

Determinación de la tendencia a la incrustación o corrosión del agua

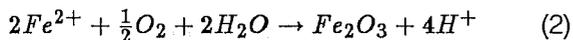
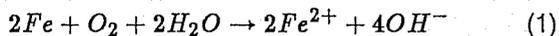
Josefina de Gyves Marciniak
Joan Genesca Llongueras

Facultad de Química, UNAM

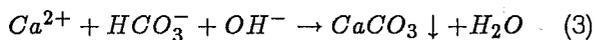
Se presenta un método sencillo para establecer la tendencia de un determinado cuerpo de agua a la incrustación o a la corrosión, mediante el cálculo del pH al cual el agua estará saturada con Calcio Carbónico (Índice de estabilidad de Ryznar), para un contenido dado de sólidos disueltos totales (residuo filtrable a 105°C), calcio y alcalinidad.

Las especies químicas disueltas en el agua pueden formar películas protectoras o ser corrosivas. Las aguas que contienen una gran cantidad de sales de calcio (aguas duras) pueden depositar una capa calcárea sobre la superficie interior de las tuberías e inhibir o frenar la corrosión.

El oxígeno, que es el gas disuelto predominante de las aguas potables (unas 10 ppm en muchas de ellas), es necesario para la corrosión del hierro a la temperatura ambiente en aguas con un *pH* próximo a la neutralidad. El proceso de oxidación se puede dividir en las siguientes etapas:



los iones OH^- que se originan en la reacción (1) dan lugar a que el $CaCO_3$ precipite en la interfase hierro-agua según:



La capa de protección se produce por el óxido de hierro, Fe_2O_3 , asociado con el $CaCO_3$. La formación de una capa protectora natural sobre los materiales féreos se basa en el equilibrio existente entre el $CaCO_3$ y el CO_2 en las aguas potables.

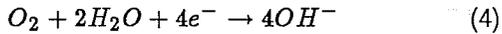
Los factores del equilibrio calcio-carbónico ($CaCO_3$) son los iones CO_3^{2-} , HCO_3^- y Ca^{2+} , así como el *pH* y el CO_2 libre, los cuales intervienen conjuntamente en el proceso de formación del depósito de incrustación. El CO_2 en el agua puede formar H_2CO_3 , lo cual podría aumentar la acidez de la solución, al disolver las capas calcáreas protectoras y acelerar la corrosión. El agua que contiene un exceso de CO_2 comparado con las condiciones de equilibrio, tiene un "Índice de Saturación" (IS) negativo que impide la formación de capas protectoras.

El método más económico para controlar este tipo de corrosión es sobresaturar ligeramente el agua con $CaCO_3$ para provocar el depósito de una fina película protectora que frena la difusión de agentes corrosivos a la superficie metálica. El nivel deseado de sobresaturación de $CaCO_3$ puede alcanzarse al añadir un agente alcalino para elevar el *pH* del agua a su valor correcto. El *pH* adecuado puede determinarse mediante la fórmula de Langelier, como se verá más adelante.

El carácter agresivo de las aguas naturales depende de numerosos factores y no basta uno solo para definir su agresividad. Sin embargo, desde hace tiempo se sabe que las aguas blandas son por lo general más corrosivas que las duras, por lo que es común recurrir a la dureza para realizar estimaciones de la corrosividad. Las aguas duras se consideran poco agresivas, dado que sobre la superficie metálica

pueden depositarse películas calcáreas continuas y compactas que dificultan el ataque del metal subyacente.

El Ca^{2+} y el Mg^{2+} tienden a precipitar carbonatos e hidróxidos de baja solubilidad sobre las áreas catódicas, en las que, como se sabe, tiene lugar una alcalinización del electrolito, como consecuencia de la reacción catódica por la reducción del oxígeno



Esta precipitación dificulta el proceso catódico de reducción del O_2 y con ello el proceso global de corrosión.

Es frecuente que las aguas de dureza intermedia contengan otros componentes y presenten una tendencia a formar capas escasamente adheridas bajo las que puede producirse un ataque de forma irregular.

En el cuadro 1 se presenta una de las clasificaciones existentes de las aguas en función de su dureza y en el 2, las unidades más utilizadas para su medición y su factor de conversión a ppm de $CaCO_3$.

Puesto que sólo las aguas sobresaturadas y aquéllas cuya concentración en $CaCO_3$ es casi la de saturación tienden a formar capas protectoras, se intenta calcular la corrosividad mediante el criterio analítico del grado de saturación en $CaCO_3$. Como parámetro determinativo de tal estimación se ha tomado, como ya se mencionó, el Índice de Saturación (IS) definido como:

$$IS = pH - pH_s \quad (5)$$

donde pH : es el pH del agua y pH_s , el pH de saturación.

Con base en el IS, pueden suceder tres casos:

$$IS = \begin{cases} > 0, & \text{precipitación del } CaCO_3 \\ = 0, & \text{equilibrio} \\ < 0, & \text{disolución del } CaCO_3 \end{cases}$$

1. Clasificación de las aguas según su dureza

Escala de dureza	ppm de $CaCO_3$
Muy blanda	<30
Blanda	31 - 60
Dureza media	61 - 120
Dura	120 - 180
Muy dura	>180

2. Unidades empleadas para medir la dureza del agua

Unidades de medida de dureza	Factor de conversión a ppm $CaCO_3$
Grado francés = 10 ppm $CaCO_3$	10.0
Grado alemán = 10 ppm CaO	17.9
Grado inglés (o Clark) = 1 grano $CaCO_3$ por galón imperial	14.3
Equivalentes por millón	50.0

Por lo tanto, es importante conocer la capacidad del agua para formar este depósito o, al contrario, su tendencia a redissolver un eventual depósito preexistente.

Determinación del valor del pH de saturación

El conocimiento del pH de saturación (pH_s) del agua permite prever la aptitud de la misma a ser incrustante o agresiva (corrosiva). Muchas aguas tienen dureza cálcica y son alcalinas. Para establecer cuándo un líquido de estas características podrá ser incrustante o agresivo frente al hierro o el acero, se determina si el producto de las concentraciones de los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} en el agua estudiada es menor o mayor, respectivamente, al producto de solubilidad del $CaCO_3$.

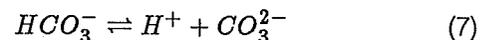
La alcalinidad total (Alc) del agua, se debe a los iones OH^- , CO_3^{2-} , y HCO_3^- , tal que:

$$[OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = Alc \quad (6)$$

Este parámetro se determina por medio de la valoración con un ácido fuerte de concentración conocida, utilizando como detector del punto final el indicador anaranjado de metilo. El resultado en los análisis comunes de agua se expresa como ppm 6 mg/l de $CaCO_3$. Para aguas de $pH < 8.5$ se tiene:

$$Alc = [HCO_3^-]$$

La concentración de CO_3^{2-} puede ser muy pequeña para determinarla mediante la valoración ácida. Sin embargo, y debido a la disociación de los iones bicarbonato, HCO_3^- , se establece siempre el equilibrio:



Al aplicar la ley de acción de masas, se tiene

$$K_2 = a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}} / a_{HCO_3^-} \quad (8)$$

y por otra parte,

$$a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = K_s \quad (9)$$

donde a representa la actividad de cada uno de los iones y K_s , el producto de solubilidad del $CaCO_3$. Por tanto,

$$a_{H_2S^+} = K_2/K_s \cdot a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-} \quad (10)$$

que en forma logarítmica se expresa como:

$$\log a_{H_2S^+} = \log a_{Ca^{2+}} + \log a_{HCO_3^-} + \log K_2 - \log K_s \quad (11)$$

si se toma en cuenta que actividad = concentración (mol/l) \cdot el coeficiente de actividad y que la concentración de un ión se expresa como ppm $CaCO_3$, como en la mayoría de los análisis de aguas, y si se considera:

$$pX = -\log X$$

se tiene:

$$pH_s = p(Ca) + p(HCO_3^-) + pK_2 - pK_s \quad (12)$$

donde:

$$p(Ca) = p\gamma_{Ca^{2+}} - \log [Ca^{2+}] + \log 10^5$$

y

$$p(HCO_3^-) = p\gamma_{HCO_3^-} - \log [HCO_3^-] + \log 50 \cdot 10^3$$

($pK_2 - pK_s$) es función de la temperatura y de la fuerza iónica

$$[Ca^{2+}]y[HCO_3^-] \text{ en ppm de } CaCO_3$$

$$[HCO_3^-] = Alc$$

Entonces, sustituyendo:

$$pH_s = p\gamma_{Ca^{2+}} - \log [Ca^{2+}] + \log 10^5 + p\gamma_{HCO_3^-} - \log Alc + \log 50 \cdot 10^3 + pK_2 - pK_s \quad (13)$$

$$pH_s = 9.70 - \log [Ca^{2+}] - \log Alc + p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-} + pK_2 - pK_s \quad (14)$$

El término ($p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-}$) supone una corrección de la fuerza iónica (I) debido a la salinidad, y se puede evaluar de acuerdo con Larson y Buswell (1942) y Fair, Geyer y Okun (1960) como

$$p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-} = 2.5\sqrt{I}/(1 + 5.3\sqrt{I} + 5.5I) \quad (15)$$

donde $I = 1/2\sum(c_i \cdot z_i^2)$, siendo c_i la concentración iónica en mol/l y z_i , la carga iónica.

Una estimación de la fuerza iónica sugerida por Langelier (1946) permite simplificar la ecuación (15), y se obtiene para la fuerza iónica la expresión:

$$I = SDT/4 \cdot 10^4$$

donde: SDT = sólidos disueltos totales, residuo filtrable a 105°C, en mg/l.

Al sustituir la expresión anterior en la ecuación (15) se obtiene:

$$p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-} = 2.5\sqrt{SDT}/(200 + 5.3\sqrt{SDT} + 0.0275 SDT) \quad (16)$$

Dando diferentes valores a SDT en la ecuación (16), se encuentra una concordancia muy buena con la relación empírica (17), como se muestra en el cuadro 3.

$$p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-} = (\log SDT - 1)/10 \quad (17)$$

En el cuadro 4 se comparan los valores de ($pK_2 - pK_s$) a una serie de temperaturas obtenidas de las tablas Nordell (1961), con los propuestos por Fair, Geyer y Okun (1960) y los calculados a partir de las relaciones empíricas

$$pK_2 - pK_s = 3.05 - 0.0142T \quad \text{para } T < 77^\circ F \quad (18)$$

$$pK_2 - pK_s = 2.67 - 0.00915T \quad \text{para } T > 77^\circ F \quad (19)$$

y se puede observar una gran concordancia.

El valor del pH de saturación, (pH_s), puede determinarse entonces a partir de las ecuaciones (14), (17), (18) y (19).

$$pH_s = 12.65 - 0.0142 T - \log [Ca^{2+}] - \log Alc + (\log SDT)/10$$

$$\text{para } T < 77^\circ F \quad (20)$$

3. Comparación de los valores $p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-}$

SDT, mg.l ⁻¹	$p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-}$	
	$\frac{2.5\sqrt{SDT}}{200+5.3\sqrt{SDT}-0.0275 SDT}$	$\frac{\log SDT-1}{10}$
50	0.07	0.07
75	0.09	0.09
100	0.10	0.10
200	0.13	0.13
400	0.16	0.16
600	0.18	0.18
800	0.19	0.19
1000	0.20	0.20
2000	0.23	0.23
3000	0.24	0.25
4000	0.25	0.26

4. Comparación de los valores $pK_2 - pK_s$ para diferentes temperaturas

Temperatura		$pk_2 - pK_s$		
°C	°F	Nordell	Fair et al.	$3.5 - 0.0142T$ ($T < 77^\circ$) $2.67 - 0.00915T$ ($T > 77^\circ$)
0	32	2.60		2.60
5	41	2.47	2.47	2.47
10	50	2.34	2.34	2.34
15	59	2.21	2.21	2.21
20	68	2.09	2.10	2.08
25	77	1.99	1.99	1.97
30	86	1.88		1.88
35	95	1.79		1.80
40	104	1.71	1.71	1.72
45	113	1.63		1.64
50	122	1.55		1.55
55	131	1.47		1.47
60	140	1.40		1.39

$$pH_s = 12.27 - 0.00915 T - \log [Ca^{2+}] - \log Alc + (\log SDT)/10$$

para $T > 77^\circ F$ (21)

Indicadores de corrosividad

El índice de Langelier (1936) y el de estabilidad de Ryznar (1944) son los dos indicadores más usados en la práctica. Ambos asignan un número que muestra la tendencia a la corrosión o a la incrustación de un agua en particular y están calculados para determinar el pH al cual el agua estará saturada con $CaCO_3$, para un contenido dado de Ca y de alcalinidad.

El método que se propone está basado en el índice de estabilidad de Ryznar, con base en el cálculo de un pH ideal, (pH_I). El pH_I es aquel valor del pH que produce un índice de estabilidad de Ryznar igual a 6.0, según

$$pH_I = 2pH_s - 6.0$$

donde pH_s es el pH de saturación del $CaCO_3$.

La comparación del pH_I con el pH del agua indica cuándo ésta causará incrustación o corrosión. El pH_I depende tanto del contenido en calcio como de la alcalinidad del agua.

El método propuesto predice incrustaciones y corrosión debidas a $CaCO_3$ y $Ca(HCO_3)_2$, pero no tiene en cuenta los efectos de los iones Cl^- o SO_4^{2-} . Para determinar la actividad de dichos iones es necesario realizar ensayos químicos y de corrosión por separado. En esta aproximación, las aguas se han dividido en tres categorías y los sólidos disueltos se han eliminado como variable.

Clasificación de las aguas

Las aguas subterráneas y superficiales se han clasificado a partir de los datos bibliográficos desde 1950, teniendo en cuenta los parámetros de alcalinidad, concentración de calcio y el contenido de sólidos disueltos totales (SDT) (véase cuadro 5). Se ha encontrado que las aguas comúnmente tienen una alcalinidad (como $CaCO_3$) de menos de 500 mg/l, una concentración de calcio menor de 120 mg/l y una concentración de sólidos disueltos totales, menor que 1000 mg/l. Las características que afectan la tendencia de un agua a la incrustación o a la corrosión son:

- La alcalinidad (medida con anaranjado de metilo). Es una medida de la alcalinidad total del agua que incluye CO_3^{2-} , HCO_3^- , y OH^-
- La concentración del calcio.
- El pH .
- La temperatura.
- Los sólidos disueltos.

Existe abundante información sobre la realización de ensayos y análisis químicos para el agua y su significado. (American Society for Testing Materials, 1982 y 1962)

De acuerdo con los indicadores mencionados (alcalinidad, contenido de calcio y SDT), la variación en el contenido de sólidos disueltos tiene un efecto mínimo en la tendencia a la incrustación

5. Clasificación de aguas

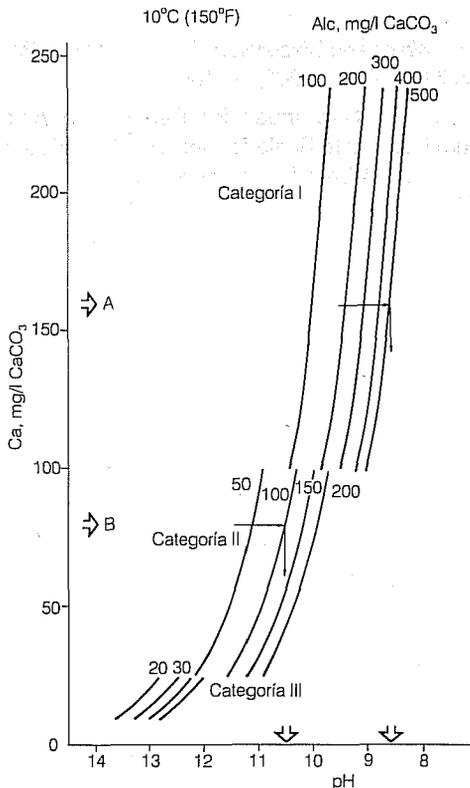
Categoría	Alcalinidad, mg/l como $CaCO_3$	Calcio, mg/l como $CaCO_3$	Sólidos Disueltos Totales, mg/l
I	200 - 500	100 - 300	300 - 1000
II	50 - 200	25 - 100	100 - 300
III	20 - 50	10 - 25	> 100

o a la corrosión de un agua. -Entonces, si las otras variables se toman como constantes, sólo un cambio sustancial en la concentración de los sólidos disueltos afectará notablemente el comportamiento de un agua en relación con la tendencia a la incrustación o corrosión. A partir de lo anterior se ha tomado un solo valor de concentración de SDT para cada una de las categorías establecidas; los valores que se consideran como representativos son:

Categoría	I	650 mg/l
Categoría	II	200 mg/l
Categoría	III	50 mg/l

En cada categoría se han calculado los valores del pH_I para varias combinaciones de calcio y alcalinidad. Dichos valores se basan en el promedio propuesto de sólidos disueltos totales a una temperatura de 10°C (50°F). En la ilustración 1 se presenta la gráfica obtenida que permite determinar el valor del pH_I de un agua a partir de la concentración de calcio, alcalinidad y SDT (Categoría).

1. Determinación del pH_I del agua, a partir del contenido de SDT, C_a y alcalinidad frente al anaranjado de metilo. Temperatura: 10°C (50°F)



Correcciones de temperatura

Si la temperatura del agua no es de 10°C, deben hacerse correcciones. El valor del pH_I a una determinada temperatura se obtiene al multiplicar la diferencia de temperatura ($t - 50^\circ F$) por -0.0167 y añadir este producto al valor del pH_I determinado gráficamente. Cuanto mayor es la temperatura más bajo es el valor del pH_I para una determinada calidad de agua. En el caso de tratarse de un agua con una alcalinidad o concentración de calcio mayor que las presentadas en la gráfica, el valor del pH_I puede encontrarse extrapolando las curvas de la gráfica o bien mediante las ecuaciones (20) ó (21).

A medida que los niveles de alcalinidad y calcio permanecen altos, la tendencia a formar incrustaciones se extiende sobre un intervalo mayor de pH y a la inversa, a medida que estos niveles permanecen bajos, el agua se vuelve corrosiva sobre un intervalo mayor de pH .

Entonces, si sólo se conocen el contenido en calcio y la alcalinidad y se establece la categoría del agua, se podrá determinar el valor del pH_I , que se compara con el del pH del agua. Si este último es mayor que el pH_I , el agua tiene tendencia a formar incrustación; si es menor, el agua es corrosiva. Cuanto mayor sea la diferencia entre ambos pH más severa será la tendencia a la incrustación o a la corrosión. En el cuadro 6 se presenta un análisis cualitativo de lo anterior.

Ejemplos de aplicación

Para determinar si estas aguas serán corrosivas o presentarán tendencia a la corrosión, se puede partir de los resultados de los análisis siguientes:

	Agua A	Agua B
Alcalinidad frente al anaranjado de metilo, mg/l ($CaCO_3$)	500	100
C_a , mg/l ($CaCO_3$)	160	80
Sólidos disueltos totales, mg/l	950	250
Temperatura, °C	10	10
pH	9	9

- Agua A. Por el contenido en Sólidos Disueltos Totales, según el cuadro 5, se trata de un agua de Categoría I. A partir de la ilustración 1 se obtiene el valor del pH_I para la dureza cálcica y la alcalinidad correspondientes.

$$pH_I = 8.6$$

$$pH_{actual} - pH_I = 9 - 8.6 = 0.4$$

6. Indicación numérica de la tendencia a la incrustación (a) o corrosión (b) de un agua

$pH_{\text{agua}} - pH_I$		Calidad del agua	
a)			
0	a	0.5	pequeña o no incrustante
0.5	a	1.0	pequeña o ligeramente incrustante
1.0	a	2.0	pequeña o significativa
	<	2.0	significativa o grande
b)			
0	a	-0.5	pequeña o no corrosiva
-0.5	a	-1.0	pequeña o ligeramente corrosiva
-1.0	a	-2.0	ligera o significativa
	>	-2.0	significativa o grande

Según la clasificación propuesta en el cuadro 6a, se trata de un agua no incrustante.

- Agua B. Por el contenido en SDT se trata de un agua de Categoría II. Con los datos de la ilustración 1 y los proporcionados por el análisis (Ca y alcalinidad) se obtiene el valor del pH_I

$$pH_I = 10.5$$

$$pH_{\text{actual}} - pH_I = 9 - 10.5 = -1.5$$

Según el cuadro 6b, se trata de un agua significativamente corrosiva.

Conclusiones

El valor del pH_I puede determinarse por medio de cálculos. Con la ecuación (20) se establece el valor del pH_S . El pH_I es aquel valor del pH que produce

un índice de estabilidad de Ryznar igual a 6.0. Luego:

$$pH_I = 2pH_S - 6.0$$

Como ya se expresó, la tendencia de un agua se determina a partir de

$$pH_{\text{actual}} - pH_I$$

Referencias

Fair, G.M., J.C. Geyer y D.A. Okun, "Water Purification and WasteWater", en *Water and WasteWater Engineering*, John Wiley and Sons, Nueva York, 1960, vol. 2, p. 29.

Langelier, W.F., *Journal of The American Water Works Association*, núm. 38, 1946, p. 169.

Langelier, W.F., "The Analytical Control of Anticorrosion Water Treatment", *Journal of The American Water Works Association*, núm. 28, 1936, p. 1500.

Larson, T.E. y A.M. Buswell, "Calcium Carbonate Saturation Index and Alkalinity Interpretations", *Journal of The American Water Works Association*, núm. 34, 1942, p. 1667.

American Society for Testing Materials (ed.), *Manual de aguas para usos industriales*, México, Ed. Limusa, 1962.

American Society for Testing Materials (ed.), *Manual on Industrial Water and Industrial Wastewater*, Filadelfia, 1962.

Nordell, E., *Water and Wastewater Treatment Data Book*, The Permutit Co. Publ., 1961, p. 106.

Ryznar, J.W., "A New Index for Determining Amount of Calcium Carbonate Scale formed by a Water", *Journal of The American Water Works Association*, núm. 36, 1944, p. 472.