

PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN MEDIANTE EL EMPLEO DE INHIBIDORES

Raúl Pizarro Cabrera

Instituto de Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

RESUMEN

El problema de la corrosión metálica constituye un aspecto fundamental en la sociedad actual, que descansa en el empleo de materiales metálicos en una proporción nunca utilizada hasta ahora. De entre los diversos procedimientos que se emplean para evitar este deterioro metálico, los inhibidores de corrosión constituyen uno de los métodos más efectivos y económicos para la protección de los metales frente al ataque agresivo del medio en el que se utilizan. Así, un adecuado uso de los inhibidores puede llegar a multiplicar por diez la vida de los equipos en servicio, prevenir accidentes y, en algunos casos, permitir la utilización de aceros y aleaciones ordinarios en vez de otros materiales más sofisticados y, por ello más caros.

Palabras clave: Inhibidores, Control de la corrosión.

ABSTRACT:

The problem of the metallic corrosion constitutes a fundamental aspect in the present society, which rests in the employment of metallic material in a proportion never used up to now. From among the diverse procedures that are employed to avoid this metallic deterioration, the corrosion inhibitions constitute one of the more effective methods and inexpensive for the protection of metals front the aggressive attack of the environment where they are utilized. Thus, an adequate use of the inhibitors may multiply for ten the life of the equipment in service, to prevent accidents and, in some cases, to permit the utilization of steels and ordinary alloys instead of other sophisticated materials and, expensive.

Keywords: Inhibitor, Corrosion control.

I. LOS INHIBIDORES

Un inhibidor es una sustancia que detiene o desacelera una reacción química, en consecuencia, un inhibidor de corrosión es una sustancia que agregada al medio agresivo, generalmente en bajas concentraciones, disminuye la velocidad de corrosión del metal en contacto con dicho medio.

La inhibición cubre un amplio campo dentro de las medidas anticorrosivas, pues se practican agregados de inhibidores en operaciones de limpieza de superficies tales como el decapado ácido; en aguas de enfriamiento de circuitos abierto o cerrado tales como

condensadores, torres de enfriamiento y motores de combustión; en el vapor de calderas y otros equipos auxiliares en plantas de generación de vapor; durante la manufactura, transporte y almacenaje de productos metálicos tales como laminados, tubos, etc.

El efecto de los inhibidores se manifiesta como una modificación de las características de la interfase, pero las condiciones de trabajo, los sistemas donde se los emplea, la composición, el mecanismo por el que desarrollan la inhibición, etc., son tan diversos que no hay una coincidencia total en cuanto a la selección de la propiedad básica que se utilice como referencia para su clasificación.

El ingeniero experto en corrosión debe, para usar los inhibidores en forma eficaz, ser capaz de identificar los casos prácticos que pueden ser resueltos por los inhibidores; de considerar los costos involucrados, incluyendo el mantenimiento y operación de los sistemas de inyección y finalmente, de considerar su compatibilidad con el proceso técnico que se desarrolla en el sistema para evitar efectos desfavorables como la formación de espuma, decrecimiento de la actividad catalítica, deterioro de las condiciones de transferencia calórica, etc. Para alcanzar estos objetivos se estima que el análisis sistemático del comportamiento de los inhibidores debe basarse en los mecanismos de operación.

II. MECANISMOS DE LA INHIBICIÓN

Teniendo presente el carácter electroquímico de la corrosión acuosa, puede afirmarse que podrá lograrse una reducción de la velocidad de corrosión mediante:

- Inhibición anódica.
- Inhibición catódica.
- Inhibición mixta.

Inhibición anódica

Se caracteriza por una polarización de la reacción parcial anódica con reducción de la corriente de corrosión y desplazamiento del potencial hacia valores más positivos. La figura 1 muestra el esquema de comportamiento. El tipo de inhibidores más común de este grupo es el denominado pasivante, que es capaz de desplazar el potencial de corrosión hasta la zona de pasividad del metal (Figura N° 2). La dosificación de los mismos es importantísima pues si se emplea en cantidades insuficientes puede dar origen a ataque localizado intenso. En estos casos la medición del potencial del metal es una buena manera de determinar si el inhibidor está actuando en forma efectiva. Las propiedades que dificultan la inhibición son aquellas que tienden a destruir la pasividad, es decir, tem-

peraturas elevadas, concentración elevada de sales, especialmente Cl, pH bajos y concentración de oxígeno baja.

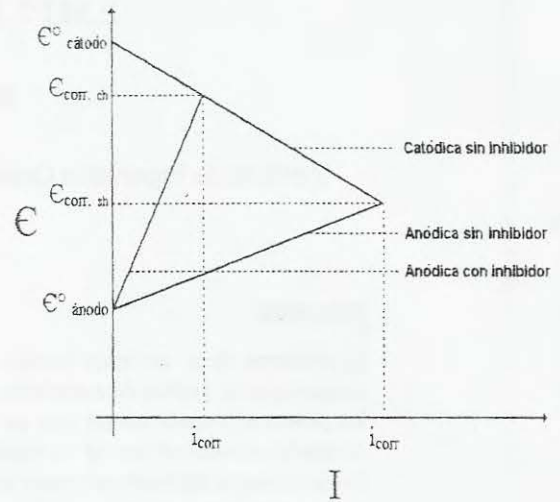


Figura N° 1

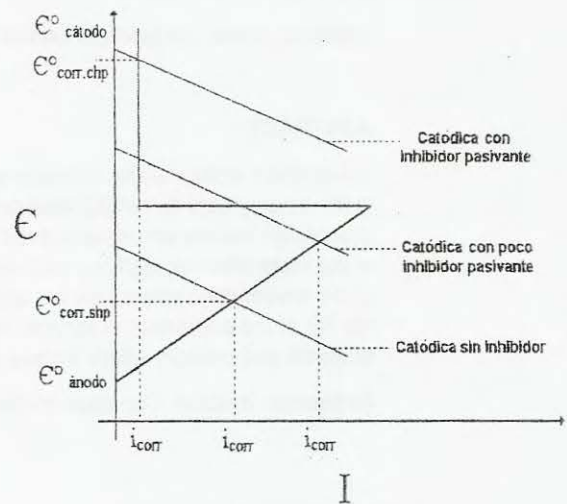


Figura N° 2

Inhibición catódica

Se produce como consecuencia de dos efectos posibles: la disminución de la velocidad de la reacción catódica en sí, o la restricción del suministro de especies reducibles en el cátodo debido a la precipitación selectiva sobre esas áreas. El resultado es un aumento de la polarización en la reacción catódica con disminución de la corriente de corrosión y desplazamiento del potencial hacia valores más negativos (Figura N° 3).

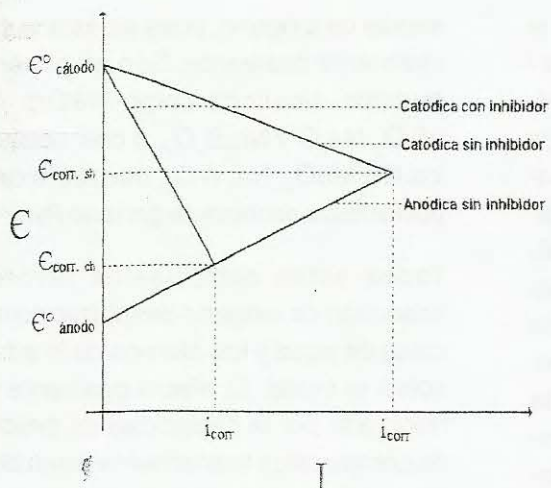


Figura N° 3

Inhibición mixta

Resulta frecuentemente, que un inhibidor modifica ambas curvas simultáneamente, en tal caso la inhibición se denomina mixta y el desplazamiento del potencial de corrosión es pequeño o nulo (el sentido del desplazamiento dependerá de la relación de intensidad de los efectos catódicos y anódico). Ver figura 4.

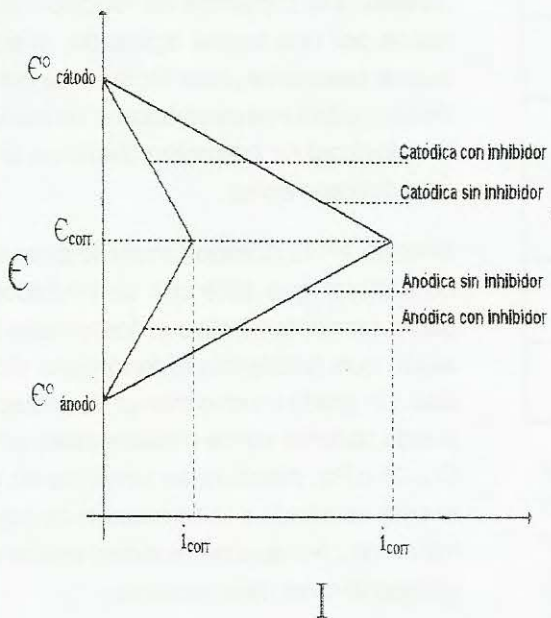


Figura N° 4

III. TIPOS DE INHIBIDORES

Trataremos de clasificar los inhibidores por su modo de actuar dando las características y propiedades especiales que los distinguen.

Siguiendo a uno de los más autorizados especialistas, presentaremos cinco tipos de inhibidores:

- Pasivadores
- Catódicos
- Orgánicos
- Inductores de precipitados
- De fase vapor.

Inhibidores pasivadores

Son inhibidores típicamente anódicos. En general son los más efectivos, pues pueden llegar a detener la corrosión casi completamente. Sin embargo, son los más peligrosos porque en determinadas circunstancias pueden acelerar la corrosión (ver figura 1). Existen dos clases de inhibidores pasivadores, aquellos que pueden pasivar el metal, en la mayoría de los casos es acero, en ausencia de oxígeno, tales como los aniones oxidantes cromato, nitrito y nitrato, y aquellos que requieren la presencia del oxígeno como los aniones no oxidantes fosfato, molibdato y tungstato.

El mecanismo de inhibición parece ser el resultado de una combinación de adsorción y formación de óxido. Inicialmente el inhibidor se adsorbe actuando como despolarizador catódico, de manera de permitir la circulación de altas densidades de corriente que, superando la corriente crítica de pasividad, permite alcanzar, a todos los puntos anódicos, el estado pasivo. En ese estado pasivo se desarrolla un óxido protector que contiene a veces parte de óxidos del anión pasivante. El efecto directo del inhibidor puede probarse verificando que los equivalentes de anión oxidante son reducidos químicamente, son del mismo orden de magnitud que la cantidad de óxido del metal formado (determinada mediante reducciones electrolyticas a corriente constante conduce a valores del orden 0.01 culombio por centímetro cuadrado de área aparente). También puede efectuarse la verificación empleando trazadores radioactivos. La reducción del pasivador continúa a lo largo

del tiempo a velocidades comparables con la corriente de pasividad (0.3 microamperios / cm²) para el hierro en soluciones de cromatos. La velocidad de reducción aumenta con los factores que incrementan la corriente de pasividad tales como el descenso del pH, presencia de Cl⁻, etc. Este comportamiento define claramente la necesidad de fijar valores mínimos adecuados para la concentración de inhibidor a emplear en función de la composición de la solución y de las condiciones de trabajo, especialmente temperatura y suministro de oxígeno. La tabla 6 muestra la concentración mínima de inhibidor para soluciones de diversa concentración de NaCl y Na₂SO₄.

Tabla N° 1. Concentraciones mínimas de inhibidores pasivantes a emplear en soluciones de diversa concentración de cloruro y sulfato de sodio.

Concentración de sales en ppm		Inhibidor utilizado	Concentración mínima (ppm)
NaCl	Na ₂ SO ₄		
12	55	Na ₂ CrO ₄	200
30	120		500
210	20		50
460	55	NaNO ₂	100
2000	450		500

Si las concentraciones no alcanzan los valores mínimos, los pasivadores se comportan como activos despolarizadores e incrementan la velocidad de corrosión en zonas localizadas, particularmente las que están en contacto con el líquido en reposo (zonas muertas de circulación, hendiduras, grietas, etc.).

Existen otras sustancias que facilitan indirectamente la pasivación del hierro (y también de otros metales) generando condiciones más favorables para la adsorción de oxígeno. Estos inhibidores pasivadores requieren la pre-

sencia de oxígeno, pues es ésta la sustancia realmente pasivante. Son en general, compuestos alcalinos como NaOH, Na₃PO₄, nSiO₂·Na₂O y Na₂B₄O₇, o casi neutros como los Na₂MoO₄, Na₂WO₄, benzoato de sodio y polifosfatos de fórmula general (NaPO₃)_n.

Todos estos compuestos favorecen la adsorción de oxígeno desplazando las moléculas de agua y los átomos de H adsorbidos sobre el metal. El efecto pasivante se halla reforzado por la capacidad de precipitación de compuestos fuertemente insolubles tales como silicato y fosfato de hierro. Las cantidades son usualmente bajas, por ejemplo, 0.01% de benzoato de sodio.

En estas situaciones se puede observar claramente el doble papel que juega el oxígeno en los procesos de corrosión. A bajas concentraciones de oxígeno o bien en medios estáticos donde el suministro es dificultoso, la velocidad de corrosión resulta proporcional a la cantidad de oxígeno presente. Sin embargo, si esta cantidad aumenta apreciablemente o su suministro a la superficie de reacción está favorecida por una buena agitación, la superficie puede pasivarse (más fácilmente con ayuda de los inhibidores pasivadores no oxidantes) y la velocidad de corrosión disminuir a valores casi despreciables.

Basado en su comportamiento pasivante, es de esperar que este tipo de inhibidores sea particularmente efectivo en los metales de transición que presentan el fenómeno de pasividad. Un grado mucho menor de protección se puede obtener sobre metales tales como Mg, Cu, Zn o Pb, pero fundamentalmente, el efecto está asociado a la formación de compuestos insolubles que en realidad entran en otra categoría a ver más adelante.

Inhibidores catódicos

La inhibición del proceso se puede lograr por tres modos que originan tres categorías de inhibidores catódicos:

- a) **Venenos catódicos.** Son sustancias que interfieren con las reacciones cató-

dicas, particularmente la de reducción de hidrógeno. Algunos venenos se adsorben sobre la superficie, tales como los sulfuros o seleniuros, pero otros son realmente reducidos y depositados en forma de capa metálica sobre las zonas catódicas, tales como el arsénico, el bismuto, y el antimonio. Todos ellos presentan una elevada sobretensión de descarga de hidrógeno, por lo que esta reacción se ve fuertemente polarizada. La principal desventaja es que, al inhibir la etapa de recombinación de los átomos de hidrógeno gaseoso, favorecen la fragilidad por hidrógeno.

- b) **Precipitados catódicos.** Están constituidos básicamente por carbonato de calcio y magnesio que precipitan de aguas naturales por un simple ajuste de pH. Es este grupo puede incluirse también al $ZnSO_4$ que precipita como $Zn(OH)_2$ y los fosfatos y silicatos, aunque no son netamente catódicos. Resulta uno de los métodos más sencillos y económicos de inhibición.

El ajuste de pH o la eliminación del anhídrido carbónico en exceso debe ser correcto para favorecer la formación de un depósito más bien duro y suave (tal como la cáscara de huevo). Un exceso de pH provoca precipitados porosos en forma de lodos sin poder protector. El valor de pH correcto depende de la composición del agua natural y está relacionado con el conocido índice de Langelier, que expresa la tendencia a depositar $CaCO_3$ de un agua natural. La aplicación de tales inhibidores está limitada a aguas naturales y forma parte del conocimiento tradicional referido a tratamientos de aguas.

- c) **Eliminadores de oxígeno (oxygen scavengers):** La corrosión de los aceros a pH superiores a 6 es debida a la acción del oxígeno casi exclusivamente. En consecuencia, los agregados al medio agresivo que eliminan el oxígeno (por reacción química) tales como sulfito de

sodio o hidracina, pueden considerarse como una clase de inhibidores que evitan el acceso de reactivo a la zona catódica.

Inhibidores orgánicos

Los compuestos orgánicos constituyen una amplia gama de inhibidores de corrosión que se caracterizan por ser de carácter mixto, es decir, capaces de inhibir la reacción catódica y la anódica simultáneamente. El mecanismo de inhibición puede atribuirse a la formación de una capa adsorbida de probablemente no más de una mono-capa de espesor, que bloquean el desarrollo de las reacciones.

Tienen uso preferencial en medio ácido. El proceso no es simplemente de adsorción física, sino que se configuran verdaderas uniones químicas covalentes entre la molécula de inhibidor y el metal (adsorción química). Ello se comprueba debido a que el requisito común para que las sustancias orgánicas actúen como inhibidores es que presenten uno o más grupos fuertemente polares. Así, por ejemplo, se requiere la presencia de átomos de N (aminas), S (tio derivados), alcoholes, uniones no saturadas, etc. la unión con los átomos de la red metálica se produce a través de estos átomos. La estructura de la molécula afecta la eficiencia de inhibición a través de su tamaño, orientación, forma (efecto esférico) y carga eléctrica (fortaleza del enlace).

Las características propias del metal también intervienen en el fenómeno, lo que se comprueba observando que la tiourea es un buen inhibidor para el aluminio, pero no tiene efecto sobre el zinc, y acelera el ataque sobre el cadmio.

Finalmente, teniendo en cuenta la condición fuertemente polar de la molécula de inhibición, su adsorción dependerá del potencial del electrodo y particularmente de su polaridad, es decir, según el potencial de corrosión esté ubicado a uno u otro lado del potencial de carga cero (máximo electro capilar). En tal sentido se suele hablar de inhibidores or-

gánicos catiónicos o aniónicos, según se adsorban preferentemente cuando el metal se encuentra cargado negativa o positivamente respecto de la solución.

La teoría de la adsorción electroquímica de los inhibidores orgánicos de la corrosión está fuertemente ligada a los estudios de estructura de doble capa y es una de las aplicaciones prácticas más fértiles de aquellos conceptos eminentemente científicos.

Una de las mayores ventajas que poseen en su persistencia, es decir, continúan inhibiendo la corrosión aún después de haber dejado de inyectar inhibidor al medio agresivo.

Su empleo más corriente es en el decapado ácido de metales, bien sea para eliminar las incrustaciones de óxido luego del laminado en caliente, o bien en la preparación de superficies para posteriores procesos técnicos (pintado, recubrimientos metálicos, etc.). Sus efectos son:

- Evitar pérdidas de material.
- Evitar el consumo innecesario de ácido.
- Evitar los perjuicios sobre el personal y el ambiente en general dado que los gases (hidrógeno) arrastran una apreciable cantidad de agua saturada de ácido.
- Evitar la probabilidad de ampollamiento del metal debido a la fragilidad por hidrógeno.
- Evitar un excesivo aumento de la rugosidad superficial que podría obligar a una operación de pulido adicional muy costosa.

Inhibidores de precipitación

Son sustancias que a diferencia de los inhibidores pasivadores desarrollan capas de productos de corrosión gruesas, observables casi siempre a simple vista y cuya formación tiene origen en la precipitación de compuestos insolubles más que en el crecimiento de capas sobre la superficie de reacción (productos de corrosión indirectos).

Dentro de este grupo se incluyen los silicatos y polifosfatos. Tienen la ventaja de no ser tóxicos (como el nitrito, por ejemplo), pero su efectividad depende de la composición del agua y requiere un cuidadoso control para asegurar un máximo de eficiencia.

Inhibidores de fase vapor

Como su nombre lo indica, son transportados por la fase vapor en un sistema cerrado hasta los lugares de corrosión. Se emplea en las calderas para neutralizar el ataque en tubos de intercambiadores por la presencia de anhídrido carbónico en el vapor de agua. Su efecto es tornar alcalino el medio. Los compuestos corrientemente usados son la morfolina, etilendiamina y nitritos o benzoatos de ciclohexilamina. Una propiedad complementaria pero importante para asegurar un efecto rápido y duradero de la presión de vapor que debe ser lo suficientemente alta como para saturar el espacio de vapor accesible pero no en exceso como para fugarse por cualquier grieta o junta.

IV. APLICACIONES TÉCNICAS Y COMPORTAMIENTO PRÁCTICO

El comportamiento o performance de un inhibidor se cuantifica normalmente a través de su eficiencia que se define como el porcentaje de disminución de la velocidad de corrosión por efecto del agregado de una determinada cantidad de inhibidor:

$$eficiencia = \frac{(V_{corr})_{s.i.} - (V_{corr})_i}{(V_{corr})_{s.i.}} \times 100 \quad (1)$$

donde $(V_{corr})_{s.i.}$ y $(V_{corr})_i$ son las velocidades de corrosión sin y con inhibidor y pueden expresarse en cualesquiera de las unidades corrientes.

Los ensayos para determinación de eficiencia consisten en trazar curvas de polarización anódica y catódica para el sistema metal-medio agresivo original y luego del agregado de diferentes cantidades de inhibidor.

Resp
en c
ma c
ma e
no s
sino
prov
en d
form
de e
antie
plaz
ese l
ría p
efec
prob
men
inhib
tege
men
esto
do lo

Respecto de sus aplicaciones debe tenerse en cuenta que cuando se planea un programa de inhibición de la corrosión en un sistema es necesario examinar cuidadosamente no sólo la eficiencia y estabilidad del inhibidor sino también los efectos adversos que podría provocar sobre el proceso que se desarrolla en dicho sistema. Podemos mencionar: la formación de espumas y emulsiones que puede evitarse, si en necesario, mediante un antiespumante (o demulsionante) o el reemplazo por otro que no provoque espuma en ese medio; el taponamiento de alguna tubería por incrustaciones desprendidas por el efecto del inhibidor; la creación de nuevos problemas de corrosión asociados, especialmente, a la selectividad de algunos inhibidores, tal el caso de las aminas que protegen muy bien al acero pero atacan severamente al cobre y sus aleaciones (para evitar estos problemas es necesario conocer a fondo los distintos componentes metálicos del

sistema y estudiar la compatibilidad del inhibidor con cada uno de ellos); los efectos tóxicos particularmente serios en plantas de suministro de agua potable de procesamiento de alimentos, de fabricación de hielo, etc.: la disminución del coeficiente de transferencia de calor para ello debe evitar la formación de depósitos excesivamente gruesos de fosfatos, silicatos y particularmente sulfatos que son difíciles, luego, de eliminar químicamente.

Para finalizar y como dato ilustrativo se presenta la tabla 2 compuesta por una serie de sistemas y los inhibidores que más corrientemente se emplean en ellos. Esta lista no es completa, porque hay un continuo desarrollo de nuevas sustancias; ni infalible, porque cada caso individual presenta una serie de particularidades que obligan a un análisis cuidadoso y a la realización de ensayos que aseguren el éxito de la protección.

Tabla N° 2. Sistemas e inhibidores corrientes.

Sistema	Inhibidor	Metal protegido	Concentración
Agua Potable	Ca (HCO ₃) ₂ Polifosfatos Ca (OH) ₂ Na ₂ SiO ₃	Fe, acero Fe, Zn, Cu Fe, Zn, Cu Fe, Zn, Cu	10 ppm 5-10 ppm Sufic para pH =8 10-20 ppm
Agua de Enfriamiento	Ca (HCO ₃) ₂ Na ₂ CrO ₄ NaNO ₂ Na ₂ PO ₄ Morfolina	Fe, acero Fe, Zn, Cu Fe Fe Fe	10 ppm 0,1 % 0,05 % 1 % 0,2 %
Calderas	NaH ₂ PO ₄ Polifosfato Morfolina Hidracina Amoníaco Octadecilamina	Fe, Cu, Zn Fe, Cu, Zn Fe Fe Fe Fe	10 ppm 10 ppm Variable (elimin. de O ₂) (neutralizador) Variable
Salmueras de Yacimientos Petrolíferos	Na ₂ SiO ₃ Na ₂ SO ₃ Aminas cuaternarias de comp. variable Formaldehido	Fe Fe Fe Fe	0,01 % (elimin. de O ₂) 5-25 ppm 50-100 ppm
Agua de mar	Na ₂ SiO ₃ NaNO ₂ Ca(HCO ₃) ₂ NaH ₂ PO ₄ +NaNO ₂	Zn Fe Todos Fe	10 ppm 0,5 % depende del pH 10 ppm +0,5 %
Enfriamiento de motores	Na ₂ CrO ₄ NaNO ₂ Bórax	Fe, Pb, Cu, Zn Fe Fe	0,1-1 % 0,1-2 0,1-1 % 1 %
HCl	Etilanilina Mercaptobenzotriazol Piridina+Fenilhidrazina	Fe Fe Fe	0,5 % 1 % 0,5 % +0,5 %
Con la mayoría de los ácidos difer. De HCl y H ₂ SO ₄	NaI Tiourea As ₂ O ₃	Fe Fe Fe	200 ppm 1 % 0,5 %
Vapor	Morfolina Etilendiamina Cicloetilamina	Fe Fe Fe	variable variable variable

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.C. Scully. The Fundamentals of Corrosion. Pergamon Press, Third Edition, London, 1990.
2. Ulick R. Evans. Corrosiones Metálicas. Editorial Reverte S.A., Madrid, 1987.
3. Marcel Pourbaix. Lecciones Corrosión de Electroquímica- Instituto Español de Corrosión y Protección, España, 1987.
4. Herbert H. Uhlig. Corrosión y Control de la Corrosión. Urmo, S.A. de Ediciones, España, 1979.
5. Morcillo, M. Química e Industria. 27(6) (1981), p. 434.
6. Feliu.S. Corrosión y Protección. 3, 1 (M1972), pp. 13-20.
7. Uhlig. H. H. Corrosion Handbook. Ed. J. Wiley and Sons, New York. 1948.
8. Evans. V. R. An Introduction to Metallic Corrosion. Edward Arnold, London, 1963.
9. Fontana. M, G, Y Greene. N. D. Corrosion Engineering. McGraw Hill New York, 1967.
10. C.C. Nathan. Corrosion Inhibitors. NACE Houston, 1977.

Gise

1 Fa

I
E
F
L
S
C
C
C
r
C
F

A
I
E
T
E
S
1
9
9
K

I. INTRO

Los et electroc tración este tip gran pr que has

La conc y cobre de eflu