

Transformaciones físico-químicas de productos de corrosión del hierro en instalaciones petroleras

Physical-chemical transformations of iron corrosion products in oil facilities

MSc. Yosmari Adames-Montero^{1*} <https://0000-0003-2708-6708>

Dr. C. Silio López-Guerra¹ <https://0000-0002-5413-5694>

Dr. C. Rigoberto Marrero-Águila² <https://0000-0002-3011-5701>

MSc. Alexander Cueli-Corugedo¹ <https://0000-0002-0208-8942>

Ing. Juan Davis- Harriett¹ <https://0000-0002-1562-0187>

¹Centro de Investigación del Petróleo (CEINPET), La Habana, Cuba

²Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Tecnológica de La Habana José A. Echeverría (Cujae), La Habana, Cuba

*Autor para la correspondencia. correo electrónico: yosmari@ceinpet.cupet.cu

RESUMEN

El material de construcción principal de las instalaciones petroleras es el acero al carbono. Su exposición en medios como la atmósfera, las aguas u otros, provoca afectaciones notables debido al fenómeno de la corrosión. En la investigación que se presenta se estudiaron los productos de corrosión generados durante el proceso de corrosión atmosférica en una batería de tratamiento de petróleo. El intervalo de tiempo que se seleccionó para el estudio fue de un año, realizando evaluaciones a partir del primer mes de exposición. Los objetivos que se plantean en el trabajo son: determinar las propiedades físico-químicas de las fases mediante técnicas de caracterización de productos sólidos; utilizar resultados de FTIR (espectroscopía infrarroja), DRX (difracción de rayos X) de los productos de corrosión para obtener propiedades sortométricas y porosimétricas de las fases sólidas. La lepidocrocita (γ -FeOOH) y la goethita (α -FeOOH) pertenecen al sistema cristalográfico ortorrómbico, de grupo puntual: $2/m\ 2/m\ 2/m$ y la magnetita (Fe_3O_4) se identificó con el sistema

isométrico. El tamaño de cristalitas de las fases se obtuvo según el área bajo el pico de mayor intensidad de DRX: 10 Å, 9 Å y 8 Å (γ -FeOOH, α -FeOOH y Fe_3O_4 , respectivamente). La fase de menor dimensión de partícula perteneció a la Fe_3O_4 , que mostró mayor reactividad físico-química porque le correspondió el área superficial superior (39 m²/g). Los efectos de transformación del hierro en las tres variedades presentaron entalpías positivas. El componente del desorden, generó cambios en la naturaleza de las fases. Los mecanismos de transformaciones respondieron a:

$$\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \text{ y } \gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$$

Palabras clave: acero; corrosión atmosférica; productos de corrosión; propiedades físico-químicas.

ABSTRACT

The main construction material of oil facilities is carbon steel. The exposition in some media such as atmosphere, waters or others, cause notable affectations due to the corrosion phenomenon. In the investigation, a study of corrosion products that were generated during the atmospheric corrosion process, were carried out in an oil treatment battery. The time interval selected for the study was one year, making evaluations since the first month of exposition. The objectives of this study are to determine physic-chemical properties of phases, by means of solid product characterization techniques, using FTIR (infrared spectroscopy) and XRD (X-ray diffraction) of the corrosion products to obtain the sortometric and porosimetric properties of the solid phases. The lepidocrocite (γ -FeOOH) claim to the orthorhombic crystallographic system, of punctual groups: $2 / m 2 / m 2 / m$ and magnetite (Fe_3O_4) was identified with the isometric system. The crystallines sizes were obtained by the area .of the high intensity DRX peak: 10 Å, 9 Å and 8 Å (γ -FeOOH, α -FeOOH and Fe_3O_4 respectively). The phase of smaller particle size belonged to the Fe_3O_4 , which showed greater physical-chemical reactivity because it presented the upper surface area (39 m² / g). The iron transformation effects in the three varieties presented positive enthalpies. The disorder component generated changes in the nature phases. The transformation mechanisms responded to:

$$\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH} \text{ y } \gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$$

Keywords: steel; atmospheric corrosion; corrosion products; chemical-physic properties.

Recibido: 19/11/2019

Aceptado: 20/03/2020

Introducción

En la industria del petróleo, las afectaciones por corrosión se manifiestan en todas las etapas del proceso. Muchas instalaciones de esta industria se localizan en la costa norte de Cuba y la corrosión atmosférica incide significativamente en el acero, que es el principal material de construcción. La presente investigación se realizó en una batería de tratamiento de petróleo y se analizaron los resultados obtenidos durante un año de exposición a la atmósfera, en relación al comportamiento de la velocidad de corrosión del acero al carbono. ^(1, 3)

A partir de las acciones que se desarrollaron, se identificaron las fases sólidas de los productos de corrosión y mediante las técnicas de caracterización del estado sólido, se mostraron propiedades físico-químicas de los productos de corrosión.

La morfología de las capas de productos de corrosión del acero al carbono resultó compleja. Durante el proceso de oxidación del metal ocurrieron diferentes transformaciones físico-químicas. Como resultado se obtuvieron óxidos y oxihidróxidos y otros compuestos del hierro en función de las condiciones de ensayo, temperatura y estabilidad. ^(3, 5)

La presente investigación persigue como objetivos: determinar las propiedades físico-químicas de las fases: lepidocrocita, goethita y magnetita, mediante técnicas de caracterización de productos sólidos; aplicar FTIR (espectroscopía infrarroja), DRX (difracción de rayos X) a los productos de corrosión y obtener propiedades sortométricas y porosimétricas de las fases sólidas mediante FRX.

Materiales y métodos

Composición química del acero

La composición química del acero se obtuvo por espectrometría multicanal digital para el análisis de metales.

Características de la estación de ensayo

La batería de tratamiento de petróleo se localiza a unos 250 m de la costa norte y se corresponde con una fuente emisora de compuestos de azufre.

Exposición de las probetas en corrosión atmosférica

Las muestras de acero al carbono se prepararon según lo establecido en la normativa correspondiente ⁽⁶⁾, y se expusieron en soportes de prueba a la intemperie, a no menos de 1 m del piso e inclinadas a 45° de la vertical, con sus anversos orientados hacia el sur según la normativa correspondiente.⁽⁷⁾

Caracterización físico-química de los productos de corrosión

Los análisis de fases de los productos de corrosión se realizaron mediante diferentes técnicas analíticas instrumentales obtenidos en investigaciones anteriores. ⁽¹⁾

- **Espectroscopía infrarroja (FTIR)**, con transformada de Fourier, en un equipo Génesis II de Mattson, procesadas por el software WINFIRST de Mattson y un equipo Avatar 360 de Nicolet, procesadas por el software OMNIC de Nicolet. En ambos casos el método que se utilizó se corresponde con el de la pastilla de KBr y la zona estudiada de 400-1500 cm⁻¹.
- **Difracción de rayos X (DRX)**, con un equipo Philips, modelo PW 1710, con radiación $K\alpha$ de hierro, filtro de manganeso y en un intervalo de resultados de 4 a 60° en 2 θ .
- **Los termogramas ATD, TG y TGD** se determinaron en el derivatógrafo MOM 1500 – Q. En el ensayo se emplearon crisoles de cerámica de tamaño mediano, alúmina calcinada como material de referencia, termopares Pt/Pt (Rh 10 %), sistema de registro xy, sensibilidad de los canales ATD: 250 μ V, TGD: 250 μ V y TG 500 μ V, tiempo de medición: 100 min; velocidad del papel: 2,5 mm/min, peso de la muestra: 530 mg, velocidad de calentamiento: 10°C/min, sensibilidad de la termobalanza: 200 mg.
- **Determinación de propiedades sortométricas y porosimétricas.** La muestra de productos se tomó y se sometió a un proceso de limpieza, que

se enfría a una temperatura por debajo de -193 °C y después procede a la evaluación, colocándola en un tubo. Luego se conecta al equipo y se inyecta nitrógeno gaseoso a la temperatura de este compuesto líquido (-193 °C). El nitrógeno se adhiere a la superficie de la muestra triturada hasta comprobar que el área de la superficie está cubierta en una monocapa de nitrógeno gaseoso a presión atmosférica. Con este experimento se obtuvo la medida del área superficial que ocupa la muestra que se evaluó.

Las propiedades porosimétricas de los productos de corrosión se determinaron mediante la derivada del volumen con respecto a la derivada del diámetro de poros.

Discusión de resultados

Composición química del acero

En la tabla 1 se muestran los resultados de la composición química del metal que se investigó, determinados en estudios precedentes. ^(1,2) El material correspondió a un acero hipoeutectoide de acuerdo con la norma Gost 20 Kp.

Tabla 1- Composición química del acero al carbono

Elemento	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al
Composición (% p/p)	98,49	0,28	0,14	0,90	0,011	0,019	0,01	0,03	0,12

Caracterización de la agresividad corrosiva de la estación de ensayo

Las determinaciones de velocidades de corrosión del acero de la estación de ensayo en el tiempo: mensual, trimestral, semestral y anual se expresaron mediante la ecuación bilogarítmica. $C = A t^n$. Los parámetros de la ecuación se muestran en la tabla 2. El valor del parámetro A (28,55) corresponde con la alta agresividad de la estación de ensayo, mientras que el valor del exponente n, indica el grado del proceso de corrosión y la existencia o no de capas protectoras. Este exponente es mayor que 0,5, lo indica que el proceso de difusión se acelera por la transformación parcial o total de la capa de herrumbre por causas de erosión, disolución, desprendimientos, agrietamientos u otros procesos similares. ⁽⁵⁻¹⁰⁾ Este resultado se corresponde con atmósferas costeras aún en aquellas con baja presencia de iones cloruros. En la estación de ensayos se evidencia la formación de productos de corrosión con propiedades no

protectoras. El valor del estadígrafo R^2 evidencia una correcta correlación lineal. (11-14)

Tabla 2- Resultados del análisis de la ecuación bilogarítmica

A	n	R^2
28,55	1,12	0,92

Técnicas de caracterización de productos de corrosión

Difracción de rayos X

Las transformaciones de fases de los productos de corrosión objeto de investigación en función del tiempo de exposición a la atmósfera se evidenciaron mediante la técnica de DRX. Desde el primer mes de exposición en la estación se manifiesta la formación de las fases: lepidocrocita (γ -FeOOH), goethita (α -FeOOH) y magnetita (Fe_3O_4), lo que demuestra la alta agresividad corrosiva que se presenta en el sitio, al plantearse los dos mecanismos de formación de productos de corrosión:



La relación de intensidades de las bandas correspondientes a las vibraciones fundamentales de las fases se obtuvieron: γ -FeOOH en 1020 cm^{-1} y α -FeOOH en 890 cm^{-1} en los distintos tiempos de ensayo para la estación que se investigó. Se observó una rápida conversión de la fase γ -FeOOH en α -FeOOH, según se muestra en la tabla 3.

Tabla 3- Relación de intensidades lepidocrocita (1020 cm^{-1})/goethita (890 cm^{-1}) para la estación de ensayos en los diferentes tiempos de exposición ⁽¹⁾

Tiempo de exposición (Meses)	$\gamma\text{-FeOOH}/\alpha\text{-FeOOH}$ (cm^{-1})
1	1,291
3	1,269
12	0,5223

En la figura 1 se observan las diferentes transformaciones de fases en el tiempo de exposición en la estación de ensayos, manifestándose la presencia de las tres fases desde el primer mes de exposición. ⁽¹⁾

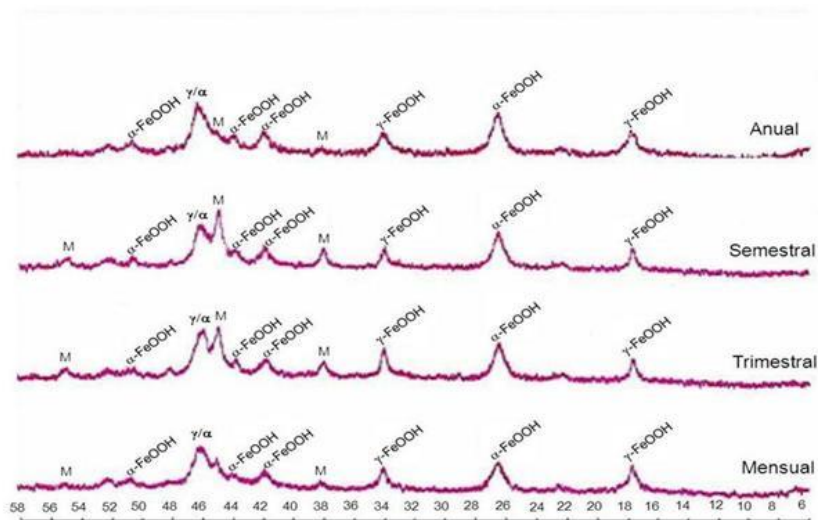


Fig.1- Difractogramas de productos de corrosión de la estación de ensayo durante el primer año de exposición a la atmósfera ⁽¹⁾

Valoraciones cristalográficas y cristalquímicas de los productos de corrosión

El empleo de la DRX en el estado sólido permite la aplicación de la cristalografía y la cristalquímica a las diferentes transformaciones de los productos de corrosión. En el caso del hierro, estas transformaciones en el tiempo manifestaron su origen en la formación del óxido de hierro II. La lepidocrocita se conoce como un mineral laminado asociado a la goethita. La fase presenta una estructura cristalina ortorrómbica, con tres ejes perpendiculares con longitudes diferentes. Se identificaron dos grupos puntuales, lo que significa que hay 3 ejes 2 y 2 espejos y un eje 2 (222). Por último 3 ejes 2, que corresponden a 3 espejos (2/m, 2/m, 2/m). ^(15, 16)

La goethita es uno de los minerales más frecuentes y se forma en condiciones de oxidación como producto de la meteorización de minerales que contienen hierro. Su estructura se corresponde, al igual que la lepidocrocita, con el sistema ortorrómbico, e igual grupo puntual. Como propiedades físicas se destacan: su exfoliación perfecta y brillo. ⁽¹⁷⁾

La magnetita se asocia a la estructura cristalina isométrica con grupo puntual 4/m 3 2/m y presenta partición octaédrica, fuertemente magnética y notable dureza.

Propiedades físico-químicas de los productos de corrosión

En la tabla 4 se presentan algunas propiedades de los compuestos binarios obtenidas en esta investigación. ⁽¹¹⁾ Tales propiedades indicaron que el radio empírico del FeO es el de mayor magnitud y que en el Fe₃O₄ predomina el color negro por el aporte mayoritario del FeO. En los tres compuestos las cargas parciales son positivas para el hierro. Con relación a las entalpías de atomización a 25 ° C y las de formación a igual temperatura, se determina que ambas contribuyeron a que el proceso de corrosión se desarrollara, al obtenerse una energía libre de Gibbs negativa, indicativo de un proceso espontáneo. ⁽¹⁵⁾

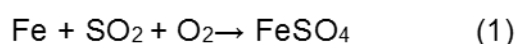
Tabla 4- Propiedades físico-químicas de los productos de corrosión

Cristalitas	Radio empírico (Å)	Color	ΔH_{equiv}	ΔH_f (25C)	Carga parcial	Propiedades ácido-base
Fe ₂ O ₃	0,67	rojo- carmelita	96	-32,1	0,33	débil
FeO	0,83	negro	111	-31,9	0,40	débil
Fe ₃ O ₄	0,67-0,83	negro	100	-	0,33-0,40	débil

Los efectos de transformación del hierro en las tres variedades indicaron, en todos los casos, que durante las horas de día y en la época de verano las variaciones térmicas se acentúan más que durante las horas de noche. El factor de humedad relativa contribuyó al deterioro del acero y los nuevos productos que se generaron también presentaron transformaciones porque el componente del desorden, o sea, la entropía generó modificaciones en la naturaleza de las fases.

Análisis Térmico Diferencial (ATD)

En la tabla 5 se presentan los resultados de la evaluación termoanalítica que se consideró para el análisis de las propiedades químico-físicas. En el caso de la estación objeto de investigación⁽¹⁾ se demostró que cumplió con el mecanismo de Schikorr ^(18,19) en cuanto al proceso de adsorción de SO₂ sobre la superficie metálica (herrumbre) de oxihidróxido de hierro amorfo según la ecuación 1:



Con posterioridad, se forma más herrumbre a partir del sulfato de hierro II en presencia de humedad con liberación de ácido sulfúrico (ecuación. 2), que reacciona con el hierro para que se genere más sulfato de hierro II (ecuación. 3).

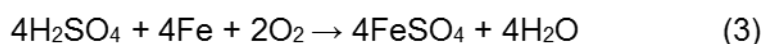
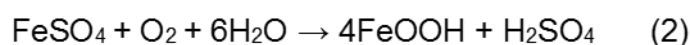


Tabla 5- Evaluación de los termogramas TG para la estación de ensayo

Exposición (Meses)	%, p/p H ₂ O de Constitución	%, p/p H ₂ O Estructural	%, p/p SO ₃	%, p/p Humedad
0,6	4,34	8,49	1,70	2,26
1	2,64	7,73	1,32	2,07
3	1,89	7,36	0,94	1,89
12	3,23	8,75	2,29	2,08

% p/p: por ciento en peso

Los resultados explicaron que a los 12 meses de exposición el contenido de SO₃ es máximo (2,29 %), lo que sugiere que con el tiempo de exposición, disminuye tal contenido por la formación de mayor cantidad de oxihidróxido de hierro, según la ecuación 2. Mediante la aplicación de DRX y FTIR se determinó que los oxihidróxidos de hierro coincidieron con la formación de las fases γ -FeOOH y α -FeOOH. La generación de magnetita cristalina en las muestras, se caracterizó por la ocurrencia de dos exoeftos en 550°C y 810°C, que se originaron, a expensas del oxihidróxido de hierro amorfo, cuando en los primeros tiempos de exposición la intensidad de los máximos exotérmicos se obtiene más acentuado, hecho que coincide plenamente con lo que se obtuvo por las técnicas de DRX y FTIR. Estos resultados corresponden a investigaciones precedentes realizadas en el tema. ⁽¹⁾

Determinación de propiedades físico-químicas

Tamaño de cristalitas

La determinación del tamaño de las cristalitas se realiza mediante la técnica de DRX. El área bajo el pico de mayor intensidad de DRX se tomó para cada una de las fases cristalinas y se obtuvieron los tamaños de cristalitas. Los valores correspondieron a: 10 Å, 9 Å y 8 Å para las fases: γ -FeOOH, α -FeOOH y Fe₃O₄ respectivamente.

Propiedades sortométricas y porosimétricas.

En la tabla 6 se muestran las diferentes propiedades que se determinaron para las fases que se presentaron. Las tres propiedades físico químicas que se abordan permiten la valoración de las dimensiones superficiales, las que ejercen influencia en la reactividad de las muestras que se analizaron.

Los valores de áreas superficiales, volúmenes y diámetros de poros principales, guardaron relaciones con los tamaños de cristalitas que se evaluaron. La fase de menor dimensión de partícula perteneció a la Fe_3O_4 , la que mostró mayor reactividad físico-química dado que le correspondió el área superficial superior ($39 \text{ m}^2/\text{g}$).⁽²⁰⁾

Tabla 6- Propiedades porosimétricas de los productos de corrosión

Productos de corrosión	Área superficial(m^2/g)	Volumen total de poros (cm^3/g)	Diámetro de poro principal (nm)
γ -FeOOH	26	0,035	15-25
α - FeOOH	35	0,038	18-32
Fe_3O_4	39	0,040	20-40

Conclusiones

1. Los resultados de la aplicación de las técnicas: FTIR, DRX y ATD a los productos de corrosión del acero al carbono expuesto en la estación de ensayos seleccionada, permitieron determinar las propiedades físico-químicas de las fases: α -FeOOH, γ -FeOOH y Fe_3O_4
2. Los nuevos productos de corrosión que se generaron debido a la corrosión atmosférica, presentaron transformaciones asociadas al componente del desorden (entropía), generándose modificaciones en la naturaleza de las fases.
3. Las propiedades sortométricas y porosimétricas de los productos de corrosión evidenciaron que la fase de menor dimensión de partícula correspondió a la Fe_3O_4 , que mostró mayor reactividad físico-química por presentar el área superficial superior al resto de las fases investigadas.

Referencias bibliográficas

1. ADAMES MONTERO, Y. RIZO ALVAREZ, I. DAVIS HARRIETT, J. BALMAYOR MOURE, M. ALONSO PÉREZ J.A., CABRALES FRUTO M.

- Corrosión del acero al carbono en una zona cubana muy contaminada por iones cloruro y compuestos de azufre. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 2013, **44**, pp. 200-207.
2. RIZO ALVAREZ, I. ADAMES MONTERO, Y. RIVERA BELTRÁN, Y. Estudio de la corrosión atmosférica del acero al carbono en zonas petrolíferas de la costa norte occidental de Cuba. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 2013, **44**, pp. 216-228.
 3. ADAMES MONTERO, Y. COLT, G. DELGADO, B. CUELI CORUGEDO, A. LÓPEZ GUERRA, S. Productos de corrosión del acero API 5LX-52 en medio salino en presencia de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 2015, **46**, pp. 119-125.
 4. ADAMES MONTERO, Y. COLT, G. DELGADO, B. CUELI CORUGEDO, A. LÓPEZ GUERRA, S. Caracterización de productos de corrosión del acero de construcción de oleoductos mediante el empleo de diferentes técnicas analíticas. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 2017, **48** (1), pp. 001-009.
 5. ISO. Metals and alloys. Atmospheric corrosion testing. General requirements for field tests. 8565,1992.
 6. ISO. Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Determination of corrosion rate of standard specimens for evaluation of corrosivity.9226, 1992.
 7. CORVO, F. PÉREZ, T. MARTIN, Y. REYES, J. DZIB, L.R. GONZÁLEZ SÁNCHEZ, J. CASTAÑEDA, A. Time of wetness in tropical climate: Considerations on the estimation of TOW according to ISO 9223 standard". *Corrosion Science*, 2008, **50**, pp. 206-219.
 8. CASTAÑO, J.G. BOTERO, C.A. RESTREPO, A.H., AGUDELO, E.A.CORREA, A. ECHEVARRÍA, F. Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia. *Corrosion Science*, 2010, **52**, pp. 216-223.
 9. SYED, S. Atmospheric corrosion of hot and cold rolled carbon steel under field exposure in Saudi Arabia. *Corrosion Science*, 2008, **50**, pp. 1779-1784.
 10. MA, Y. LI, Y. WANG, F. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content. *Corrosion Science*, 2009, **51**, pp. 997-1006.

11. DE LA FUENTE, D. DÍAZ, I. SIMANCAS, J. CHICO, B. MORCILLO, M. Long Term atmospheric corrosion of mild Steel. *Corrosion Science*. 2011, **53**, pp. 604-617.
12. MORCILLO, M. *Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte I. Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica*. 1.^a ed. Madrid, España: Editorial CYTED 1999, p.1-21
13. MA, Y. LI, Y. WANG, F. The atmospheric corrosion kinetics of low carbon steel in a tropical marine environment. *Corrosion Science*. 2010, **52**, pp. 1796-1800.
14. MORCILLO, M. DE LA FUENTE, D. DÍAZ, I. CANO, H. Corrosión atmosférica del acero suave. *Revista de Metalurgia*. 2011, **47**(5), pp. 426-444.
15. SANDERSON, R.T. *Inorganic Chemistry*. Reinhold publishing Corporation. United States of America. 1967.
16. EVANS, R.C. *An introduction to Crystal Chemistry*. London: Cambridge University Press. 1976, p. 277, 278.
17. HURLBUT, D. Manual de Mineralogía. Cuba, 2da. Edición. 1962.
18. SCHIKORR, G. WERKSTUND, K. **14** (1963) 69, **15** (1964) 457, **18** (1967) 514.
19. GÓMEZ PASCUAL, J.L. *Estudio corrosivo sobre cuatro metales en estaciones cubanas del proyecto MICAT*. [Tesis doctoral en Ciencias Químicas] La Habana, junio de 2000.
20. GEORGE DE ARMAS, E.A. *Influencia de la interacción roca-fluido en la inestabilidad de formaciones arcillosas en la franja norte de crudos pesados de Cuba*. [Tesis doctoral en Ciencias Químicas], Universidad de La Habana, La Habana, abril de 2014.

Contribución de los autores

1. Yosmari Adamés Montero: Diseñó la investigación de las fases sólidas obtenidas a partir del estudio de corrosión atmosférica. Determinó las propiedades fisicoquímicas de las fases mediante técnicas de caracterización del estado sólido. Estableció el carácter espontáneo del proceso de transformación de las fases del acero.

2. Sillio López Guerra: Asesoró con criterios teóricos prácticos la interpretación de los resultados por las técnicas de caracterización del estado sólido a los productos de corrosión objeto de estudio.
3. Rigoberto Marrero Águila: Aportó criterios sobre los efectos de las diferentes transformaciones del hierro y su relación con los factores meteorológicos luego del proceso de exposición del acero. Asesoría metodológica de la presentación de resultados.
4. Alexander Cueli Corugedo: Interpretó las propiedades sortométricas y porosimétricas de las fases cristalinas.
5. Juan Davis Harriett: Aportó criterios en la técnica de ATD que permitieron establecer, según los termogramas, las transformaciones de las fases obtenidas en el estudio.