en la expresión para el cálculo del SR.

$$SR = \frac{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{CO}_3^{2-}}}{k_{ps}(\text{CaCO}_3)} \quad \text{Ec. 12}$$

Siendo el valor del K_{ps} del $\text{CaCO}_3 = 4,5 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$

$$SR = \frac{0,274 \cdot 0,274 \cdot 0,01 \cdot 0,01}{4,5 \cdot 10^{-9}} \cong 1670 \quad \text{Ec. 138}$$

Dado que la industria del petróleo utiliza mucho el término de saturación en vez de la razón de súper saturación, es necesario aplicar logaritmo de Rs, obteniendo:

$$\log(RS) = \log(1670) = 3,22 \quad \text{Ec. 149}$$

Conforme fue mencionado en las condiciones del ensayo de incrustación, un índice de saturación (I_s) > 1, garantiza las condiciones adecuadas para la precipitación de inorgánicos y la formación de incrustaciones.

5. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de forma gráfica y tabulada de los ensayos de corrosión (pérdida de masa, electroquímicos) e incrustación (transmitancia) que fueron obtenidos durante el desarrollo de este proyecto de investigación con el fin de realizar su respectivo análisis, posterior discusión y conclusión.

5.1 ENSAYOS DE CORROSIÓN

5.1.1 Resultados ensayo de pérdida de masa

La Tabla 7 y 8 presenta el registro fotográfico macroscópico (5x) y tamaño real de los cuerpos de Prueba después de ensayo de inmersión de 5 días.

De los registros fotográficos de la Tabla 7 y 8 fue posible verificar que:

- En comparación a la condición “N”, la condición base “N.E.” presento menos productos de corrosión, debido a la acción complejante del reactivo EDTA sobre el hierro liberado en la corrosión. Este hecho puede ser verificado en las condiciones “N.E.P.10” y “N.E.P.50” en comparación con las condiciones “N.P.10” y “N.P.50” en donde estas últimas presentaron mayores productos de corrosión sobre el sustrato.
- Cuando se utiliza el ácido tánico, se observó la presencia de producto de corrosión voluminoso y de coloración oscura, inclusive en las mezclas.
- Cuando se utiliza individualmente los productos químicos ascórbico, DEA y ácido nonanóico, no fue posible diferenciar tanto el ataque al sustrato como la distribución de los productos de corrosión, de lo cual se infiere que los productos de corrosión formados para estas condiciones no poseían fuerte adherencia al sustrato.

- No se tiene una Macrografía base del material.
- Macrografía 1: se corroe el interior de los granos. Los límites de grano resisten.
- Macrografía 2: se corroe la matriz del acero y se comienzan a crear poros (puntos negros).
- Macrografía 3: la matriz del acero se corroe y se quema, se puede ver que la Macrografía no fue totalmente secada ya que parece tener burbujas de solución o solución.
- Macrografía 4: la solución corroe puntos específicos posiblemente donde habían carburos o precipitados y se forman poros.
- Macrografía 5: se resiste al ataque de la solución.
- Macrografía 6: se forman muchos poros de diferentes tamaños.
- Macrografía 7: resistente al ataque.
- Macrografía 8: resistente al ataque.
- Macrografía 9: se queman los granos, los límites de granos resisten.
- Macrografía 10: se queman los granos, los límites de granos resisten.
- Macrografía 11: resistente al ataque.
- Macrografía 12: resistente al ataque.
- Macrografía 13: la matriz del acero es quemada un poco.

- Macrografía 14: esta Macrografía no está bien preparada, ya que presenta muchas líneas o rayas. Igual se puede ver que fue resistente al ataque.
- Macrografía 15: la matriz se quema y se crean poros.
- Macrografía 16: algunos granos son quemados.
- Macrografía 17: los granos son quemados y los límites de granos resisten a la corrosión.
- Macrografía 18: solamente algunos granos fueron corroídos y quemados.
- Se pueden ver 2 grandes daños corrosivos, la quema de la matriz del acero la cual puede producir exfoliación del material, y los poros producidos los cuales pueden ocasionar corrosión por picadura que es la formación de huecos en la matriz del acero.

Tabla 7. Registro Fotográfico Macroscópico 5x de cuerpos de prueba después de ensayo de inmersión de 5 días

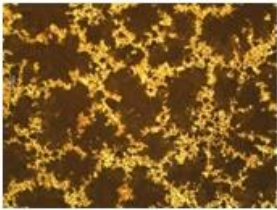
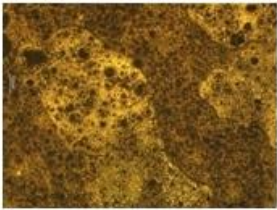
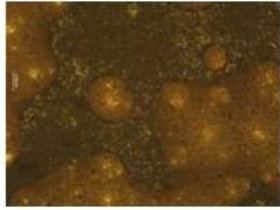
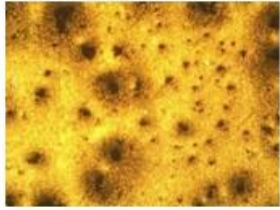
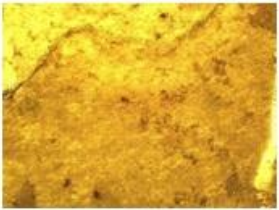
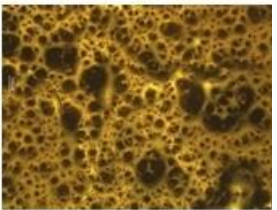
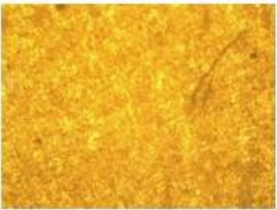

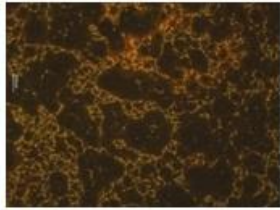
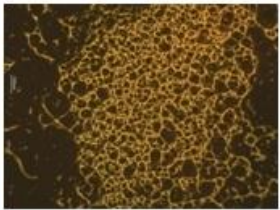


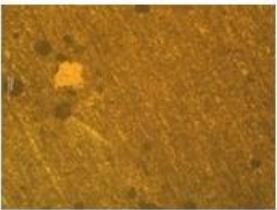


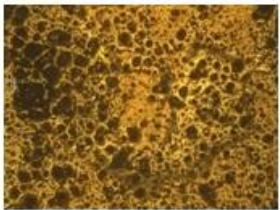
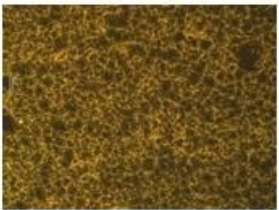
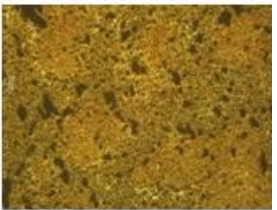

















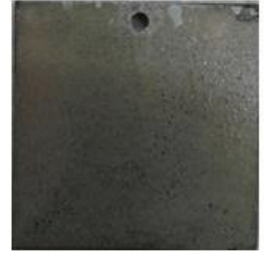
1. N	2. N.P.10	3. N.P.50	4. N.E	5. N.E.P.10	6. N.E.P.50
					
7. N.E.A.0,3	8. N.E.A.0,6	9. N.E.T.0,3	10. N.E.T.0,6	11. N.E.D.0,3	12. N.E.D.0,6
					
13. N.E.N.0,3	14. N.E.N.0,6	15. N.E.T.0,3.P.10	16. N.E.T.0,3.P.50	17. N.E.A.0,6.P10	18. N.E.A.0,6.P.50
					

Tabla 8. Registro Fotográfico de tamaño real de cuerpos de prueba después de ensayo de inmersión de 5 días

1. NaCl	2. N.P.10	3. N.P.50	4. N.E	5. N.E.P.10	6. N.E.P.50
					
7. N.E.A.0,3	8. N.E.A.0,6	9. N.E.T.0,3	10. N.E.T.0,6	11. N.E.D.0,3	12. N.E.D.0,6
					
13. N.E.N.0,3	14. N.E.N.0,6	15. N.E.T.0,3.P.10	16. N.E.T.0,3.P.50	17. N.E.A.0,6.P.10	18. N.E.A.0,6.P.50
					

En la tabla 9 y 10 se presentan los cálculos (por triplicado) de las tasas de corrosión y % de eficiencia para las soluciones base y para las soluciones mezcla finales respectivamente, las cuales fueron graficadas en las figuras 11 y 12.

De los resultados presentados en las tablas 9, 10 y figuras 11 y 12 se verifico que:

- La condición base “N.E.” es la que presenta mayor tasa de corrosión siendo significativamente mayor (> 4 veces) que la condición “N”.
- Individualmente, todos los compuestos químicos adicionados a la condición “N.E.” redujeron la tasa de corrosión del acero al carbono en mayor o menor grado y, el aumento de la concentración disminuyo la tasa de corrosión, con excepción para el caso del ácido tánico.
- Las condiciones “N.E.T 0,6” y “N.E.D. 0,3” fueron las que presentaron los peores desempeños anticorrosivos.
- Las condiciones “N.E.P.50”, “N.E.T 0,3” y “N.E.A. 0,6” fueron las que presentaron los mejores desempeños anticorrosivos. Sin embargo, sus mezclas presentaron efecto perjudicial para la tasa de corrosión.
- Las soluciones mezcla finales de inhibidores preparadas presentaron un leve efecto adverso en las tasas de corrosión y por ende en sus eficiencias en comparación con sus soluciones individuales; este efecto puede ser evidenciado en la condición “N.E.A.0,6.P.50” con una eficiencia de inhibición del 59,07%, que en comparación con las condiciones individuales “N.E.A.0,6” y “N.E.P.50” presentaron 66,50% y 72,95% respectivamente.
- La condición de mezcla que demostró una mejor eficiencia de inhibición en las pruebas de pérdida de masa fue “N.E.T.0,3.P.10” con un valor de 71,39%.
- La condición de mezcla que mostro la menor eficiencia de inhibición en las pruebas de pérdida de masa fue “N.E.A.0,6.P.10” con un valor de 55,57%.

- Comparando las eficiencias de las soluciones mezcla finales “N.E.T.0,3.P.10” y “N.E.A.0,6.P.10” con el parámetro base “Polímero 10” se pudo concluir que el tánico 0,3 tuvo un efecto sinérgico positivo manteniendo la solución mezcla en el rango de eficiencia de las solución individuales, caso contrario para el caso del ascórbico 0,6, el cual tuvo un efecto sinérgico negativo, es decir, alcanzando valores menores al rango de eficiencia de las soluciones individuales.
- Comparando las eficiencias de las soluciones mezcla finales “N.E.T.0,3.P.50” y “N.E.A.0,6.P.50” con el parámetro base “Polímero 50” se pudo concluir que para ambas soluciones se presentó un efecto sinérgico negativo, es decir, se alcanzaron valores menores al rango de eficiencia de las soluciones individuales.
- Comparando las eficiencias de las soluciones mezcla finales (“N.E.T.0,3.P.10”, “N.E.T.0,3.P.50”) y (“N.E.A.0,6.P.10” y “N.E.A.0,6.P.50”) con los parámetros base “tánico 0,3” y “ascórbico 0,6” respectivamente, se pudo concluir que para todas las soluciones se presentó un efecto sinérgico negativo, es decir, se alcanzaron valores menores al rango de eficiencia de las soluciones individuales. Con lo anteriormente mencionado, se concluye que el polímero como inhibidor de incrustación tiene efecto adverso sobre los inhibidores de corrosión seleccionados.

Tabla 9. Cálculo (por triplicado) de las tasas de corrosión y % de eficiencia para las soluciones base

Prueba	Nomenclatura	Nº Cuerpo	Tasa de Corrosión [mm/año]	Promedio de Tasa de Corrosión	% Eficiencia
1	N	1	0,044154454	0,045	-
		2	0,044441186		
		3	0,046469622		
2	N.E	1	0,209733658	0,21	-
		2	0,207392203		
		3	0,217288512		
3	N.E.P.10	1	0,08219142	0,086	59,27
		2	0,09077558		
		3	0,085415591		
4	N.E.P.50	1	0,065763003	0,057	72,95
		2	0,058320605		
		3	0,047551455		
5	N.E.T.0,3	1	0,048446563	0,053	75,15
		2	0,060238399		
		3	0,048977507		
6	N.E.T.0,6	1	0,111249491	0,11	46,34
		2	0,117034604		
		3	0,112166358		
7	N.E.A.0,3	1	0,084362142	0,088	58,57
		2	0,089693747		
		3	0,088759437		
8	N.E.A.0,6	1	0,067095037	0,071	66,55
		2	0,070860027		
		3	0,074253047		
9	N.E.N.0,3	1	0,095807766	0,092	56,52
		2	0,109904345		
		3	0,070122414		
10	N.E.N.0,6	1	0,070647127	0,076	64,29
		2	0,072089382		
		3	0,083842017		
11	N.E.D.0,3	1	0,120031048	0,11	47,35
		2	0,10247904		
		3	0,111527093		
12	N.E.D.0,6	1	0,085990183	0,087	58,93
		2	0,494741661		
		3	0,087726779		

Tabla 10. Cálculo (por triplicado) de las tasas de corrosión y % Eficiencia para las soluciones mezcla finales

Prueba	Nomenclatura	Nº Cuerpo	Tasa de Corrosión [mm/año]	Promedio de Tasa de Corrosión	% Eficiencia
13	N.E.T.0,3.P.10	1	0,07035112	0,060	71,39
		2	0,057828863		
		3	0,053304837		
14	N.E.T.0,3.P.50	1	0,068032394	0,066	68,60
		2	0,063385548		
		3	0,067811227		
15	N.E.A.0,6.P.10	1	0,090923642	0,094	55,57
		2	0,096479787		
		3	0,094463645		
16	N.E.A.0,6.P.50	1	0,093143698	0,087	59,07
		2	0,079121293		
		3	0,087431734		

Figura N° 11. Diagrama tasas de corrosión de las soluciones en ensayos de pérdida de masa

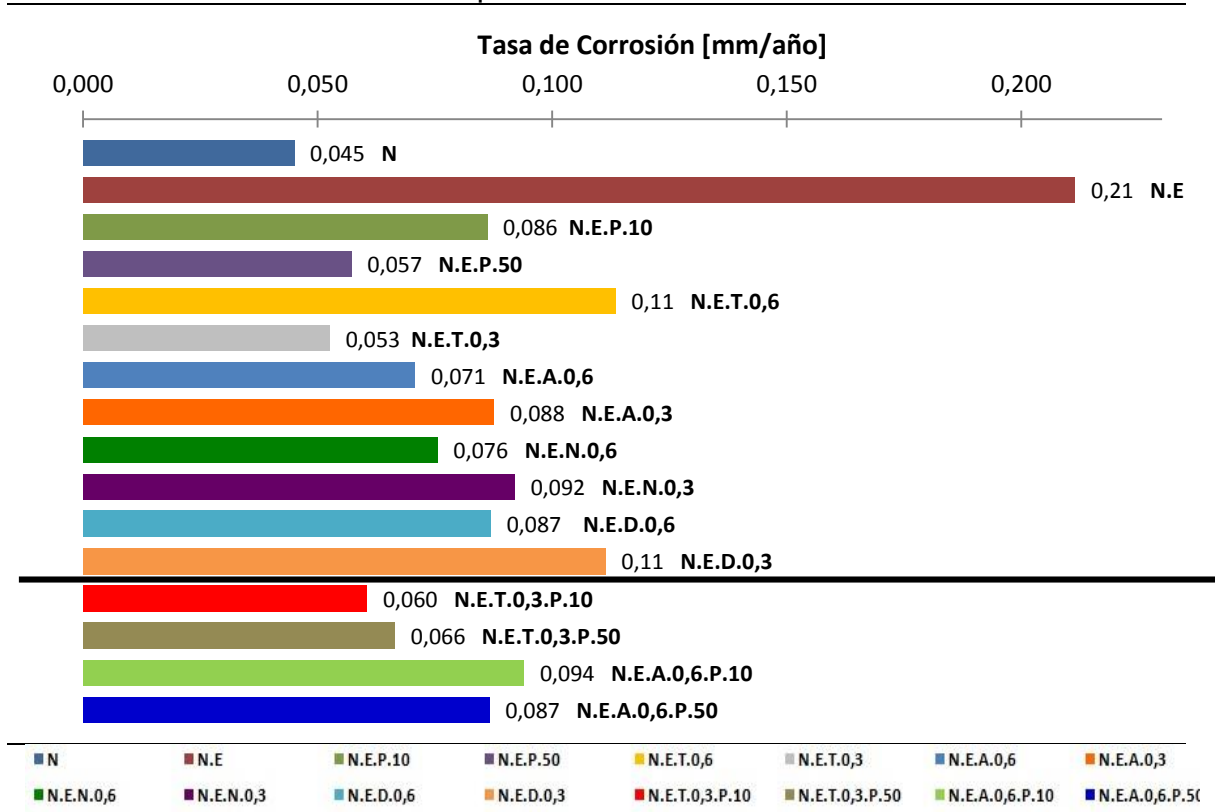
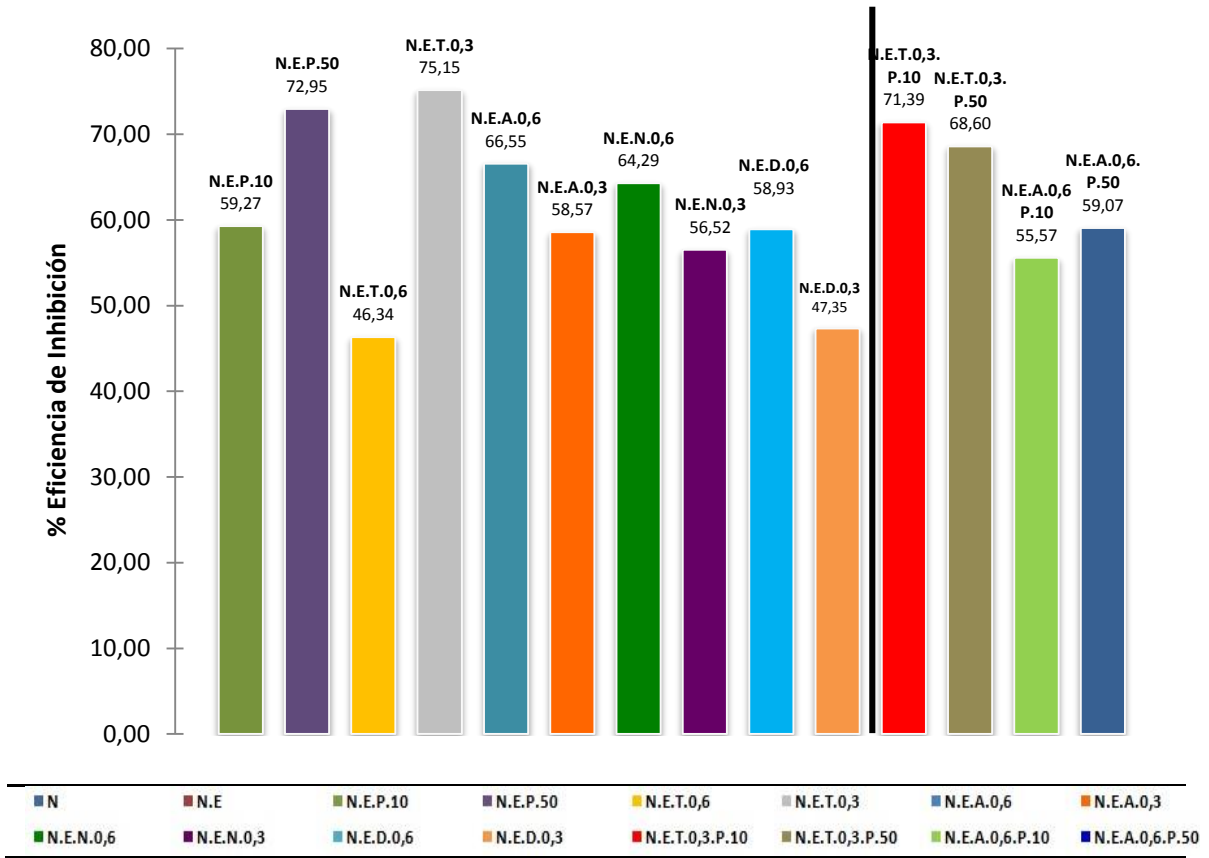


Figura N° 12. Diagrama porcentaje de eficiencia de las soluciones en ensayos de pérdida de masa



La tabla 11, presenta la variación del pH en 0 y 5 días para los ensayos de inmersión. De los resultados obtenidos en la Tabla 11, se verificó que para todas las condiciones hubo una alcalinización del medio debido al consumo de los iones H^+ y por la reducción de oxígeno en el proceso corrosivo, hecho que era esperado como ya se había mostrado en la literatura. Estos resultados ratifican los 5 días como tiempo acertado de exposición para los ensayos de pérdida de masa.

Tabla 11. Variación del pH antes y después de 5 días para ensayo de inmersión

Solución	Nomenclatura	pH Inicial 0 Días	pH Final 5 Días
1	N	3 ~ 4	5 ~ 6
2	N.E	3 ~ 4	6 ~ 7
3	N.P.10	3 ~ 4	5 ~ 6
4	N.P.50	3 ~ 4	5 ~ 6
5	N.E.P.10	3 ~ 4	7
6	N.E.P.50	3 ~ 4	7 ~ 8
7	N.E.T.0,3	3 ~ 4	6 ~ 7
8	N.E.T.0,6	3 ~ 4	6 ~ 7
9	N.E.A.0,3	3 ~ 4	7 ~ 8
10	N.E.A.0,6	3 ~ 4	7 ~ 8
11	N.E.N.0,3	3 ~ 4	6 ~ 7
12	N.E.N.0,6	3 ~ 4	6 ~ 7
13	N.E.D.0,3	3 ~ 4	6 ~ 7
14	N.E.D.0,6	3 ~ 4	7
15	N.E.T.0,3.P.10	3 ~ 4	7
16	N.E.T.0,3.P.50	3 ~ 4	6 ~ 7
17	N.E.A.0,6.P.10	3 ~ 4	6 ~ 7
18	N.E.A.0,6.P.50	3 ~ 4	6 ~ 7

5.1.2 Resultados ensayos electroquímicos. En la figura 13 y 14 es presentado el potencial de circuito abierto PCA para 2 Horas y 2 días. Además, en la figura 15 es realizada una comparación de los valores de PCA después de 2 horas y 2 días de las soluciones de ensayos de inmersión.

De los resultados de la Figura 13, 14 y 15, fue posible verificar que:

- Para 2 horas, entre las condiciones “N” y “N.E.” la condición “N” presentó valores de PCA más negativos en 80 mV, lo cual corrobora los ensayos de inmersión debido a que para comportamientos más negativos se espera obtener una menor tasa de corrosión debido a sus comportamientos catódicos en comparación con la condición “N.E” la cual posee comportamientos más positivos, es decir, anódicos.
- Para 2 horas, la condición “N.E.N 0,3” presentó el valor mayor de PCA, de la cual se espera altas tasas de corrosión debido a su comportamiento anódico.
- La caída brusca en el potencial puede indicar una disolución de la camada de óxido protectora en la superficie, lo que podría ser una no efectividad del inhibidor, tal como se puede evidenciar en el rango de tiempo de 3000 s y 4000 s para la condición “N” en la figura 13, donde esta condición no posee inhibidor alguno, por lo tanto, se presenta este efecto.
- De la variación de los datos (picos) obtenidos en las figuras de PCA para 2 horas y 2 días, se puede analizar que esto es debido a que el sistema aún no se encontraba en lo que comúnmente se conoce como “Estado estacionario”, es decir, el sistema presentaba corrosión, la formación de una camada y enseguida la desintegración de la misma durante ciclos. Sin embargo, para una misma línea la variación es mínima, en donde se podía evidenciar al hacer un aumento de escala y verificando la presencia de líneas rectas con variaciones cercanas a 20 mV.
- Potenciales más negativos tanto en la figura 13 y 14, demuestran una mayor tendencia catódica en el sistema, lo cual tiene un efecto sinérgico positivo sobre los procesos de inhibición.
- De la línea amarilla de la figura 14 correspondiente a la condición N.E.T.0,6 se evidenció un comportamiento inicial catódico y su posterior paso a una tendencia anódica muy marcada, es decir con una variación brusca en el sistema, lo que indica que para estas condiciones operacionales trabajadas en el presente proyecto dicho inhibidor no podría ser empleado, hecho que se corroboró también en la experiencia de pérdidas de masa.

De la Figura 15, que resume los valores de potenciales antes y después de 2 días de exposición, es posible observar que:

- Ocurrieron solamente pequeñas variaciones de potenciales después 2 días, dentro de una dada condición (variaciones entre 10 mV y 40 mV).
- Queda evidenciado que el tánico 0,6 y el DEA 0,6 presentaron potenciales más positivos, con valores de - 0,56V y -0,60V respectivamente, siendo estos correspondientes a comportamientos anódicos, en donde se espera obtener del sistema mayores tasas de corrosión, lo cual se corrobora los resultados de pérdida de masa previamente obtenidos.
- Se observó que las condiciones “N.E.P.50”, “N.E.T.0,3” y “N.E.A.0,6”, 6 presentaron potenciales más negativos, con valores de - 0,66V, -0,66V y - 0,65V respectivamente, siendo estos correspondientes a comportamientos catódicos, en donde se espera obtener del sistema menores tasas de corrosión, lo cual se corrobora los resultados de pérdida de masa previamente obtenidos.

Figura N° 13. Potencial de Circuito abierto PCA para 2 horas

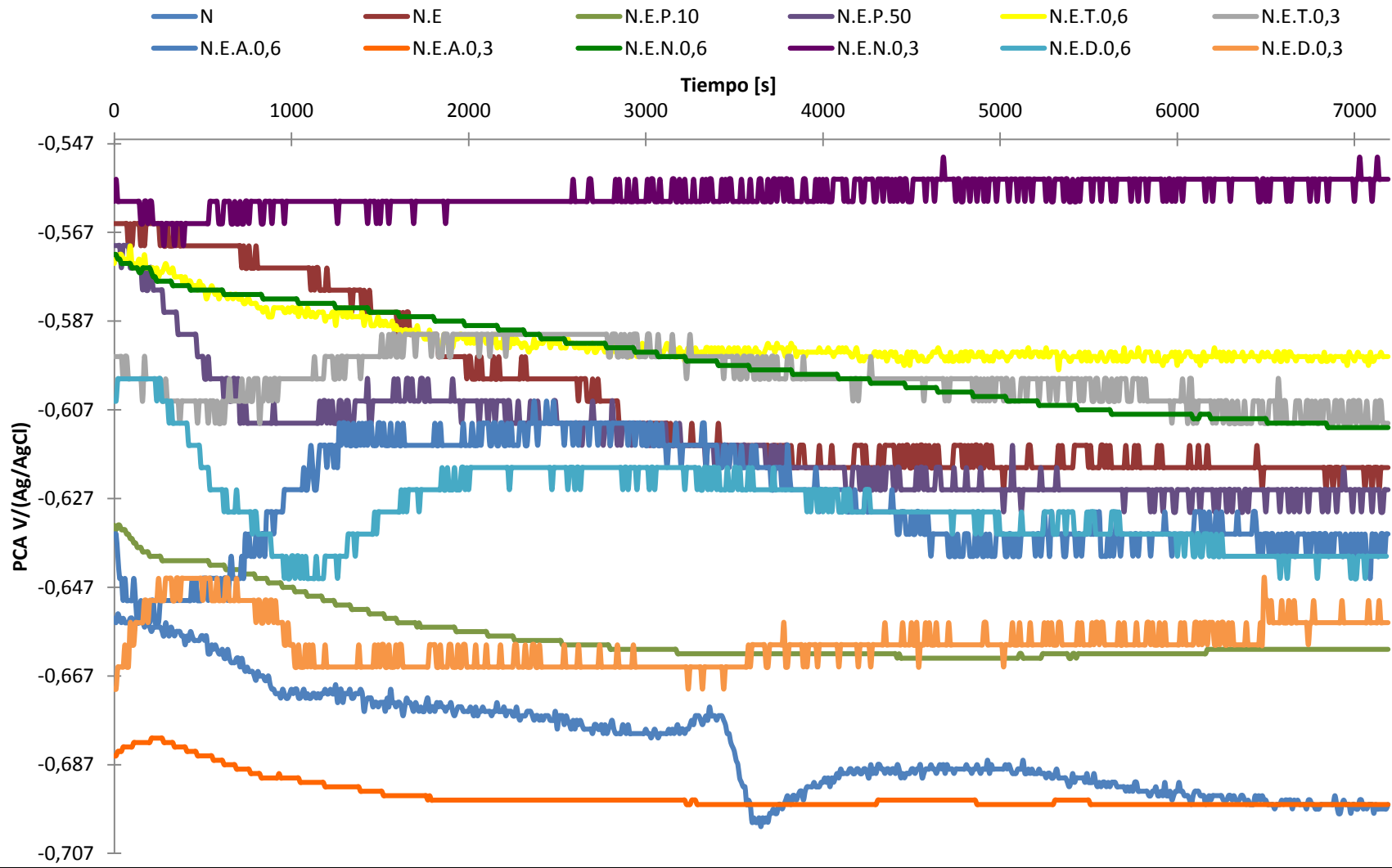


Figura N° 14. Potencial de circuito abierto PCA para 2 días

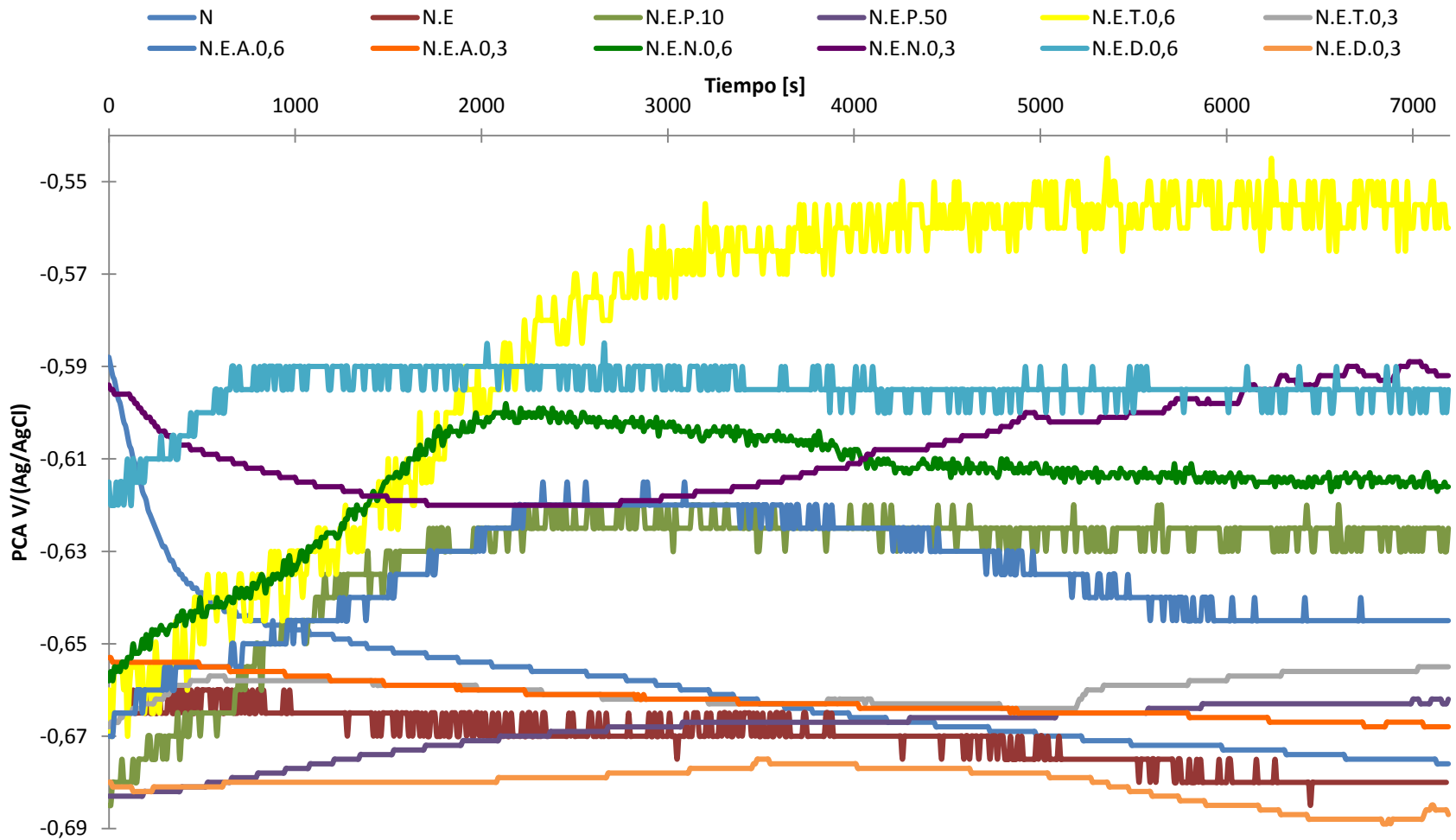
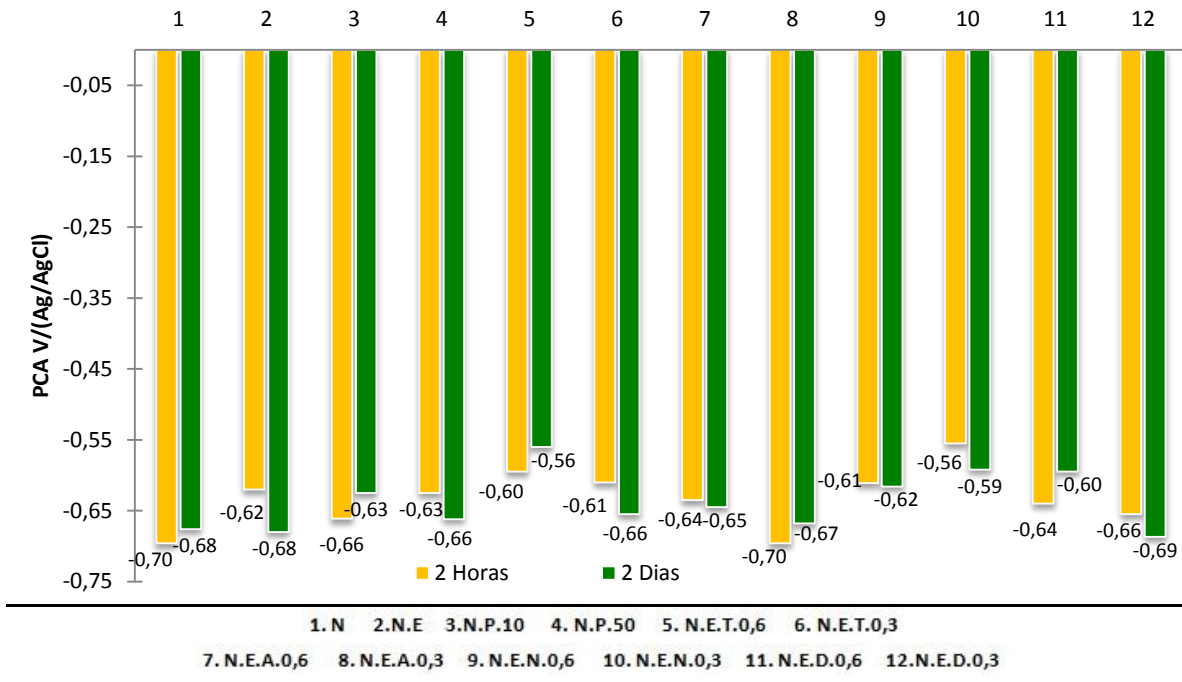


Figura N° 15. Comparación de los valores de PCA después de 2 horas y 2 días de las soluciones de ensayos de inmersión



En la figura 16 es presentado el diagrama de EIS (Nyquist) para las soluciones de ensayos de inmersión para 2 horas y 2 días respectivamente. Además, se muestra en la figura 17 el diagrama de EIS (Nyquist) para las soluciones mezcla finales de ensayos de inmersión para 2 días. De los diagramas de EIS de Nyquist presentados en las figuras 16 y 17 fue posible observar que:

- Las condiciones individuales que presentaron menores arcos capacitivos para un tiempo de dos horas, fueron “N.E.A.0,3”, “N.E.A.0,6”, “N.E.T.0,3” y “N.E.T.0,6”, por lo cual se espera que presenten menor protección a los procesos corrosivos en el sistema.
- Se observó que para las condiciones “N.E.A.0,3”, “N.E.A.0,6” y “N.E.T.0,3”, sus arcos capacitivos para un tiempo de dos días fue mayor en comparación a los arcos capacitivos obtenidos para dos horas, de lo cual se puede concluir que es necesario que los reactivos utilizados en los sistemas tengan un tiempo de actuación para presentar resultados en la inhibición de la corrosión.

- En condiciones individuales y para cortos períodos de exposición (2 horas), el arco capacitivo fue reducido de la condición “N” para “N.E.” indicando que el medio es más agresivo para esta última condición, así como fue verificado en el ensayo de pérdida de masa.
- Aún para cortos períodos de exposición (2 horas) y, con relación a la condición “N.E.”, se verifico que para aquellos productos químicos que normalmente actúan como anticorrosivos, formando una película adsorbida (polímero, ácido nonanóico y DEA) sobre el substrato, la protección contra la corrosión fue mayor en relación a los productos “ácido tánico” y “ácido ascórbico”. Estos últimos tuvieron sus desempeños contra la corrosión mejorados solamente después de 2 días de exposición, visto que en este tiempo, sus arcos capacitivos fueron mayores que la condición “N.E.” excepto para la condición “N.E.T. 0,6”.
- Se observa que para los arcos capacitivos correspondientes para dos días de inmersión de las condiciones “N.E.D.0,3” y “N.E.N.0,3”, fueron mayores que la condición base “N”, es decir, se podría inferir que el sistema se encontraba más protegido a los procesos corrosivos, lo cual contradice los ensayos de pérdida de masa en donde estas condiciones presentaron una alta tasa de corrosión; esto puede explicarse como una protección por parte de la camada corrosiva formada sobre el substrato, a lo que se podría llamar como “suciedad”, la cual está impidiendo el paso de la corriente.
- Por lo anteriormente mencionado, se demuestra que es necesario realizar un pull de ensayos para así evidenciar resultados verídicos, más exactos y obtener un resultado de lo que verdaderamente está sucediendo en el sistema.
- Con relación a las mezclas de los productos químicos, todos los arcos capacitivos de las mezclas fueron mayores que los de la condición “N.E.”, indicando una mayor protección al substrato.

Figura N° 16. Diagrama de EIS (Nyquist) para las soluciones de ensayos de inmersión (2 horas y 2 días respectivamente)

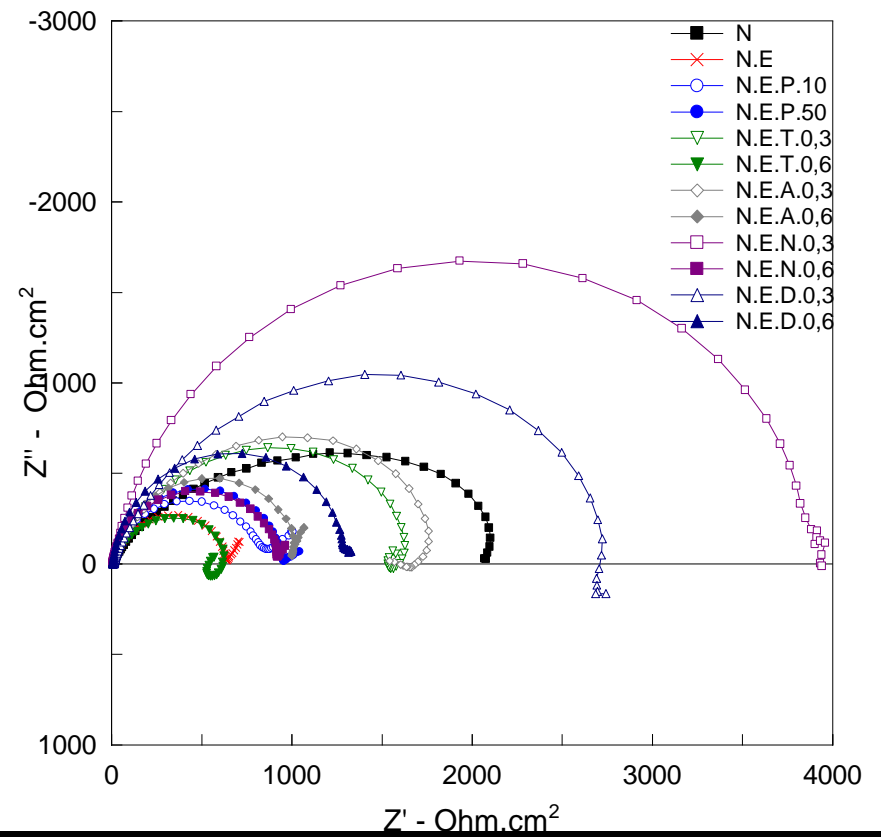
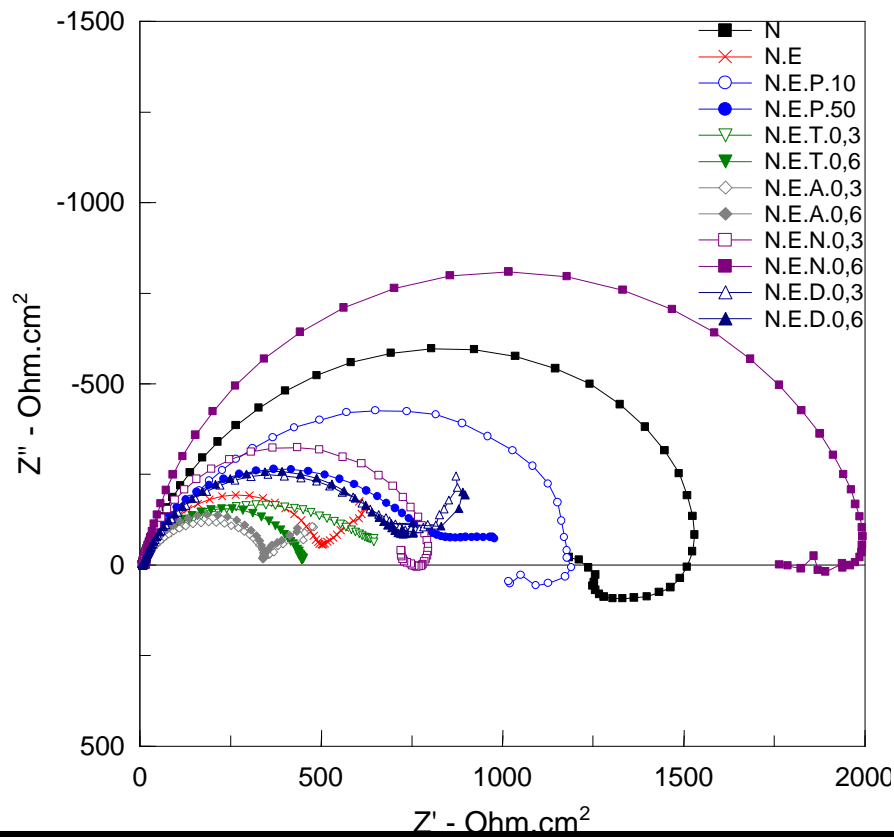
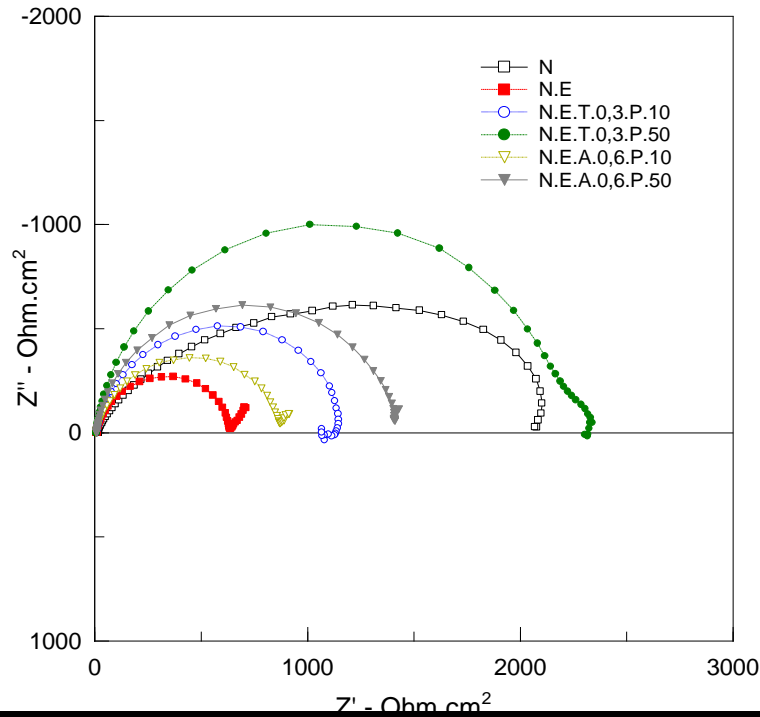


Figura N° 17. Diagrama de EIS (Nyquist) para las soluciones mezcla finales de ensayos de inmersión (2 días)



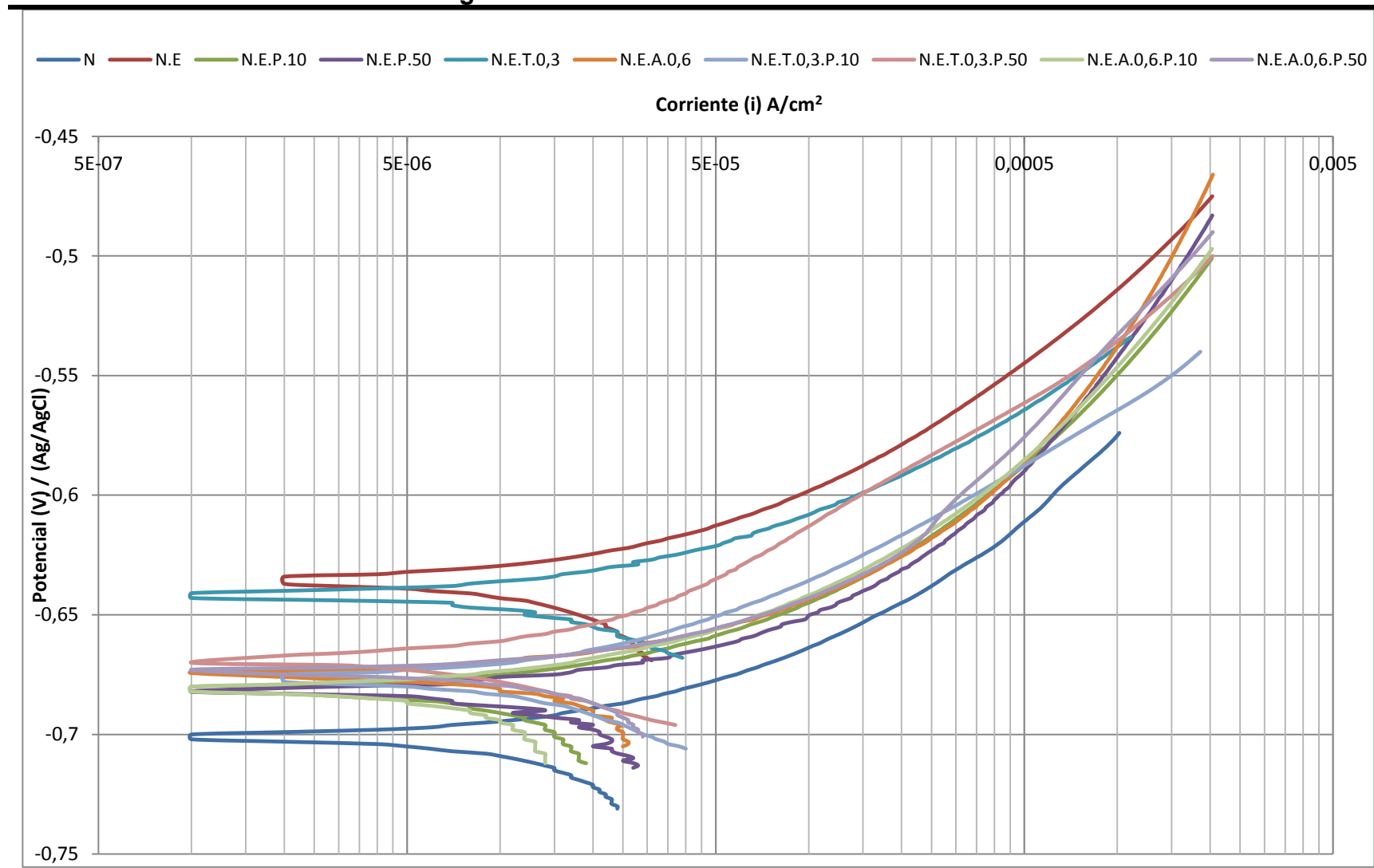
En la figura 18 son presentada las curvas de polarización anódica realizada para las soluciones de la tabla 5.

De las curvas de polarización anódicas (Fig. 18) y de las corrientes de corrosión (I_{corr}) presentadas en la tabla 12, obtenidas a partir de las mismas, fue posible observar:

- En el intervalo del potencial barrido el acero al carbono presento un comportamiento activo.
- Después de 600 s, los valores de PCA, fueron más positivos para la condición “N.E.” en relación a “N” así como fue verificado después a 2 horas de exposición. Adicionalmente, los valores de I_{corr} fueron más elevados para la condición “N.E.” en relación a la condición “N”.
- En general, en relación a la condición “N.E.” los menores valores de I_{corr} fueron obtenidos cuando se da la presencia del ácido tánico y para la mezcla “N.E.A.0,6.P.10”.

- Para los valores de I_{corr} hallados mediante la utilización de las rectas de extrapolación de tafel, se observa que los valores de I_{corr} fueron más elevados para la condición de “N.E” en relación a “N”, en donde se espera una mayor tasa de corrosión, hecho que corrobora los resultados anteriormente vistos.
- Los valores de I_{corr} hallados mediante la utilización de las rectas de extrapolación de tafel, obedecen a la determinación de por lo menos una recta bien definida en el trecho de la curva de polarización, esto en valores $\geq |50 \text{ mV}|$ a partir de la E_{cor} , para lo cual la única que obedecía dicha condición era la curva de polarización anódica.

Figura N° 18. Curvas de Polarización Anódica



En la figura 19 son presentada las curvas de polarización catódica realizada para las soluciones de la tabla 5.

De las curvas de polarización catódica (Fig. 19) fue posible observar:

- Mayores valores de corriente para la condición “N.E.” en relación a “N.” indicando que la primera acelera los procesos catódicos (reducción de especies)
- En relación a la condición “N.E.” el ácido ascórbico y ácido tánico también aceleran los procesos catódicos, principalmente para este último.
- En general, hubo una reducción de la corriente cuando se da la presencia del polímero, que tiende a reducir los procesos catódicos cuando se mezclan con el ácido ascórbico y tánico.

Figura N° 19. Curvas de Polarización Catódica

— N — N.E — N.E.P.10 — N.E.P.50 — N.E.T.0,3 — N.E.A.0,6 — N.E.T.0,3.P.10 — N.E.T.0,3.P.50 — N.E.A.0,6.Pol.10 — N.E.A.0,6.P.50

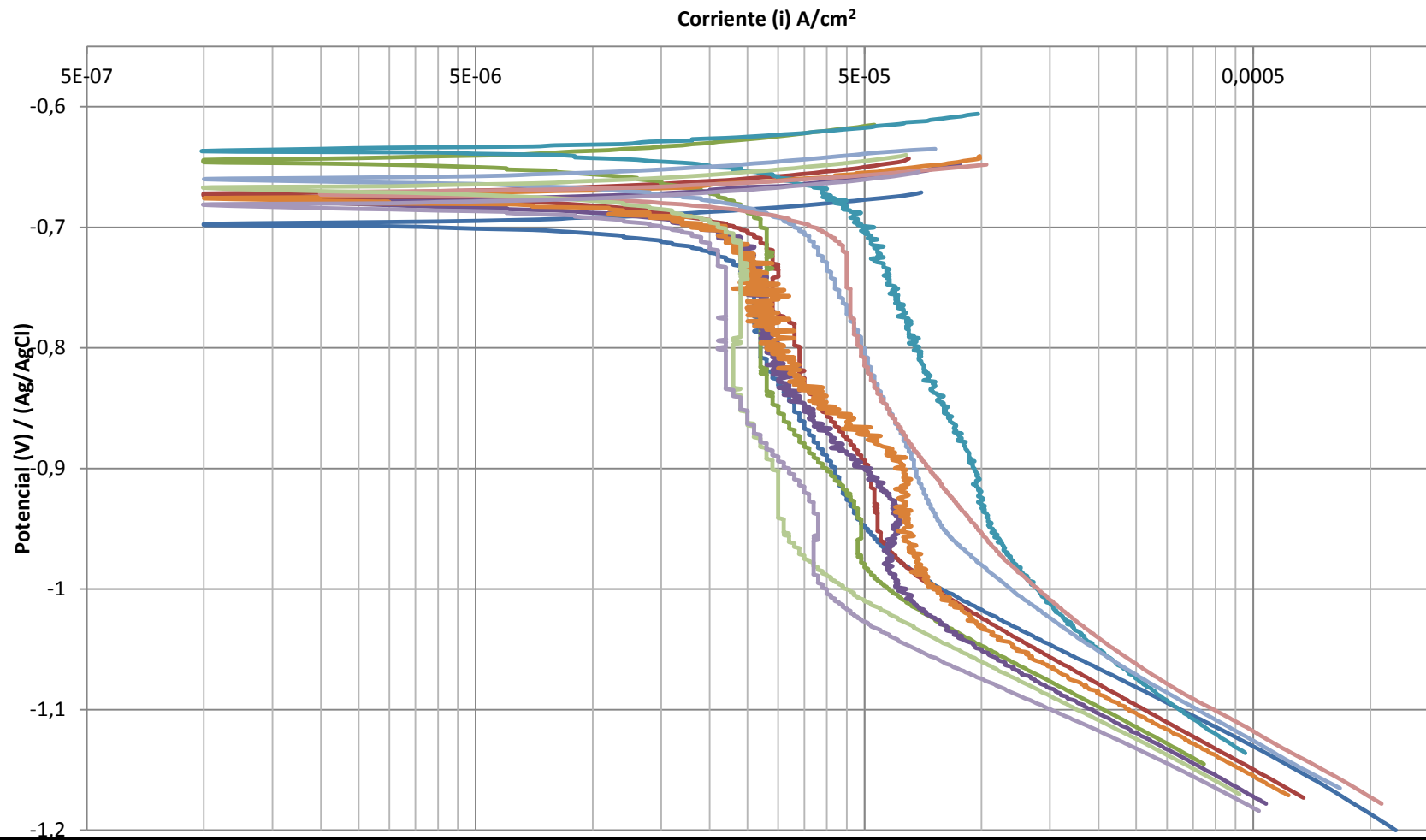


Tabla 12. Corrientes de Corrosión obtenidas a partir de las curvas de polarización anódicas por el método de extrapolación de Tafel

Condición	icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
N	34
N.E	44
N.E.P.10	49
N.E.P.50	59
N.E.T.0,3	37
N.E.A.0,6	60
N.E.T.0,3.P.10	30
N.E.T.0,3.P.50	20
N.E.A.0,6.P.10	37
N.E.A.0,6.P.50	75

5.2 ENSAYOS DE INCRUSTACIÓN

5.2.1 Resultados ensayos de transmitancia. La Tabla 13 presenta el registro fotográfico de las soluciones del ensayo de incrustación después de 1 minuto de mezcla. Se verificó que para algunos casos las soluciones presentaron coloración, como por ejemplo para la muestra N.E.A.0,3. En estos casos, las medidas de transmitancia no fueron ejecutadas, debido a que el objetivo de la medida era la variación de la transmitancia de la luz únicamente por precipitados de CaCO_3 . Las figuras 20 y 21 presentan los porcentajes de transmitancia con el tiempo (15 min) y su respectiva comparación en los tiempos de 70 s, 300 s, 600 s y 900 s.

De los ensayos de incrustación (Tabla 13 y Figuras 20 y 21) se verificó que:

- El EDTA posee un efecto antiincrustante que es superado solamente con el uso aislado del polímero en la concentración de 50 ppm.
- En las condiciones “N.E.T.0,6”, “N.E.T.0,3”, “N.E.A.0,3”, “N.E.N.0,3”, “N.E.D.0,3”, “N.E.T.0,3.P.10” y “N.E.T.0,3.P.50” hubo la formación de un precipitado blanco o coloración inmediatamente después a la mezcla de las sales de calcio y carbonato. En estos casos, las medidas no fueron ejecutadas debido a que el objetivo de dicho ensayo era la variación de transmitancia de la luz, únicamente por precipitados de CaCO_3 .

- Como solución de ajuste del espectrofotómetro, se utilizó la solución base "N".
- El ácido nonanoico y el DEA tuvieron un efecto negativo en la reducción de la velocidad de formación de los precipitados
- Para el caso de las mezclas de ácido ascórbico con polímero, el efecto en la cinética de cristalización fue mínimo, en comparación con la acción de estos compuestos de forma individual.
- El uso de todos los inhibidores tuvo un efecto benéfico en el sistema, retardando unos más que otros dichas depositaciones.
- En la figura N°21, se presentan los porcentajes de transmitancia con el tiempo de 15 minutos, para lo cual se substrajeron datos de 70s, 300s, y 600s para su posterior comparación. Fue posible evidenciar la rápida formación de precipitado en la solución con ausencia de inhibidores "N" mediante la rápida caída en el porcentaje de transmitancia. Además, se observó que los comportamientos de inhibición de incrustación fueron favorables en las soluciones: N.E, N.P.50, N.E.P.10, N.E.P.50, N.E.A.0,6, y desfavorables: N.P.10, N.E.N.0,6 y N.E.D.0,6.
- Se comprobó que las dos soluciones finales empleadas para los ensayos de transmitancia presentaron efectos favorables para la inhibición de la incrustación, siendo estas N.E.A.0,6.P.10 y N.E.A.0,6P.50.

Tabla 13. Registro Fotográfico de ensayos de incrustación



















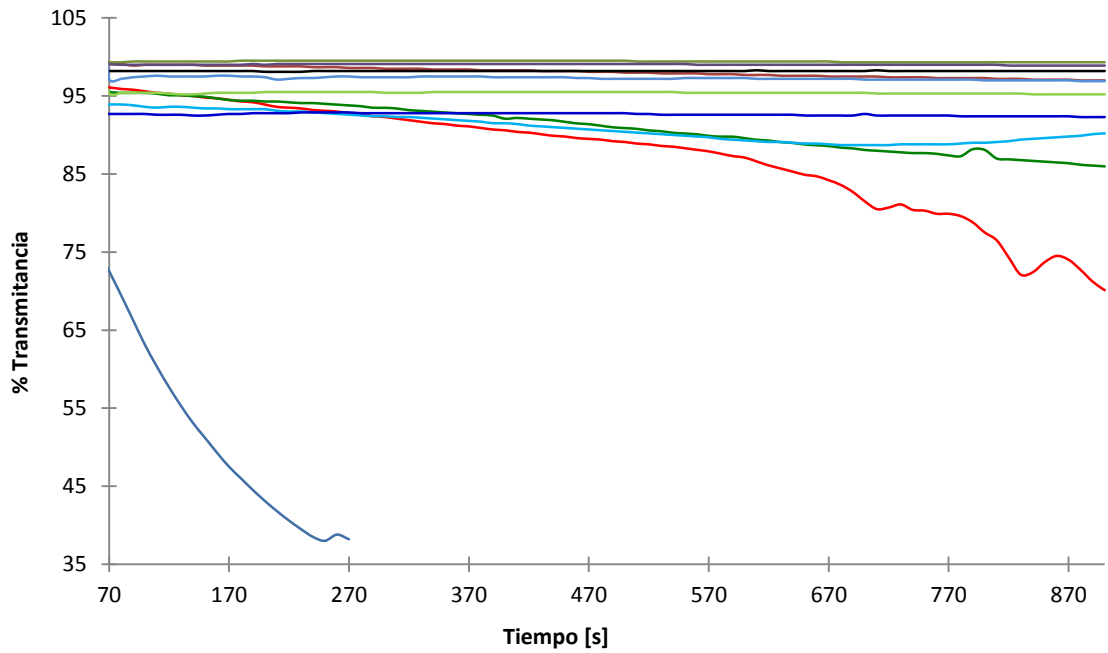
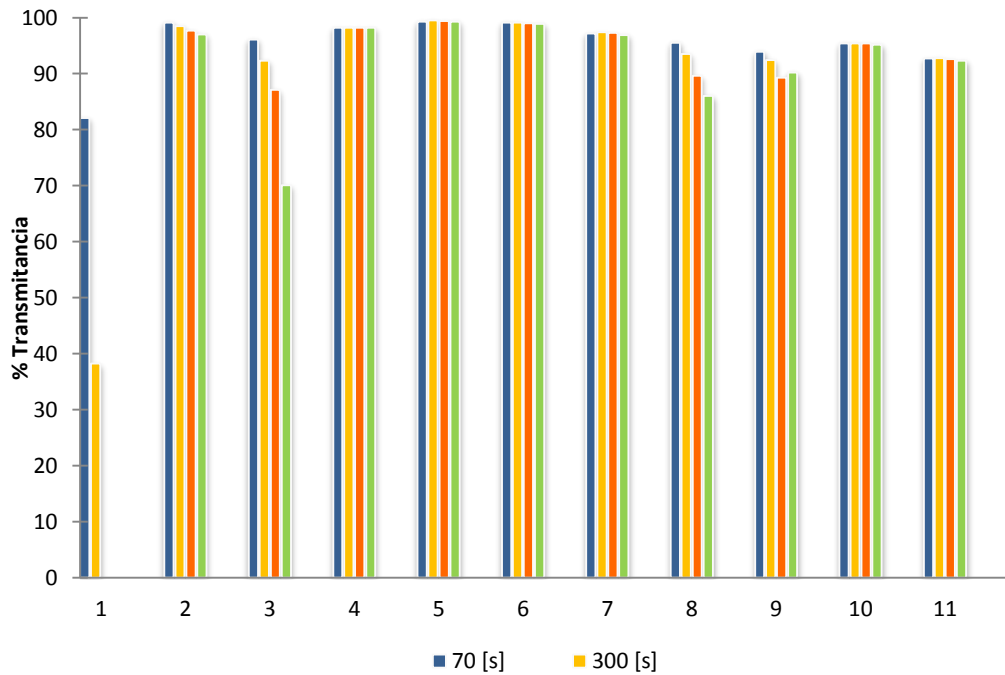
N	NE	N.P.10	N.P.50	N.E.P.10	N.E.P.50	N.E.T.0,6	N.E.T.0,3	N.E.A.0,6
								
N.E.A.0,3	N.E.N.0,6	N.E.N.0,3	N.E.D.0,6	N.E.D.0,3	N.E.T.0,3.P.10	N.E.T.0,3.P.50	N.E.A.0,6.P.10	N.E.A.0,6.P.50
								

Figura N° 20. Diagrama de porcentaje de transmitancia con respecto al tiempo (15 min)



— N — N.E — N.P.10 — N.P.50 — N.E.P.10 — N.E.P.50
 — N.E.A.0,6 — N.E.N.0,6 — N.E.D.0,6 — N.E.A.0,6.P.10 — N.E.A.0,6.P.50

Figura N° 21. Diagrama comparativo de porcentajes de transmitancia en los tiempos de 70 s, 300 s y 900 s.



1. N 2. N.E 3. N.P.10 4. N.P.50 5. N.E.P.10 6. N.E.P.50
 7. N.E.A.0,6 8. N.E.N.0,6 9. N.E.D.0,6 10. N.E.A.0,6.P.10 11. N.E.A.0,6.P.50

6. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este trabajo se verificó que el EDTA aumentó la tasa de corrosión del acero al carbono, lo que puede ser comprobado por los valores de tasa de corrosión en presencia y ausencia de este compuesto (figura 11). Por el diagrama de EIS (figura 16 y 17) se verificó un menor arco capacitivo en presencia del mismo, en términos comparativos con el medio en el cual había solamente presencia de NaCl. El mismo comportamiento negativo en el proceso corrosivo del acero al carbono fue observado en presencia del EDTA por los ensayos de polarización, con aceleración tanto de los procesos anódicos como de los catódicos. Por este motivo, el medio N.E fue adoptado como base para el estudio para la adición de otros compuestos utilizados como inhibidores de corrosión y/o incrustación.

La literatura reporta que el EDTA, a pesar de ser un agente útil de limpieza, puede ocasionar una tasa de corrosión de los aceros [8]. Esto puede estar asociado al efecto complejante de compuestos que pueden facilitar la reducción de agentes catódicos en el proceso corrosivo. De hecho, las fotografías registradas de los cuerpos de prueba para la comparación de la condición "N" y la condición base "N.E." indico que en esta última habían menos productos de corrosión los cuales tuvieron dificultad en su formación por la acción complejante del EDTA con los iones de hierro provenientes del proceso corrosivo. Esto dificulto la formación de los productos de corrosión que podrían desacelerar el proceso corrosivo, mismo que este no fuera muy adherente. Adicionalmente, los valores más negativos de PCA para la condición "N" indican que el EDTA tiende a adsorber en la superficie por medio de este efecto complejante, desplazando iones de cloruro, que estaban presentes en la interfase metal/medio y elevando el valor del PCA. Cuanto mayor es la concentración de iones cloruro adsorbidos en la superficie del metal, menor es el valor del PCA.

Es importante mencionar que, en comparación con procedimientos que utilizan ácidos minerales concentrados, como el HCl, la tasa de corrosión del EDTA es menor. Sin embargo, la tasa de corrosión obtenida para la condición "N.E." indico un valor de 0,21 mm/año que, para la industria de petróleo y gas es considerada una condición severa de corrosión, según la NACE RP 0775- 2005, lo que justifica la necesidad del uso de inhibidores de corrosión [54]

En general, se observó que la adición de los inhibidores de corrosión y/o incrustación redujeron la tasa de corrosión del acero al carbono. Además, se verificó que la mezcla de los compuestos en general, presentan un efecto negativo en la protección contra la corrosión en el acero al carbono, esto significa, que la tasa de corrosión de las mezclas fue mayor que la tasa de corrosión de los compuestos individuales (figura 11 y 12).

De los diagramas de EIS (figura 16), para dos horas de inmersión se verificó una protección al acero al carbono por la adición de los compuestos, excepto para la

condición de adición del ácido tánico y ácido ascórbico, lo que probablemente está relacionado a sus mecanismos de inhibición, en relación a los demás. En el caso del ácido tánico, la literatura reporta que su acción ocurre por la interacción química con los productos de corrosión inicialmente formados, generando productos de corrosión de coloración oscura (ver fotografías de la tabla 8). En este sentido, es probable que su acción inhibidora en sus primeros estados de inmersión no sea favorable [53]. Para el ácido ascórbico, la literatura no reporta un mecanismo semejante, visto que normalmente la adsorción de este inhibidor ocurre vía interacción del átomo de oxígeno (negativamente cargado) con la superficie del metal positivamente cargada [56], condición que posiblemente solo es alcanzada después de un tiempo mayor de exposición, considerándose que mayores arcos capacitivos fueron observados en medio con este ácido después de 2 días de exposición (figuras 16 y 17). Para el ácido ascórbico, una formación similar de complejos adsorbidos, como descrito para el caso del ácido tánico, también es reportada en la literatura.

Con relación al uso del polímero en forma individual o en la mezcla, las figuras 16 y 17 muestran que la adición de este compuesto en la concentración de 50 ppm es la más favorable en lo que dice respecto a la reducción de la tasa de corrosión. De hecho, las fotos de las tablas 7 y 8 obtenidas después de 5 días de exposición en el ensayo de pérdida de masa muestran que el sustrato de acero al carbono aparentemente está menos corroído en relación a la concentración de este compuesto en 10ppm. Los resultados de las curvas de polarización mostraron que el polímero posee mayor actuación por la reducción de los procesos catódicos y, en este sentido, el mismo puede ser considerado como un inhibidor de corrosión catódico.

Para el caso del ácido tánico se verificó una acción inhibidora más anódica que catódica y en este sentido, el mismo fue considerado como un inhibidor anódico. Para los demás compuestos, a pesar de haber reducido la tasa de corrosión del acero al carbono en relación a la condición "N.E.", no fue posible definir el mecanismo de inhibición de corrosión.

Los resultados del ensayo de incrustación mostraron que la cinética de formación del CaCO_3 , fue reducida por la adición del EDTA y que el polímero tuvo una acción anti incrustante superior a este compuesto solamente para la concentración de 50 ppm. El ácido tánico se mostró ineficiente como anti incrustante debido a que generó precipitado cuando entraba en contacto con el carbonato de calcio. El ácido nonanoico y el DEA tuvieron un efecto negativo en la reducción de la velocidad de formación de los precipitados, probablemente inhibiendo la acción del EDTA por el efecto complejante. Para el caso de las mezclas de ácido ascórbico con polímero, el efecto en la cinética de cristalización fue mínimo, en comparación con la acción de estos compuestos de forma individual.

Con base en los resultados obtenidos para los ensayos de corrosión e incrustación para las cuatro condiciones finales “N.E.T.0,3.P.10”, “N.E.T.0,3.P.50”, “N.E.A.0,6.P.10” y “N.E.A.0,6.P.50”, se hace una comparación en la tabla 13 de su desempeño como soluciones anticorrosivas y antiincrustantes, dando una valoración de 1 (uno) para resultados favorables al sistema, y 0 (cero) para resultados desfavorables al sistema.

Tabla 14. Comparación de los resultados obtenidos de las soluciones finales en ensayos de corrosión e incrustación.

Solución	Ensayos de Corrosión				Ensayo de Incrustación	Total
	Pérdida de Masa	Electroquímica				
		PCA	EIS (Nyquist)	TAFEL		
N.E.T.0,3.P.10	1	-	0	1	0	2
N.E.T.0,3.P.50	1	-	1	1	0	3
N.E.A.0,6.P.10	1	-	0	1	1	3
N.E.A.0,6.P.50	1	-	1	0	1	3

De la información presentada en la tabla 13, se puede inferir que la implementación conjunta de inhibidores de corrosión e incrustación presenta evidencia sinérgica entre los reactivos y resultados favorables para la protección del acero al carbono en sistemas de producción offshore de hidrocarburos. Además, se establece que la condición “N.E.A.0,6.P.50” es la que presenta un mejor desempeño en las condiciones trabajadas en la presente investigación, por tanto, es recomendada para ser usada en la industria petrolera para pozos ubicados costa-fuera en aguas profundas y ultra-profundas.

7. CONCLUSIONES

- El comportamiento negativo en el proceso corrosivo del acero al carbono observado en presencia del EDTA por los ensayos de pérdida de masa y electroquímicos, mostró una aceleración tanto de los procesos anódicos como de los catódicos, motivo por el cual, el medio N.E fue adoptado como base en el estudio para la adición de otros compuestos utilizados como inhibidores de corrosión y/o incrustación.
- De la disminución de la concentración de NaCl en la solución “N” de 150 g/L a 75 g/L, se concluye que los ambientes con altos contenidos de iones cloruro presentan una disminución de la tasa de corrosión debido a la menor concentración de oxígeno disuelto, lo que conlleva a la reducción de la presencia de los reactivos catódicos, los cuales producen la corrosión del metal.
- En comparación con procedimientos que utilizan ácidos minerales concentrados, como el HCl, los cuales son tratamientos comunes de la industria petrolera, la tasa de corrosión del EDTA es menor. Sin embargo, la tasa de corrosión obtenida para la condición “N.E.” indicó un valor de 0,21 mm/año que, para la industria de petróleo y gas es considerada una condición severa de corrosión según la norma NACE RP 0775- 2005, lo que justifica la necesidad del uso de inhibidores de corrosión.
- La presencia de EDTA en concentraciones del orden de 1000 ppm (0,1 %) – en términos de sal disódico dihidratado – en medio salino y ácido exige el uso de inhibidores de corrosión cuya acción puede ser reducida cuando hay presencia de inhibidores de incrustación.
- Del sistema empleado con condiciones de concentración de EDTA posterior al tratamiento de squeeze, se observó que en comparación a la condición “N” en donde el sistema no presenta alteración química alguna, se obtuvo menores productos de corrosión en la superficie del acero al carbono, debido a que esta formó una camada irregular en el material la cual tuvo dificultad en su formación por la acción complejante del EDTA con los iones hierro. Por esta razón el material no fue protegido y por tanto aceleró el proceso corrosivo.
- Se observó que la adición de los inhibidores de corrosión y/o incrustación redujeron la tasa de corrosión del acero al carbono, siendo los más eficientes: Ascórbico 0,6M, Tánico 0,3M, Polímero 10ppm y Polímero 50ppm. Sin embargo, se verificó que la mezcla de los compuestos en

general, presentan un efecto negativo en la protección contra la corrosión en el acero al carbono, esto significa, que la tasa de corrosión de las mezclas “N.E.T0,3P10”, “N.E.T0,3P50”, “N.E.A0,6P10” y “N.E.A0,6P50” fue mayor que la tasa de corrosión de los compuestos individuales.

- El uso del polímero Polimetacrilato de sodio en forma individual o en la mezcla, mostró condiciones favorables a una concentración de 50 ppm respecto a la reducción de la tasa de corrosión con una eficiencia del 72,95%, evidenciándose también este hecho por las óptimas condiciones en que el sustrato de acero al carbono se encontraba al presentar menor producto corrosivo en relación a la concentración de este compuesto en 10 ppm después de 5 días.
- De los resultados de las curvas de polarización se observó que el polímero Polimetacrilato de sodio posee mayor actuación por la reducción de los procesos catódicos y, en este sentido, el mismo puede ser considerado como un inhibidor de corrosión catódico.
- De los resultados de las curvas de polarización se observó que para el caso del ácido tánico presenta una acción inhibidora más anódica que catódica y en este sentido, el mismo es considerado como un inhibidor anódico. Para los demás compuestos, a pesar de haber reducido la tasa de corrosión del acero al carbono en relación a la condición “N.E.”, no fue posible definir el mecanismo de inhibición de corrosión.
- Por los diagrama de EIS (Nyquist) para las soluciones de ensayos de inmersión para 2 horas y 2 días se comprobó que la eficiencia de los inhibidores depende del tiempo de exposición que estos presentan en el medio, en este sentido, es probable que su acción inhibidora en sus primeros estados de inmersión no sean favorables. Como por ejemplo, en el caso del ácido tánico, su acción ocurre por la interacción química con los productos de corrosión inicialmente formados generando productos de corrosión de coloración oscura, lo que conlleva a la protección del material.
- Se comprobó que de las cuatro soluciones finales la que presentó una mayor eficiencia en la inhibición de la corrosión fue “N.E.T.0,3.P.10”, la cual es recomendada por los autores para ser usada bajo las condiciones trabajadas en la presente investigación.
- La cinética de formación de CaCO_3 fue reducida por la adición del EDTA y las mezclas de las clases de compuestos (inhibidores de corrosión/incrustación), los cuales poco alteraron esta cinética.

- El EDTA posee un efecto antiincrustante que es superado solamente con el uso aislado del polímero en la concentración de 50 ppm.
- El polímero polimetacrilato de sodio tuvo una acción como inhibidor de incrustación solamente para la concentración de 50 ppm, que también presentó uno de los mayores valores de eficiencia de inhibición de corrosión en relación a los otros compuestos estudiados.
- El ácido tánico se mostró ineficiente como anti incrustante debido a que generó precipitado cuando entraba en contacto con el carbonato de calcio.
- El ácido nonanoico y el DEA tuvieron un efecto negativo en la reducción de la velocidad de formación de los precipitados, probablemente inhibiendo la acción del EDTA por el efecto complejante.
- Para el caso de las mezclas de ácido ascórbico con polímero, el efecto en la cinética de cristalización fue mínimo, en comparación con la acción de estos compuestos de forma individual.
- Se observó que los comportamientos de inhibición de incrustación fueron favorables en las soluciones: N.E, N.P.50, N.E.P.10, N.E.P.50, N.E.A.0,6; y desfavorables: N.P.10, N.E.N.0,6 y N.E.D.0,6.
- Se comprobó que las dos soluciones finales empleadas para los ensayos de transmitancia presentaron efectos favorables para la inhibición de la incrustación, siendo estas N.E.A.0,6.P.10 y N.E.A.0,6P.50, las cuales son recomendadas por los autores para ser usadas bajo las condiciones trabajadas en la presente investigación.
- Con base en los resultados obtenidos para los ensayos de corrosión e incrustación para las cuatro soluciones finales en las condiciones trabajadas en la presente investigación, los autores recomiendan:
 - ✓ El uso conjunto de inhibidores de corrosión e incrustación dada la evidencia sinérgica de dichos reactivos.

- ✓ La implementación de la solución “N.E.A.0,6.P.50” como mejor condición anticorrosiva y antiincrustante.

8. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

- Profundizar en los estudios en relación a la metodología de ensayos para selección de inhibidores a alta presión, alta temperatura y alta salinidad.
- Resolver cuestiones relativas a la solubilidad de los inhibidores orgánicos en el medio de alta salinidad.
- Realizar los ensayos de corrosión e incrustación con las mezclas de inhibidores en medio dinámicos, agitación, de alta salinidad y con burbujeo de CO₂, realizando medidas de turbidimetría a presión ambiente y con calentamiento.
- Realizar los ensayos con las mezclas de inhibidores en medio con presión total y presión parcial de CO₂, similares a la condición del Presal Brasileiro.
- Se recomienda realizar un estudio a posteriori para termodinámica de superficies para el análisis de la interacción cuerpo de prueba-agente químico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FAN C. et al. "Scale Prediction and Inhibition for Oil and Gas Production at High Temperature/High Pressure". SPE Journal. June 2012 p. 379
- [2] MOGHADASI J. et al. "Scale Deposits in Porous Media and Their Removal By EDTA Injection". Proceedings of 7th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning -Challenges and Opportunities, Engineering Conferences International, Tomar, Portugal, July, 2007
- [3] CRABTREE M. Fighting. "Scale: Removal and Prevention". Oilfield Review Autumn 1999
http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors99/aut99fighting.pdf
- [4] FREED C.N., Fogler S. "Alternative Stimulation Fluids and Their Impact on Carbonate Acidizing". SPE Journal. March 2998, p. 34
- [5] PORTIER S.A., Vuataz F-D. "Review on Chemical Stimulation Techniques in Oil Industry and Applications to Geothermal Systems". A technical report prepared for the EC-financed co-ordination project ENGINE (Enhanced Geothermal Innovative Network for Europe). Work Package 4: Drilling, stimulation and reservoir assessment. CREGE-Centre for Geothermal Research Neuchatel, November, 2007.
- [6] C.N. Fredd; H. Scott Fogler: "Alternative Stimulation Fluids and Their Impact on Carbonate Acidizing" SPE Journal, March 1998.
- [7] ARAI, A.; Duarte, L.R and Mussumeci, A: "Estudo da Formação de Incrustações Carbonáticas". Tesis de Pregrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [8] PALMER J.W., Boden P.J. "Corrosion of Steel in EDTA". British Corrosion Journal. V. 27, N. 4 p. 305-309
- [9] AZEVEDO, C. R. F. ; Rodrigues, D. ; Ferrari, J.V. "Environmentally Assisted Fracture of Sintered Nickel Cartridges". Engineering Failure Analysis, v. 14, p. 1266-1279, 2007
- [10] ZOR S., Özkazanç H., Bingul M. "Effect of Ethylene Diaminetetraacetic Acid on the Corrosion of Aluminum in Chloride Solutions". Materials Science. v. 44, n.6, p. 850-856
- [11] SPEIGHT J., "Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues," Symposium International, pp. 32 – 41, Éditions Technip, Paris, 1984.
- [12] CHIAVERINI V. "Aços e Ferros Fundidos". 7a Ed. 2012, ABM p. 21.

- [13] CRABTREE, M., Eslinger, D.; Fletcher, P.; Miller, M.; Johnson, A.; King, G. *Oilfield Rev.*, 1999, 11, 30.
- [14] BEZERRA, M., C.; Rosário, F. F.; Prais, F.; Rodrigues, R. P.; SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Estados Unidos, 1999.
- [15] SHAFER, R. V., & Pirson, S. J. (1969, January 1). "*Characterization of Oilfield Waters by pH and Oxidation-Reduction Potential*". Society of Petroleum Engineers. Doi :10.2118/2592-MS.
- [16] PEET, S., Race, J., Krishnamurthy, R. M., & Dawson, J. (2001, January 1). "*Pipeline Corrosion Management*". NACE International.
- [17] MENDEZ, C., Dupla, S., Hernandez, S., & Vera, J. R. (2001, January 1). "*On the Mechanism of Corrosion Inhibition by Crude Oils*". NACE International.
- [18] UHLIG, H.H. "The corrosion handbook" John Wiley & Sons. New York. 1958
- [19] LATIMER, W.M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. 2nd Edition. Prentice – Hall, New York, 1952.
- [20] DENARO, A.R. Fundamentos de Eletroquímica. Ed. Edgard Blucher Ltda. E Ed. Universidade de Sao Paulo, Brasil, 1974
- [21] LIU, Y., Zhang, L., Cui, W., Li, H., & Lu, M. (2015, May 12). "Pre-corrosion Surface and Corrosion Product on Corrosion Inhibitor Effectiveness". NACE International.
- [22] MAINIER, F. B. "Corrosão e inibidores de corrosão". UFF. Niterói, p. 197. 2007.
- [23] UHLIG, H. H. "*Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering*". 2. ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 1971.
- [24] ABRANTES, A. C. T.; PONTES, H. A. "Análise da corrosão de da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 e CO_2 ". *Revista Petroquímica*, n. 307, 2008.
- [25] ROZENFELD, I. L. "*Corrosion Inhibitors*". [S.l.]: McGraw-Hil, 1981.

- [26] MORA-MENDOZA, J. L.; TURGOOSE, S. “*FeCO₃ influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions*”. Corrosion Science, v. 44, p. 1223-1246, June 2002.
- [27] NEŠIĆ, S. “*Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines*” – A review. Corrosion Science, v. 49, p. 4308–4338, December 2007.
- [28] GAO, K. et al. “*Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rates*”. Corrosion Science, v. 50, p. 2796–2803, October, 2008.
- [29] FERRAPONTOFF, M. L. “*Avaliação da vida útil de juntas soldadas de aço API 5L X65 em meios aquosos salinos saturados com diferentes pressões parciais de CO₂*”. UFRGS. Porto Alegre, p. 1-77, 2009.
- [30] LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. “*The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal*”. Materials & Design, v. 24, p. 561-575, December 2003.
- [31] MARTIN, R. L. “*Corrosion consequences of oxygen entry into oilfield brines*”. Corrosion, n. 02270, Denver, 2002.
- [32] JOHN, D. et al. “*Flow dependence of carbon dioxide corrosion rates and the interference of trace dissolved oxygen*”. Corrosion, n.07315, Nashville, 2007.
- [33] GULBRANDSEN, E.; KVAREKVAL, J.; MILAND, H. “*Effect of oxygen contamination on the inhibition of CO₂ corrosion*”. Corrosion, n.01054, Houston 2001.
- [34] CHOI, Y.-S.; SRDJAN NEŠIĆ, S. L. “*Effect of H₂S on the CO₂ corrosion of carbon steel in acidic solutions*”. Electrochimica Acta, Article in press, August 2010.
- [35] YIN, Z. F. et al. “*Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂*”. Electrochimica Acta, v. 53, p. 3690-3700, April 2008.
- [36] JAYARAMAN, A., & Saxena, R. C. (1996, January 1). “*Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems*”. NACE International.
- [37] DURNIE, W., Jefferson, A., Kinsella, B., Crawford, A., & De Marco, R. (2002, April 1). “*Persistence of Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors*”. NACE International.

- [38] CROSSLAND, A., Woollam, R., Vera, J., Palmer, J., John, G., & Turgoose, S. (2011, January 1). "Corrosion Inhibitor Efficiency Limits And Key Factors". NACE International.
- [39] F. V. Chapa "Corrosión e incrustación en tuberías". Universidad de nuevo león, Facultad de Ingeniería Civil. Monterrey Marzo 1967.
- [40] Articles on Solid-State Chemistry, Including: Born "Haber Cycle, Dangling Bond, Madelung Constant, Lattice Energy, Non-Stoichiometric Compound, Adduct, Hephaestus Books, 2011
- [41] HUNTER, Margaret Ann. "Alkalinity and phosphonate studies for scale prediction and prevention", Rice University, Houston, 1993.
- [42] D.D. Perrin, B. Dempsey, "Buffers for pH and Metal Ion Control", Chapman and Hall/Wiley, London/New York, 1974, pp. vii, 176
- [43] CARDOSO, F M R. "Estudos da adesão de CaCO_3 sobre as superfícies metálicas utilizando a microbalança de cristal de quartzo: cinética da formação e inibição da adesão." xvi, 2008: 87.
- [44] GRAHAM, G M, K S SORBIE, e I LITTLEHALES. "Water Management Offshore Conference." "The Detection and Assay of Oilfield Scale Inhibitors in Laboratory and Field Brines". Dyce, Aberdeen, Escócia, Reino Unido, Outubro de 1993.
- [45] GRAHAM, G M, e M M JORDAM. "In Oilfield Scale: Formation, Inhibition and the Design of Improved Squeeze Treatments - Experimental Procedure Manual." Versão 2.0 (Setembro 1995).
- [46] BARBASSA, A. G. Fato Relevante, Análise da Área de Tupi. Petrobras, 2007. Disponível em:
<http://siteempresas.bovespa.com.br/consbov/ArquivosExibe.asp?site=&protocolo=140478>.
- [47] PAPTERRA, G. E. Z. "Pré-sal: Conceituação Geológica sobre uma Nova Fronteira Exploratória no Brasil". Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [48] CHANG, H. K.; ASSINE, M. L.; CORRÊA, F. S.; TINEN, J. T.; VIDAL, A. C.; KOIKE, L. "Sistemas Petrolíferos e Modelos de Acumulação de Hidrocarbonetos na Bacia de Santos", in Revista Brasileira de Geociências, 38 (suplemento), 2008, pp. 29-46.
- [49] ESTRELLA, G. O.; AZEVEDO, R. L. M.; FORMIGLI FILHO, J. M. "Pré-sal: Conhecimento, Estratégia e Oportunidades", in J. P. R. Veloso (coord.). Teatro Mágico da Cultura, Crise Global e Oportunidades do Brasil. Rio de Janeiro, José Olympio, 2009, pp. 67-78

[50] PANOSSIAN, Z. (1993). “*Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*”. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

[51] QUINTELA, J.P. VIERA. G.V. e CARNAVAL.M.M. “Avaliação de esquemas de pintura aplicados sobre jateamento abrasivo úmido”, Anais do 17º Congresso Brasileiro de Corrosão. Abraco. Rio de Janeiro. 1993.

[52] ALVARO. AnchorReparaciones. “*Lijado, su importância*”. http://www.reparacionbarcos.com/index.php?option=com_content&view=article&id=157:lijado-su-importancia&catid=4:brico&Itemid=6

[53] Wolyneć S. “*Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*”. São Paulo: Editora da USP, 2003, ISBN 85-314-0749-4, p. 97)

[54] NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. “*Recommended Practice for preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations*”, NACE RP 0775. Houston, TX, 2005. 16 p.

[55] E. Kusmierek; E.Chrzescijanska. “*Tannic Acid as corrosion inhibitor for metals and alloys. Materials and Corrosion*” 2015, 66n2

[56]Godec-Fuchs R; Povlovic M.G.; Tomic M.V. “*The inhibitive effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl solutions*”.Int. J. ElectrochemSci, 8 (2013) 1511-1519

BIBLIOGRAFIA

ABRANTES, A. C. T.; PONTES, H. A. “Análise da corrosão de da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO_3 e CO_2 ”. Revista Petroquímica, n. 307, 2008.

ALVARO. Anchor Reparaciones. “Lijado, su importância”. http://www.reparacionbarcos.com/index.php?option=com_content&view=article&id=157:lijado-su-importancia&catid=4:brico&Itemid=6

ARAI, A.; Duarte, L.R and Mussumeci, A: “Estudo da Formação de Incrustações Carbonáticas”. Tesis de Pregrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

Articles on Solid-State Chemistry, Including: Born "Haber Cycle, Dangling Bond, Madelung Constant, Lattice Energy, Non-Stoichiometric Compound, Adduct, Hephaestus Books, 2011

AZEVEDO, C. R. F. ; Rodrigues, D. ; Ferrari, J.V. “Environmentally Assisted Fracture of Sintered Nickel Cartridges”. Engineering Failure Analysis, v. 14, p. 1266-1279, 2007

BARBASSA, A. G. Fato Relevante, Análise da Área de Tupi. Petrobras, 2007. Disponível em:

BEZERRA, M., C.; Rosário, F. F.; Prais, F.; Rodrigues, R. P.; SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Estados Unidos, 1999.
C.N. Fredd; H. Scott Fogler: “Alternative Stimulation Fluids and Their Impact on Carbonate Acidizing” SPE Journal, March 1998.

CARDOSO, F M R. “Estudos da adesão de CaCO_3 sobre as superfícies metálicas utilizando a microbalança de cristal de quartzo: cinética da formação e inibição da adesão.” xvi, 2008: 87.

CHANG, H. K.; ASSINE, M. L.; CORRÊA, F. S.; TINEN, J. T.; VIDAL, A. C.; KOIKE, L. “Sistemas Petrolíferos e Modelos de Acumulação de Hidrocarbonetos na Bacia de Santos”, in Revista Brasileira de Geociências, 38 (suplemento), 2008, pp. 29-46.

CHIAVERINI V. “Aços e Ferros Fundidos”. 7a Ed. 2012, ABM p. 21.

CHOI, Y.-S.; SRDJAN NEŠIĆ, S. L. “Effect of H_2S on the CO_2 corrosion of carbon steel in acidic solutions”. Electrochimica Acta, Article in press, August 2010.

CRABTREE M. Fighting. “Scale: Removal and Prevention”. Oilfield Review Autumn 1999

CRABTREE, M., Eslinger, D.; Fletcher, P.; Miller, M.; Johnson, A.; King, G. Oilfield Rev., 1999, 11, 30.

CROSSLAND, A., Woollam, R., Vera, J., Palmer, J., John, G., & Turgoose, S. (2011, January 1). "*Corrosion Inhibitor Efficiency Limits And Key Factors*". NACE International.

D.D. Perrin, B. Dempsey, "*Buffers for pH and Metal Ion Control*", Chapman and Hall/Wiley, London/New York, 1974, pp. vii, 176

DENARO, A.R. Fundamentos de Eletroquímica. Ed. Edgard Blucher Ltda. E Ed. Universidade de Sao Paulo, Brasil, 1974

DURNIE, W., Jefferson, A., Kinsella, B., Crawford, A., & De Marco, R. (2002, April 1). "*Persistence of Carbon Dioxide Corrosion Inhibitors*". NACE International.

E. Kusmierek; E. Chrzescijanska. "*Tannic Acid as corrosion inhibitor for metals and alloys. Materials and Corrosion*" 2015, 66n2

ESTRELLA, G. O.; AZEVEDO, R. L. M.; FORMIGLI FILHO, J. M. "*Pré-sal: Conhecimento, Estratégia e Oportunidades*", in J. P. R. Veloso (coord.). Teatro Mágico da Cultura, Crise Global e Oportunidades do Brasil. Rio de Janeiro, José Olympio, 2009, pp. 67-78

F. V. Chapa "*Corrosión e incrustación en tuberías*". Universidad de nuevo león, Facultad de Ingeniería Civil. Monterrey Marzo 1967.

FAN C. et al. "*Scale Prediction and Inhibition for Oil and Gas Production at High Temperature/High Pressure*". SPE Journal. June 2012 p. 379

FERRAPONTOFF, M. L. "*Avaliação da vida útil de juntas soldadas de aço API 5L X65 em meios aquosos salinos saturados com diferentes pressões parciais de CO₂*". UFRGS. Porto Alegre, p. 1-77, 2009.

FREED C.N., Fogler S. "*Alternative Stimulation Fluids and Their Impact on Carbonate Acidizing*". SPE Journal. March 2998, p. 34

GAO, K. et al. "*Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rates*". Corrosion Science, v. 50, p. 2796–2803, October, 2008.

Godec-Fuchs R; Povlovic M.G.; Tomic M.V. "*The inhibitive effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl solutions*". Int. J. Electrochem Sci, 8 (2013) 1511-1519

GRAHAM, G M, e M M JORDAM. "*In Oilfield Scale: Formation, Inhibition and the Design of Improved Squeeze Treatments - Experimental Procedure Manual*". Versão 2.0 (Setembro 1995).

GRAHAM, G M, K S SORBIE, e I LITTLEHALES. "Water Management Offshore Conference." "The Detection and Assay of Oilfield Scale Inhibitors in Laboratory and Field Brines". Dyce, Aberdeen, Escócia, Reino Unido, Outubro de 1993.

GULBRANDSEN, E.; KVAREKVAL, J.; MILAND, H. "Effect of oxygen contamination on the inhibition of CO₂ corrosion". Corrosion, n.01054, Houston 2001.

<http://siteempresas.bovespa.com.br/consbov/ArquivosExibe.asp?site=&protocolo=140478>.

http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors99/aut99fighting.pdf

HUNTER, Margaret Ann. "Alkalinity and phosphonate studies for scale prediction and prevention", Rice University, Houston, 1993.

JAYARAMAN, A., & Saxena, R. C. (1996, January 1). "Corrosion Inhibitors in Hydrocarbon Systems". NACE International.

JOHN, D. et al. "Flow dependence of carbon dioxide corrosion rates and the interference of trace dissolved oxygen". Corrosion, n.07315, Nashville, 2007.

LATIMER, W.M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. 2nd Edition. Prentice – Hall, New York, 1952.

LIU, Y., Zhang, L., Cui, W., Li, H., & Lu, M. (2015, May 12). "Pre-corrosion Surface and Corrosion Product on Corrosion Inhibitor Effectiveness". NACE International.

LÓPEZ, D. A.; PÉREZ, T.; SIMISON, S. N. "The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal". Materials & Design, v. 24, p. 561-575, December 2003.

MAINIER, F. B. "Corrosão e inibidores de corrosão". UFF. Niterói, p. 197. 2007.

MARTIN, R. L. "Corrosion consequences of oxygen entry into oilfield brines". Corrosion, n. 02270, Denver, 2002.

MENDEZ, C., Dupla, S., Hernandez, S., & Vera, J. R. (2001, January 1). "On the Mechanism of Corrosion Inhibition by Crude Oils". NACE International.

MOGHADASI J. et al. "Scale Deposits in Porous Media and Their Removal By EDTA Injection". Proceedings of 7th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning -Challenges and Opportunities, Engineering Conferences International, Tomar, Portugal, July, 2007

MORA-MENDOZA, J. L.; TURGOOSE, S. “*FeCO₃ influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO₂ systems under turbulent flow conditions*”. Corrosion Science, v. 44, p. 1223-1246, June 2002.

NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. “*Recommended Practice for preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations*”, NACE RP 0775. Houston, TX, 2005. 16 p.

NEŠIĆ, S. “*Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines*” – A review. Corrosion Science, v. 49, p. 4308–4338, December 2007.

PALMER J.W., Boden P.J. “*Corrosion of Steel in EDTA*”. British Corrosion Journal. V. 27, N. 4 p. 305-309

PANOSSIAN, Z. (1993). “*Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*”. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

PAPATERRA, G. E. Z. “*Pré-sal: Conceituação Geológica sobre uma Nova Fronteira Exploratória no Brasil*”. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

PEET, S., Race, J., Krishnamurthy, R. M., & Dawson, J. (2001, January 1). “*Pipeline Corrosion Management*”. NACE International.

PORTIER S.A., Vuataz F-D. “*Review on Chemical Stimulation Techniques in Oil Industry and Applications to Geothermal Systems*”. A technical report prepared for the EC-financed co-ordination project ENGINE (Enhanced Geothermal Innovative Network for Europe). Work Package 4: Drilling, stimulation and reservoir assessment. CREGE-Centre for Geothermal Research Neuchatel, November, 2007.

QUINTELA, J.P. VIERA. G.V. e CARNAVAL.M.M. “*Avaliação de esquemas de pintura aplicados sobre jateamento abrasivo úmido*”, Anais do 17º Congresso Brasileiro de Corrosão. Abraco. Rio de Janeiro. 1993.

ROZENFELD, I. L. “*Corrosion Inhibitors*”. [S.l.]: McGraw-Hill, 1981.

SHAFER, R. V., & Pirson, S. J. (1969, January 1). “*Characterization of Oilfield Waters by pH and Oxidation-Reduction Potential*”. Society of Petroleum Engineers. Doi :10.2118/2592-MS.

SPEIGHT J., “*Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues*,” Symposium International, pp. 32 – 41, Editions Technip, Paris, 1984.

UHLIG, H. H. “*Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering*”. 2. ed. N.Y.: John Wiley & Sons, 1971.

UHLIG, H.H. “*The corrosion handbook*” John Wiley & Sons. New York. 1958

Wolyneć S. “*Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*”. São Paulo: Editora da USP, 2003, ISBN 85-314-0749-4, p. 97)

YIN, Z. F. et al. “*Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂*”. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 3690-3700, April 2008.

ZOR S., Özkazanç H., Bingul M. “*Effect of Ethylene Diaminetetraacetic Acid on the Corrosion of Aluminum in Chloride Solutions*”. *Materials Science*. v. 44, n.6, p. 850-856