

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, CONCENTRACIÓN Y VELOCIDAD DE
FLUJO EN LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DE UN ACERO ASTM
A335 (P5)**

**LUIS ADRIÁN CHÁVEZ SIERRA
DIEGO JULIÁN SÁNCHEZ JIMÉNEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, CONCENTRACIÓN Y VELOCIDAD DE
FLUJO EN LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DE UN ACERO ASTM
A335 (P5)**

**LUIS ADRIÁN CHÁVEZ SIERRA
DIEGO JULIÁN SÁNCHEZ JIMÉNEZ**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director:

DIONISIO ANTONIO LAVERDE CATAÑO
Ingeniero Metalúrgico, PhD

Codirectora:

KELY MARGARITA ESCORCIA ROJAS
Ingeniera Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

Mi gratitud, primeramente a Dios que me hizo capaz de alcanzar grandes logros, y quien fue mi guía y compañía en cada momento de este camino. Por haberme dado la vida y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional.

A mis padres, Luis Antonio Chávez y Gloria Cecilia Sierra por ser el pilar más importante y por demostrarme su cariño y apoyo incondicional. Por ser la razón de lucha y coraje para continuar a pesar de los obstáculos que se presentaron. A ellos mi inmensa gratitud por formarme con buenos hábitos y valores, los cuales me han ayudado a salir adelante en los momentos más difíciles.

A mi sobrino, mi hermana y su esposo que siempre han estado junto a mí, brindándome su apoyo, y ser también una razón más de felicidad. Por todos los consejos recibidos y por convertirse en ocasiones unos segundos padres.

Mi amor eterno y profundo respeto a mi familia en general que me enseñó todo lo necesario para ser una persona de bien. Gracias por el apoyo, por la paciencia y el amor.

A cada uno de mis amigos, quienes con su ayuda, cariño y comprensión han sido parte fundamental de mi vida. Por todos los momentos compartidos en los cuales me demostraron el verdadero significado de una buena amistad y convertirse en mi segunda familia

A todas aquellas personas que con su conocimiento y ayuda aportaron al desarrollo y finalización de este trabajo. A todos sencillamente gracias, por ser un gran apoyo.

Luis Adrián Chávez sierra

Agradecer en primera instancia a mis padres: Orlando Sánchez Ardila, quien es la persona la que hasta hoy día le debo todo lo que soy como persona, fue quien me inspiro y me enseñó a nunca desvanecer sin importar las adversidades siempre estuvo y seguirá estando conmigo. A mi madre Ana Edelmira Jiménez Barrera quien ha dedicado 24 años de su vida a formar hombres de bien, hombres íntegros que son estoy seguro un motivo más de orgullo para ella, somos el fruto de su esfuerzo y dedicación descomunal. A mi hermano David Gonzalo Sánchez Jiménez, por estar a mi lado siempre brindarme su conocimiento y sacarme una sonrisa en los momentos adversos. En general a mi familia que le debo realmente toda un vida, por estar de forma incondicional, por la paciencia, por ese esfuerzo enorme de dar siempre lo mejor que tienen para siempre sentirme respaldado, todo mi amor e infinitas gracias a ellos.

Debo agradecer también a mi novia por su apoyo y buenos consejos, a mi compañero de tesis, sin el este proyecto no hubiese tenido el mismo resultado. Agradecer a todos mis compañeros que me brindaron su amistad y de una u otra manera me dieron su mano de forma muy amable y desinteresada.

Agradezco a la Universidad por haberme dado el placer de ser parte de este selecto grupo de estudiantes. Al Parque tecnológico de Guatiguara, especialmente al Grupo de Investigación de Corrosión (GIC). A todos y cada uno de los profesores y personas que directa o indirectamente jugaron un papel importante en mi formación profesional, mil y mil gracias a todos los que aportaron su granito de arena en este logro tan importante para mi vida y de las personas que me tienen su aprecio.

Diego Julián Sánchez Jiménez

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por permitirnos hacer parte de su comunidad y en ella formarnos como profesionales y personas.

Al Doctor Dionisio Antonio Laverde Cataño y a la ingeniera química Kely Margarita Escorcía Rojas, por sus enseñanzas y apoyo constante durante el tiempo de realización de este proyecto.

Al grupo de investigaciones en Corrosión – GIC por su constante ayuda y por permitirnos trabajar con ellos, en especial a los ingenieros John Torres y Carlos Mejía.

A todos aquellos que de alguna manera contribuyeron con sus conocimientos y aportes a la realización de este proyecto investigativo.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. METODOLOGÍA	22
2. ANÁLISIS Y RESULTADOS	28
2.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE PRUEBA.....	28
2.2 ANÁLISIS POR EIS DE LAS PRUEBAS CENTRALES	29
2.3 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS PRUEBAS CENTRALES.....	36
2.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LAS PRUEBAS DE PUNTOS AL CENTRO.....	39
2.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LOS TRATAMIENTOS BLANCOS.....	42
3. CONCLUSIONES	43
4. RECOMENDACIONES.....	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	47
ANEXOS	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplos de ácidos nafténicos. a) Ácido carboxílico de estructura anillo simple. b) Carboxílicos de estructura combinada. c) Ácidos Carboxílicos de estructura compleja	17
Figura 2. Unidades de tratamiento de crudo.....	20
Figura 3. Esquema general de las etapas de la investigación	22
Figura 4. Montaje general de equipos para el desarrollo de pruebas electroquímicas	23
Figura 5. Esquema general del montaje de la tapa del reactor para el desarrollo de pruebas electroquímicas.....	24
Figura 6. Curva Tafel a diferentes tiempos.....	28
Figura 7. Comparación de las curvas de EIS para acero ASTM A335 (P5) a 230°C.....	30
Figura 8. Comparación de las curvas de EIS para acero ASTM A335 (P5) a 180°C	31
Figura 9. Circuito equivalente empleado para modelar el comportamiento electroquímico del material implantado	31
Figura 10. Diagrama de Nyquist para el circuito equivalente de Randles	33
Figura 11. Curvas de Tafel para el acero ASTM A335 (P5) a 180°C a diferentes valores de TAN y velocidad de flujo	34
Figura 12. Curvas de Tafel para acero ASTM A335 (P5) a 230°C a diferentes valores de TAN y velocidad de flujo	35
Figura 13. Diagramas de análisis estadístico para la velocidad de corrosión a) Diagrama de Pareto b) Gráfico efecto de los diferentes parámetros sobre la V_{corr}	36
Figura 14. Micrografías para acero ASTM A335 (P5).	37
Figura 15. Mecanismo del proceso de corrosión del acero ASTM A335 (P5) en la solución aceite mineral+ ácidos nafténicos	39

Figura 16. EIS (Grafico Nyquist) para acero ASTM A335 (P5) en pruebas de puntos al centro.....	40
Figura 17. Curvas de Tafel para acero ASTM A335 (P5) en pruebas de puntos al centro	41
Figura 18. Comportamiento de las velocidades de corrosión con respecto a la concentración de ácidos nafténicos.	42

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición Química en (%) del acero ASTM A335 (P5).	25
Tabla 2. Diseño de experimento y condiciones para el cálculo de tiempo de inmersión de las pruebas centrales	26
Tabla 3. Diseño experimental central	26
Tabla 4. Diseño experimental Puntos al centro + Blancos	27
Tabla 5. Datos obtenidos en la extrapolación Tafel de pruebas de tiempo	29
Tabla 6. Parámetros de la simulación de EIS para el acero ASTM A335 (P5).	32
Tabla 7. Valores constantes usados para los cálculos de extrapolación Tafel.	33
Tabla 8. Datos obtenidos en la extrapolación de Tafel de las pruebas centrales a 180°C.....	34
Tabla 9. Datos obtenidos en la extrapolación de Tafel de las pruebas centrales a 230°C.....	35
Tabla 10. Datos obtenidos en la extrapolación de Tafel de las pruebas puntos al centro.....	41

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Propiedades Fisicoquímicas de Reactivos	48
Anexo B. Análisis estadísticos de las variables de estudio sobre la velocidad de corrosión	49
Anexo C. EDS para acero ASTM 335 (P5)	50
Anexo D. Gráficos Test centrales	51

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA, CONCENTRACIÓN Y VELOCIDAD DE FLUJO EN LA CORROSIÓN POR ÁCIDOS NAFTÉNICOS DE UN ACERO ASTM A335 (P5)*

AUTORES:

Luis Adrián Chávez Sierra **
Diego Julián Sánchez Jiménez

PALABRAS CLAVES: ácidos nafténicos, corrosión, Espectroscopia de impedancia electroquímica, extrapolación Tafel.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo de investigación se evaluó el efecto de variables como la temperatura, la concentración de ácidos y la velocidad de flujo en la corrosión por ácidos nafténicos sobre un acero ASTM A335 (P5) usando técnicas electroquímicas. Se implementó un autoclave dinámico en el cual la celda electroquímica fue expuesta a soluciones de aceite mineral- ácidos nafténicos a diferentes valores de TAN (0-3 KOH/g), temperatura (180°C, 230°C) y velocidad de flujo o agitación (100 Rpm, 400 Rpm). Los resultados obtenidos permitieron deducir que se presenta un comportamiento en el mecanismo de corrosión simulado por el circuito de Randles que está determinado por la temperatura del sistema. Siendo esta la variable que más influencia tiene sobre la velocidad de corrosión del acero. Contrario al efecto de la temperatura, la velocidad de agitación no presenta un efecto significativo en el deterioro del material. Por otro lado, la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la concentración de ácidos (TAN) en el medio y sumado a valores altos de temperatura representan un medio propicio para aumentar la velocidad de corrosión. Estos resultados fueron complementados con caracterizaciones superficiales (SEM y EDS) que permitieron observar daños de corrosión típicos por los ácidos, comprobando que no existen productos de corrosión que permitan la formación de una capa protectora.

ABSTRACT

TITLE:

INFLUENCE OF TEMPERATURE, CONCENTRATION AND FLOW VELOCITY IN NAPHTHENIC ACID CORROSION OF ASTM A335 (P5) STEEL.

AUTHORS:

Luis Adrián Chávez Sierra **
Diego Julián Sánchez Jiménez

DESCRIPTION:

In this research the effect of variables such as temperature, acid concentration and the flow rate in naphthenic acid corrosion on an ASTM A335 (P5) steel was assessed using electrochemical techniques. A dynamic autoclave in which the and electrochemical cell was exposed to mineral-oil solutions of naphthenic acids to different values of TAN (0-3 KOH / g), temperature (180 ° C, 230 ° C) and flow rate was used or agitation (100 rpm, 400 rpm). The results allowed us to deduce that conduct occurs in the corrosion mechanism simulated by the Randles circuit is determined by the temperature of the system. Since this is the variable that has the most influence on the corrosion rate of the steel. Contrary to the effect of temperature, stirring rate has no significant effect on the deterioration of the material. Furthermore, the corrosion rate is directly proportional to the concentration of acids (TAN) in the middle and high values joined represent a suitable temperature to increase the rate of corrosion medium. These results were complemented by surface characterization (SEM and EDS) that permitted the observation of typical corrosion damage by naphthenic acids, ensuring that no corrosion products that allow the formation of a protective layer.

* Degree work

** Faculty of physicochemical engineering. Director: Antonio Dionisio Laverde Cataño Metallurgical Engineer, PhD Co-Director: Kely Margarita Rojas Escorcia .Ingeniera Chemistry

INTRODUCCIÓN

El aumento desmesurado de la demanda de petróleo a nivel mundial y nacional ha generado que las reservas más livianas de crudo se vean paulatinamente disminuidas, lo que se ha convertido en una gran preocupación en la industria petroquímica. Esto ha conllevado a la exploración de nuevas alternativas dirigidas hacia crudos pesados o más conocidos como “crudos de oportunidad” los cuales, a causa de algunas de sus características fisicoquímicas, son más difíciles de tratar, entre las que se destaca su capacidad altamente corrosiva que representa un peligro potencial para toda la línea de tratamiento del mismo.

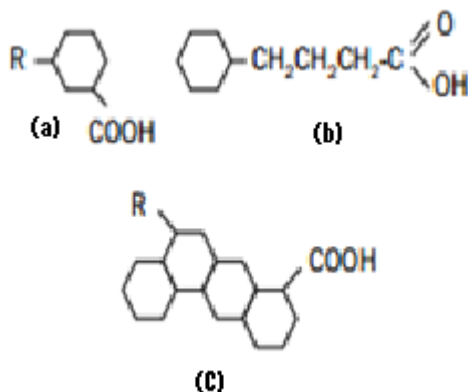
Estos crudos de oportunidad son conocidos en la actividad de refinación porque pueden ser adquiridos a costos sustancialmente menores en comparación a los crudos de referencia internacional como WTI o Brent. Dicha devaluación se debe a su alta viscosidad, alto contenido de ácidos nafténicos, compuestos sulfurados, sales inorgánicas, entre otros, que dificultan el proceso de refinación al comprometer la integridad de los equipos y la seguridad del personal asociado al proceso.

Los ácidos nafténicos comprenden una compleja e indefinida mezcla de ácidos carboxílicos presentes en los crudos, caracterizados con diferentes números de anillos acíclicos, pesos moleculares y número de carbonos que pueden variar dependiendo del tipo de crudo que se procese [1,2].

Su estructura química se caracteriza por ser altamente ramificada, teniendo una fórmula molecular C_nH_{2n+z} , donde N indica el número de carbonos y Z es cero o un entero negativo que representa la deficiencia de hidrógeno por la formación de los anillos. Dividiendo Z (valor absoluto) entre 2, se obtiene el número de anillos en el

compuesto [3]. En la figura 1, se muestran algunos ejemplos de ácidos nafténicos a diferentes Z.

Figura 1. Ejemplos de ácidos nafténicos. a) Ácido carboxílico de estructura anillo simple. b) Carboxílicos de estructura combinada. c) Ácidos Carboxílicos de estructura compleja



Fuente: Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en refinería Lujan de Cuyo. Enrique Troncoso, Petrotecnia 2009

Los ácidos nafténicos son responsables de causar la llamada “corrosión nafténica” en las unidades de refinación durante el tratamiento del petróleo. Este tipo de corrosión se manifiesta principalmente a altas temperaturas, convirtiéndose en una fuente de peligro para el buen funcionamiento de los equipos y el bienestar del personal que labora en ellos.

La corrosión nafténica se origina por la reacción entre el hierro y el ácido, produciendo naftenato de hierro e hidrógeno. Aunque el mecanismo de la reacción es casi desconocido, se afirma que el naftenato es de la forma $F_e(RCOO)_2$ [4]. A continuación se presenta la reacción (reacción 1) característica:



Los productos de la reacción son altamente solubles y metaestables en el petróleo, por lo tanto, el fluido puede arrastrarlos evitando que se pueda producir una capa protectora en la superficie metálica, lo cual conlleva a una pérdida de espesor y deterioro del material [5].

Este tipo de corrosión está influenciado por la interacción de una gran cantidad de variables presentes en los sistemas de refinación. La temperatura es uno de los factores más influyentes en el proceso de corrosión nafténica, debido a que en refinería se maneja un rango bastante amplio de temperaturas durante todo el proceso, que conlleva a la descomposición de los ácidos. Esta variable influye en una gran cantidad de propiedades de la corrosión nafténica y en la cinética del proceso corrosivo [6].

Estudios realizados afirman que la corrosión nafténica ocurre principalmente en unidades de refinación que operan en el rango de temperatura de 230°C-400°C (430-750°F), concluyendo que para todos los aceros usados en estas unidades, la velocidad de corrosión aumenta en la medida en que se trabaja a temperaturas más altas dentro de este intervalo [7]. Sin embargo, otras investigaciones sostienen que desde los 170°C puede iniciarse la corrosión por ácidos nafténicos, por lo cual es importante resaltar que la temperatura a la que se presente la corrosión está relacionada con el tipo de ácidos nafténicos que componen el crudo [8].

La concentración de ácidos nafténicos en el crudo es otro factor que influye directa y proporcionalmente en la velocidad de corrosión. El TAN (número total de ácido) representa la presencia de acidez en el petróleo; este factor se expresa como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de crudo. De esta manera, se afirma que a mayor TAN mayor corrosividad y que un crudo con TAN mayor a 0,5 mg KOH/g se considera potencialmente corrosivo. Sin embargo, esto

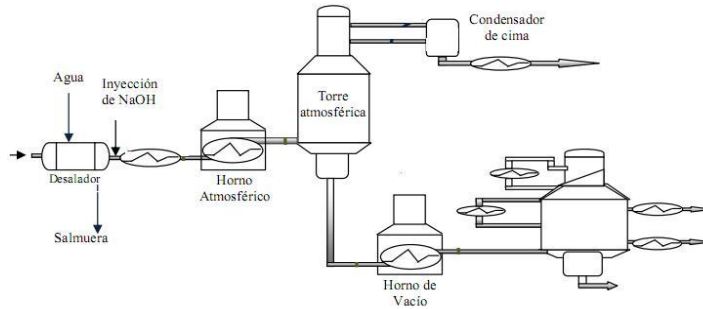
depende en gran medida de las otras variables en el proceso de corrosión nafténica [9].

Por otra parte, en 1998 Nugent de acuerdo a sus experiencias en plantas de refinación reportaron que es posible la corrosión por ácidos nafténicos aún a niveles de TAN inferiores a 0,5 en unidades de destilación al vacío (hornos, líneas de transferencia, torres de destilación, intercambiadores de calor) [10].

El régimen de flujo y el grado de vaporización tienen un efecto significativo en el proceso de corrosión nafténica, en especial, en los hornos atmosféricos. Un aumento en la velocidad de flujo refleja un aumento en la corrosividad del crudo. La velocidad es directamente proporcional al grado de vaporización, que es una función de la velocidad de carga, la temperatura, la densidad y la tasa de vapor de aceite [11]. La turbulencia sumada con altas temperaturas puede generar un proceso corrosivo de gran velocidad; estas condiciones son comunes en las unidades de refinación convirtiéndola en lugares susceptibles a cualquier falla de los equipos [12].

La corrosión por ácidos nafténicos es uno de los mecanismos de desgaste más trascendental presente en los crudos oportunidad, pues es altamente agresivo en las secciones de las unidades de procesamiento de crudo, como hornos atmosféricos, líneas de transferencia entre los hornos de calentamiento y las unidades de destilación atmosférica y de vacío, líneas y equipos en contacto con gasóleos liviano y pesado. La figura 2 esquematiza las unidades mencionadas anteriormente.

Figura 2. Unidades de tratamiento de crudo



Fuente: ICP. Tecnología de Materiales Volumen III. Corrosión por ácidos nafténicos.

Los hornos atmosféricos hacen parte del tren de precalentamiento de las unidades de destilación, por lo cual son uno de los primeros sistemas en los que se realiza tratamiento térmico al crudo, iniciándose la activación de los ácidos nafténicos y los compuestos sulfurados, promoviendo el ataque corrosivo. Entender el mecanismo de corrosión y el comportamiento de estos crudos frente a factores externos como lo son la velocidad de flujo, temperatura, presión, contenido de ácidos nafténicos y azufre, entre otros factores, suele ser una labor bastante compleja y tediosa. Sin embargo, el control, la cuantificación y cualificación de los impactos corrosivos generados por los ácidos nafténicos y demás compuestos son muy importantes para minimizar el daño que podrían generar en las diferentes partes del proceso.

La existencia de corrosión en una refinería puede generar paradas no programadas de planta por daños en los equipos del proceso, lo que ocasionaría largos períodos de mantenimiento, originando pérdidas de producción de millones de dólares.

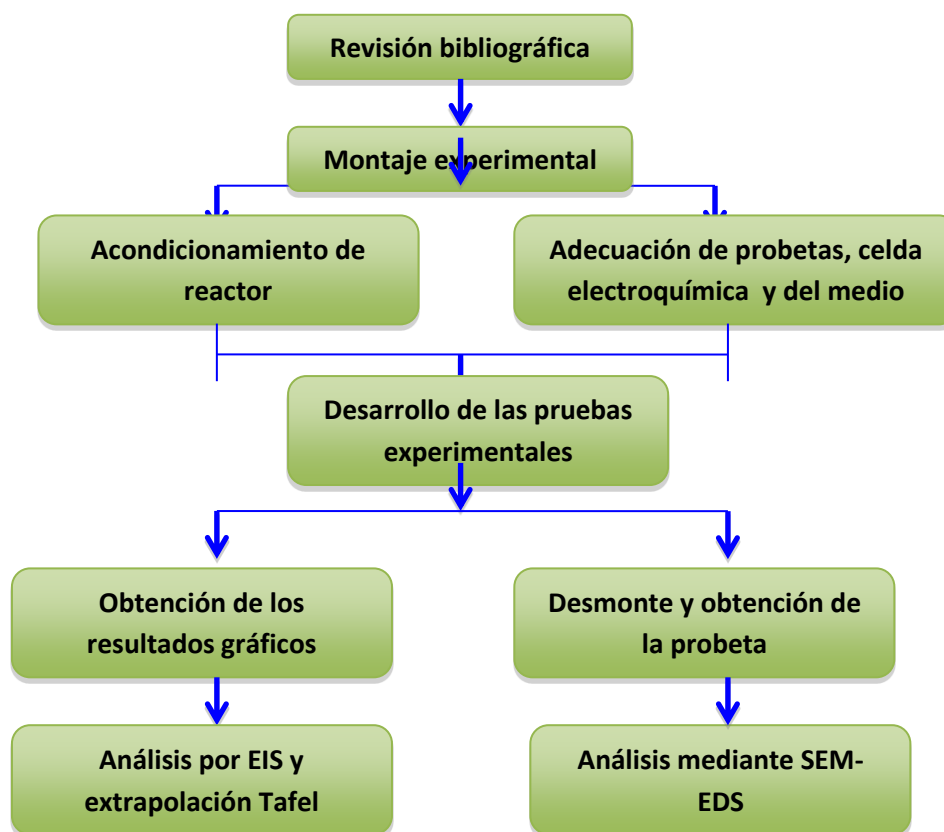
Es por esto que la industria petroquímica está encaminada a entender la sinergia de la corrosión por crudos pesados sobre los materiales usados normalmente en plantas de refinación. En Colombia, este tema va adquiriendo más importancia cada día, puesto que en el territorio nacional existen abundantes reservas de este tipo de crudos en los llanos orientales y en la cuenca del Magdalena medio.

A través de este trabajo de investigación se busca evaluar el efecto de variables como la temperatura, la concentración de ácidos y la velocidad de flujo por medio de técnicas electroquímicas en la corrosión por ácidos nafténicos sobre un acero ASTM A335 (P5) usado en la construcción de los hornos atmosféricos. Esto con el propósito de estudiar y entender cuantitativa y cualitativamente la sinergia de este mecanismo de corrosión. Además se relacionará las respuestas electroquímicas del sistema con los cambios morfológicos que experimenta la superficie del acero estudiado, luego de ser expuesto al medio aceite mineral-ácidos nafténicos.

1. METODOLOGÍA

El desarrollo de este proyecto de investigación se basó en una metodología fundamentada en bases científicas y prácticas que fueron utilizadas en cada una de las etapas del proceso. La figura 3 representa la descripción global de las fases secuenciales durante este trabajo.

Figura 3. Esquema general de las etapas de la investigación

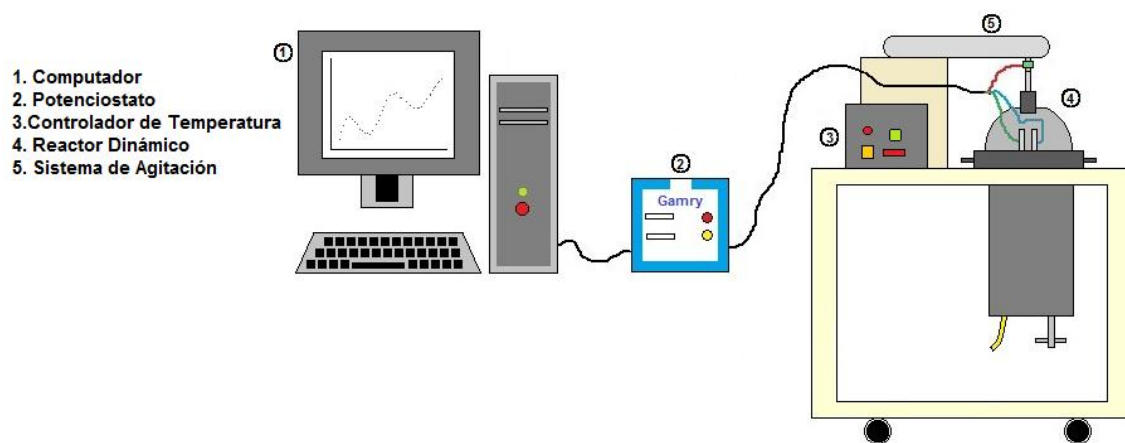


Luego de una primera fase de revisión bibliográfica donde se llevó a cabo un estudio de los diferentes trabajos investigativos realizados en el área de corrosión

por ácidos nafténicos en crudos de oportunidad, se determinaron los principales reactivos e insumos requeridos para el desarrollo de la investigación.

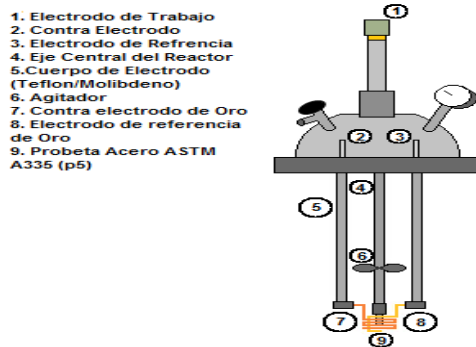
El montaje experimental donde se llevaron a cabo las mediciones electroquímicas, consistió de un reactor dinámico de altas temperaturas (autoclave Parr 4348), en el cual se trató de simular las condiciones a las cuales se encuentra el flujo de un crudo pesado en un horno atmosférico. Este reactor con volumen de 1,5 litros fue acoplado con otros equipos y accesorios como: potencióstato (Gamry 3000), sistema de agitación (motor eléctrico Siemens) y un ordenador con su respectivo software para las mediciones electroquímicas requeridas. Para evitar cualquier interferencia al sistema causada por campos eléctricos o cualquier corriente externa (estática) se optó por la implementación de una jaula de Faraday que encerraba el reactor. La figura 4 representa el montaje de los equipos mencionados anteriormente.

Figura 4. Montaje general de equipos para el desarrollo de pruebas electroquímicas



La tapa que sellaba el reactor estaba constituida por una celda electroquímica. La figura 5 muestra la disposición del montaje de los electrodos usados en el desarrollo de este proyecto.

Figura 5. Esquema general del montaje de la tapa del reactor para el desarrollo de pruebas electroquímicas.



El electrodo de referencia y el contraelectrodo para los ensayos electroquímicos guardaban una relación de área de aproximadamente 1:5. Los electrodos eran piezas sólidas de Au, debido a sus buenas capacidades conductivas y a su gran resistencia a altas temperaturas. El electrodo de referencia tenía forma de “L”, mientras que el contraelectrodo tenía forma de espiral, así se garantizaba una conducción de corriente en toda el área expuesta tanto por el electrodo de referencia como el de trabajo.

Las probetas para los ensayos electroquímicos fueron elaboradas por maquinado de un tubo de acero ASTM A335 (P5), su composición química se presenta en la tabla 1. Las probetas tenían forma cilíndrica con una longitud de 12,7mm, y un diámetro de 4mm y con una exposición al electrolito de $0,7 \text{ cm}^2$. La superficie de las probetas fue preparada mediante el uso de papel lija de carburo de silicio, este tratamiento se inició con una lija No 180 hasta 600. Posteriormente de este

tratamiento se realizó una limpieza con acetona en baño ultrasónico y luego su montaje en la celda electroquímica.

Tabla 1. Composición Química en (%) del acero ASTM A335 (P5).

Grado	C	Mn	P, S, Max	Si	Cr	Mo
P5	0,15 Max	0,30-0,60	0,025	0,50 Max	4,00-6,00	0,45-0,65

Se escogió como electrolito un crudo simulado, que consistía de una solución compuesta por aceite mineral más ácidos nafténicos comerciales, del cual se varió su nivel de acidez o TAN, dependiendo de los requerimientos de concentración de ácidos que los experimentos requerían. El volumen de la solución para cada una de las pruebas fue de 1 litro el cual se depositó en el reactor antes de sellarse a 40 Lb/ft en los tornillos de sujeción. Por último, se instaló el sistema de enfriamiento, control de presión, temperatura y velocidad de agitación. Cuando se alcanzaban las condiciones deseadas de temperatura y velocidad de flujo, se dejó en funcionamiento un tiempo determinado (4 horas) para dar inicio a las pruebas electroquímicas.

Una vez terminadas las pruebas, se desmontó el reactor de donde se obtenían las probetas la cuales fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, EDS, con el fin de obtener información más detallada con respecto a la morfología en la superficie de la probeta de acero ASTM A335 (P5).

Para el desarrollo experimental se realizaron dos tipos de diseño: el primero correspondió a un diseño simple utilizado para determinar el tiempo más adecuado de inmersión para el desarrollo de las pruebas centrales. La tabla 2 muestra las condiciones para el desarrollo de este diseño de experimento.

Tabla 2. Diseño de experimento y condiciones para el cálculo de tiempo de inmersión de las pruebas centrales

Tiempo [Horas]	Temperatura [°C]	Concentración de ácidos nafténicos [mg KOH/g]	Velocidad de flujo [RPM]
2-4-6-10	190	2,0	100

El segundo diseño correspondió a un diseño factorial 2^3 , en el cual se estudiaron los factores (temperatura, velocidad de flujo y TAN) cada uno evaluado a dos niveles distintos. La tabla 3 representa el diseño de las pruebas centrales desarrolladas en este proyecto.

Tabla 3. Diseño experimental central

Temperatura [°C]	Concentración de ácidos nafténicos [mg KOH/g]	Velocidad de flujo [RPM]
180	1,0	100
180	1,0	400
180	3,0	100
180	3,0	400
230	1,0	100
230	1,0	400
230	3,0	100
230	3,0	400

Fue necesario comprobar la tendencia del comportamiento del sistema por lo cual fueron llevadas a cabo pruebas de puntos al centro, las cuales tenían como propósito verificar el comportamiento y las mediciones en el diseño de experimentos central. A demás, se realizaron pruebas con no acidez o TAN=0 mg KOH/mg (blancos) las cuales fueron útiles para determinar el impacto que tenía la concentración de los ácidos en la corrosión nafténica (tabla 4).

Tabla 4. Diseño experimental Puntos al centro + Blancos

Prueba	Temperatura [°C]	Concentración ácidos nafténicos [mg KOH/g]	Velocidad de agitación [RPM]
Punto Centro	200°C	2,0	250
Punto Centro	180°C	2,0	100
Punto Centro	180°C	2,0	400
Punto Centro	220°C	2,0	100
Punto Centro	220°C	2,0	400
Blancos	220°C	0,0	400
Blancos	180°C	0,0	100
Blancos	220°C	0,0	400
Blancos	180°C	0,0	100

2. ANÁLISIS Y RESULTADOS

2.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE PRUEBA

El objetivo principal de realizar este tipo de pruebas fue determinar el tiempo más adecuado al cual se llevarían a cabo las pruebas centrales del diseño de experimentos principal. El análisis se basó en la técnica de extrapolación Tafel (figura 6), de donde se obtuvieron las velocidades de corrosión para tiempos de 2, 4, 6 y 10 horas a una acidez constante del medio de 2 mg KOH/g. A partir de los datos obtenidos se estableció que el tiempo de 4 horas representaba no sólo la mayor velocidad de corrosión en el sistema, sino que permitía un tiempo de residencia considerable que aseguraba una buena activación de los ácidos nafténicos; por estas razones, se decidió realizar las pruebas centrales a 4 horas. La tabla 5 presenta los datos obtenidos en todos los tiempos estudiados.

Figura 6. Curva Tafel a diferentes tiempos

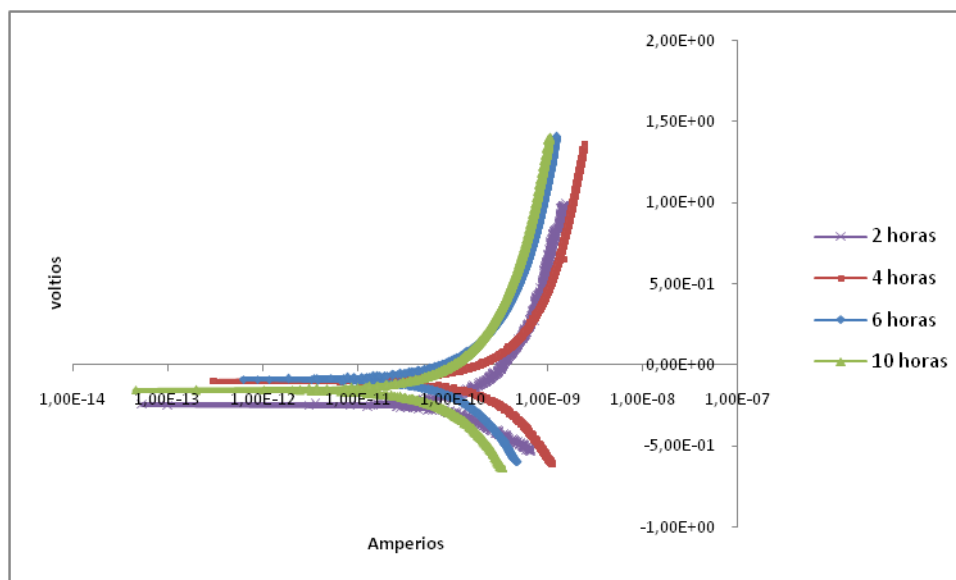


Tabla 5. Datos obtenidos en la extrapolación Tafel de pruebas de tiempo

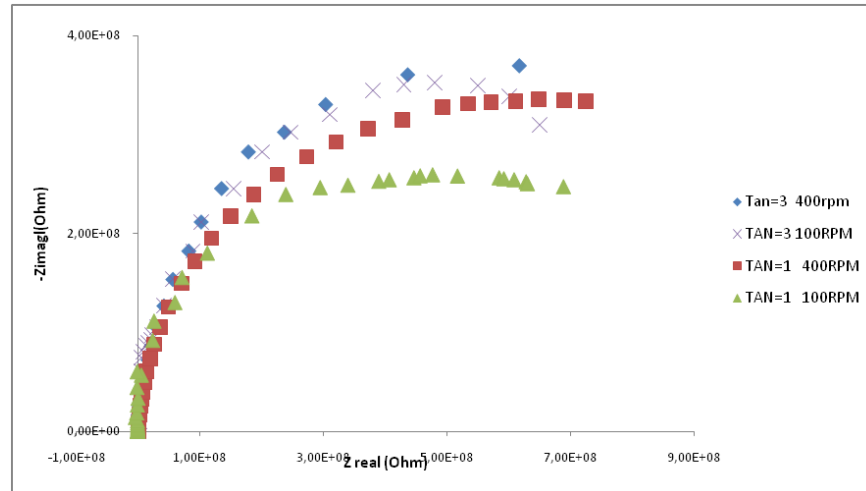
Tiempo	pendiente anódica (v/década)	pendiente catódica (v/década)	Ecorr(v)	i_{corr} ($\cdot 10^{-04}$) ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	B (v)	V_{corr} ($\cdot 10^{-04}$) (mpy)
2 horas	0,168	-0,203	-0,542	8,27	0,423	3,80
4 horas	0,298	-0,302	-0,132	8,76	9,76	4,03
6 horas	0,319	-0,331	-0,101	6,53	3,82	3,01
10 horas	0,278	-0,309	-.0,156	5,17	1,20	2,34

2.2 ANÁLISIS POR EIS DE LAS PRUEBAS CENTRALES

Para caracterizar los estados superficiales de las probetas y deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución se utilizó la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. La interpretación y discusión de los resultados obtenidos se realizó junto a la determinación de circuitos eléctricos y los parámetros involucrados en la simulación.

Los datos gráficos obtenidos fueron organizados teniendo en cuenta la variación de temperatura (230°C y 180°C), donde se puede observar el comportamiento del sistema con respecto a los diferentes valores de velocidad de flujo y TAN. La figura 7 presenta los gráficos de Nyquist correspondientes a 230°C.

Figura 7. Comparación de las curvas de EIS para acero ASTM A335 (P5) a 230°C

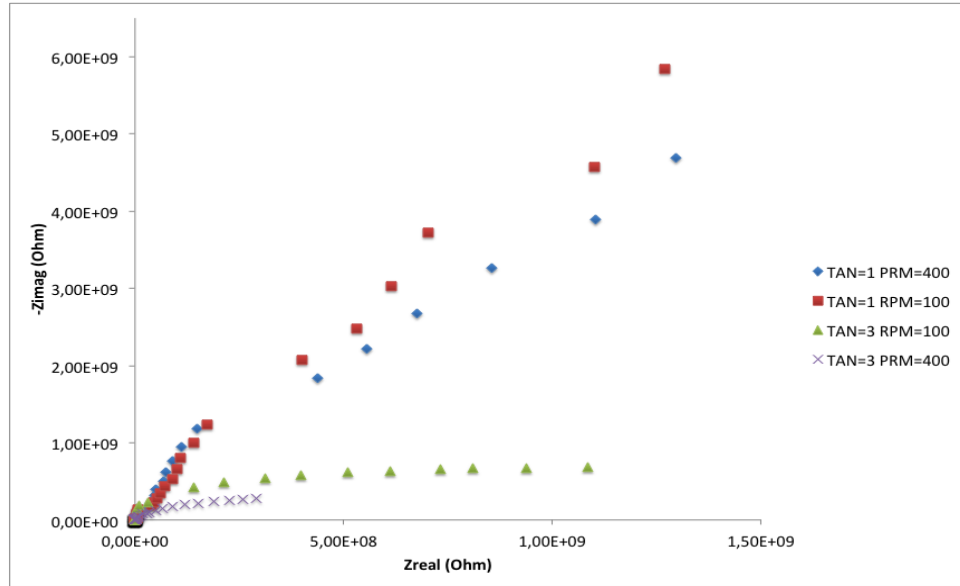


Los diagramas de Nyquist muestran un comportamiento similar en todas las curvas obtenidas, indicando que la interfase acero-solución (aceite mineral + ácidos nafténicos) presentan un comportamiento electroquímico capacitivo por transferencia de carga. Las curvas se caracterizan por la formación de un semicírculo poco definido de gran diámetro, el cual se puede asociar a este tipo de comportamiento.

Es importante señalar que la solución al estar compuesta por aceite mineral, es poco conductora de electricidad, razón por la cual el medio es muy resistivo y las mediciones a muy bajas frecuencias resultaban distorsionadas y con mucho ruido, lo cual impedía que se realizara un análisis profundo en esta parte del espectro. Este hecho conllevó a la determinación de un rango de frecuencias adecuado para llevar a cabo cada prueba (100000 Hz- 0,01 Hz).

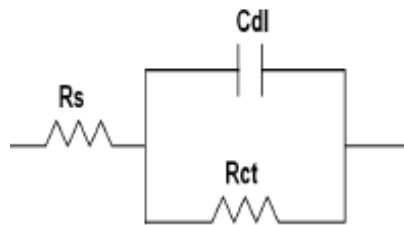
La figura 8 muestra todas las curvas de Nyquist a 180°C en un mismo gráfico, donde se puede observar que existe un cambio de escala significativo. Sin embargo, guarda el mismo comportamiento capacitivo obtenido en las curvas de Nyquist a 230°C.

Figura 8. Comparación de las curvas de EIS para acero ASTM A335 (P5) a 180°C



El siguiente paso fue simular los resultados experimentales mediante un circuito equivalente. El circuito utilizado, que asemeja los datos obtenidos fue de tipo Randles (resistencia en serie con un capacitor en paralelo con otra resistencia) (figura 9). Esta simulación se realizó por medio del software Zview versión 3.4b.

Figura 9. Circuito equivalente empleado para modelar el comportamiento electroquímico del material implantado



El comportamiento de la todas las muestras (probetas) corresponden a este modelo, la diferencia radica en los valores de los elementos resistivos y capacitivos. Los resultados obtenidos por EIS para cada prueba se reportan en las

tabla 6, donde R_s corresponde a la resistencia de la solución, R_{ct} resistencia de transferencia de carga y C_{dl} al efecto de un capacitor, sólo que en este caso no se usa un capacitor perfecto sino un elemento de fase constante, CPE.

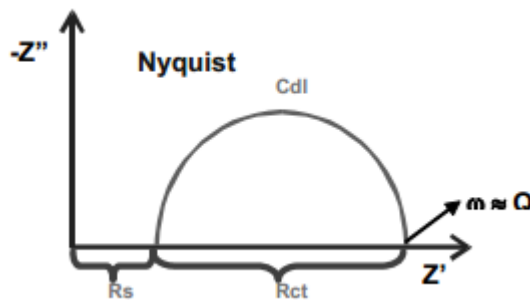
Tabla 6. Parámetros de la simulación de EIS para el acero ASTM A335 (P5).

Condiciones	R_s (ohm·Cm ²)	R_{ct} (ohm·Cm ²) (*10 ⁹)	CPE	Chi-Cuadrado
T= 230°C TAN=3 400RPM	3262	332,05	0,9675	0,00339
T=230°C TAN=3 100RPM	3375	806,5	0,9396	0,00646
T=230°C TAN=1 400RPM	4595	1143,6	0,9261	0,00915
T=230°C TAN=1 100RPM	4622	1939,11	0,9391	0,00634
T= 180°C TAN=3 400RPM	3813	1102,1	0,9592	0,00720
T=180°C TAN=3 100RPM	3996	2677,4	0,9486	0,00295
T=180°C TAN=1 400RPM	5492	5642,36	0,9335	0,00787
T=180°C TAN=1 100RPM	5921	7381,1	0,9583	0,00489

Como se observa en los datos de la tabla 6, los valores de R_s (resistencia de la solución) de todos los tratamientos realizados se encuentran dentro de un rango cercano, ya que el medio o la solución utilizada es la misma. Este resultado era de esperarse pues se debía garantizar el mismo procedimiento de limpieza de los recipientes y preparación de la solución. Sin embargo, al comparar las R_s de las pruebas a TAN de 3 y 1 mg KOH/g, los valores de R_s son menores cuando la acidez (TAN) se encuentra en el nivel más alto. Como la resistencia de la solución depende de la concentración y de la temperatura del sistema, se verifica que el menor valor de R_s obtenido, corresponde a la prueba realizada a 230°C y TAN 3. Por otra parte, los mayores valores de resistencia a la polarización se obtuvieron cuando los niveles de temperatura, velocidad de agitación y TAN son bajos, por lo tanto existe menor velocidad de corrosión. La R_{ct} (resistencia a la transferencia de

carga) está relacionada con el diámetro del semicírculo que se forma en los diagramas de Nyquist (figura 10), por lo cual es posible afirmar que en las pruebas con los niveles más altos de TAN y temperatura, las curvas presentan menor diámetro (menores valores de Z_{real}) con respecto a las de menores valores de acidez y temperatura, esto se puede relacionar con la disminución de las propiedades de pasividad del metal. Por lo cual se puede concluir que el sistema al tener mayor descomposición de ácidos nafténicos, presenta una menor resistencia a la corrosión y por lo tanto un mayor deterioro.

Figura 10. Diagrama de Nyquist para el circuito equivalente de Randles



2.3 VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN LAS PRUEBAS CENTRALES

Para determinar las velocidades de corrosión fue necesario la determinación del valor de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) que se realizó por el método gráfico según la norma ASTM G3-89 y ASTM G102. Con este valor calculado se hallaron los parámetros necesarios para el análisis de las curvas de Tafel para cada tratamiento. La tabla 7 presenta los datos usados para los cálculos en la extrapolación Tafel.

Tabla 7. Valores constantes usados para los cálculos de extrapolación Tafel.

Propiedad	Valor
Área de la probeta (Cm ²)	0,7
Densidad(g/Cm ³)	7,76
Peso equivalente EW	27,44

La figura 11 presenta los resultados de los ensayos electroquímicos por extrapolación de Tafel para el acero ASTM A335 (P5) a 180°C a diferentes valores de concentración de ácidos nafténicos y velocidad de flujo. En la tabla 8 se presentan los valores obtenidos como velocidad de corrosión, densidad de corriente de corrosión, potencial de corrosión, entre otros.

Figura 11. Curvas de Tafel para el acero ASTM A335 (P5) a 180°C a diferentes valores de TAN y velocidad de flujo

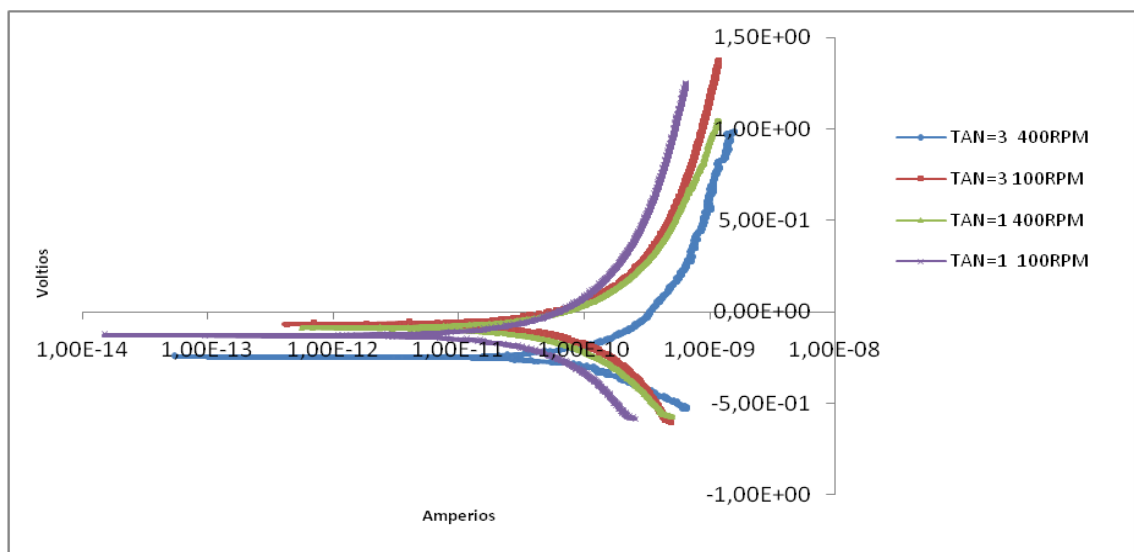


Tabla 8. Datos obtenidos en la extrapolación de Tafel de las pruebas centrales a 180°C

Condiciones	pendiente anódica (v/década)	pendiente catódica (v/década)	E _{corr} (v)	i _{corr} (*10 ⁻⁰⁴) (μA/cm ²)	B (v)	V _{corr} (*10 ⁻⁰⁴) (mpy)	R _p (ohm*cm ²)
TAN=3 400RPM	0,145	-0,201	-0,287	2,8	0,456	1,89	807,09
TAN=3 100RPM	0,131	-0,149	-0,085	1,71	0,460	1,14	2753,56
TAN=1 400RPM	0,262	-0,268	-0,097	1,14	6,409	0,957	6302,43
TAN=1 100RPM	0,329	-0,339	-0,144	0,143	4,917	0,095	6921,01

El análisis de extrapolación de Tafel para los tratamientos a 230°C se realizó con la misma metodología del proceso anterior, la figura 12 muestra las diferentes curvas obtenidas para calcular la velocidad de corrosión de cada gráfica. Los datos obtenidos a partir de la extrapolación se presentan en la tabla 9.

Figura 12. Curvas de Tafel para acero ASTM A335 (P5) a 230°C a diferentes valores de TAN y velocidad de flujo

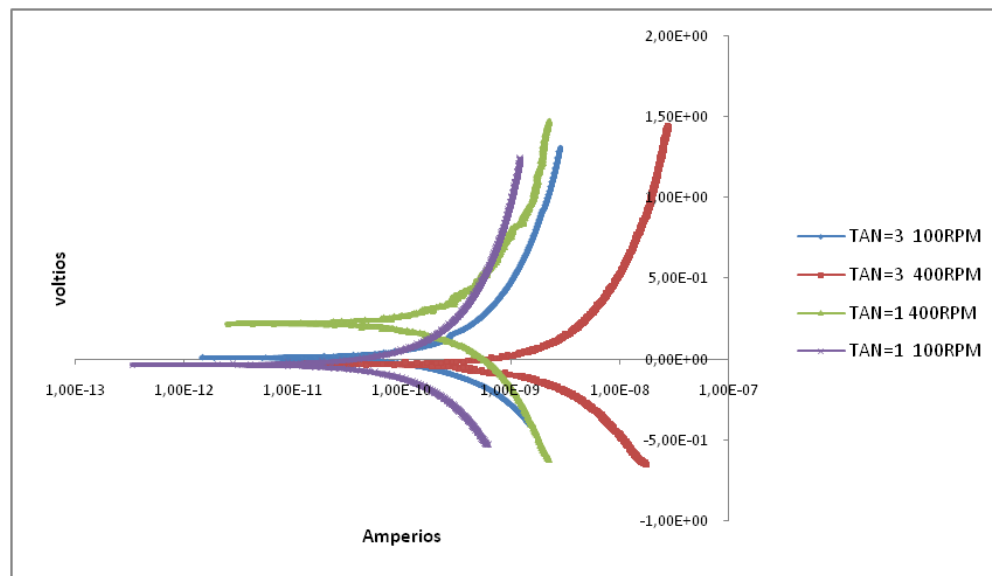


Tabla 9. Datos obtenidos en la extrapolación de Tafel de las pruebas centrales a 230°C

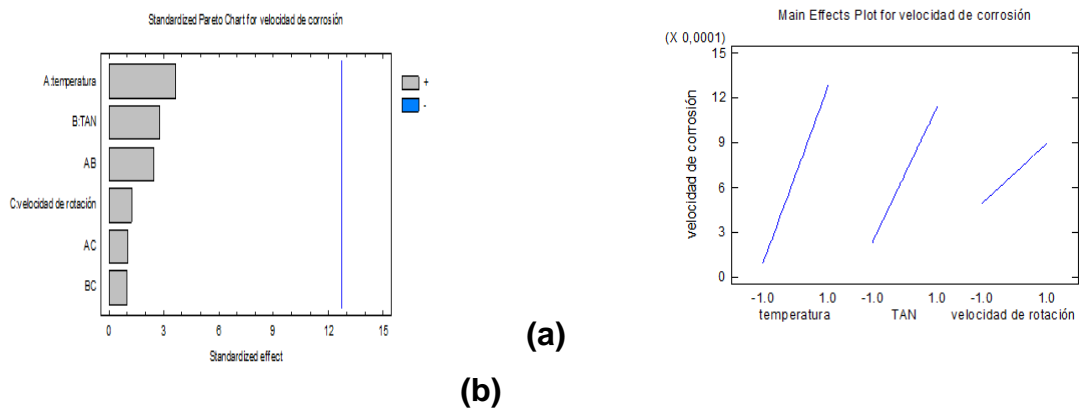
Condiciones	Pendiente anódica (v/década)	Pendiente catódica (v/década)	Ecorr(v)	i_{corr} (*10 ⁻⁰³) (μA/cm ²)	B (v)	V_{corr} (*10 ⁻⁰³) (mpy)	Rp (ohm*Cm ²)
TAN=3 400RPM	0,302	-0,333	-0,097	4,27	1,41	1,96	329,8
TAN=3 100RPM	0,312	-0,338	0,034	2,16	1,76	1,01	820,8
TAN=1 400RPM	0,318	-0,341	0,218	1,81	2,04	0,832	1131,04
TAN=1 100RPM	0,436	-0,459	-0,093	1,76	0,76	0,801	2158,9

Según los resultados mostrados anteriormente, la mayor velocidad de corrosión se presenta cuando los variables se encuentran en los niveles más altos. Comparando los valores de la tabla 9 con los obtenidos en las pruebas realizadas a 180°C, las velocidades de corrosión a 230°C son superiores; razón por la cual se puede asegurar que el sistema cuando está expuesto a temperaturas más elevadas existe la posibilidad que el proceso corrosivo sea más rápido por la cinética de la reacciones presentes en el sistema. Esto sumado a valores considerables en la concentración de ácidos nafténicos y velocidades de flujo, ayudan a aumentar la agresividad del medio en donde el metal se hace susceptible a daños en su estructura.

2.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LAS PRUEBAS CENTRALES

Se realizó un análisis estadístico del efecto de las variables estudiadas sobre la velocidad de corrosión para el acero ASTM A335 (P5) del cual se concluye que las variables que más influencia tienen sobre la velocidad de corrosión es la temperatura y concentración de ácidos nafténicos (TAN), como lo demuestra el diagrama de Pareto (figura 13). El análisis estadístico se realizó con el paquete estadístico STATGRAPHICS.

Figura 13. Diagramas de análisis estadístico para la velocidad de corrosión **a)** Diagrama de Pareto **b)** Gráfico efecto de los diferentes parámetros sobre la V_{corr}

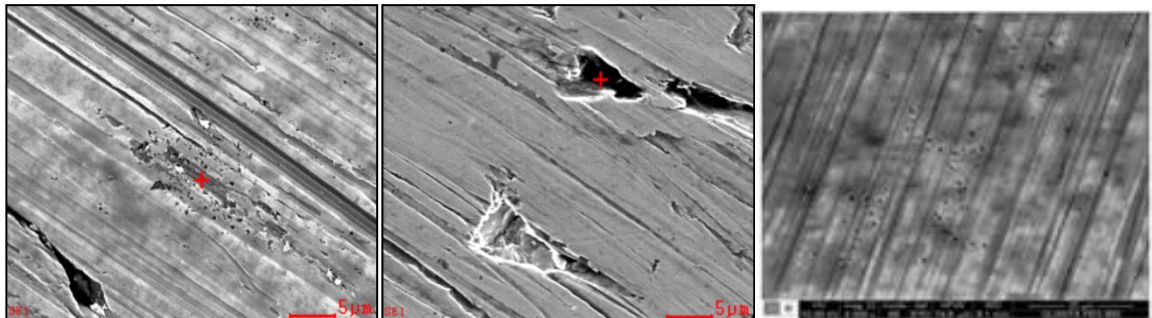


Es importante mencionar que en las gráficas anteriores el efecto de la interacción de la temperatura y concentración resulta ser bastante significativo sobre la velocidad de corrosión, en comparación con el efecto que produce la velocidad de agitación o flujo, que es bastante pequeño.

2.5 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) DE LOS DAÑOS INDUCIDOS SOBRE ACERO ASTM A335 (P5)

Los cambios morfológicos asociados a los daños generados en las probetas de acero ASTM A335 (P5) durante los ensayos de inmersión en aceite mineral+ácidos nafténicos fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido y se muestra de manera general en la figura 14. En ella se puede observar algunas líneas de pulido, característica típica del tratamiento mecánico (lijado) al cual fue sometido la superficie del acero ASTM A335 (P5).

Figura 14. Micrografías para acero ASTM A335 (P5).

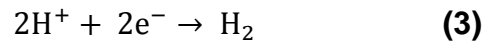


Se confirmó que la corrosión nafténica pura presenta un tipo de corrosión localizada, esto se da cuando no hay formación de ninguna capa de pasivación. La corrosión nafténica es altamente característica y varía desde extremos finos a agujeros definidos, como se pueden observar en las micrografías presentadas. Se evidenció que las probetas expuestas a bajos niveles de temperatura, acidez y velocidad de agitación, presentaron inicios de daños en la superficie.

Por lo general, la corrosión consiste en un conjunto de reacciones redox que son de naturaleza electroquímica. El metal se oxida a productos de corrosión en los sitios anódicos, donde los iones del metal se disuelven. Para el sistema de estudio que corresponde al acero ASTM A335 (P5) la reacción anódica (reacción 2) que tiene lugar es la del hierro:



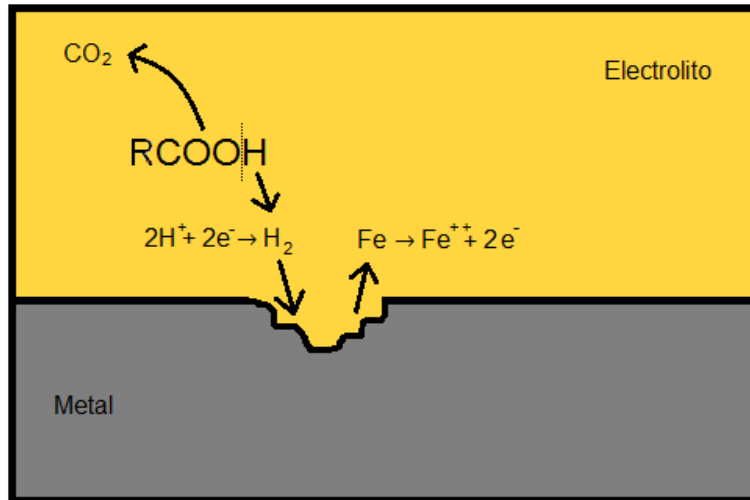
Como el sistema consistía en una solución desaireada, se puede afirmar que la reacción catódica (reacción 3) es la siguiente:



Es importante recordar que una de las características de la corrosión por ácidos nafténicos es que los productos de corrosión (naftenatos) no son estables en la superficie del metal, ya que son muy solubles en el aceite, razón por la cual al estar expuesto a grandes velocidades de rotación anula totalmente cualquier posibilidad de que pueda formarse una película protectora.

Estos razonamientos han permitido plantear un posible mecanismo de disolución para el acero ASTM A335 (P5) en la solución utilizada, el cual se representa de manera gráfica en la Figura 15.

Figura 15. Mecanismo del proceso de corrosión del acero ASTM A335 (P5) en la solución aceite mineral+ ácidos nafténicos



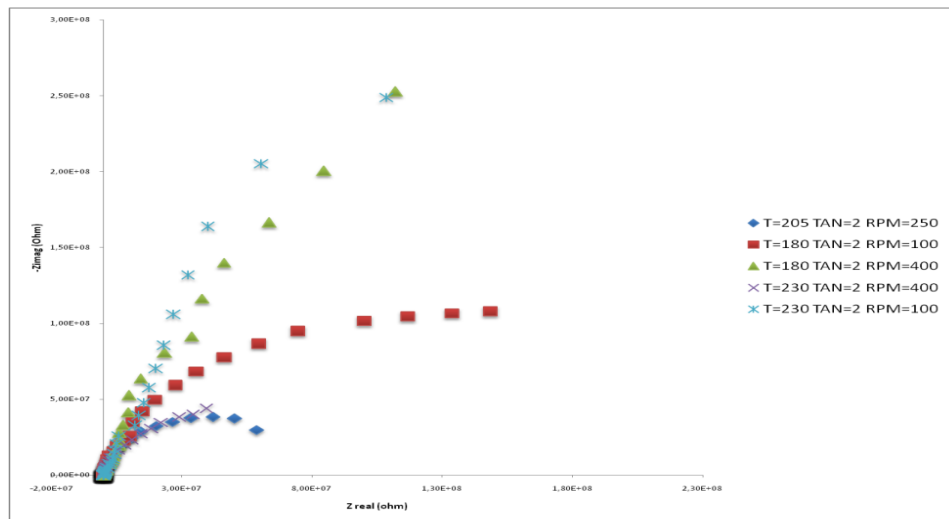
Las pruebas de EDS (ver anexo C) permitieron identificar los elementos que constituyen las probetas antes y después de ser sometidas a los tratamientos. La figura (a) (Ver anexo C) corresponde a la prueba 1, donde se dio la máxima velocidad de corrosión y la figura (b) (Ver anexo C) corresponde al EDS de la probeta blanco. El análisis se realizó en la base de la probeta que tenía una forma cilíndrica, el cual dio como resultado que existía una disminución en el porcentaje de hierro.

2.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LAS PRUEBAS DE PUNTOS AL CENTRO

El propósito principal de las pruebas de puntos al centro, es asegurar y verificar el comportamiento de los mecanismos de corrosión obtenidos en las pruebas centrales, por el cual se variaron a valores medios las diferentes variables estudiadas. La figura 16 presenta los gráficos de Nyquist para las diferentes condiciones establecidas, en la cual se observa que las diferentes curvas tienen

un comportamiento semejante a las pruebas centrales; por lo tanto, el modelamiento del proceso corresponde a un circuito de Randles.

Figura 16. EIS (Grafico Nyquist) para acero ASTM A335 (P5) en pruebas de puntos al centro



Uno de los parámetros que permitió establecer si los datos obtenidos en las pruebas centrales eran coherentes, correspondió a la determinación de las velocidades de corrosión para las pruebas de puntos al centro. La figura 17 presenta las distintas curvas de Tafel, mientras que los cálculos obtenidos en la extrapolación se muestran en la tabla 10.

Figura 17. Curvas de Tafel para acero ASTM A335 (P5) en pruebas de puntos al centro

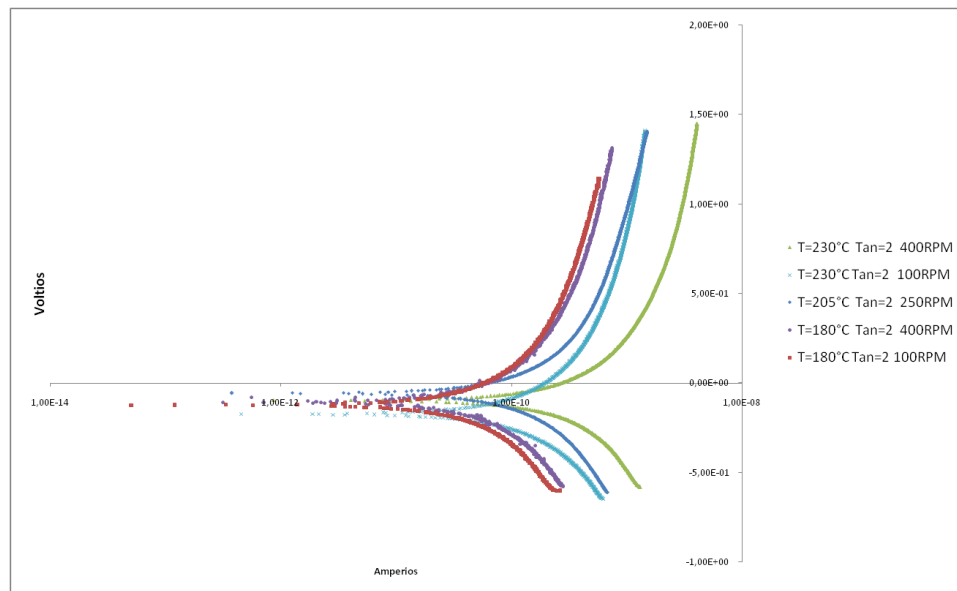


Tabla 10. Datos obtenidos en la extrapolación de Tafel de las pruebas puntos al centro

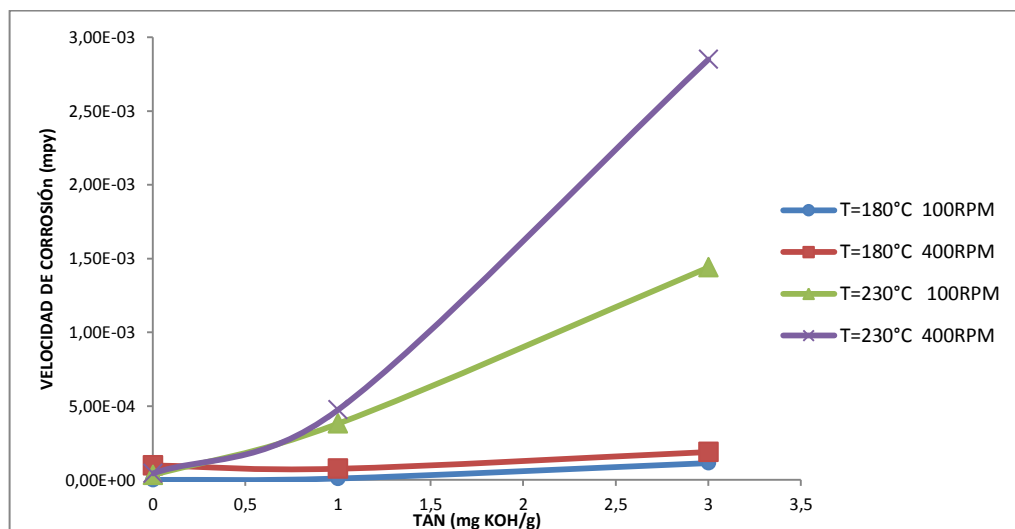
Condiciones	pendiente anódica (v/década)	pendiente catódica (v/década)	Ecorr(v)	i_{corr} ($\cdot 10^{-04}$) ($\mu A/cm^2$)	B (v)	V_{corr} ($\cdot 10^{-04}$) (mpy)	Rp (ohm \cdot Cm 2)
T=205°C TAN=2 250RPM	0,356	-0,398	-0,056	2,79	1,468	1,86	5261,03
T=180°C TAN=2 100RPM	0,295	-0,327	-0,123	0,914	1,330	0,609	14556,95
T=180°C TAN=2 400RPM	0,358	-0,394	-0,106	2,4	1,691	1,60	10564,81
T=230°C TAN=2 100RPM	0,273	-0,334	-0,173	6,25	0,647	4,17	1034,85
T=230°C TAN=2 400RPM	0,315	-0,336	-0,097	9,24	2,167	6,16	358,12

Los datos obtenidos en las velocidades de corrosión (V_{corr}) son pertinentes con lo que se esperaba al compararlos con las pruebas centrales, Pues a pesar de que en algunas pruebas de puntos al centro se mantuvieron constantes los valores de temperatura y velocidad de flujo, las velocidades de corrosión resultaron menores a causa de la disminución de concentración de ácidos nafténicos (TAN) en el medio.

2.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LOS TRATAMIENTOS BLANCOS

La realización de tratamientos blancos permitió determinar el comportamiento y la relación que existe entre la concentración de ácidos nafténicos y las otras variables de estudio. Estas pruebas consistieron en trabajar a TAN=0 mg KOH/g con temperaturas de 180°C y 230°C, y velocidades de flujo de 100 y 400 rpm. Las gráficas obtenidas, tanto de Nyquist como de Tafel se realizaron con la misma metodología desarrollada en todas las pruebas anteriores. Los valores de las velocidades de corrosión obtenidas fueron comparados de manera gráfica con las velocidades de corrosión en las pruebas centrales, esto se puede observar en la figura 18.

Figura 18. Comportamiento de las velocidades de corrosión con respecto a la concentración de ácidos nafténicos.



Como se puede apreciar, al aumentar la acidez en la solución existe un incremento en la velocidad de corrosión del sistema, y este aumento se hace más significativo conforme aumenta la temperatura. Tal aumento dependerá del efecto que producen las condiciones establecidas de temperatura y velocidad de agitación, pues a niveles más altos de estas variables, la tasa de corrosión será mayor, teniendo el impacto más significativo el aumento en la temperatura.

3. CONCLUSIONES

En el sistema de estudio, la velocidad de deterioro del acero ASTM A335 (P5) está influenciada principalmente por las variables de temperatura y concentración de ácidos nafténicos; la interacción de éstas dos variables tiene también un efecto bastante significativo.

El efecto de la concentración sobre el mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos es directamente proporcional, puesto que al aumentar la acidez del medio, la tasa de corrosión incrementará. Esto sumado a la interacción de altas temperaturas y velocidad de flujo originan un medio propicio para acelerar el proceso de deterioro del metal.

El mecanismo de corrosión por ácidos nafténicos sobre el acero ASTM A335 (P5) se rige por el circuito de Randles, caracterizado por la disolución del hierro en la solución, impidiendo que se origine la formación del algún producto de corrosión en la superficie del metal.

Existen pequeños daños en la superficie a niveles bajos de temperatura, concentración de ácidos y velocidad de agitación, los cuales se agudizan al aumentar los valores de estos factores.

4. RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta que las pruebas electroquímicas son muy sensibles al ruido, lo cual afecta las mediciones, se recomienda optimizar el sistema utilizado para aislar el reactor de los campos eléctricos que producen interferencia. A su vez, evitar los problemas de fuga y analizar el sistema mientras está presurizado.

Estudiar la corrosión nafténica combinada con otros agentes como azufre, CO₂ entre otros, de tal manera que se pueda establecer si favorecen al aumento de la velocidad de corrosión o ayudan a mitigar el deterioro del material.

Realizar un estudio más profundo sobre el efecto de las variables cuando éstas se relacionan entre sí e incluir otros factores que no fueron estudiados en esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Kane, R.D. y Cayard M.S.** (2002). NACE International (paper No. 02555). Recuperado desde: <http://www.nace.org/cstm/Store/Product.aspx?id=37dd8da4-d001-4325-a9aa-3323bde9761c>
- [2] **Santos, B.G. y King F.** (2008). NACE International (paper No. 08388). Recuperado desde: <https://www.onepetro.org/conference-paper/NACE-08388>
- [3] Do da corrosão naftênica pela aplicação da técnica de ruído eletroquímico
Recuperado desde: http://www.pgmecc.ufpr.br/dissertacoes/dissertacao_115_patricia_sabino_da_silva.pdf
- [4] **Yopez, O.** (2005). Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. *Fuel*(84) (1). 97-104
- [5] **INSTITUTO COLOMBIANO DE PETRÓLEO, ICP.** fenómenos de corrosión en unidades de crudo. tecnología de materiales, volumen iii, iv.
- [6] **Craig, H.L (Jr).** Temperature and velocity effects in naphthenic acid corrosion. *CORROSION/96*, paper No. 603.
- [7] **Tebbal, S. y Kane R.D.** (2002). NACE International (paper No. 96607) Recuperado desde: <http://www.nace.org/cstm/store/Product.aspx?id=8c3e0769-fc0b-4524-8e69-7a728d07f556>
- [8] **Trancoso, E.** (2009). Procesamiento de crudos de elevada acidez nafténica en Refinería Lujan de Cuyo. *Petrotecnia*, (6), 42-55

[9] **Bernardez, R.** (2006), comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inonel na resistência à corrosão de naftênicade petróleos nacionais: uma análise fenomenológica (Tesis Ph. D). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brazil

[10] **Gutzeit, J.** Naphthenic acid corrosion in oil refineries. Master Perform., 1977, 16, pp 24-35].

[11] **Babaian-Kibala E,** Oil and Gas Journal (1994); 92 (9): 31-35.

[12] **Li, N.** (2009). Laboratory Study of High Temperature Corrosion in Petroleum Refineri. (Tesis). University of Alberta. Canada.

BIBLIOGRAFÍA

Bard, A.J. & Faulkner, L.R. (2000). *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*. Texas: Wiley.

Barrera Suarez, G.I. y Salas Cabezas, M.L. (2010). Evaluación de la corrosión por ácidos nafténicos de recubrimientos de níquel- alúmina- molibdeno expuestos a altas temperaturas mediante técnica gravimétrica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Jones, Denny A. (1996). *Principles and Prevetion of Corrosion*. Reno: Prentice Hall. P 96-98, 143-155.

Swain, G.M. (2012). *Electroanalytical Chemistry*.Michigan: Michigan State University.

ANEXOS

Anexo A. Propiedades Fisicoquímicas de Reactivos

Ácidos Nafténicos: Distribuido por Sigma-Aldrich. St Louis; Estados Unidos

- Punto inicial de ebullición: 106,4 - 333,6 °C a 1.013 hPa
- Punto Flash: 101 °C
- Densidad Relativa: 0,92 g/cm³ a 20 °C
- Solubilidad Acuosa: 0,05 g/l a 20 °C
- Viscosidad: 22 mm²/s a 20 °C

Aceite Mineral: Distribuido por Laboratorios León, Bucaramanga, Colombia

- Punto de ebullición: >300°C
- Punto de fusión : -24°C
- Punto de inflamación : 218°C
- Temperatura de auto ignición : 300°C
- Presión de vapor: <0,01 Pa
- Densidad (20/4): 0,87-0,88
- Solubilidad: Inmiscible con agua.

Anexo B. Análisis estadísticos de las variables de estudio sobre la velocidad de corrosión

Tabla 2. Efectos estimados para la velocidad de corrosión (mpy)

Efecto	Estimate	Stnd. Error	V.I.F.
promedio	0,000691779	0,000163396	
A:temperatura	0,00118944	0,000326792	1,0
B:TAN	0,000912942	0,000326792	1,0
C:velocidad de rotación	0,000411293	0,000326792	1,0
AB	0,000804058	0,000326792	1,0
AC	0,000340708	0,000326792	1,0
BC	0,000331208	0,000326792	1,0

Errores estándar basados en el error total con 1 d.f.

Tabla 3. Análisis de varianza para la velocidad de corrosión (mpy)

fuelle	Suma de cuadrados	Df	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:temperatura	0,00000282955	1	0,00000282955	13,25	0,1707
B:TAN	0,00000166693	1	0,00000166693	7,80	0,2188
C:velocidad de rotación	3,38323E-7	1	3,38323E-7	1,58	0,4274
AB	0,00000129302	1	0,00000129302	6,05	0,2458
AC	2,32163E-7	1	2,32163E-7	1,09	0,4867
BC	2,19397E-7	1	2,19397E-7	1,03	0,4957
Total error	2,13587E-7	1	2,13587E-7		
Total (corr.)	0,00000679296	7			

R-cuadrado = 96,8558 percent

Estadístico Durbin-

Watson = 2,0

R-cuadrado (adjusted for d.f.) = 77,9904 percent

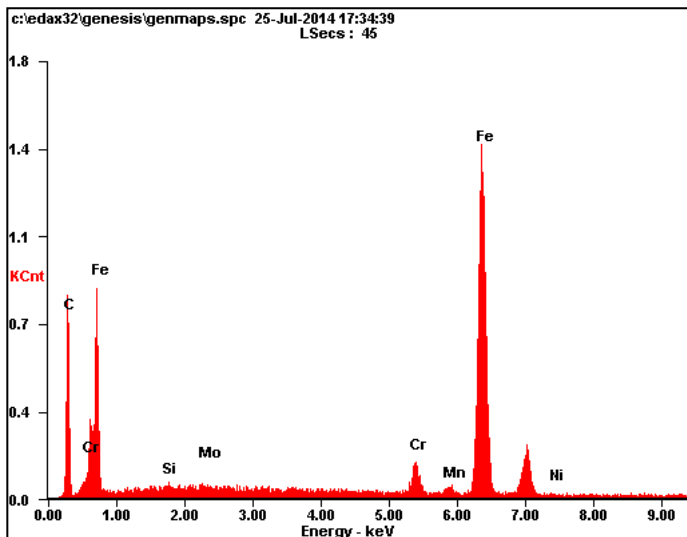
Autocorrelación

residual Lag 1 = -0,125

Error estándar de Est. = 0,000462154

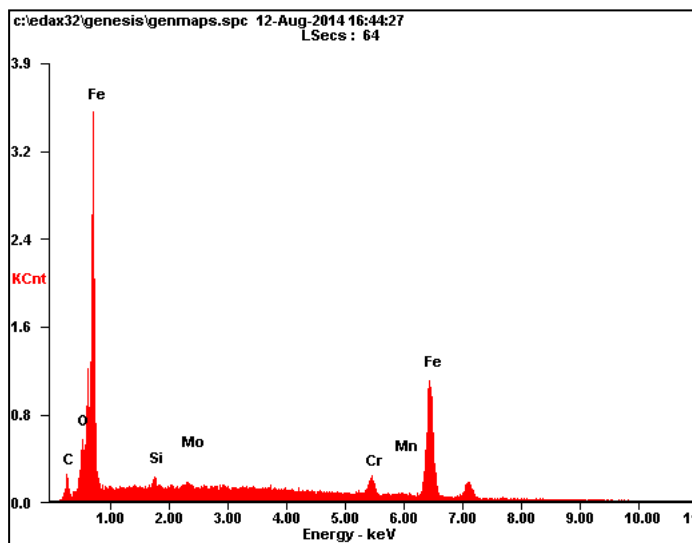
Error absoluto medio = 0,000163396

Anexo C. EDS para acero ASTM 335 (P5)



Element	Wt%	At%
CK	5.13	64.48
OK	02.13	06.49
SiK	00.19	00.18
MoL	00.58	00.17
CrK	03.45	01.83
MnK	00.78	00.39
FeK	66.33	32.70
Matrix	Correction	ZAF

(a)



Element	Wt%	At%
CK	03.21	08.97
FeL	80.14	70.00
SiK	00.69	01.20
MoL	01.06	00.54
CrK	11.37	10.67
MnK	02.40	02.13
Matrix	Correction	ZAF

(B)

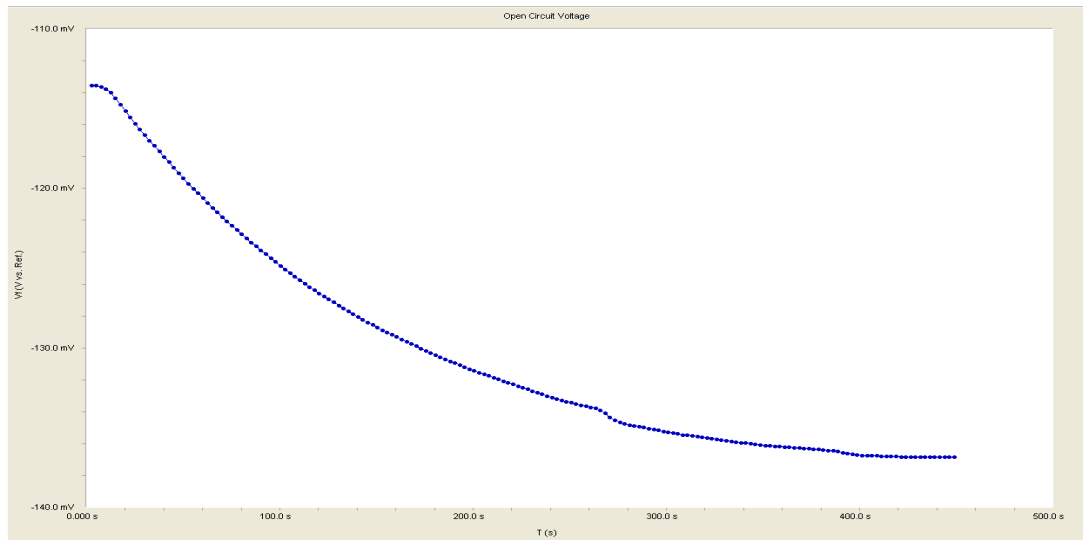
EDS para acero ASTM 335 (P5). **A)** Probeta expuesta a T=230°C, TAN=3, RPM=400 **B)** Probeta sin exposición (blanco)

Anexo D. Gráficos Test centrales

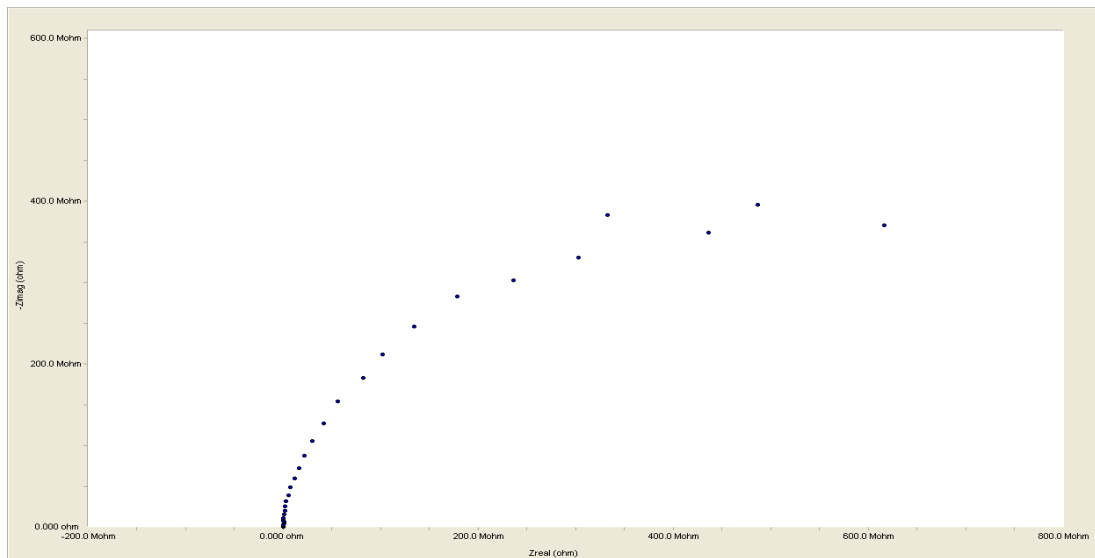
Gráficas tomadas de Gamry data

Prueba Central #1 (T=230, TAN=3, RPM=400)

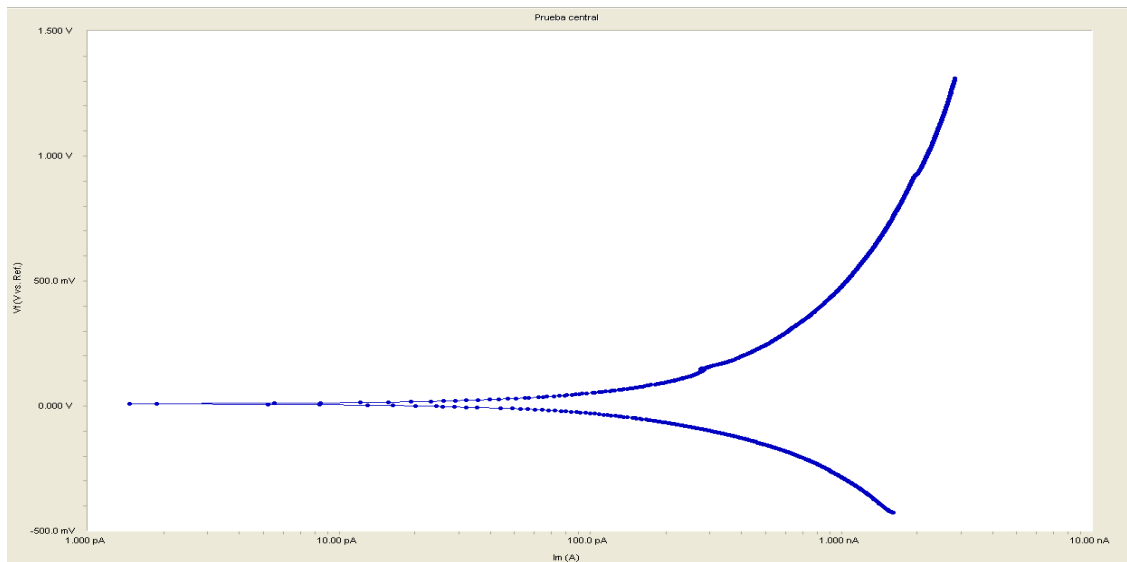
1.1 Estabilización del potencial de circuito abierto



1.2 Diagrama de Nyquist

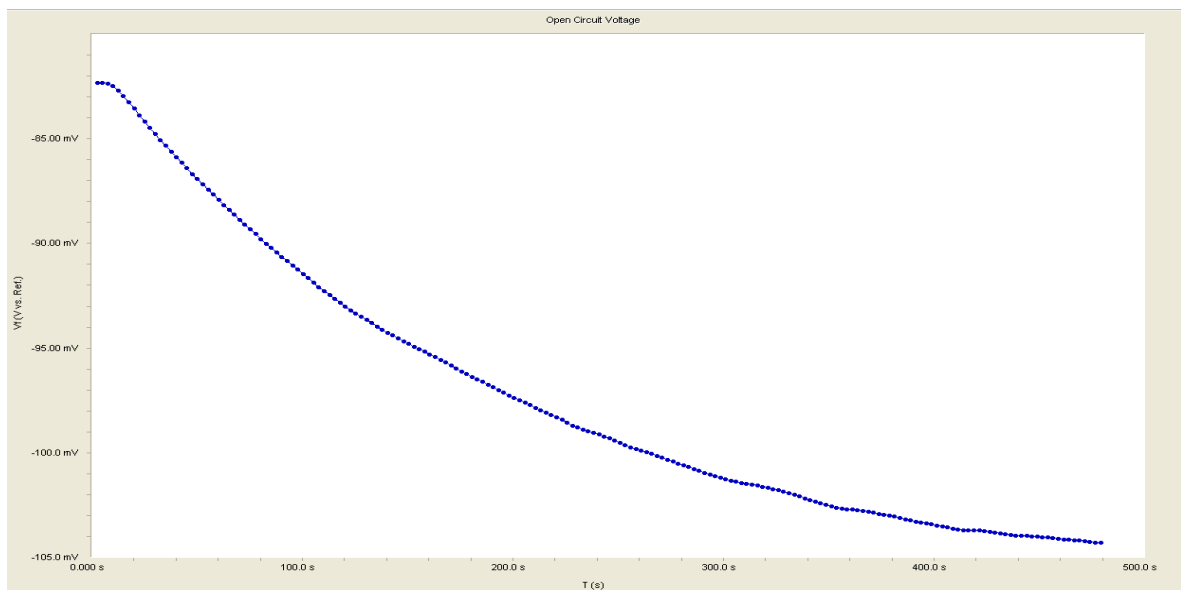


1.3 Curva Tafel

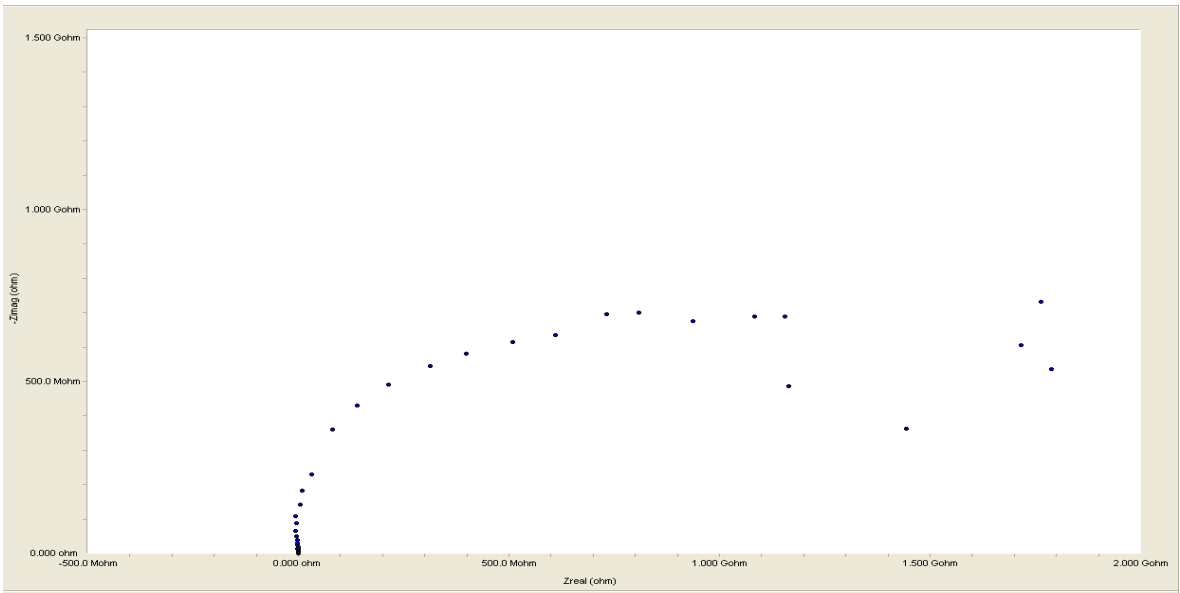


Prueba Central #2 (T=180, TAN=3, RPM=100)

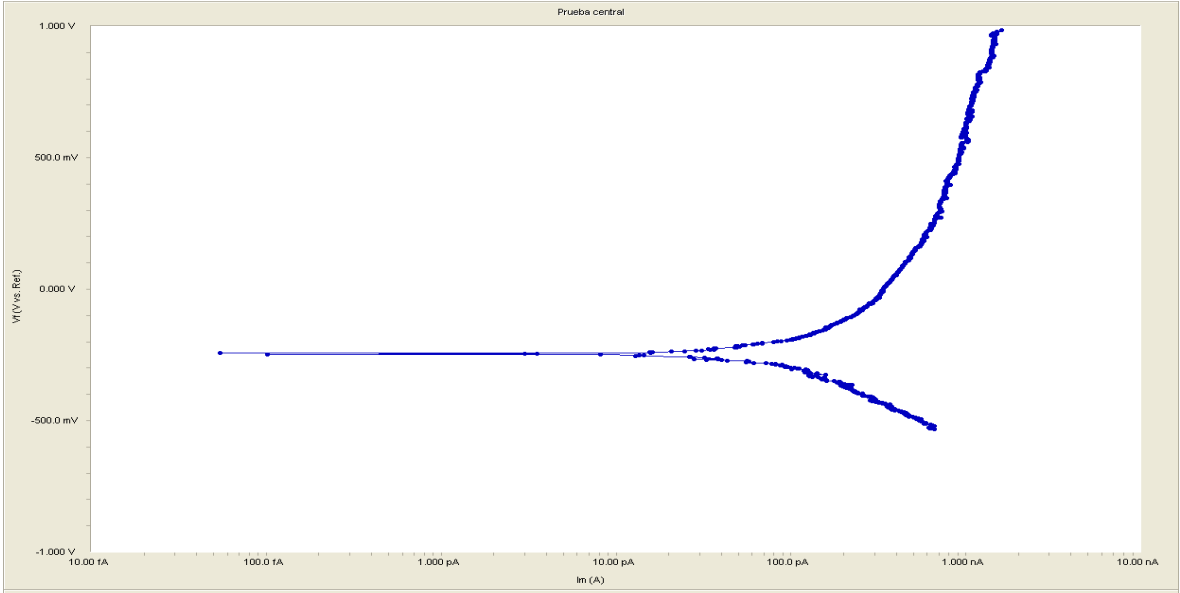
2.1 Estabilización del potencial de circuito abierto



2.2 Diagrama de Nyquist

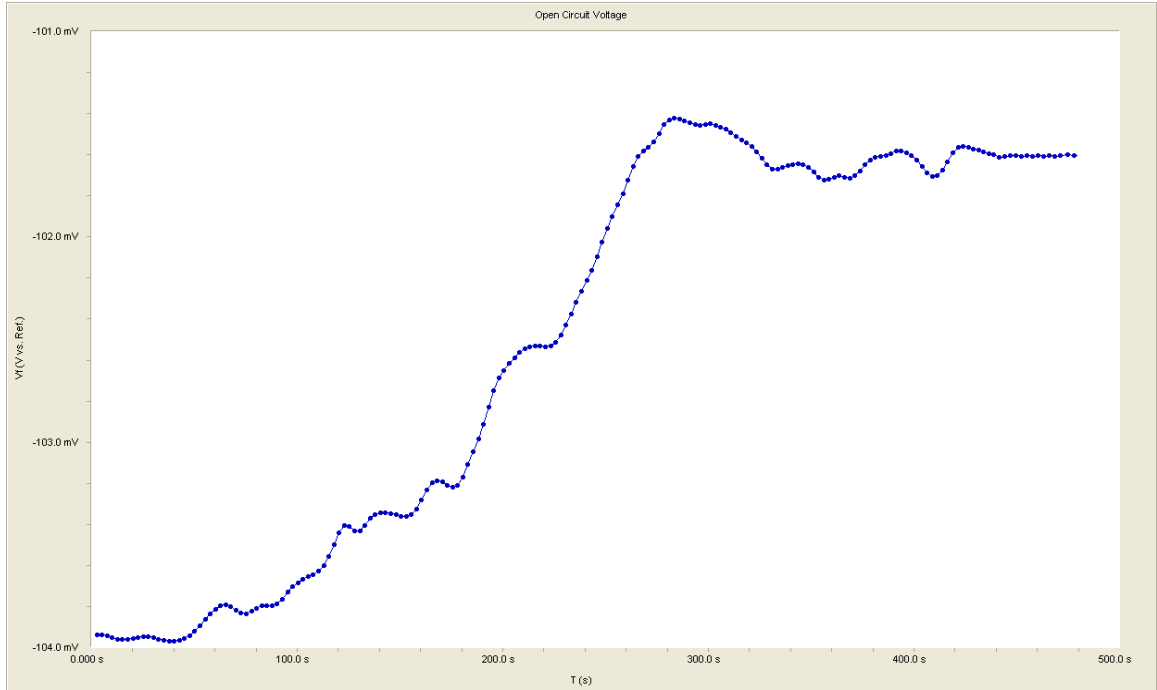


2.3 Curva Tafel

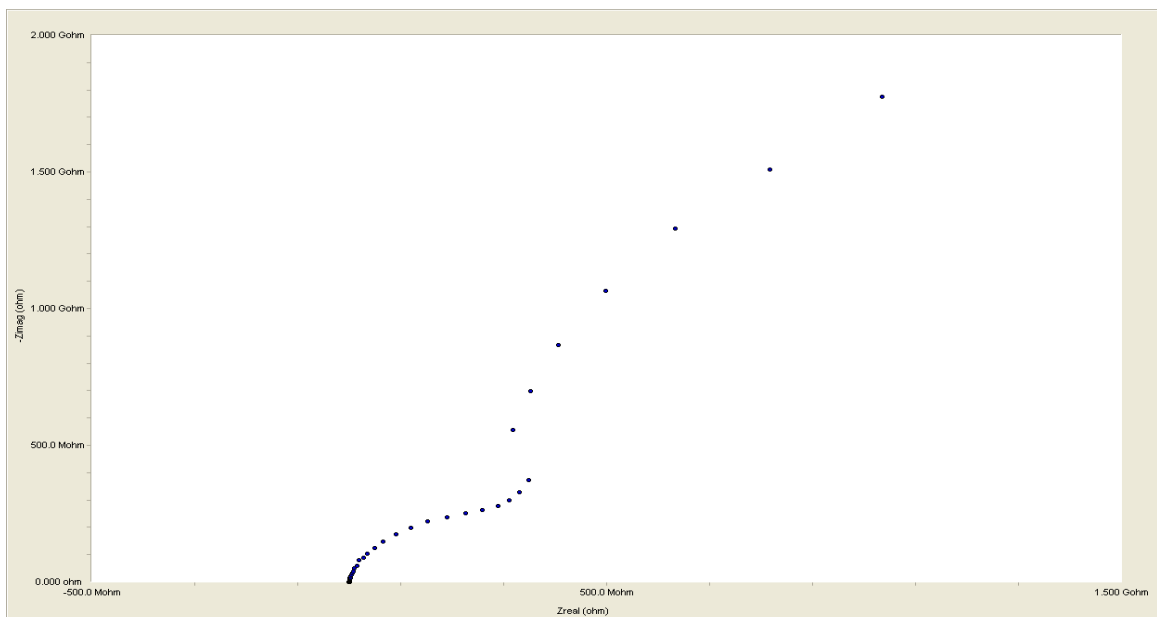


Prueba central #3 (T=180, TAN=3, RPM=400)

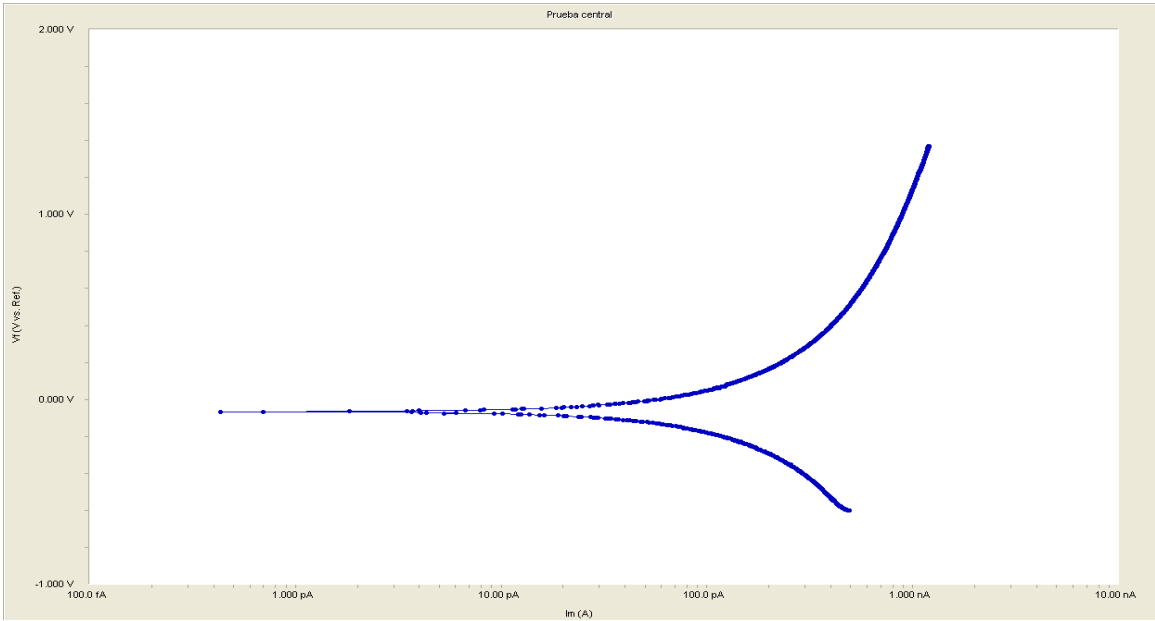
3.1 Estabilización del potencial de circuito abierto



3.2 Diagrama Nyquist

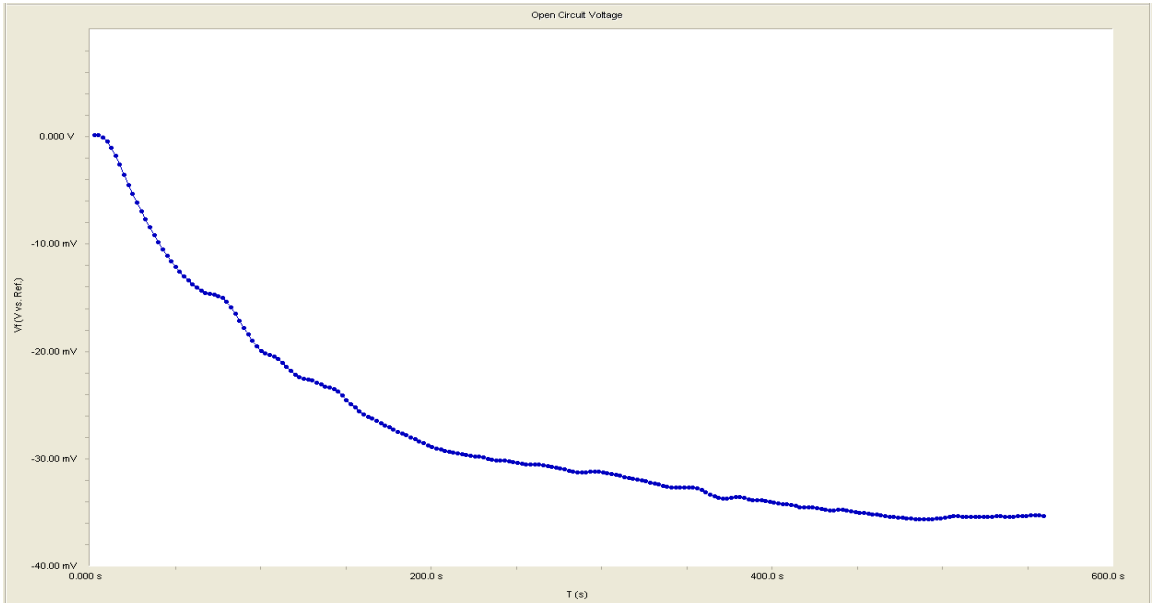


3.3 Curva Tafel

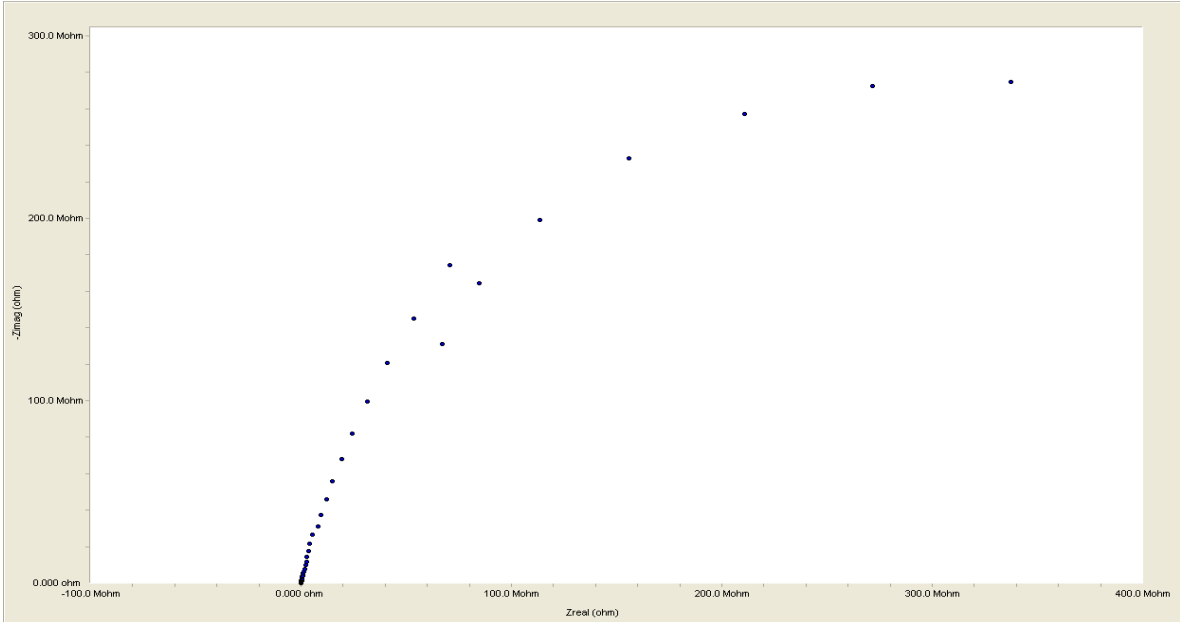


Prueba Central #4 (T=230, TAN=1, RPM=400)

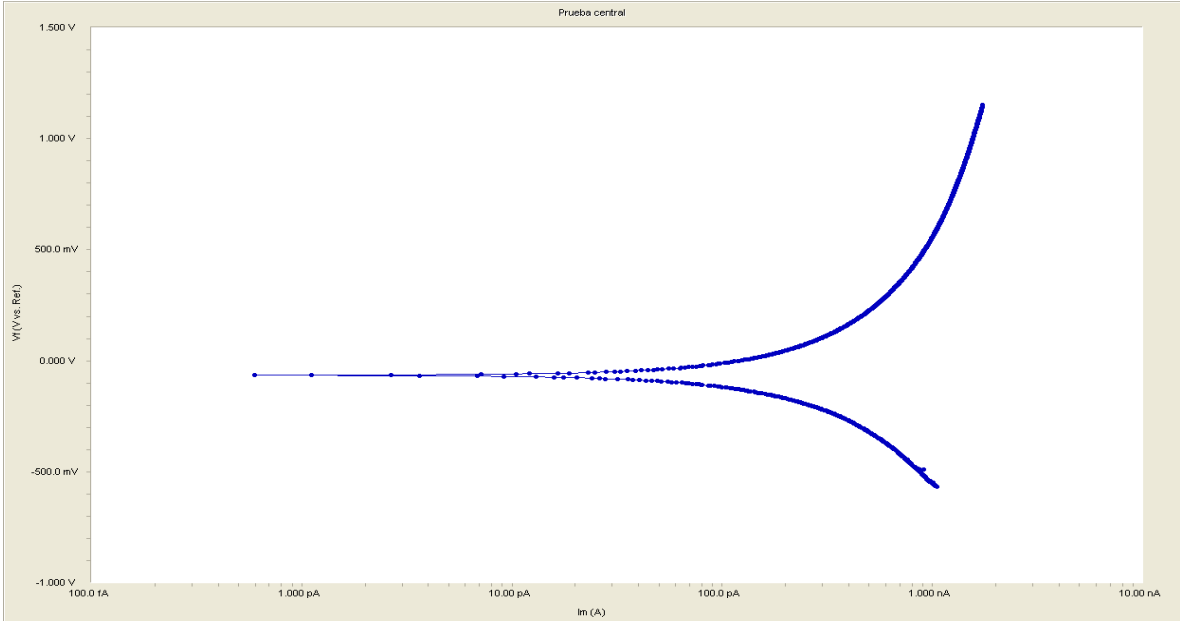
4.1 Estabilización del potencial del circuito abierto



4.2 Diagrama Nyquist

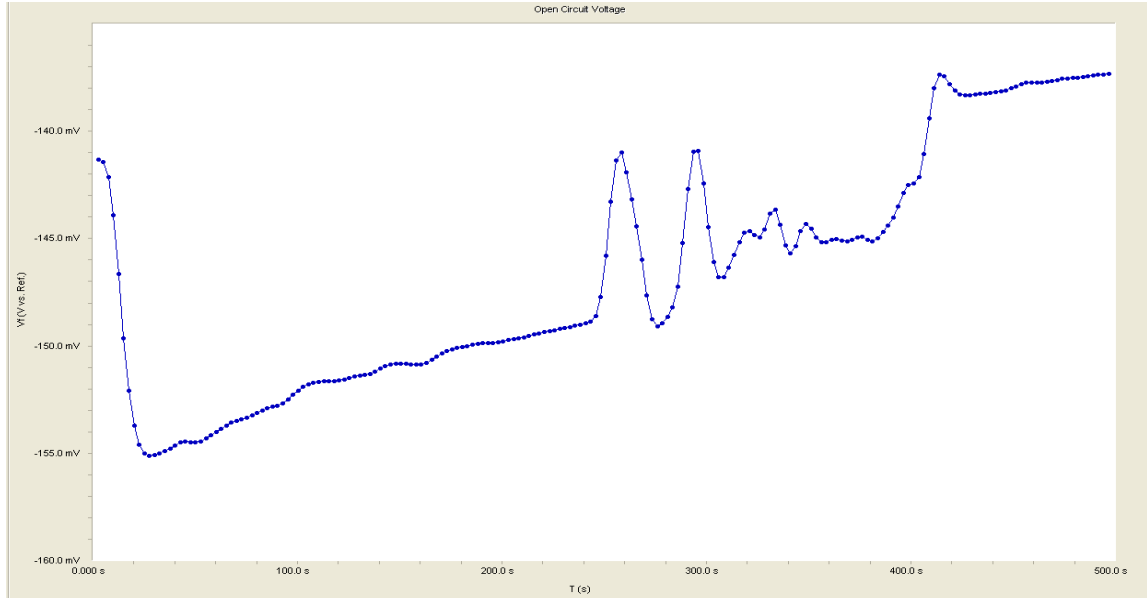


4.3 Curva Tafel

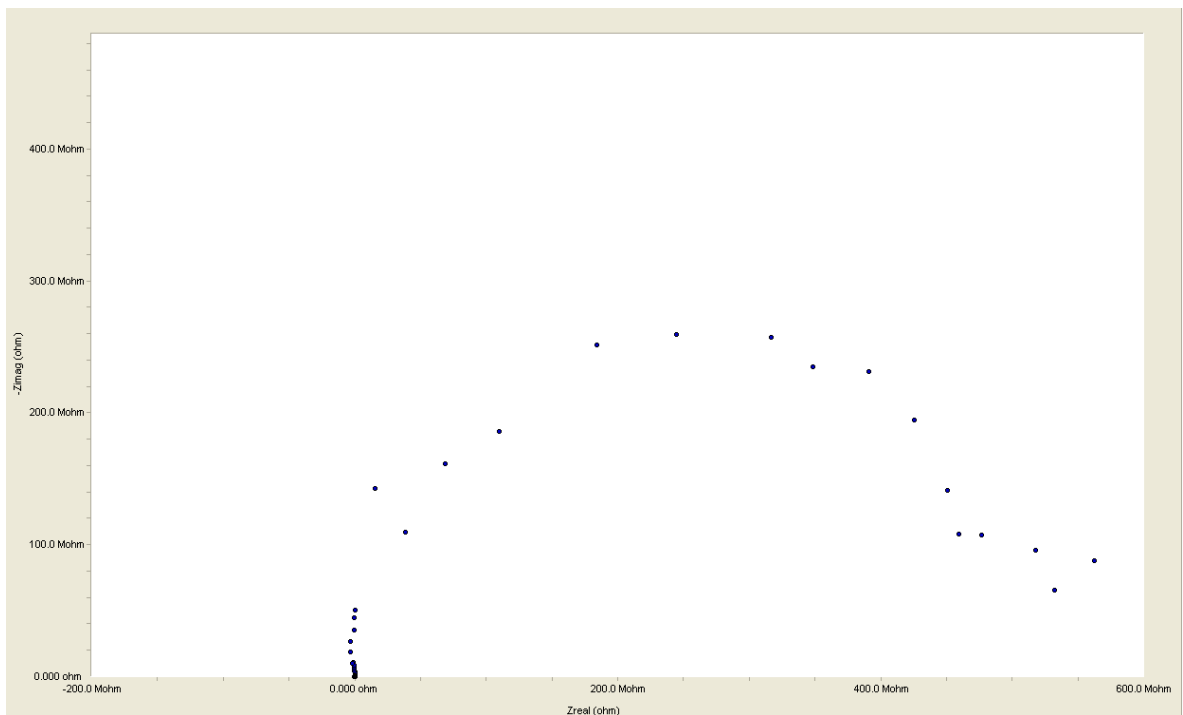


Prueba central # 5 (T=230, TAN=1, RPM=100)

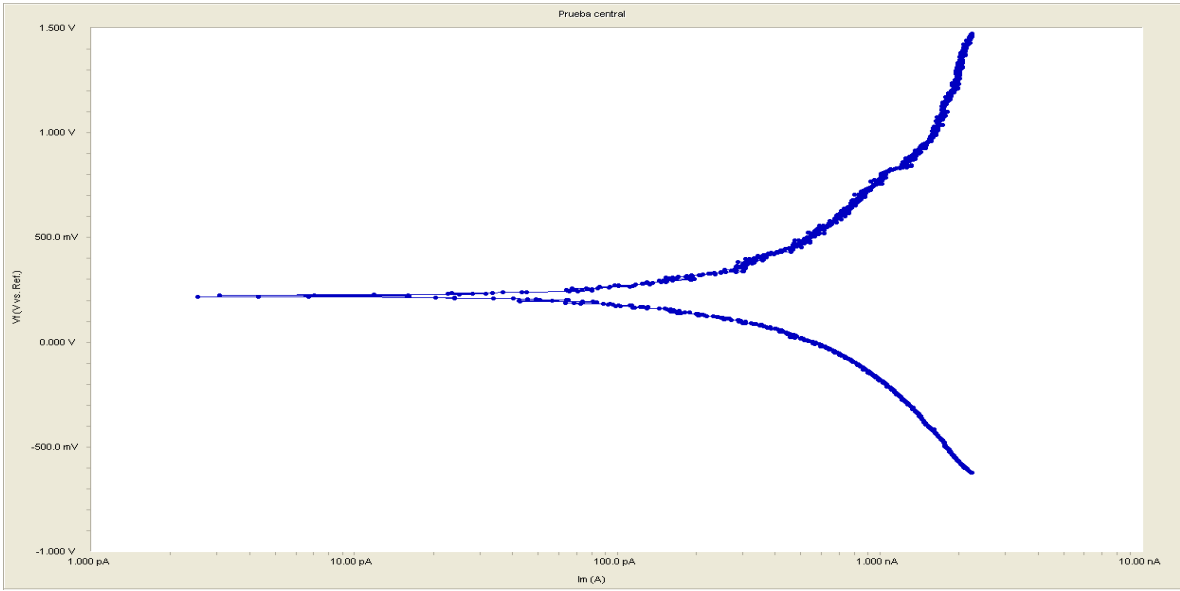
5.1 Estabilización del potencial del circuito abierto



5.2 Diagrama Nyquist

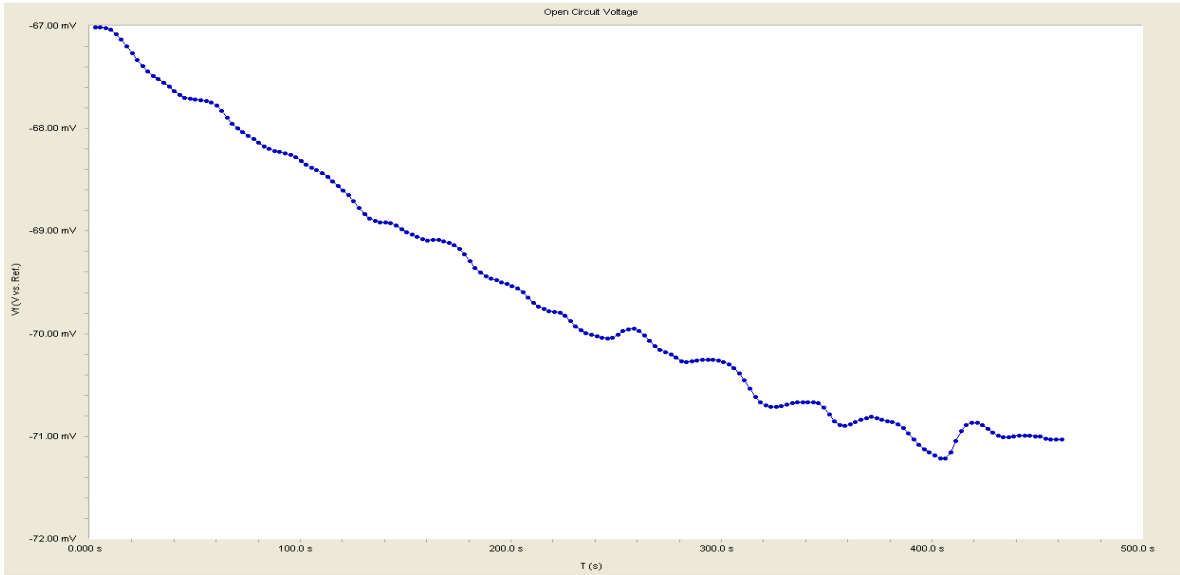


5.3 Curva Tafel

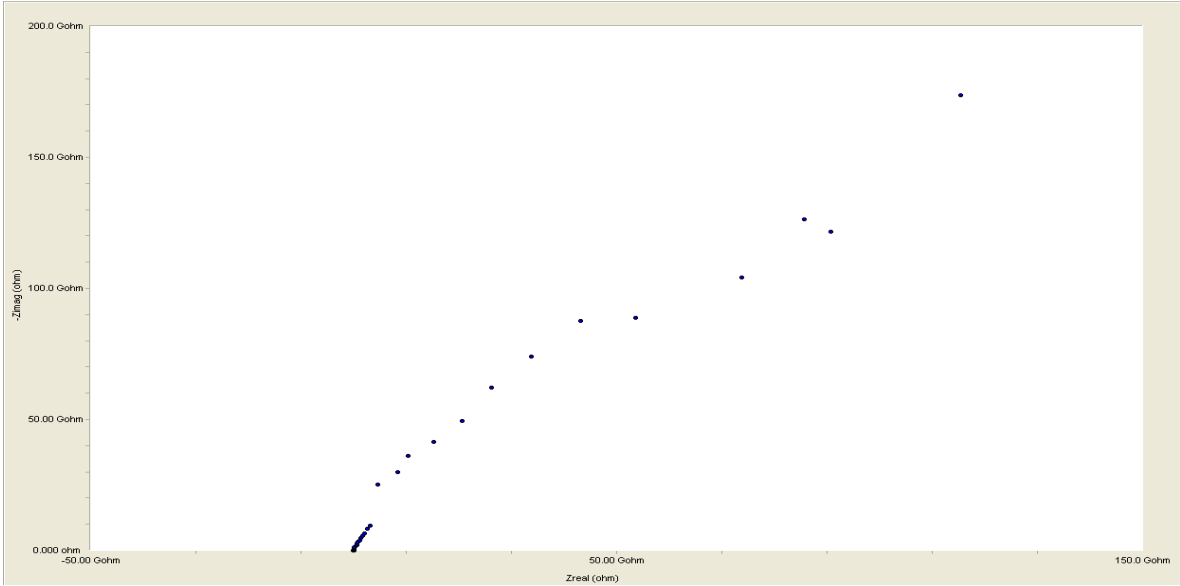


Prueba Central #6 (T=180, TAN=1, RPM=400)

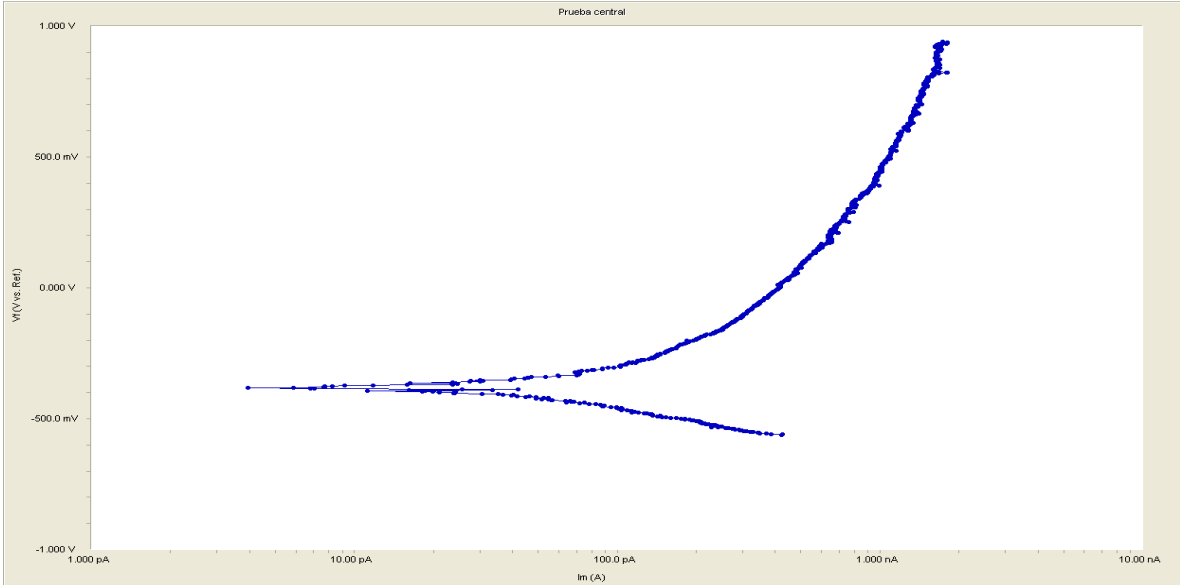
6.1 Estabilización del potencial del circuito abierto



6.2 Diagrama Nyquist

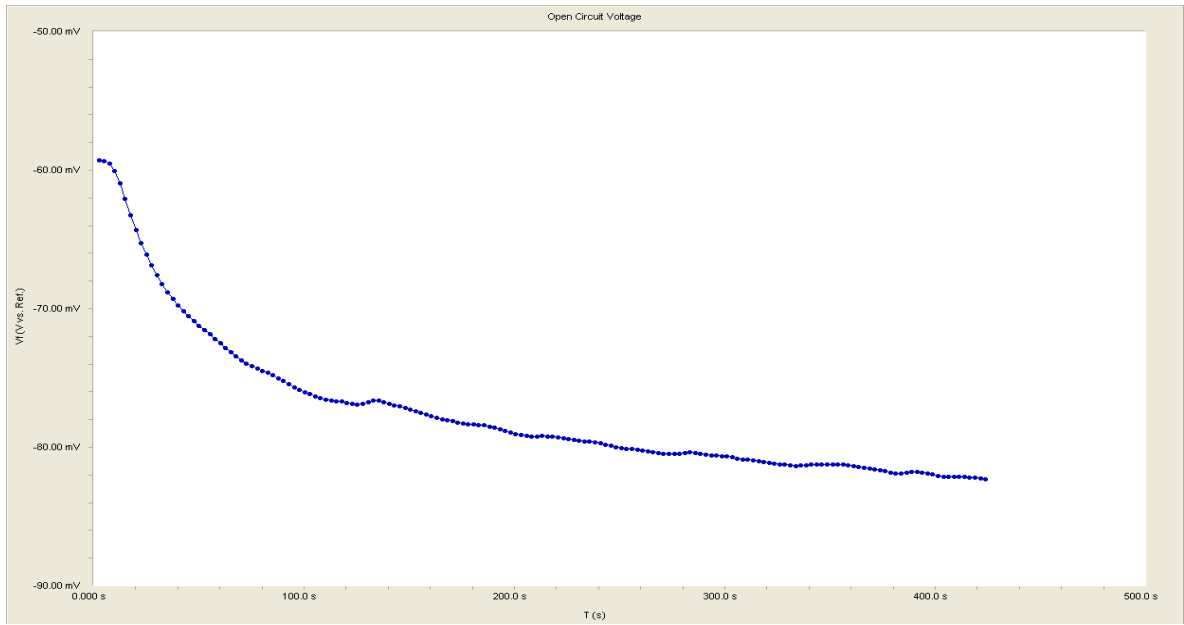


6.3 Curva Tafel

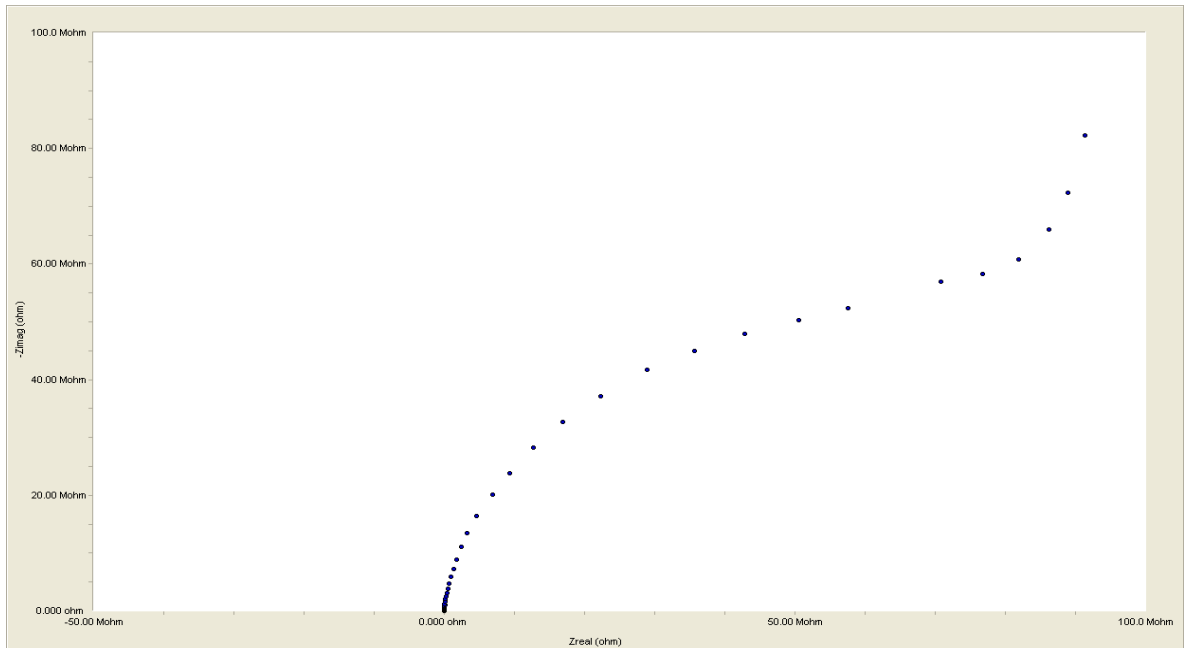


Prueba # 7 (T=180, TAN=1, RPM=100)

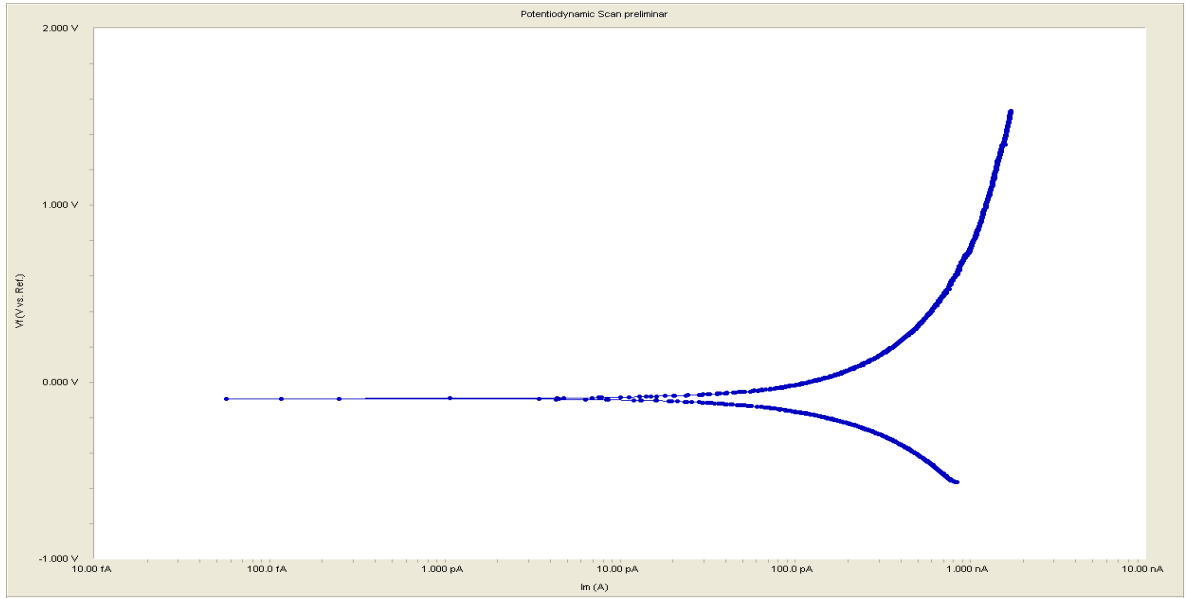
7.1 Estabilización del potencial de circuito abierto



7.2 Diagrama Nyquist

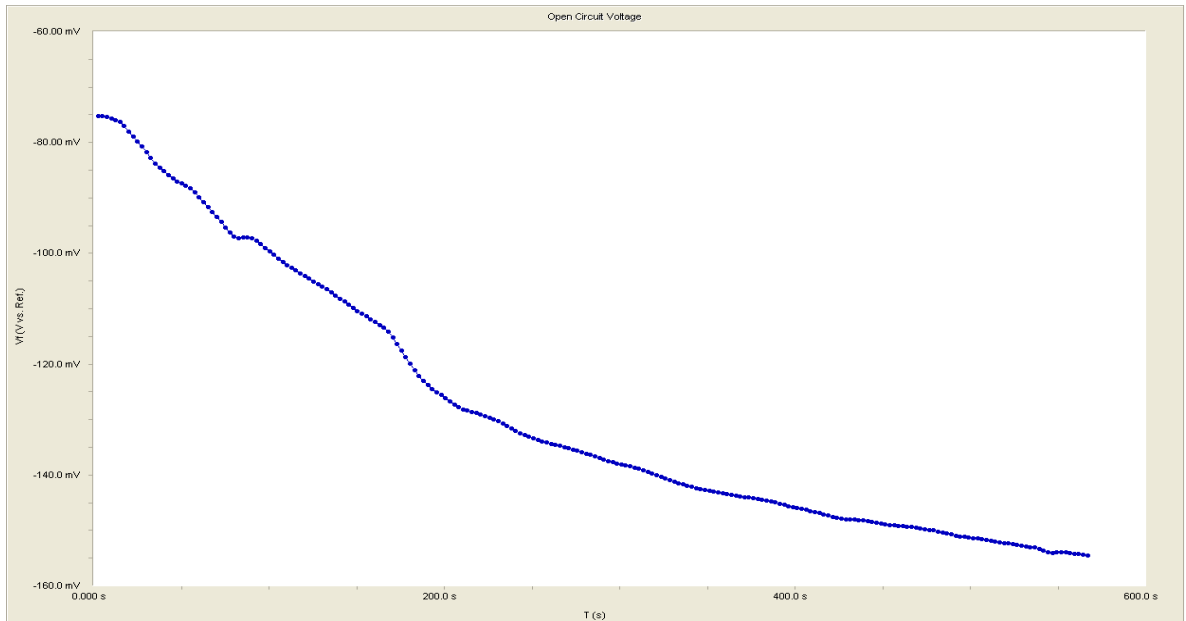


7.3 Curva Tafel

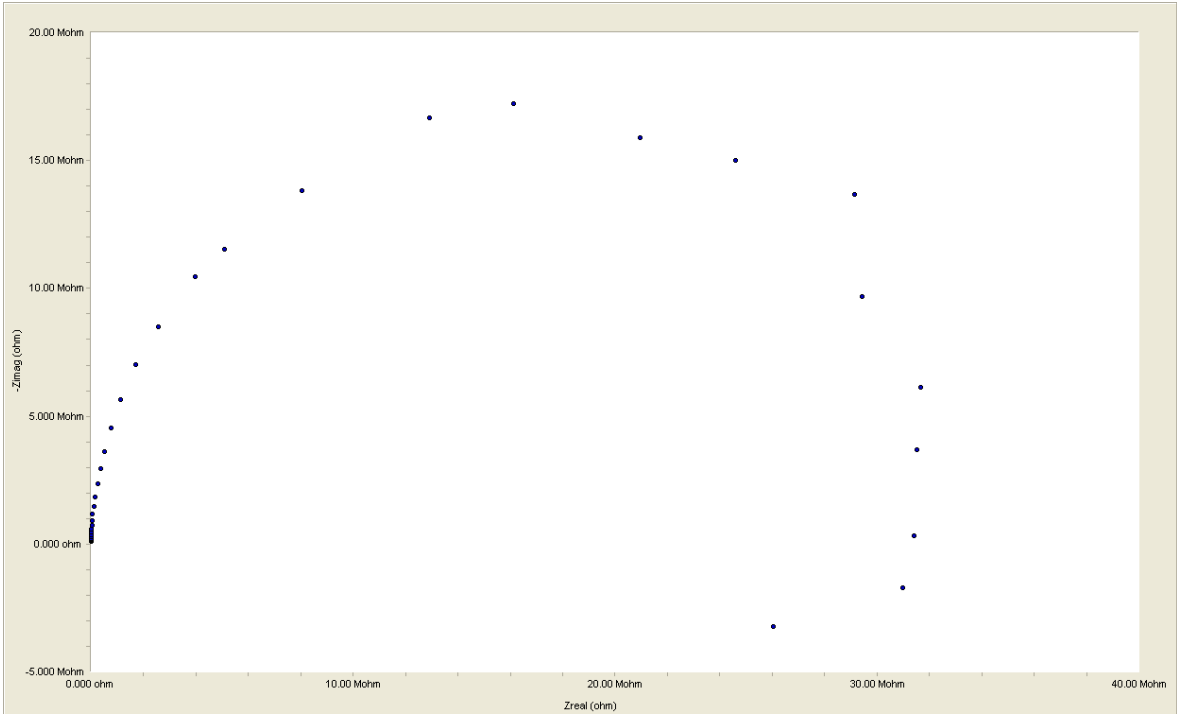


Prueba #8 (T=180, TAN=2, RPM=100)

8.1 Estabilización del Potencial de circuito abierto



8.2 Diagrama de Nyquist



8.3 Curva Tafel

