

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de Ingeniería Química y Manufacturera



**Estudio Dinámico del Comportamiento Inhibidor
de la Mezcla Cromato-Tripolifosfato en
Sistemas de Agua de Enfriamiento**

T E S I S

**Para Obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO**

**Nola Cristina Mendoza Bernardo
Ofelia Ramírez Rodríguez**

LIMA - PERU

1992

Dedicatoria:

A nuestros queridos padres:

Glicerio Mendoza Campos

Rosa Bernardo de Mendoza

Adolfo Ramírez Sarmiento

Sofía Rodríguez de Ramírez

Por habernos brindado su apoyo
incondicional en todo momento
para poder alcanzar nuestros
objetivos.

Queremos dejar constancia de nuestro más sincero agradecimiento a la iniciativa y apoyo que nos brindara nuestra asesora, Ingeniero Eugenia Médico Bao, así como también a los ingenieros bajo cuya responsabilidad se encuentran los laboratorios de Operaciones Unitarias y Corrosión, por las facilidades brindadas durante todo el desarrollo de la presente tesis. Del mismo modo a todas aquellas personas que de una u otra manera colaboraron en el logro de este trabajo.

Dedicatoria:

A nuestros queridos padres:

Glicerio Mendoza Campos

Rosa Bernardo de Mendoza

Adolfo Ramírez Sarmiento

Sofía Rodríguez de Ramírez

**Por habernos brindado su apoyo
incondicional en todo momento
para poder alcanzar nuestros
objetivos.**

INDICE

INTRODUCCION	1
I RESUMEN Y CONCLUSIONES	3
II SISTEMAS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO Y USO DE PROGRAMAS SIMPLES DE INHIBIDORES	8
2.1 Sistemas de agua de enfriamiento	9
2.2 Factores que influyen en la corrosividad del agua de enfriamiento	15
2.3 Inhibidores comerciales en sistemas de agua de enfriamiento	22
2.4 Características del cromato	28
2.5 Características del polifosfato	31
III MEZCLA DE INHIBIDORES EN SISTEMAS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO	37
3.1 Sinergismo	38
3.2 Mezcla de inhibidores comerciales	39
3.2.1 Cromato-Polifosfato	40
3.2.2 Cromato-Zinc	43
3.2.3 Cromato-Zinc-Polifosfato	46
3.2.4 Cromato-Zinc-Poliacrilamida	47

3.2.5	Zinc-Polifosfato	49
3.2.6	Zinc-Fosfonatos	51
3.2.7	AMP-HEDP	52
3.2.8	Polifosfato-HEDP . .	53
3.2.9	Polifosfato- PO_4^{\equiv} . .	54
IV	MÉTODOS PARA LA EVALUACION DE INHIBIDORES	56
4.1	Definición	57
4.2	Método de intersección (Polariza- ción de Tafel)	60
4.3	Resistencia a la polarización lineal .	61
4.4	Método de Gravimétrico	64
V	ESTUDIO EXPERIMENTAL	66
5.1	Breve descripción del equipo .	67
5.2	Materiales y Equipos Usados	68
5.2.1	Probetas de acero al carbono	68
5.2.2	Electrodo de referencia y electrodo auxiliar .	68
5.2.3	Bomba	69
5.2.4	Tanque de agua y accesorios	70
5.2.5	Equipo para medir la velocidad de corrosión	70
5.3	Ensayo de la mezcla inhibidora a diferentes calidades de Agua	71

5.3.1	Funcionamiento del equipo	71
5.3.2	Calidad de agua	72
5.3.3	Ensayo a diferentes concentracion la mezcla inhibidora	74
5.3.3.1	Condiciones de ensayo .	74
5.3.3.2	Secuencia de las pruebas realizadas	75
5.3.4	Cálculo a partir de los datos obte- nidos en la prueba experimental	77
5.3.4.1	Cálculo de la velocidad de corrosión por el Método de RPL .	77
5.3.4.2	Cálculo de la velocidad de corrosión por el Método Gravimétrico	80
5.3.4.3	Eficiencia de la mezcla de inhibidores .	82
5.4	Resultados .	83
5.5	Efecto de los iones en las diferentes calidades de agua	90
VI	INTERPRETACION Y DISCUSION DE RESULTADOS	91
VII	BIBLIOGRAFIA .	99

ANEXOS

- ANEXO I Norma ISO/DIS 847.3 para preparación y limpieza de los electrodos de trabajo.
- ANEXO II Datos de R_p e i_{corr} obtenidos en las corridas experimentales.
- ANEXO III Preparación de los electrodos de referencia, Ag/AgCl
- ANEXO IV Fórmula de los inhibidores: AMP, HEDP y Poliacrilamida.
- ANEXO V : Gráfico 36, Influencia de la adición de dicromato sobre la corrosión del acero.

INTRODUCCION

La presente TESIS tiene por finalidad estudiar el comportamiento de la mezcla inhibidora **CROMATO-TRIPOLIFOSFATO** en condiciones dinámicas, para lo cual se construyó un equipo que sirvió para simular un sistema de agua de enfriamiento recirculante.

Se evaluaron las velocidades de corrosión en dos calidades de agua por el método de Resistencia de Polarización Lineal. Para diferentes concentraciones de cada uno de los componentes de la mezcla total, se graficó la velocidad de corrosión vs. la composición de la mezcla inhibidora para obtener el rango óptimo en el cual el comportamiento inhibidor es el más eficiente. Teniendo en cuenta la corrosividad del tipo de agua empleado se ha logrado reducir, para nuestro sistema, cantidades significativas de ión Cromato, el cual, siendo uno de los mejores inhibidores de corrosión para sistemas de agua de enfriamiento, presenta la desventaja de ser tóxico.

Al mismo tiempo se ha podido comprobar el buen funcionamiento del sistema, en el cual se puede estudiar también la influencia de la temperatura, pH, oxígeno y otros parámetros en la velocidad de corrosión.

CAPITULO I

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de TESIS es el de establecer un rango óptimo de mezcla de inhibidores usando **CROMATO DE SODIO y TRIPOLIFOSFATO DE SODIO**, pues siendo el Cromato uno de los inhibidores de corrosión más efectivos que se emplean en sistemas de agua de enfriamiento, actualmente su uso se ve restringido por los problemas de contaminación que causa debido a su toxicidad. Además se busca comprobar el sinergismo existente entre las dos sustancias.

Para tal propósito se construyó un equipo que simula un sistema de agua de enfriamiento recirculante y se usó el método de Resistencia de Polarización Lineal para hallar la velocidad de corrosión. Se realizaron corridas con dos calidades de agua a un mismo caudal.

En el capítulo II de la presente tesis se indican las características de los inhibidores utilizados en las pruebas y el efecto que causan los contaminantes que se hallan presentes en el fluido corrosivo. También se mencionan algunos de los tratamientos inhibidores simples más usados y se resaltan sus principales características así como sus correspondientes mecanismos de acción.

En el capítulo III se presentan algunos prototipos de mezclas de inhibidores para sistemas de agua de

enfriamiento que presentan sinergismo y que son las que se utilizan con mayor frecuencia en la industria para este rubro.

En el capítulo IV se señalan los métodos para la evaluación de la velocidad de corrosión.

En el capítulo V se realiza la descripción del estudio experimental realizado. Se dan las características del sistema empleado, los materiales usados, los ensayos realizados y los resultados finales obtenidos al evaluar la mezcla Cromato-Tripolifosfato en las diferentes muestras de agua de diferentes calidades.

Finalmente, en el capítulo VI, se realiza la interpretación y discusión de los resultados obtenidos con las mezclas de inhibidores utilizadas.

CONCLUSIONES

Es difícil formular una teoría sobre los resultados acumulados en la presente experiencia para explicar la mejora obtenida usando Cromato de Sodio y Tripolifosfato de Sodio juntos en sistemas de agua de enfriamiento. Aún así, analizando detalladamente los resultados, podemos sustentar éstos con la siguiente explicación: el Tripolifosfato remueve los productos de corrosión de la superficie del metal a medida que estos se forman. Mediante la remoción de estos productos se permite que el Cromato permanezca en contacto constante con todas las superficies, inclusive las áreas activas y mantenga la protección. La ausencia de tuberculación evita la formación de celdas de concentración que aceleran los procesos de picadura y, en este sentido, el Tripolifosfato ayuda a mantener limpias las superficies metálicas.

Para las calidades de agua ensayada (100 ppm y 50 ppm de dureza cálcica, con contenido de Cl^- de 266 ppm y 133 ppm respectivamente) y teniendo en cuenta las condiciones de pH (6-7,5) y temperatura (19-25 °C), a las cuales se trabajó, se puede concluir:

* Mezcla total de inhibidor a usarse: 75 ppm

* Mejor rango de mezcla:

entre 1:1 y 2:1 para la relación Cromato-Tripolifosfato (Dureza cálcica 100 ppm)
alrededor de la relación 1:2 entre Cromato-Tripolifosfato (Dureza cálcica 50 ppm).

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede certificar el efecto sinérgico entre el cromato y el tripolifosfato para las condiciones estudiadas.

La mezcla Cromato-Tripolifosfato es eficiente de acuerdo a los resultados obtenidos pues presenta alrededor de 84% de eficiencia para el rango óptimo cuando el agua empleada tiene una dureza cálcica de 100 ppm y 266 ppm de iones Cl^- y alrededor de 91% cuando se tiene una dureza cálcica de 50 ppm y 133 ppm de iones Cl^- .

Al ensayarse 2 calidades de agua en base a la dureza cálcica de la misma se esperó un efecto distinto al obtenido puesto que la inhibición del Polifosfato se mejora a medida que aumenta la dureza del medio. Sin embargo, como se utilizó Cloruro de Calcio y Magnesio para preparar el agua, a medida que aumenta la dureza también aumenta la cantidad de iones Cloruro. De esta manera, el efecto de los iones Cl^- es superior al de la

dureza y prácticamente fue determinante en los resultados obtenidos.

En presencia de iones cloruro es importante la dosificación de inhibidor a emplearse, pues éstos favorecen la formación de picaduras. Además, si el inhibidor es anódico, como en nuestro caso, insuficiente cantidad del mismo originará áreas anódicas pequeñas frente a unas catódicas grandes.

El empleo de mezclas de Cromato y Tripolifosfato permite reducir el efecto contaminante de la utilización del Cromato puro, cuyo uso se viene prohibiendo debido a las regulaciones ecológicas. Las pruebas estudiadas demostraron que la eficiencia de la inhibición de la mezcla es similar e inclusive mayor que la del Cromato.

Se construyó un equipo en el que se ensayó la mezcla inhibidora Cromato-Tripolifosfato. En este equipo se pueden realizar pruebas similares variando, por ejemplo, la calidad del fluido corrosivo, el tipo de inhibidor, así como otros parámetros (temperatura, pH, etc.).

CAPITULO II

SISTEMAS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO Y USO DE PROGRAMAS SIMPLES DE INHIBIDORES


2.1 SISTEMAS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO

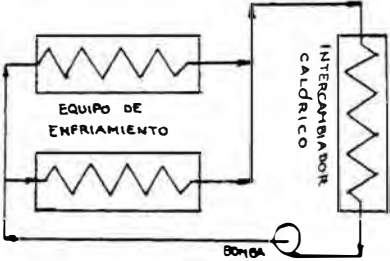
Los sistemas de agua de enfriamiento están diseñados para proporcionar un enfriamiento adecuado a los fluidos o gases de los procesos. El ingeniero de diseño pone todo su conocimiento y experiencia en cada sistema para proporcionar una operación libre de problemas, una larga vida al equipo y una máxima eficiencia para el usuario de este equipo. Asumiendo un diseño de ingeniería apropiado, el sistema tendrá una operación de tanta duración como si las características del diseño original no hubiesen sido cambiadas. Sin embargo, hay diversos factores que pueden afectar la buena performance del sistema de enfriamiento, entre los cuales podemos citar el agua empleada y principalmente los contaminantes que ésta acarrea. Estos contaminantes pueden causar severa pérdida en la eficiencia de la transferencia de calor y el rápido deterioro del metal y de los compuestos no metálicos.

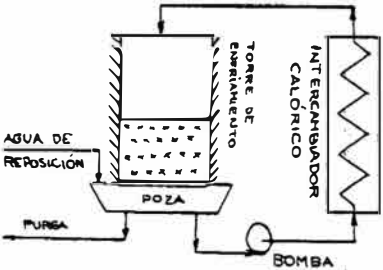
Por medio del proceso corrosivo que se favorece con el medio acuoso y los contaminantes que presenta, se disuelven rápidamente los compuestos metálicos. Un control apropiado en el sistema de enfriamiento recirculante

proporcionará una operación eficiente y ayudará a evitar los principales problemas que se dan en este tipo de procesos, como son: incrustación, corrosión, ensuciamiento y/o actividad microbiológica. Los controles mantenidos son todos diseñados para eliminar o minimizar estos cuatro problemas. (1)

Encontramos tres tipos de sistemas de agua de enfriamiento en uso hoy en día. Los sistemas básicos son conocidos como sistemas de un solo paso, de recirculación cerrada y de recirculación abierta. A continuación detallamos las características principales de cada uno de ellos (2). Ver Tabla a.

SISTEMA DE ENFRIAMIENTO	CARACTERISTICAS	PROBLEMAS MAS COMUNES
<p data-bbox="495 456 801 488">DE UN SOLO PASO</p> 	<p data-bbox="1077 456 1765 568">Son los más simples y el agua pasa a través del sistema una sola vez.</p> <p data-bbox="1077 608 1765 799">Se usa en plantas industriales o domésticas que ofrecen grandes suministros de agua.</p> <p data-bbox="1077 839 1765 1110">La tendencia es dejar este sistema pues contamina grandes volúmenes de agua que son difíciles de tratar en forma efectiva y económica.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li data-bbox="1803 456 2011 488">-Corrosión <li data-bbox="1803 528 2011 639">-Incrustación <li data-bbox="1803 679 2033 711">-Sedimentos <li data-bbox="1803 751 2033 951">-Crecimientos Biológicos
<p data-bbox="439 1222 920 1254">DE RECIRCULACION CERRADA</p>	<p data-bbox="1077 1190 1783 1382">En este caso el agua está completamente confinada dentro del sistema y sólo necesita una cantidad pe-</p>	

SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO	CARACTERISTICAS	PROBLEMAS MAS COMUNES
	<p>queña de agua de reposición.</p> <p>Se emplea en los radiadores de los automóviles, unidades de refrigeración, generadores eléctricos y sistemas de agua fría.</p> <p>Los productos químicos empleados para su tratamiento no se pierden pero necesitan dosis muy altas de inhibidor.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Corrosión -Incrustación -Sedimentos
<p>DE RECIRCULACION ABIERTA</p>	<p>Son los de mayor interés actualmente.</p> <p>El agua está expuesta al aire en</p>	

SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO	CARACTERISTICAS	PROBLEMAS MAS COMUNES
	<p>una torre de enfriamiento.</p> <p>Se debe añadir agua de reposición continuamente para reemplazar el agua que se evapora y la que se elimina por las purgas.</p> <p>Se usa frecuentemente en grandes centrales, plantas químicas, petroquímicas, refinerías de petróleo, fábricas de acero, papel y en gran parte de plantas de proceso. (2)</p>	<p>-Corrosión</p> <p>-Incrustación</p> <p>-Sedimentos</p> <p>(3)</p>

2.2 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIVIDAD DEL AGUA DE ENFRIAMIENTO

El agua desmineralizada es relativamente no corrosiva respecto a los aceros al carbono debido a su alta resistencia eléctrica y su baja concentración de ión hidrógeno. Sin embargo, cuando el agua desmineralizada está en contacto con la atmósfera, absorberá Dióxido de Carbono y Oxígeno y formará Acido Carbónico, el cual disminuirá su resistencia de manera que ocurrirá una corrosión significativa del acero, siendo la reacción catódica principal la reducción del oxígeno disuelto en lugar de la reducción de iones hidrógeno. En este caso, concentraciones mínimas de inhibidores tales como cromato de sodio, nitrito de sodio, polifosfatos, benzoato de sodio o bórax, son efectivos. El acero es fácilmente pasivado en agua desmineralizada o destilada porque el pH es neutro y allí no hay iones disueltos para interferir con la formación de la capa pasiva.

Las aguas industriales y domésticas contienen sustancias disueltas que aumentan su agresividad y los requerimientos de inhibidores de corrosión en varias maneras, dependiendo de la naturaleza de las sustancias.

(4)

Dentro de los parámetros que afectan la corrosividad del acero en los sistemas de enfriamiento podemos citar:

agua. (6)

En la tabla N° 1 se muestran datos de la velocidad de corrosión a medida que aumenta la cantidad de iones cloruro presentes en el agua de enfriamiento.(7)

Cl ⁻ (ppm)	V corr (mpy)
0	21
1,21	25,98
30,34	31
2123,9	24

TABLA N° 1

Los resultados de la tabla N° 1 se muestran en la gráfica N° 1.

Entre las soluciones que contienen alto cloruro podemos considerar las salmueras y el agua de mar.

Por ser alto el contenido en iones cloruro, estas soluciones serán muy corrosivas frente a metales como el hierro, zinc y aluminio.

Los inhibidores utilizados en salmueras son los que se conocen como pasivantes, es decir, anódicos. Los cromatos son los más empleados.

Los cromatos tienen muy buenas propiedades como inhibidores en salmueras a bajas temperaturas. Sin embargo, cuando ésta sube el poder inhibidor se debilita.

En la tabla N° 2 se puede apreciar el efecto de la

EFFECTO DE LOS CLORUROS SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSION

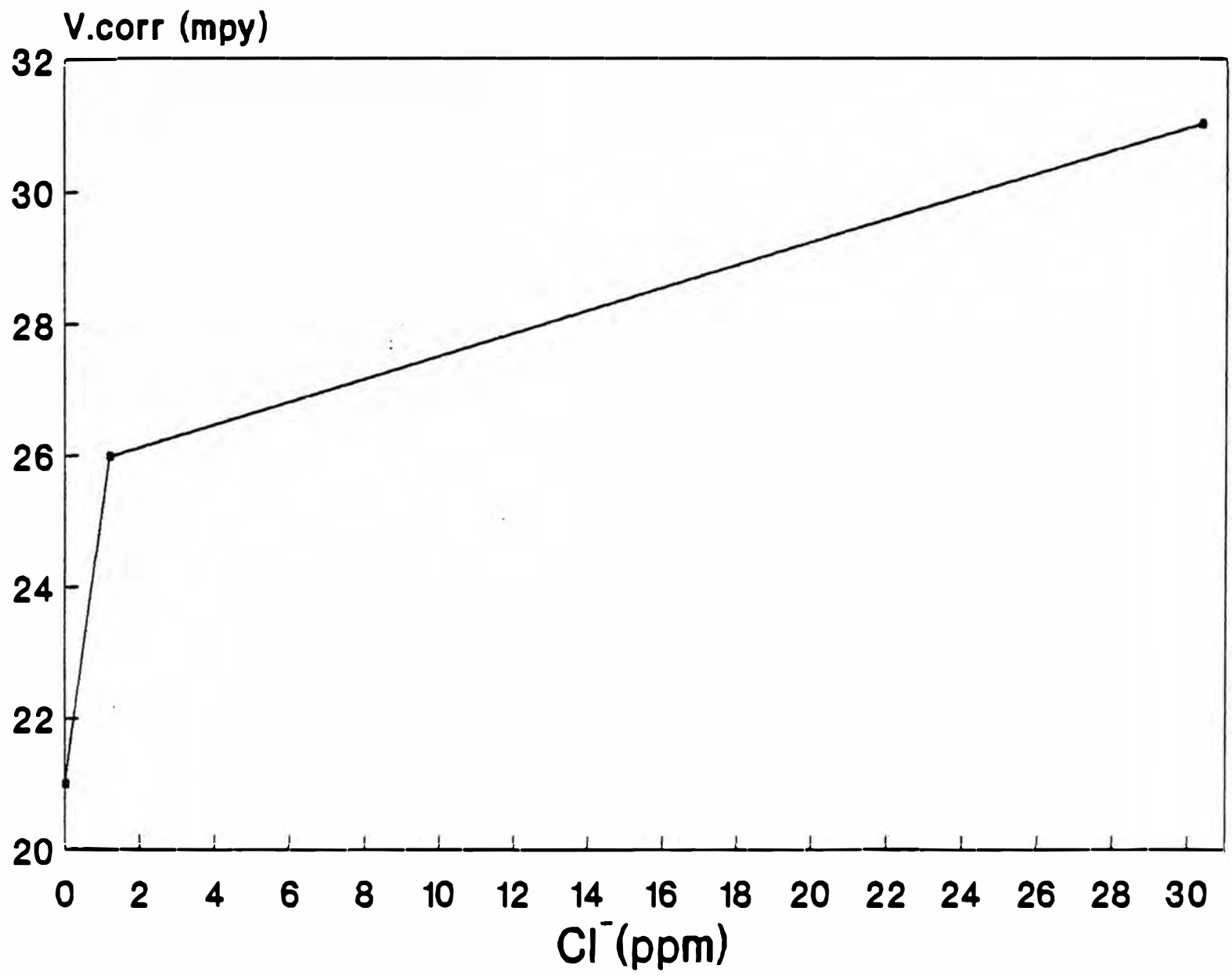


Grafico No. 1

concentración de cromato de sodio y de cloruros sobre la corrosión del acero dulce a una velocidad de 0,37 m/s , 14 días de ensayo y a 20 °C. (7)

$\text{Na}_2\text{Cr O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ppm)	100	500	1000
Cl^- (ppm)	Velocidad de corrosión (mpy)		
0,0	0,1	0,1	0,0
1,21	0,49	0,0	0,0
30,34	1,12	1,2	0,8
2123,9	1,7	1,6	1,5

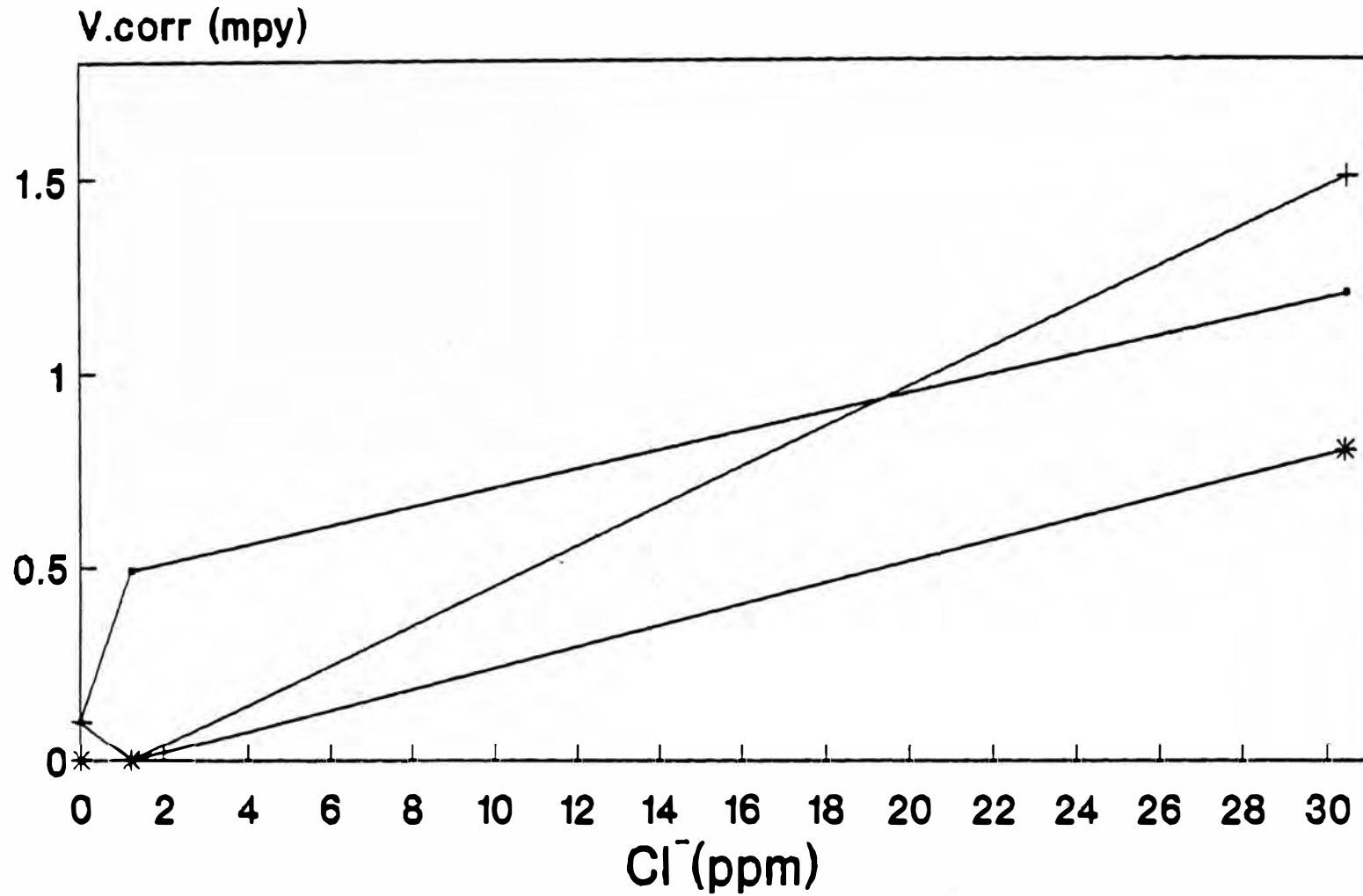
TABLA N° 2

Para esquematizar los resultados de la tabla anterior se muestra la gráfica N° 2 .

La concentración de inhibidor depende no sólo de la concentración en ión cloruro, sino también de la naturaleza del catión. Así, por ejemplo, se recomienda para las salmueras de CaCl_2 una concentración de 1,6 g/l de $\text{Na}_2\text{Cr O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ajustando con NaOH el valor del pH dentro del rango recomendado de 9,5 a 10. Cuando la salmuera es de NaCl o MgCl_2 , la concentración recomendada de inhibidor es el doble.

En aquellos casos en que no se pueden usar cromatos se puede utilizar Na_2HPO_4 a concentraciones similares que con aquellos.

EFFECTO DEL CROMATO EN PRESENCIA DE IONES CLORURO



— 100 ppm C

+ 500 ppm C

* 1000 ppm C

C = Cromato (ppm)

Grafico No 2

Un caso particular es el que concierne a la refrigeración de motores Diesel por agua de mar. En este caso, a parte de la corrosión típica por cloruros, se dan fenómenos de cavitación debido a las vibraciones producidas en ciertas partes del motor en contacto con el agua de mar; en dichos casos se recomienda usar como inhibidor una concentración de 4 g/l de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. (5)

OXIGENO (O_2)

En agua neutra el oxígeno causa corrosión; por lo tanto, si se le reduce a menos de 0,1 ppm por acción de algún compuesto de limpieza o por despojo, se proporciona un control suficiente para algunos sistemas. El oxígeno puede ser utilizado en la pasivación del acero mediante la adición de un inhibidor pasivante. Los inhibidores orgánicos son rara vez efectivos contra el ataque causado por oxígeno a menos que contengan grupos pasivantes, tales como benzoato o nitrito. (4)

- PH

El pH del agua debe ser determinado con exactitud, debido a que cualquier ajuste sobre él es usualmente muy importante en el control de depósitos y control de corrosión en sistemas de recirculación abierta. (8)

Además nos indica el tipo de inhibidor de corrosión que es más efectivo y más económico para cada caso.

- VELOCIDAD DEL FLUIDO CORROSIVO

Los flujos de agua incrementan la corrosión debido a que se llevan oxígeno hacia el metal y a la vez transportan productos de corrosión. Las altas velocidades favorecen la erosión de la superficie del metal y de las películas protectoras que se forman.

Cuando la velocidad del agua es muy baja entonces los sólidos suspendidos se depositan formando celdas de corrosión local.

Es recomendable emplear una velocidad intermedia que normalmente está alrededor de 1 m/s. (2)

- TEMPERATURA

Las altas temperaturas incrementan la velocidad de corrosión y disminuyen la tendencia de los inhibidores para ser adsorvidos por la superficie del metal. Los inhibidores que forman precipitados son los menos efectivos a elevadas temperaturas debido a que se incrementa la solubilidad de la película protectora. Los polifosfatos, por ejemplo, son hidrolizados en presencia de agua caliente para formar ortofosfatos, el cual tiene

un menor poder inhibidor. Muchos compuestos orgánicos son inestables alrededor de 200 °C y sólo pueden proporcionar una inhibición temporal en los mejores casos.

La mayoría de los inhibidores cumplen una buena performance a temperatura ambiente.

- BICARBONATO (HCO_3^-)

El bicarbonato, en aguas duras, puede ser utilizado para la inhibición natural mediante la formación de precipitados. En agua blanda, los inhibidores de corrosión deben ser usados si el dióxido de carbono está presente en exceso, dada la condición ácida que produce.

- CATIONES METÁLICOS

Los iones sodio y potasio no tienen efecto particular sobre los inhibidores; el calcio y el magnesio pueden ser usados para formar precipitados protectores, pero a altas concentraciones interfieren con los inhibidores al precipitar depósitos no protectores y haciendo precipitar algunos inhibidores como el fosfato y el silicato. Concentraciones muy pequeñas de iones metálicos pesados, tales como el cobre y el mercurio, pueden causar severa interferencia con los inhibidores. (4)

INHIBIDORES COMERCIALES EN SISTEMAS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO

En los pasados 25 años se han desarrollado diversos productos químicos para proteger al acero con una película tan delgada que no afecte la transferencia de calor. Estas sustancias son llamadas inhibidores de corrosión. Algunos trabajan en los cátodos y algunos en los ánodos. Los inhibidores de corrosión reducen o detienen la corrosión por interferencia con el mecanismo. En la práctica usualmente afectan la celda de corrosión del ánodo o del cátodo.

Los inhibidores de corrosión anódicos, también llamados pasivadores, interfieren con la reacción anódica. Aunque pueden ser efectivos pueden también ser peligrosos si se hallan presentes en cantidades insuficientes, ocasionando corrosión en las áreas desprotegidas y el resultado será una severa picadura.

Los inhibidores catódicos, quienes interfieren en la reacción catódica, reducen el índice de corrosión en proporción directa a la reducción del área catódica desprotegida. A menudo se les conoce como inhibidores seguros o agentes bloqueadores. Además, algunos productos químicos como los polímeros, por ejemplo, sirven como inhibidores de corrosión general protegiendo la superficie anódica y catódica. (2)

A continuación mencionamos algunos de los programas simples más usados para el acero, como son:

- * Nitritos (NO_2^-)
- * Silicatos (SiO_2^-)
- * Molibdatos (Mo O_4^-)
- * Fosfatos (PO_4^{3-})
- * Sales de zinc
- * Carbonato de calcio

La descripción de éstos se presentan en la Tabla b.

INHIBIDORES	CARACTERISTICAS DE SU ACCION
<p data-bbox="353 699 519 815">NITRITOS (NO₂⁻)</p>	<p data-bbox="674 389 2024 967">Inhibidor anódico cuya concentración necesaria en presencia de cloruros es menor que en presencia de sulfatos. El ataque sobre el acero al carbono ocurrirá si la razón en peso de inhibidor a las concentraciones de ión agresivo total es menor que uno. A bajos niveles de iones agresivos, el inhibidor deberá ser igual a la concentración de cloruros y debería exceder a la de sulfatos en 250 a 300 ppm. El rango para una buena protección está entre 300 a 500 ppm.</p> <p data-bbox="674 1007 1989 1121">Mecanismo: La capa protectora se desarrolla por la adsorción del ión nitrito, seguida por un paso de oxidación.</p>
<p data-bbox="353 1278 539 1393">SILICATOS (SiO₂⁻)</p>	<p data-bbox="674 1198 2007 1393">Inhibidores anódicos cuya acción depende del pH, temperatura y sobretudo de la composición de la solución. Son inefectivos a altas concentraciones de sólidos disueltos. La concentración de silica -</p>

INHIBIDORES	CARACTERISTICAS DE SU ACCION
<p>FOSFATOS (PO_4^{\equiv})</p>	<p>Inhibidor anódico, efectivo en presencia de oxígeno. Sus propiedades protectoras sobre el acero es función del pH (neutro o alcalino). El monosustituído es el menos protector y el trisustituído es el más protector. Depende del pH y de la calidad del agua.</p> <p>Mecanismo: El oxígeno disuelto reacciona con la superficie del metal formando una película delgada de $\alpha\text{-Fe O}$. Requiere un tiempo apreciable para su formación. El fosfato férrico precipita en las discontinuidades de la capa de óxido en forma de tapón para evitar la difusión de iones fierro. (9)</p>
<p>SALES DE ZINC</p>	<p>Inhibidor catódico que incrementa marcadamente la polarización catódica. Su acción se debe a la precipitación de hidróxido de zinc sobre las áreas catódicas como resultado del elevado pH local. La protección de las sales de zinc es estable pero no duradera. El</p>

INHIBIDORES	CARACTERISTICAS DE SU ACCION
	<p>zinc es muy efectivo combinado con muchos otros inhibidores como por ejemplo polifosfatos, fosfonatos y cromatos. (10)</p>
<p>CARBONATO DE CALCIO (Na_2CO_3)</p>	<p>Es raramente confiable para el control de la corrosión en sistemas de enfriamiento recirculante, ya que la lámina protectora de carbonato de calcio impide la transferencia de calor debido a que es difícil depositar una película de grosor uniforme a lo largo de todo el sistema.</p> <p>La formación de la película de carbonato de calcio depende de los sólidos totales disueltos, el pH y la temperatura del agua.</p>

2.4 CARACTERISTICAS DEL CROMATO

El cromato es probablemente el inhibidor anódico oxidante más conocido en sistemas de agua de enfriamiento. Actúa como un pasivador para proporcionar protección al acero mediante la reacción con los iones hierro (Fe^{2+}), con los cuales forma una película pasiva dura de óxido sobre la superficie del metal. Esta película contiene óxido férrico y óxido crómico. Una explicación ampliamente aceptada del proceso de formación de la película comprende el siguiente mecanismo:

El hierro se corroe para formar iones ferrosos en las áreas catódicas.

Los iones ferrosos son oxidados por el oxígeno disuelto en el sistema. La oxidación crítica toma lugar en la superficie adyacente al metal en presencia del ión cromato.

Debido a la reducción del cromato, el óxido crómico está incluido en la película ($Cr_2O_3 + Fe_2O_3$).

Sin embargo, a pesar de su gran efectividad dentro de un amplio rango de pH (7,5-9,5), el cromato puede causar severa picadura si es aplicado en forma insuficiente, es decir, a niveles que permitan que el ánodo no se encuentre completamente cubierto. Para alcanzar este nivel se requieren altas cantidades de cromato, lo que desafortunadamente resulta usualmente caro. Los niveles

normalmente recomendados como dosis iniciales en sistemas de recirculación abierta son de 500 a 1000 ppm de cromato de sodio, seguidos por una reducción gradual a un nivel protector mínimo que usualmente se encuentra entre 200 a 250 ppm de cromato de sodio.

Hay otro factor muy significativo para afirmar que el cromato no es la última respuesta en corrosión y es que es un inhibidor altamente tóxico, lo que lo hace particularmente inaceptable en el mercado desde el punto de vista ecológico. (11)

Los programas basados en cromato han llegado a ser el estándar de comparación de otros programas. Sin embargo, debido a las restricciones arriba mencionadas, se ha forzado a las compañías de tratamiento de agua y a los usuarios a trabajar con niveles mucho más bajos de cromato. Esto trajo como consecuencia una disminución en la efectividad del tratamiento, tanto por los problemas de picadura que se pueden presentar como por las dificultades por los depósitos. Para compensar esto se añadieron otras sustancias al cromato, resultando de ello efectos sinérgicos bastante beneficiosos y efectivos. Particularmente se le combina con inhibidores catódicos como el zinc y polifosfatos inorgánicos.

Los inhibidores anódicos, como el cromato, trabajan por interferencia con la reacción anódica:



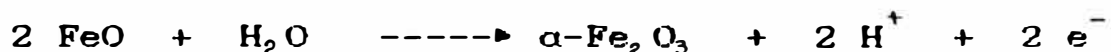
Mientras que reducen las áreas anódicas aprovechables sobre la superficie del metal, raramente son capaces de eliminar todo el potencial de las regiones corrosivas. Están considerados dentro de los inhibidores peligrosos pues disminuyen la corrosión total, pero conducen a una más rápida disminución de las áreas que se corroen, por lo que la intensidad del ataque local aumenta (picadura).
(10)

El cromato de sodio no requiere oxígeno para ser efectivo. Incrementa la razón de pasivación anódica hasta el punto que los ánodos son polarizados a un potencial pasivo (o potencial de Flade). La adsorción del inhibidor sobre las áreas anódicas también juega un papel importante dentro del proceso debido a que decrece la corriente de corrosión requerida por el ánodo para alcanzar el potencial pasivo crítico.

Cuando se usa una cantidad insuficiente del inhibidor, la curva anódica interseca a la catódica en una región anódica o ya sea en la región activa o pasiva. En el primer caso, la corrosión procederá a razones altas; en el último caso, la pasividad es inestable y el potencial oscilará, resultando usualmente en picadura del metal. (4)

El cromato también tiene un segundo modo de inhibición. Actúa como un inhibidor catódico a concentraciones de 15 a 25 ppm, significativamente por

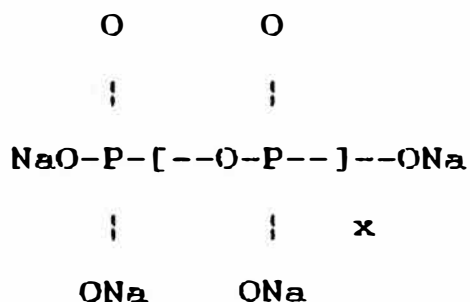
debajo del valor crítico. El acero debe ser protegido por otro mecanismo. Una propuesta es considerar el medio acuoso como la fuente de oxígeno necesario para producir la capa de óxido protector, con el inhibidor actuando como un receptor de electrones. El producto de reducción del cromato, Cr_2O_3 , no llega a ser parte de la capa protectora sobre la superficie del acero. (9)



2.5 CARACTERISTICAS DEL POLIFOSFATO

Los polifosfatos son los inhibidores catódicos más ampliamente usados. Se han usado por más de cuarenta años y es uno de los tratamientos inhibidores más económicos. Ellos trabajan formando una película o lámina delgada que contiene calcio, hierro y fosfato sobre las regiones de superficie catódica.

Su fórmula general es la siguiente:



$x = 0$, Ortofosfato

- x 1 , Pirofosfato
- x 2 , Tripolifosfato
- x 12-14, Polifosfato

Es necesaria la presencia de iones metálicos divalentes para una inhibición efectiva del acero, particularmente de calcio, lo que implica tener un sistema con cierta dureza para usar el polifosfato como tratamiento inhibitor. La necesidad de calcio u otros iones multivalentes sugiere la formación de un complejo coloidal cargado positivamente que migra al cátodo formando una película polimérica amorfa que se autolimita. El complejo catiónico se explica asumiendo que el calcio intercala la cadena de polifosfato. Las partículas coloidales son entonces el resultado de numerosos complejos catiónicos unidos unos con otros a través de los iones calcio. La fuente adicional de cargas positivas puede consistir de otros iones calcio que son adsorvidos por el fosfato. (9)

La película de polifosfato que se forma se sedimenta en las zonas anódicas (donde se suelta el Fe) y funciona como protección anódica; así mismo, trabaja como anti-incrustante al secuestrar a los iones calcio y magnesio. (3)

La acción inhibitora de los polifosfatos no es radicalmente alterada por la longitud de la cadena del polímero. El pirofosfato es más susceptible a la

precipitación y, con excepción del rango alcalino, parece algo menos estable que los polímeros superiores. La susceptibilidad de las sales de calcio a la precipitación también se incrementa a muy largas longitudes de cadena. El rango óptimo para el control de corrosión parece estar desde $x=3$ hasta cerca de 20.

Normalmente se mantienen niveles de polifosfato de 10 a 15 ppm para el control de la corrosión en agua circulante, mientras que aproximadamente el doble de estos niveles son aconsejables durante los primeros días de tratamiento.

El no mantener un pH adecuado es probablemente la causa más frecuente para obtener pobres resultados con polifosfatos. (10)

El rango óptimo para el control de la corrosión de los metales ferrosos con los polifosfatos es de un pH de 5 a 7. El grado de inhibición simplemente decrece cuando el pH cae apreciablemente por debajo de 5. Los problemas son más complejos, aunque quizás menos notorios, cuando éste excede de 7.

Al incrementar los niveles de pH se promueve la tuberculación, la cual es particularmente susceptible a la acción perjudicial del incremento del pH. Normalmente, el ataque en un agua no tratada se da por lo general a niveles de pH más bajos. Este llega a ser progresivamente más localizado a medida que el pH sobrepasa de 7. El

polifosfato disminuye la razón de ataque pero no altera el tipo del mismo.

Además, el grado de inhibición llega a ser menos pronunciado a niveles de pH apreciablemente por encima de 7. La eficacia inhibidora decae progresivamente a medida que el pH crece sobre 7. La deterioración de la inhibición llega a ser un tanto pronunciada alrededor de pH 7,4 o por encima. La inhibición en aguas con alto contenido de sólidos parece un tanto más sensible a pHs excesivos que en el caso de aguas con bajo contenido de electrolitos, pero en ningún caso el polifosfato se acerca a su acción inhibidora óptima a valores de pH mayores.

La disminución de la inhibición no parece provenir de la precipitación del fosfato. Los depósitos de fosfato de calcio raramente llegan a ser apreciables a razones bajas de dosis empleadas. Aparentemente la calidad de la película formada a estos valores de pHs más altos es inferior.

La inhibición por polifosfatos proviene de su acción sobre el cátodo. Ellos incrementan marcadamente la polarización catódica y de esta manera limitan el ataque. La figura N^o 3, contiene los datos de polarización para las pruebas de aereación diferencial en conjunto con la figura N^o 4. El tratamiento con fosfato de sodio en cristales incrementa marcadamente la pendiente del lado catódico de la curva; ésta es una causa principal para el

Influencia del Polifosfato sobre las
celdas de aereación diferencial

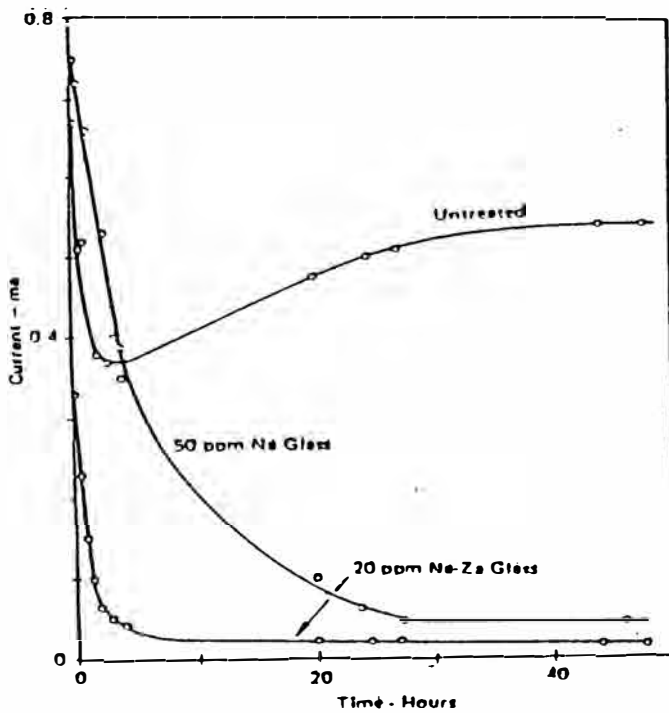


FIGURA Nº 3

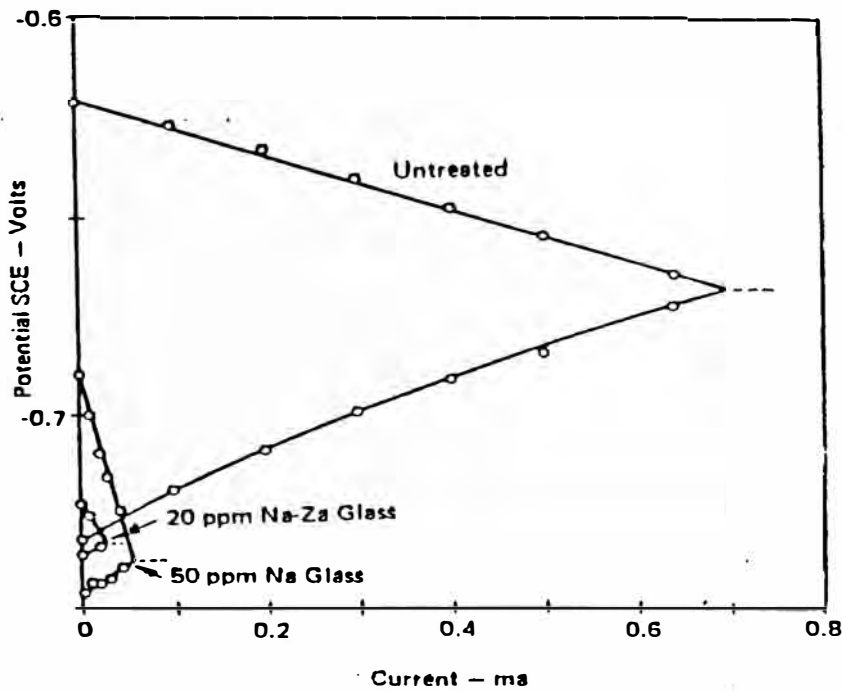


FIGURA Nº 4

nivel de corrosión más bajo (la inhibición del ataque).

El incremento de la polarización es causado por un complejo de calcio soportando una película de fosfato que se forma en el cátodo sobre una superficie lisa, los colores de interferencia iridiscentes proporcionan una evidencia visual de tal película. Los patrones de difracción de rayos X muestran que la película es amorfa.

Cuando la película amorfa del polifosfato está bien establecida sobre un cátodo de acero promueve un cambio de potencial en una dirección activa (Fig. Nº 3). La película disminuye la diferencia de potencial de la celda. Esto llega a ser un factor inhibitor significativo una vez que la película está bien desarrollada. Este cambio de potencial puede ser otra manifestación de la restricción de la película del acceso del oxígeno a la superficie del metal. (12)

Los programas basados en polifosfatos se pueden usar en presencia de contaminantes como amoníaco, hidrógeno, sulfuro y materia orgánica manteniendo un control sobre parámetros como el pH. Los iones aluminio y zinc tienden a causar ensuciamiento y remoción del inhibidor al precipitar el polifosfato.

Pruebas realizadas en torres de enfriamiento (13) muestran índices de corrosión de 2 a 5 mpy para acero al carbono y de 5 a 10 mpy para tubos de acero al carbono de

intercambiadores.

En general estos resultados fueron considerados muy aceptables pero inferiores al cromato.

Los polifosfatos tienen la desventaja de que sirven como nutrientes biológicos, los cuales se adhieren a la superficie del metal y son nocivos a la inhibición, ya que forman celdas de aereación diferencial e impiden el acceso del inhibidor a la superficie. Además, pueden revertirse a ortofosfatos y reaccionar mol a mol con la dureza en aguas de alta temperatura y pH mayor de 8,5.

Se les utiliza en combinación con tratamientos orgánicos y en acción sinérgica con los cromatos. (10)

CAPITULO III

MEZCLA DE INHIBIDORES EN SISTEMAS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO

3.1 SINERGISMO

Los inhibidores de corrosión se utilizan con mucha frecuencia combinados con otros inhibidores.

Se ha observado que las combinaciones de inhibidores muestran una eficacia bastante superior a la que se esperaría de la simple adición de sus efectos individuales. A este fenómeno se le denomina **sinergismo**.

Destacados ejemplos de **sinergismo** lo proporcionan las mezclas binarias o ternarias de iones cromato, fosfato y zinc, utilizadas en la inhibición de circuitos de refrigeración y la de aminas aromáticas con iones halógenos que inhiben la corrosión metálica en medios ácidos. Las interpretaciones de este efecto están aún lejos de resultar totalmente convincentes; algunas explicaciones podrían ser:

- a) Que la adsorción de iones halógenos carga al metal negativamente, favoreciendo la adsorción de los grupos amina de carácter catiónico.
- b) Que unos constituyentes tienen efecto catalítico sobre la precipitación de los otros, papel que parece

desempeñar el ión cromato respecto de los iones fosfato y zinc.

- c) Que facilitan el acceso de otros componentes hasta la superficie metálica.
- d) Que cambian la morfología de las capas protectoras, etc.

Numerosas combinaciones de químicos se ha recomendado para el tratamiento de aguas de enfriamiento y así como con los productos más comerciales, algunos tienen buena performance, otros son virtualmente inútiles y unos pocos nocivos. (5)

3.2 MEZCLA DE INHIBIDORES COMERCIALES

Se han desarrollado muchas combinaciones que son capaces de proporcionar una mayor protección bajo la amplia variedad de condiciones de operación de una planta.

Mezclas de compuestos que contienen iones zinc o cromato se usan ampliamente en la industria, particularmente donde los problemas de corrosión son severos y los metales pesados son ambientalmente aceptables. Los programas de tratamiento de los metales no pesados (no zinc o cromato) están recibiendo una mayor atención debido a las restricciones de los gobiernos por la descarga de efluentes. (9)

A continuación se describen las características de algunas de las mezclas inhibidoras más frecuentemente utilizadas. Entre ellas la mezcla Cromato-Polifosfato, que fue la empleada en el estudio.

3.2.1 CROMATO-POLIFOSFATO

Fueron los primeros inhibidores multicomponentes de la generación moderna. Estas mezclas reducen el número de áreas activas y proporcionan mejor inhibición global que los compuestos solos.

Kahler y George recomendaron niveles de 50 a 75 ppm de mezcla inhibidora y notaron que las dosis de inhibidor variaban con la severidad del problema particular. (10, 5, 14)

La mezcla cromato-polifosfato es también efectiva para la protección de metales no ferrosos en sistemas de enfriamiento. Esto incluye cobre y sus aleaciones, aluminio, acero galvanizado y soldaduras.

Al tratamiento cromato-polifosfato se le denominó "dianódico", pero en realidad, a los niveles de concentración involucrados, la función principal de ambos constituyentes es como polarizadores catódicos. Esta parece ser la función inhibidora principal de la mezcla; la insensibilidad relativa a

la inhibición por la concentración de sales es compatible con tal acción, es decir, con la polarización catódica.

Hay considerable incertidumbre de por qué una mezcla de estos dos inhibidores es superior a cada inhibidor solo. Se sugirió que la mezcla limpia los productos de corrosión y proporciona rápido acceso de cromato a la superficie entera del metal. La mezcla refleja el rápido establecimiento de protección característica del cromato. Esto sugiere que la formación más lenta de la película de polifosfato sirve para reforzar al cromato.

Probablemente la principal ventaja de la combinación cromato-polifosfato es su eficiencia para controlar la corrosión tanto para componentes ferrosos como no ferrosos de un sistema de enfriamiento bajo condiciones severamente agresivas. Además, el control de este tratamiento no es particularmente difícil o crítico.

La mezcla cromato-polifosfato permite que la concentración de cromato descienda por debajo de las crítica. Esto implica sacrificar en cierto grado la eficiencia inhibidora pero se consigue una protección adecuada contra la formación de picaduras en el tratamiento de grandes volúmenes de agua que se emplean en las torres de enfriamiento. (7)

El nivel crítico con cromato es alrededor de 100 mg de Na_2CrO_4 por litro o mayores dependiendo del tipo de concentración de iones presentes.

En muchas instancias los polifosfatos tienden a reemplazar a las formulaciones basadas en cromato. Para dar una buena protección los polifosfatos necesitan una razón $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ca}$ de aproximadamente 2/1 para el acero y una velocidad y contenido de oxígeno mínimo en el agua. (15)

La gráfica N° 5 muestra una comparación realizada por H.L.KAHLER de cantidad de cromato solo, polifosfato solo y una mezcla de ambos. Para igual cantidad de días ensayados se puede observar que la mezcla cromato-polifosfato presenta una marcada protección frente al polifosfato solo. Al mismo tiempo se observa que la eficiencia inhibidora prácticamente no varía al reducir la cantidad de cromato a la tercera parte y sustituirla por polifosfato. Esto nos indica que la combinación de estos inhibidores muestra un acusado sinergismo.

El tratamiento dianódico también es usado en sistemas recirculantes cerrados, con dosis que fluctúan entre 40 y 60 ppm, con un pH del agua de 5,5 a 7. La relación cromato-fosfato óptima es aquí 3/1.
(3)

Para evitar el peligro de las concentraciones

PROTECCION CONTRA LA CORROSION EN LA
MEZCLA CROMATO - FOSFATO EN SISTEMAS DE
AGUA DE ENFRIAMIENTO

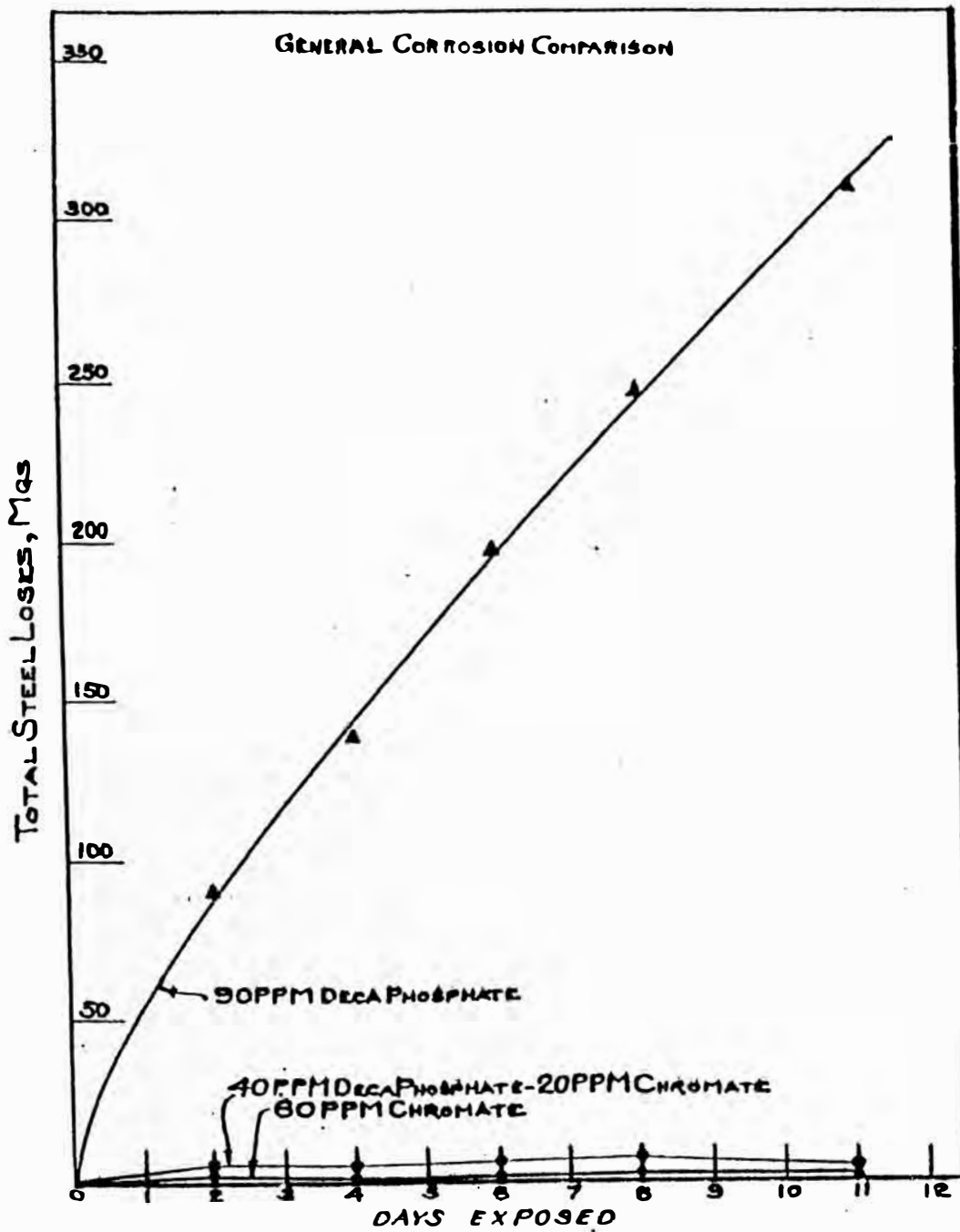


FIGURA NO 5

insuficientes y particularmente la corrosión localizada se añade al agua la mezcla cromato-polifosfato que permite la formación de la película fosfato-férrico que es difícilmente soluble. Son necesarias muy pequeñas adiciones de esta mezcla aún en aguas que contengan iones cloruro.

Por ejemplo, para el agua de mar basta 57 ppm de fosfato y 54 ppm de dicromato. Es aconsejable elegir un contenido de cromato en la mezcla que sea menor que el fosfato. (16)

Una desventaja es que el cromato en la mezcla es susceptible a reducción por contaminantes. De otro lado, debido a que el componente del polifosfato es un nutriente para crecimientos biológicos, se incrementa la necesidad para el control de tales crecimientos. (10)

3.2.2 CROMATO/ZINC

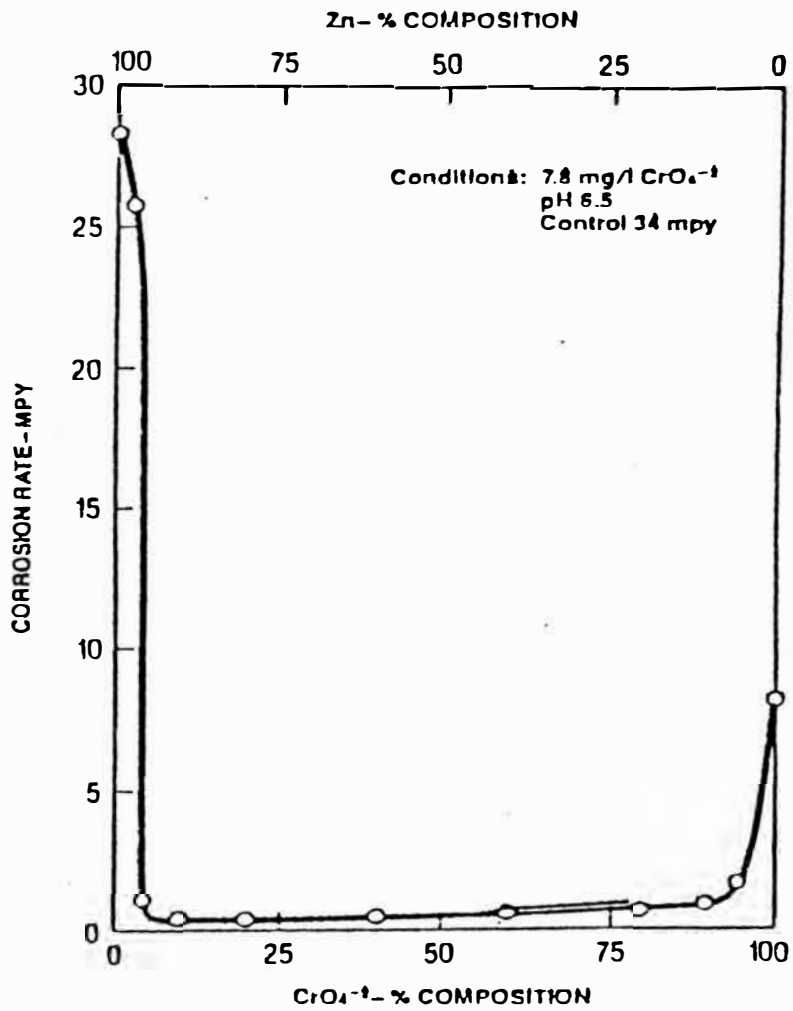
Es uno de los tratamientos multicomponentes más efectivos. Inhibe la corrosión del acero al carbono mediante la disminución de la reacción de reducción de oxígeno y es así clasificado como inhibidor catódico. Ambos compuestos de esta formulación, iones zinc y bajo nivel de cromato, son también inhibidores catódicos, como se estableció

previamente. Tan pequeño como un 5% de cualquier componente mostrará significativa acción sinérgica para metales ferrosos, aunque por lo menos 20% de cada ingrediente parece ser óptimo, como se muestra en la figura N^o 6. Tanto el zinc como el cromato existen como especies individuales en solución, sin la formación de compuestos específicos o intermedios.

El efecto de la adición de zinc (5 a 10 ppm como ión zinc) para bajos niveles de cromato (arriba de 20 ppm de cromato), es sinérgico y reduce significativamente el ataque local. La formulación ha ampliado la aplicabilidad a sistemas multimetal. Es capaz de proteger metales con base de cobre, incluyendo latón admiralty, aleaciones de aluminio y acero galvanizado. La protección proporcionada por el tratamiento cromato-zinc para estos sistemas multimetal es la reducción del ataque general y la prevención del ataque galvánico causado por la reducción de la deposición del metal.

Las concentraciones normales en el sistema de recirculación de agua de enfriamiento son aproximadamente 10 ppm por cada ión de zinc y cromato.

El tratamiento cromato-zinc es insensible a temperaturas normales de operación y sobre todo a la agresividad del agua. El pH del sistema puede estar



Influencia del ZINC/CROMATO en el grado de corrosión del acero

FIGURA Nº 6

en el rango de 5,5 y 7,5, siendo más aceptable un pH de 7. Inclusive después de un contratiempo mayor debido a valores muy altos de pH, la película protectora es rápidamente reestablecida.

Aunque el cromato-zinc es la formulación más cercana al tipo ideal de un sistema inhibidor, tiene algunas desventajas:

- a) No tiene efecto inhibidor de umbral sobre capas de carbonato y sulfato de calcio.
- b) Carece de fuerza detergente, tal que la superficie del metal para ser protegida debe estar libre de depósitos y/o incrustaciones.
- c) Cuando el pH sobrepasa el valor de 7,5 ocurrirá precipitación de iones zinc para formar sales básicas insolubles de zinc.

Estas desventajas están salvadas por la adición de fosfonato AMP. El fosfonato evita las capas de carbonato y sulfato de calcio, extiende el rango de pH por encima de 9 debido a la estabilidad incrementada que AMP da a los iones zinc y añade fuerza detergente para mantener limpia la superficie del metal.

El cromato-zinc no es nutriente para crecimiento biológico, simplificando las medidas biocidas. La adición de AMP mostrará mínima degradación a ortofosfato en presencia de cloro. Los

iones zinc que están estabilizados a alto pH también mejoran la resistencia de AMP para la degradación.
(9)

3.2.3 CROMATO-ZINC-POLIFOSFATO

Por muchos años esta combinación ha sido un tratamiento estándar para el agua en sistemas de enfriamiento recirculante. El dicromato o cromato de sodio, o el ácido crómico y una sal de zinc se acostumbran combinar en una preparación con polifosfato de sodio en un paquete separado.

El pH de la mezcla cromato-zinc es bajo, usualmente menor que 1 y si el polifosfato fuera incluido en la misma solución se hidrolizaría rápidamente a ortofosfato. Cuando se usa material granular los tres químicos pueden estar presentes en la misma mezcla. Se incluye también 10 ó 20 por ciento de sulfato de sodio para prevenir el endurecimiento y controlar el ensuciamiento.

Para evitar la picadura, el pH del agua de enfriamiento debe ser más bien bajo al usar el tratamiento cromato-zinc-polifosfato; la inyección ácida es invariablemente necesaria. Mantener el pH alrededor de 6 imposibilita la precipitación de fosfato de calcio o carbonato de calcio y así se

minimiza la capa o ensuciamiento por estas sales. Cuando se usa cualquier tratamiento que incluya polifosfato se debe poner particular atención a la dureza cálcica.

Rangos de operación adecuados en aguas de enfriamiento tratadas con cromato-zinc-polifosfato son los que siguen:

pH	6,0-6,5
$\text{CrO}_4^=$	20-25 ppm
$\text{PO}_4^=$	5-10 ppm (total)
Zn	2,5-3,0 ppm
CaH	400 ppm como máximo (dureza cálcica)

Si la concentración de polifosfato cae por debajo de 1 ppm, un repentino ataque de picadura severa se puede experimentar, particularmente en intercambiadores de calor con temperaturas por encima de 140°F. También, los tratamientos con cromato no son adecuados para sistemas que contienen aleaciones de aluminio; ellos proporcionan excelente protección para acero dulce, acero inoxidable, latón admiralty y aleaciones de cobre-níquel. (17)

3.2.4 CROMATO-ZINC-POLIACRILAMIDA HIDROLIZADA

La protección la corrosión con esta combinación es la misma que el programa previo, pero

en este caso, tanto la formación de escamas como el ensuciamiento se previenen o son inhibidos mediante la acción dispersante del copolímero aniónico de poliacrilamida hidrolizada. La afirmación de que algunos agentes dispersantes pueden remover las escamas y depósitos existentes debería ser vista con escepticismo; esto podría suceder pero no muy a menudo. Los depósitos de fosfato de calcio, sin embargo, sí parecen ser disueltos lentamente por las poliacrilamidas hidrolizadas. Dos a tres partes por millón de fosfato se encuentran en el agua recirculante por muchas semanas después de cambiar de polifosfato a poliacrilamida. Por supuesto, los tubos obstruidos con gruesas capas no pueden ser limpiados con cualquier tratamiento químico.

Las poliacrilamidas tienden a atacar a las aleaciones de cobre y para prevenir esto, usualmente se incluye en la formulación del polímero un inhibidor orgánico, cuyo nombre es 2-mercaptobenzotiazol de sodio.

La turbidez y los sólidos suspendidos a menudo se incrementan en el agua recirculante después de iniciar un tratamiento con poliacrilamida; este es un índice de la eficacia del dispersante. Las condiciones siguientes son recomendadas para el tratamiento cromato-zinc-poliacrilamida:

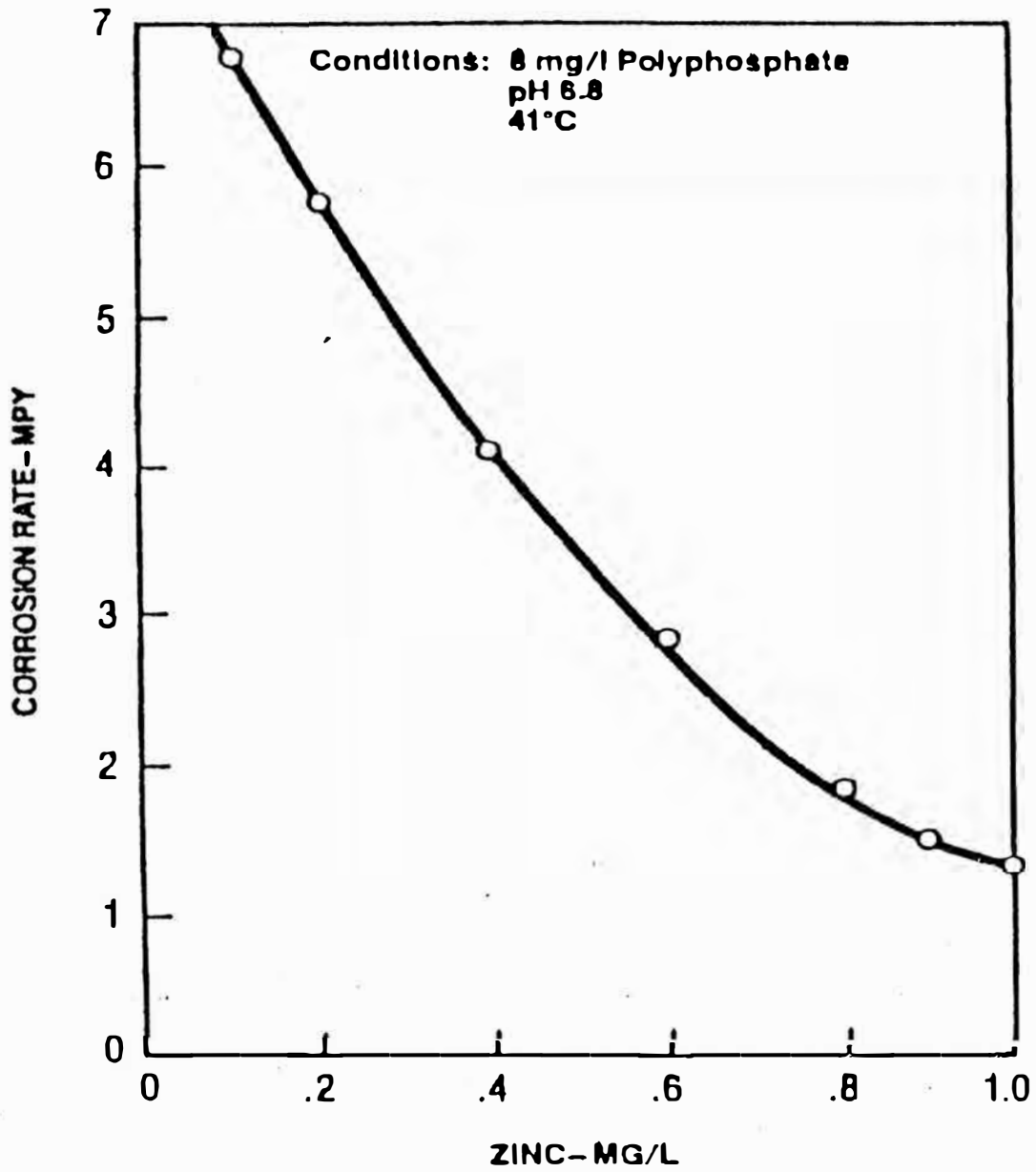
pH	7,0-7,5
CrO ₄ ⁼	15-20 ppm
Polímero	1,5-3,0 ppm
Zn	1,5-2,0 ppm
CaH	1000 ppm como máximo (dureza cálcica)

Se recomienda a veces tratamientos con bajo cromato, pero los que se inician con 3 a 5 ppm de cromato, eventualmente parecen terminar dentro del usual rango de 15 a 20 ppm para lograr un control aceptable de la corrosión. (17)

3.2.5 ZINC-POLIFOSFATO

La adición de zinc a los polifosfatos no hace apreciable cambio a la naturaleza general de estos últimos. Este sistema mantiene su insensibilidad a la concentración electrolítica, su inhibición de umbral para carbonato y sulfato de calcio, su habilidad para proteger tanto a los metales ferrosos como no ferrosos y sus propiedades detergentes. También permite a los iones metálicos multivalentes formar complejos coloidales cargados positivamente.

El zinc incrementa la razón a la cual la película protectora se forma sobre la superficie del metal. Esta formación rápida de la película protectora mejora la protección a la corrosión



Influencia del Polifosfato-Zinc en el
gardo de corrosión del acero

FIGURA Nº 7

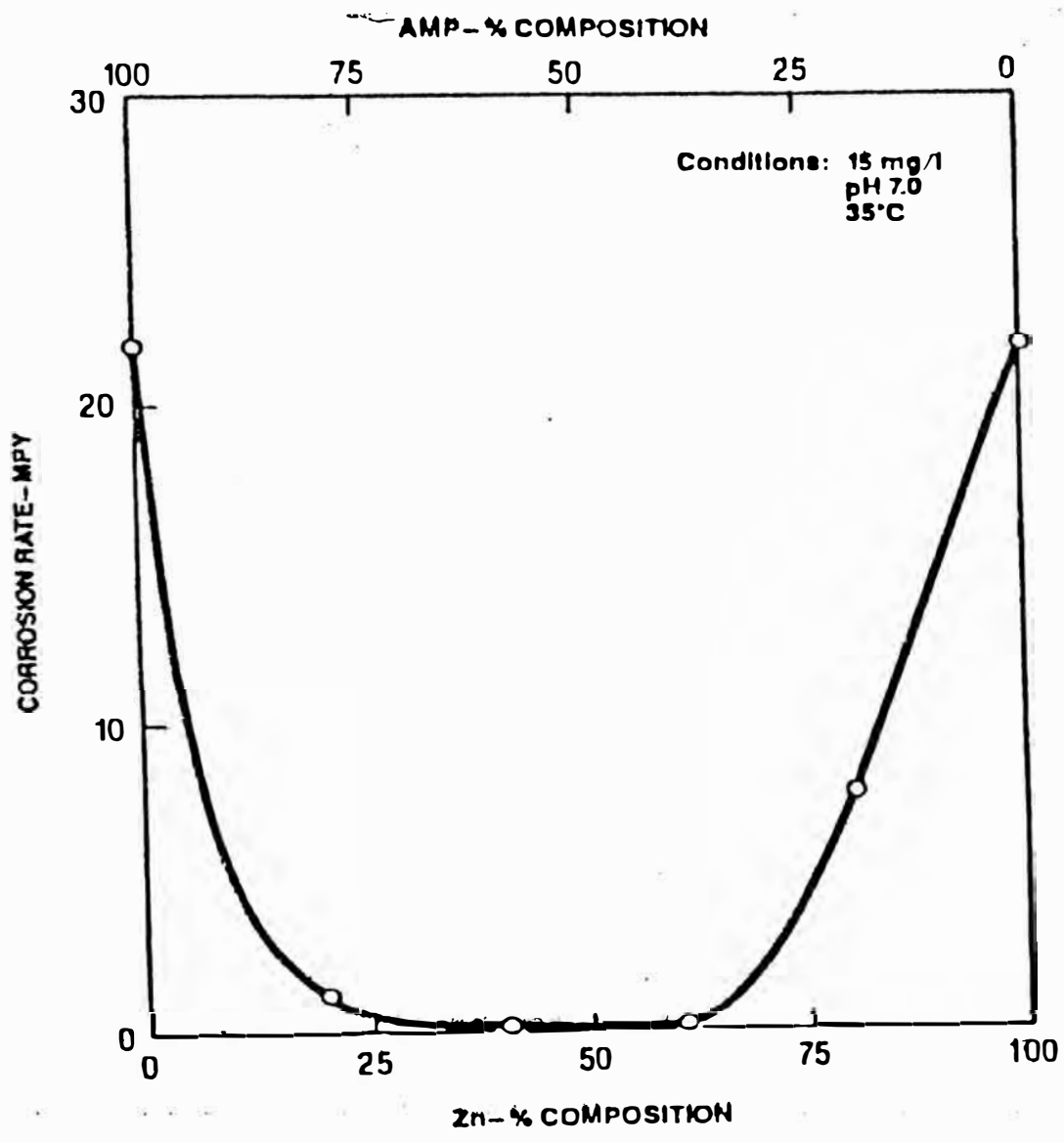
general del sistema. También es sinérgico. La cantidad necesaria para el tratamiento polifosfato-zinc es menor que con polifosfatos solos. El modo de inhibición es catódico, similar a los polifosfatos en aguas que contienen calcio. El zinc acelera la formación de la película restringiendo el ataque hasta que se desarrolla una película delgada, tenaz y durable. La deposición de fosfato de zinc no parece estar involucrada en el proceso de inhibición.

Aproximadamente de 10 a 20 por ciento de zinc se incorpora con el polifosfato para el sinergismo. Más allá de este nivel se observa pequeñas mejoras. La protección proporcionada al acero al carbono por este tratamiento, se ilustra en la figura N^o 7. Las concentraciones que se mantienen son usualmente 10 mg/l como polifosfato. Se recomienda una dosis de 2 ó 3 veces el nivel de mantenimiento como un pretratamiento para el sistema por un corto período de tiempo (menos de una semana). El rango de pH requerido para un buen control es 6,8 a 7,2. Esta limitación en el pH es necesaria para prevenir el excesivo ataque sobre las aleaciones a base de cobre. La sensibilidad a la temperatura en grandes cantidades de agua es mínima.

3.2.6 ZINC-FOSFONATOS

La combinación de zinc y los fosfonatos proporcionan protección significativamente mejorada comparada con los fosfonatos solos. La adición de zinc hace que esta formulación sea sinérgica en su protección al acero al carbono, como se muestra en la figura N^o 8.

Un buen control de corrosión se logra con 20 a 80 % de zinc, con 30 a 60 % como óptimo. La necesidad de zinc llega a ser suprema en presencia de aleaciones basadas en cobre. Como se sabe, los fosfonatos solos son agresivos al cobre pues forman un complejo fuerte de cobre-fosfonato. El zinc probablemente anula este efecto antagónico mediante la formación de un complejo más estable, más fuerte, mientras el ataque se reduce significativamente sobre las aleaciones. La efectividad de las combinaciones zinc-fosfonato se debe a la protección catódica incrementada. Suficiente zinc contrarresta algo del carácter anódico de los fosfonatos a través de la formación de un complejo fosfonato-zinc que es catódico comparado con los fosfonatos solos. Debido a este complejo, una amplia aplicación de pH es posible. La formulación fosfonato-zinc puede ser usada sobre rangos de pH de 6,5 a 9. No sólo el zinc



Influencia del AMP-Zinc en el grado de corrosión del acero

FIGURA Nº 8

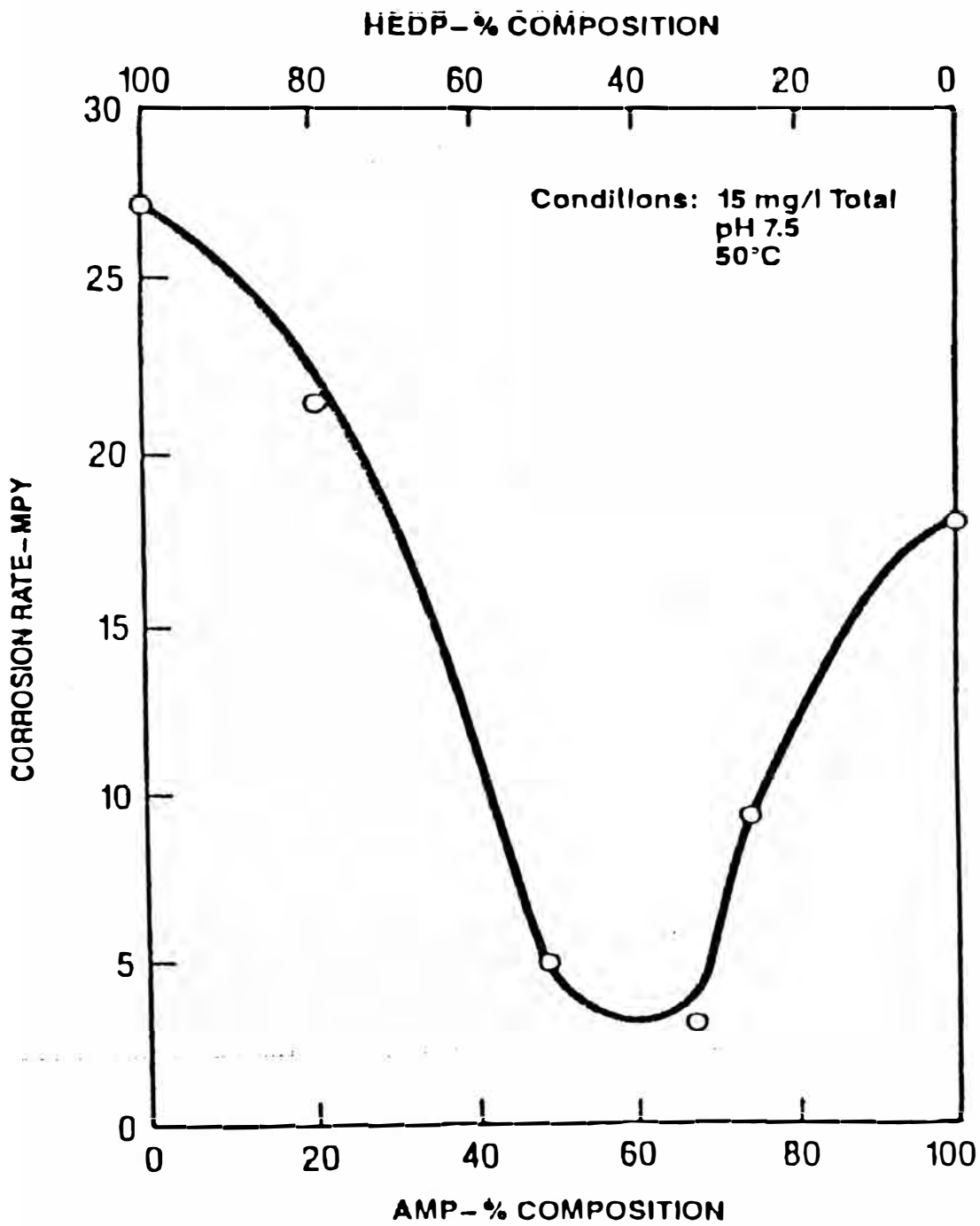
es retenido en solución al pH más alcalino, sino que también se mejora la protección.

Una pequeña sensibilidad se muestra con un incremento en la concentración de sal o electrolito. El efecto de la temperatura es mínimo. Así, los sistemas zinc-fosfonato pueden ser usados sobre un amplio rango de calidades de agua a altas temperaturas, 70 a 77 °C y por encima de éstas para una solución de pH 9.

La degradación de AMP (Ver anexo IV) a ortofosfato por cloro se reduce significativamente con un sistema AMP-Zn, que puede ser usado en este medio ambiente por su disminuida demanda de cloro. El zinc estabiliza el complejo, previene la deterioración del enlace carbono/fosforo en este medio oxidante.

3.2.7 AMP/HEDP

El AMP/HEDP (Ver Anexo IV), par inhibidor de metales no pesados, está clasificado como un inhibidor catódico. Como se muestra en la figura N^o 9, la razón de AMP a HEDP es crítica para el sinergismo. Una razón de aproximadamente 1,5:1 de AMP:HEDP se necesita para la protección óptima del acero al carbono. La performance se mejora con el pH



Influencia del AMP-HEDP en el grado
de corrosión del acero

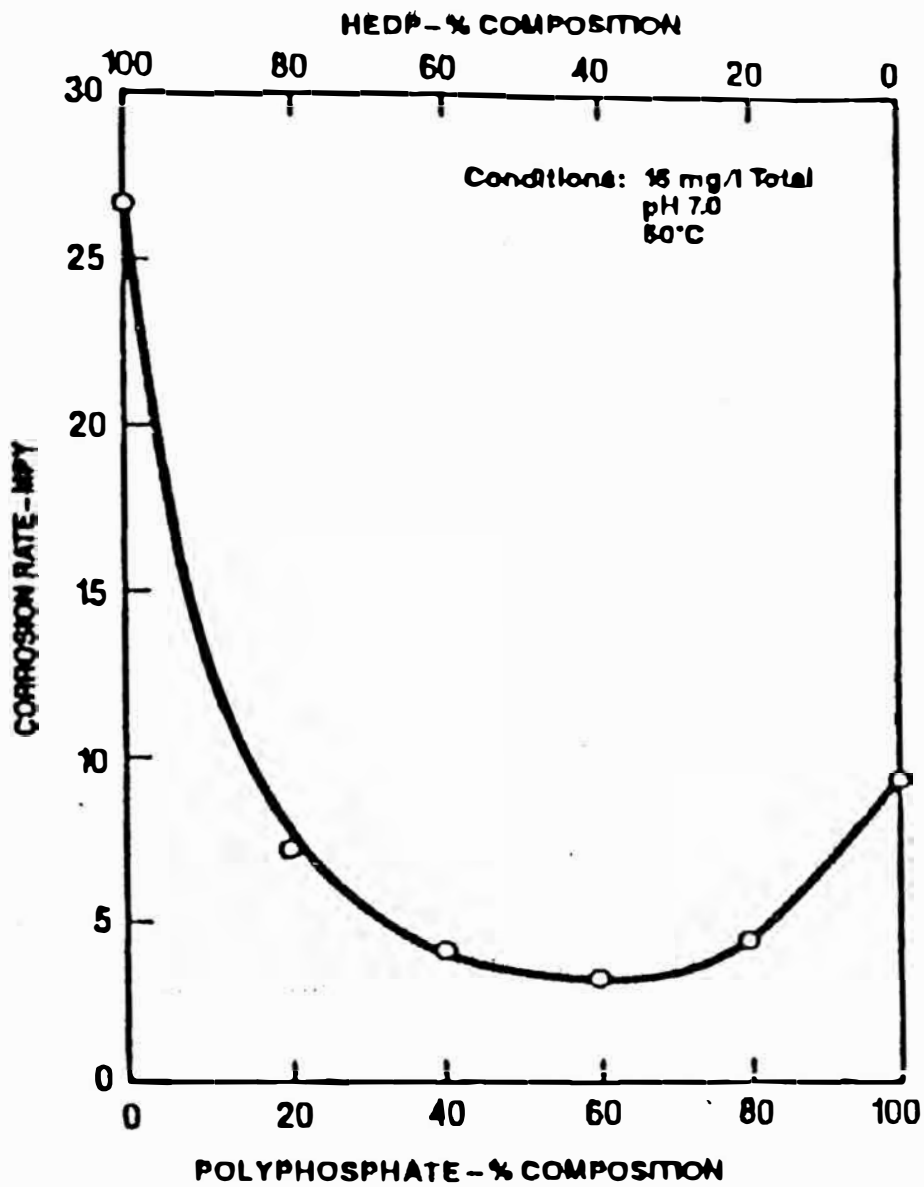
FIGURA Nº 9

y debería ser usado en sistemas que tengan un pH de por lo menos 7,5. No es tan sensible a la temperatura como los componentes individuales de fosfonato; no es afectado por aguas agresivas.

Niveles normales de tratamiento de 15 mg/l total de fosfonato pueden ser usados para asegurar una buena protección, 3 mpy o menos. Con un pretratamiento adecuado y buenos controles de pH, los niveles de tratamientos normales se pueden reducir e inclusive asegurar la protección de corrosión deseada. En lo concerniente al ataque sobre las aleaciones a base de cobre aún existe, así que se recomienda la adición de un inhibidor de cobre específico.

3.2.8 POLIFOSFATO/HEDP

Este es el segundo sistema de metales no pesados y también es catódico por naturaleza. Presenta sinergismo en la protección del acero al carbono, como se muestra en la figura N^o 10. Aproximadamente 40 a 80 % (en peso) del polifosfato se necesita para una buena protección del acero al carbono. Un control de la corrosión de 2 mpy puede asegurarse con 15 mg/l total de contenido de fosfato, y el pH del sistema puede extenderse sobre el rango



Influencia del Polifosfato-HEDP en el grado de corrosión del acero

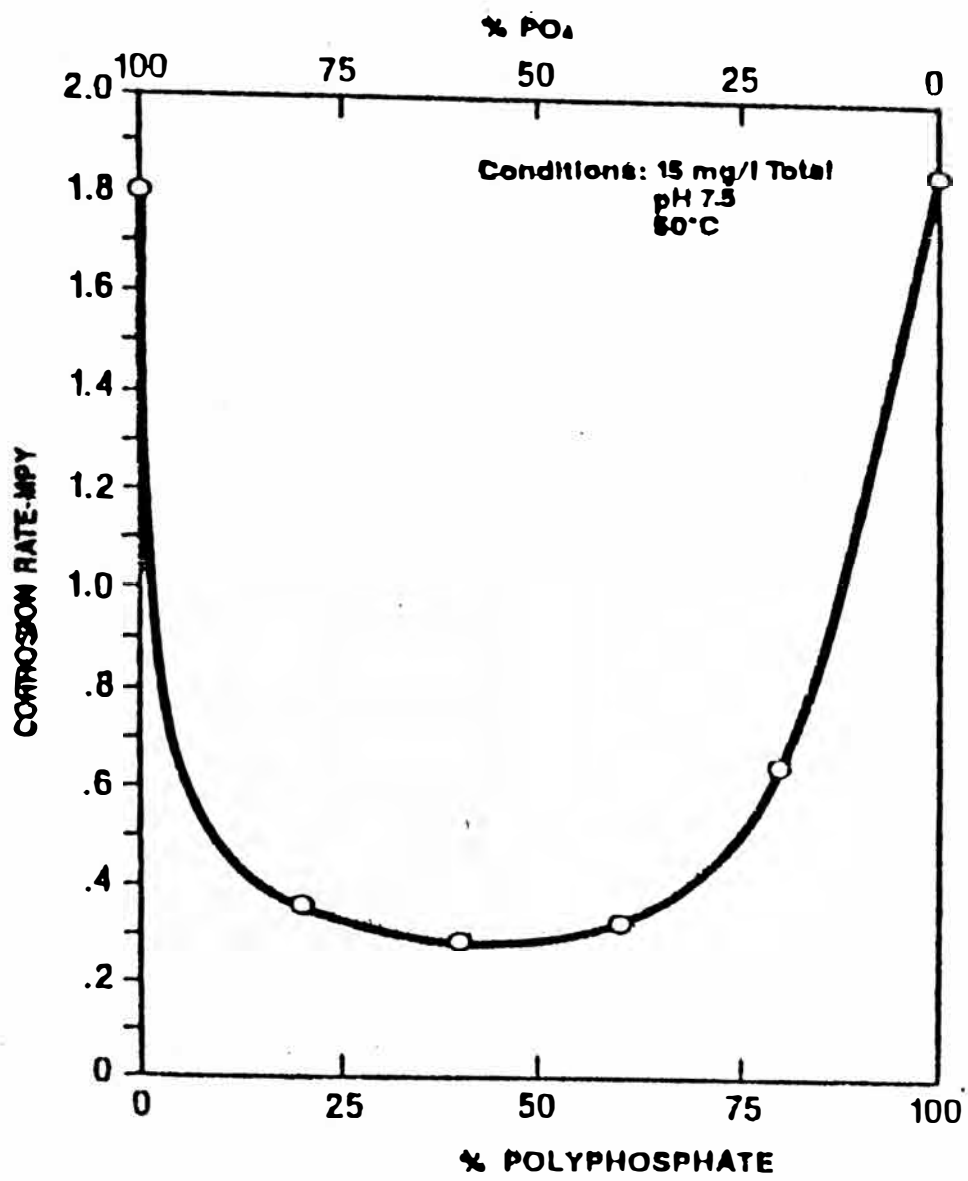
FIGURA Nº 10

de 6 a 8. La sensibilidad a la temperatura es menor; un buen control de corrosión se logra a la temperatura del volumen de agua en exceso, de 60 °C. Como con el sistema AMP/HEDP, la sensibilidad a la agresividad del agua no tiene mayor importancia.

Los niveles de tratamiento son aproximadamente 15 mg/l, los que pueden ser reducidos si el sistema es apropiadamente pretratado. El ataque sobre las aleaciones en base a cobre se reduce comparado al sistema AMP/HEDP; sin embargo, como con la formulación previa, hay necesidad de un inhibidor específico de cobre. En lo concerniente sobre la reversión, aún existe debido a que los polifosfatos están sujetos a hidrólisis. El ortofosfato generado mejorará la protección a la corrosión global, asumiendo que se controla la precipitación de ortofosfato de calcio.

3.2.9 POLIFOSFATO/ PO_4

Este tratamiento funciona en forma de mezcla. Las porciones catódicas vienen del polifosfato mientras que la porción anódica se deriva del ión ortofosfato. La adición de ortofosfato mejora la protección para acero al carbono sobre sus especies por separado y es así sinérgica (Fig. Nº 11).



Influencia del Polifosfato - PO₄ en el grado de corrosión del acero

FIGURA Nº 11

El nivel de polifosfato no es crítico y cubre un amplio rango, del 20 al 80 %. La inhibición del acero al carbono puede ser fácilmente controlada a 1 mpy con el par inhibidor de metales no pesados, cuando éste es usado a 15 mg/l de fosfato total.

El sistema es aplicable sobre un amplio rango de pH, de 6 a 8,5. Hay una pequeña sensibilidad al pH. Se debe notar que la escasa sensibilidad del pH se aplica sólo para el control de corrosión cuando los inhibidores permanecen activos en solución. La formación de un precipitado de fosfato de calcio se previene agregando un aditivo apropiado que inhibe su crecimiento y adherencia a la superficie del metal.

La sensibilidad a la temperatura es también mínima y tiene aplicabilidad para sistemas calientes que tienen temperaturas de aguas del orden de 70°C.

(9)

CAPITULO IV

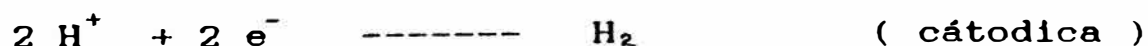
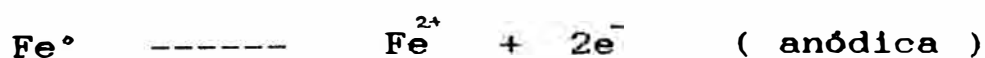
MÉTODOS PARA LA EVALUACION DE INHIBIDORES

4.1 DEFINICION

La gran mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los metales son de naturaleza electroquímica es decir su desarrollo implica la transferencia de cargas eléctricas. Esto abre enormes posibilidades de estudio y control de la corrosión a través de la medida de variables electroquímicas.

Si examinamos los procesos de corrosión que tiene lugar en la práctica, llegamos a concluir que pertenecen en su gran mayoría al mecanismo electroquímico de corrosión. Esto es válido para las reacciones de corrosión que se realizan en medios acuosos, como disoluciones orgánicas, sales fundidas o en medios gaseosos con componentes condensables como la atmósfera.

Toda reacción de corrosión que transcurre según un mecanismo electroquímico consta, al menos, de dos reacciones parciales, una anódica de oxidación y otra catódica de reducción, que son :



Cuando el pH tiene valores menores o iguales que 4.



Esta reacci\u00f3n cat\u00f3dica es la m\u00e1s frecuente en sistemas de enfriamiento y est\u00e1 controlada por el grado de difusi\u00f3n del ox\u00edgeno disuelto. Se da a un pH mayor que 5. (18)

La electroneutralidad de la materia impone a todos los sistemas que, en ausencia de perturbaciones externas, se corroan en su potencial de corrosi\u00f3n libre, (E_{corr}), cumpli\u00e9ndose:

$$I_t = I_a + I_c = 0$$

$$I_a = I_c = I_{\text{corr}}$$

Donde I_t es la intensidad total o externa; I_a , la intensidad de la semireacci\u00f3n an\u00f3dica e I_c , la de la cat\u00f3dica.

La corrosi\u00f3n ocurre por la formaci\u00f3n y movimiento de part\u00edculas con carga el\u00e9ctrica y por los procesos parciales an\u00f3dicos y cat\u00f3dicos a los que les corresponde una intensidad proporcional a la velocidad del fen\u00f3meno. Debido a esto es posible estimar la velocidad de corrosi\u00f3n midiendo magnitudes el\u00e9ctricas.

El diagrama de Corriente - potencial (Diagrama de EVANS) es un m\u00e9todo gr\u00e1fico para demostrar la relaci\u00f3n

entre los potenciales reversibles de ánodo y cátodo y el comportamiento de polarización de las reacciones anódicas y catódicas. Ambas reacciones son representadas como líneas curvas que convergen y se intersectan en un potencial. El punto de intersección corresponde al potencial de corrosión y a la corriente de corrosión. Si esas curvas pudieran ser medidas directamente, entonces la corriente de corrosión podría ser determinada y podría ser convertida al instante en promedios uniformes de velocidad de corrosión del metal a través de la leyes de FARADAY.

Desgraciadamente, ni el potencial reversible ni la corriente de corrosión pueden ser medidos directamente. Así, se pueden usar diversos métodos indirectos, ya que un gran número de métodos han sido desarrollados. El procedimiento general es usar un potencióstato en conjunto con un electrodo de referencia para medir el potencial de corrosión y después polarizar el espécimen en la dirección activa (cátodo) o en la dirección noble (ánodo) ó en ambas. Esto depende del método que se use. Esas polarizaciones pueden ser grandes (varios de cientos de milivoltios) ó pequeñas (10 a 20 mv). Ellas deben ser bien controladas en cualesquiera de los casos, ya sea aplicando Potencial ó aplicando Corriente. Las polarizaciones pueden también ser hechas, ya sea en pasos discretos cuasiestáticos ó dinámicamente a razones constantes. (19)

4.2 METODO DE INTERSECCION (POLARIZACION DE TAFEL)

El incremento del potencial aplicado en la dirección noble a partir del potencial de corrosión hace que el espécimen funcione como ánodo. La corriente anódica aumenta a medida que el potencial se vuelve más noble, dando alcance a la curva anódica medida.

En la teoría, ambas curvas, la Catódica y la Anódica, pueden ser lineales cuando el potencial aplicado (en voltios) es plotado vs. el logaritmo de la densidad de corriente (A/cm^2) y las dos curvas se intersectan en un punto que representa el potencial de corrosión y la densidad de corriente. Las curvas logaritmo de la densidad de corriente vs. potencial son lineales en la vecindad del potencial de corrosión.

Extrapolando los segmentos lineales de la curva Anódica y Catódica detrás del potencial de corrosión da la densidad de corriente. Estrictamente hablando, tales extrapolaciones dan valores válidos de la densidad de la corriente de corrosión solamente cuando la región de TAFEL se extiende por varios decenios de corriente.

Extrapolaciones de segmentos lineales de la curva catódica son generalmente preferidos después de las medidas experimentales.

La densidad de corriente de corrosión puede ser convertida a velocidad de corrosión de acuerdo a la

siguiente relación:

$$R = 0.13 i_{\text{corr}} K/\rho$$

donde:

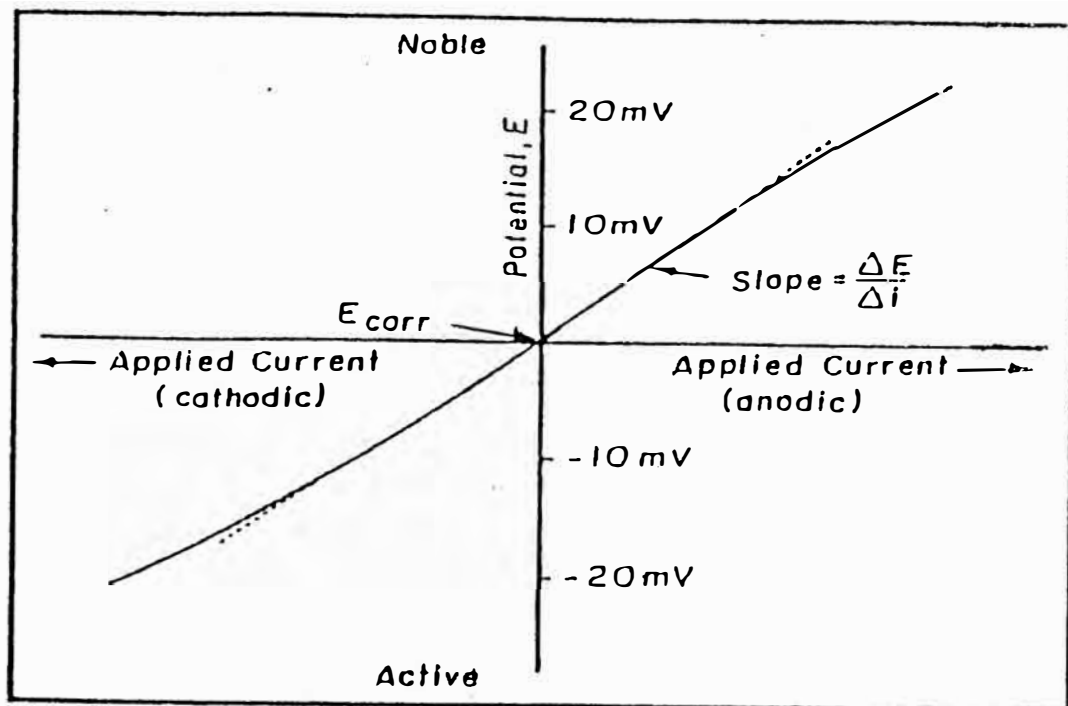
R , corrosión en milímetros por año
i_{corr}, densidad de corriente de corrosión
(uA/cm²)
K , peso equivalente del metal
ρ , densidad del metal (gr/cm³)

La técnica de extrapolación para medir i_{corr} es dependiente de ambos : un potencial de corrosión estable y la habilidad para identificar la región de TAFEL. Electrolitos en el cual más de una reacción se producen ó en el cual ocurre concentración de polarización exhiben distintas regiones lineales. Esto decrece grandemente la validez de los valores de la extrapolación.

Estas desventajas pueden algunas veces ser vencidas por la Técnica de Resistencia a la Polarización Lineal. Para sistemas en el cual el potencial de corrosión varia con el tiempo, las medidas de la polarización de TAFEL son casi sin sentido.

4.3 RESISTENCIA DE POLARIZACION LINEAL

Uno de los métodos electroquímicos que ha sido aplicado para estudiar la corrosión por varios años es el de la RESISTENCIA DE POLARIZACION; este método esta basado en la naturaleza lineal de la relación entre los cambios



Medida del grado de Corrosión por
 la Técnica de Resistencia a la
 Polarización Lineal.

FIGURA Nº 12

en el potencial aplicado y la densidad de corriente resultante, cuando el cambio de potencial aplicado es del orden de ± 10 mv de potencial de corrosión, como se aprecia en el gráfico N° 12. La técnica se basa en la asunción que la interfase funciona como un simple resistor cuya magnitud es inversamente proporcional a la corriente de corrosión. La pendiente de la curva Potencial-Corriente es aproximadamente lineal y tiene unidades de resistencia. Existe un gran número de instrumentos comerciales disponibles que permiten medir la polarización lineal. Estos instrumentos básicamente contienen una probeta de prueba, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar; una fuente de corriente, un amperímetro, un voltímetro y un panel de exposición, todos ellos son usados en el monitoreo instantáneo de la velocidad de corrosión en plantas industriales.

Dada la linealidad de la pendiente de la curva ΔE vs. Δi , i_{corr} está relacionada con la inversa de la pendiente por la siguiente ecuación:

$$i_{corr} = [\beta_a \beta_c / 2.5 (\beta_a + \beta_c)] \Delta i / \Delta E$$

donde

β_a, β_c : pendientes de Tafel anódica y catódica

Generalmente la cantidad $\beta_a \beta_c / 2.5 (\beta_a + \beta_c)$ es aceptada como una constante B para un sistema determinado. De aquí, i_{corr} puede expresarse como:

$i_{corr} \quad B \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right)$

con B hallado experimentalmente o de datos registrados en los libros. En general, el grado de corrosión determinado por la polarización lineal tiene una buena concordancia con el grado de corrosión obtenido por los métodos de pérdida de peso. Medidas hechas recientemente, usando métodos matemáticos, gráficos y métodos por computadora ha llevado a la conclusión que la asunción de linealidad es suficiente para que la técnica sea válida en muchos sistemas de corrosión. (19)

También se puede acotar que la ventaja de este método reside en que sólo se requiere la aplicación de una polarización tan pequeña, que en la gran mayoría de los casos no altera prácticamente el electrodo durante el proceso de medida y una misma probeta permite innumerables determinaciones de i_{corr} con el tiempo.

Frecuentemente se argumenta en contra del método de Resistencia de Polarización, su falta de exactitud que, aparte de ser cierta, es limitada en la mayoría de las aplicaciones, a veces también que no aporta nada nuevo frente a las valoraciones de las curvas completas de polarización, pero no se tiene en cuenta el ahorro de tiempo que se consigue con la simple medida de R_p , el peligro de que el trazado de las curvas de polarización altere el electrodo de trabajo, ni la sin razón de dicho

trazado cuando una mínima parte de ellas permite la estimación de la velocidad de corrosión.

Puede afirmarse que, después de los procedimientos de medida directa de la corrosión, ninguno ha alcanzado hasta el momento, la difusión que el de la Resistencia a la polarización Lineal. (19)

4.4 METODO GRAVIMETRICO

Este método no es un método electroquímico, pero es necesaria su explicación ya que se usa como un método de comparación .

Consiste en la medición directa de la velocidad de corrosión. Para realizar este método se utiliza una pequeña muestra tal como un cupón, alambre o una lámina. Las dimensiones del cupón con su peso deben ser lo más altas posible para facilitar la detección de pequeñas pérdidas de peso.

Este cupón debe ser preparado convenientemente antes de ser sometido a la prueba; luego, al finalizar el experimento, el cupón será sometido a una limpieza, para eliminar los productos de corrosión y ser posteriormente pesado.

Las pruebas de decapado fueron realizadas de acuerdo a la Norma ISO/DIS 8407.3, la cual nos indica como se preparan los cupones antes de ser limpiados, antes y

después de la prueba, las proporciones de la solución de limpieza y cómo obtener los resultados de pérdida de peso.

La explicación de dicha norma se da en el anexo I.

CAPITULO V

ESTUDIO EXPERIMENTAL

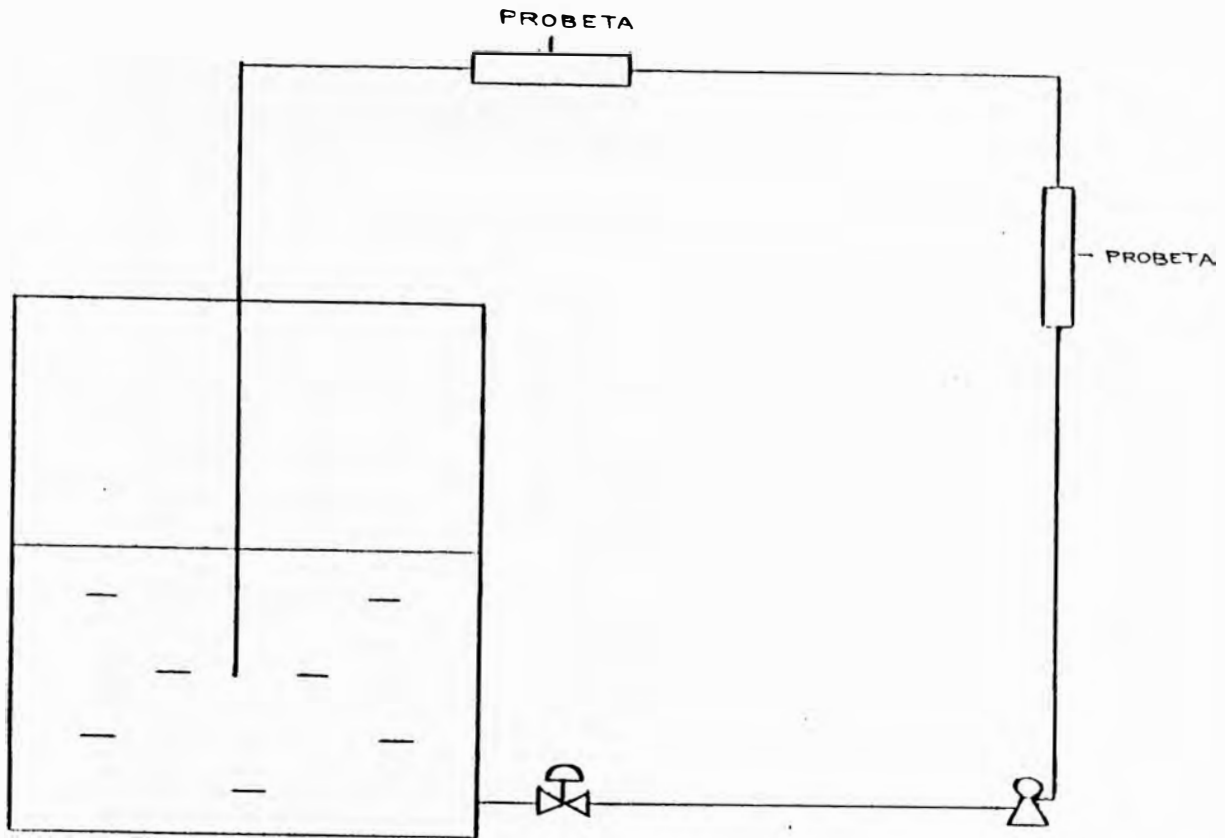
5.1 BREVE DESCRIPCION DEL EQUIPO

Para llevar a cabo las pruebas necesarias para determinar la velocidad de corrosión se construyó un equipo que simula un sistema de recirculación de agua de enfriamiento. (Ver esquema N° 13).

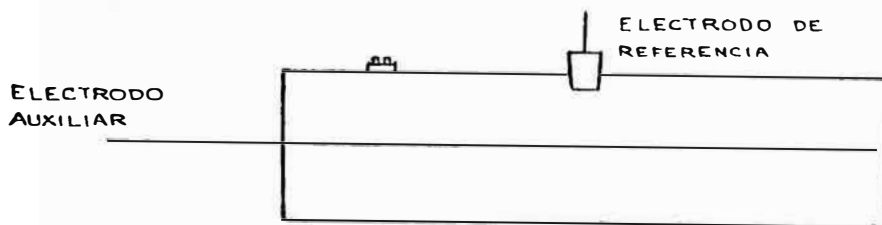
Todo el equipo es de material plástico: tuberías, tanque de almacenamiento, bomba y demás accesorios. Los únicos elementos metálicos son las probetas, que para el presente estudio fueron de acero al carbono. Estas representan los electrodos de trabajo y se colocan dentro del sistema una en forma vertical y la otra en forma horizontal. Ellas deben estar en contacto directo con el fluido corrosivo en todo momento durante las pruebas y son los únicos elementos que se corroen.

Debido a la agresividad del medio se utilizó como electrodos de referencia electrodos de Ag/AgCl, los que se construyeron en el laboratorio (Ver figura N° 14) y como electrodos auxiliares varillas de acero inoxidable.

**ESQUEMA DEL SISTEMA EMPLEADO PARA LA EVALUACION DE LOS
INHIBIDORES CROMATO DE SODIO Y TRIPOLIFOSFATO DE SODIO**



**PROBETA DETALLE
(ELECTRODO DE TRABAJO)**



VISTA DEL EQUIPO COMPLETO USADO EN LA EVALUACION DE LA MEZCLA DE
INHIBIDORES

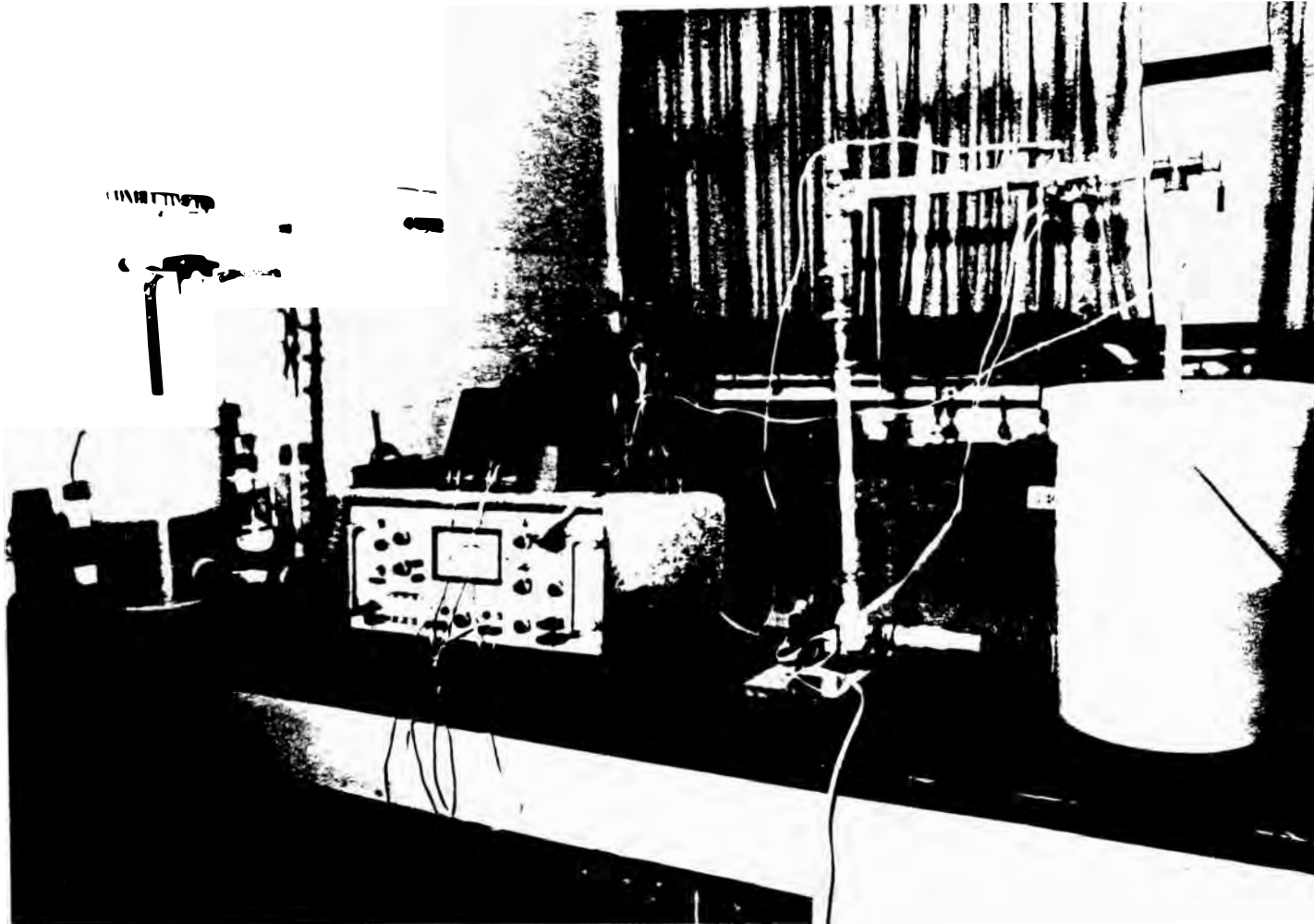


FIGURA Nº 14

5.2 MATERIALES Y EQUIPOS USADOS

5.2.1 PROBETAS DE ACERO AL CARBONO

Las probetas usadas fueron de acero al carbono bajo la especificación ASTM A53, con diámetro de 1 pulgada y longitud aproximada de 110 milímetros. No presentaban costura para evitar otros tipos de corrosión. (Ver figura N° 15). En la parte central tienen una pequeña perforación para poder insertar transversalmente el electrodo de referencia. Estaban conectadas al potencióstato mediante alambres de cobre sujetos a ellas por tornillos. (Ver figura N° 16).

Antes de cada corrida se procedía al decapado de las probetas según la Norma ISO/DIS 847.3 que se describe en el Anexo N° I.

5.2.2 ELECTRODO DE REFERENCIA Y ELECTRODO AUXILIAR

El electrodo de referencia $\text{Ag}\backslash\text{AgCl}$ (Ver figura N° 17) se colocó al centro de la probeta y se le sujetó a ella con una porción de tubo de PVC, de tal modo que no tuviera contacto con el contraelectrodo ni el electrodo de trabajo para evitar sobretensiones.

PROBETAS DE ACERO AL CARBONO EMPLEADAS EN LA EVALUACION DE LA
MEZCLA DE INHIBIDORES



FIGURA NO 15

**ACERCAMIENTO DE LA PROBETA COLOCADA EN EL
SISTEMA**



FIGURA Nº 16

ELECTRODOS DE REFERENCIA PLATA-CLORURO DE PLATA

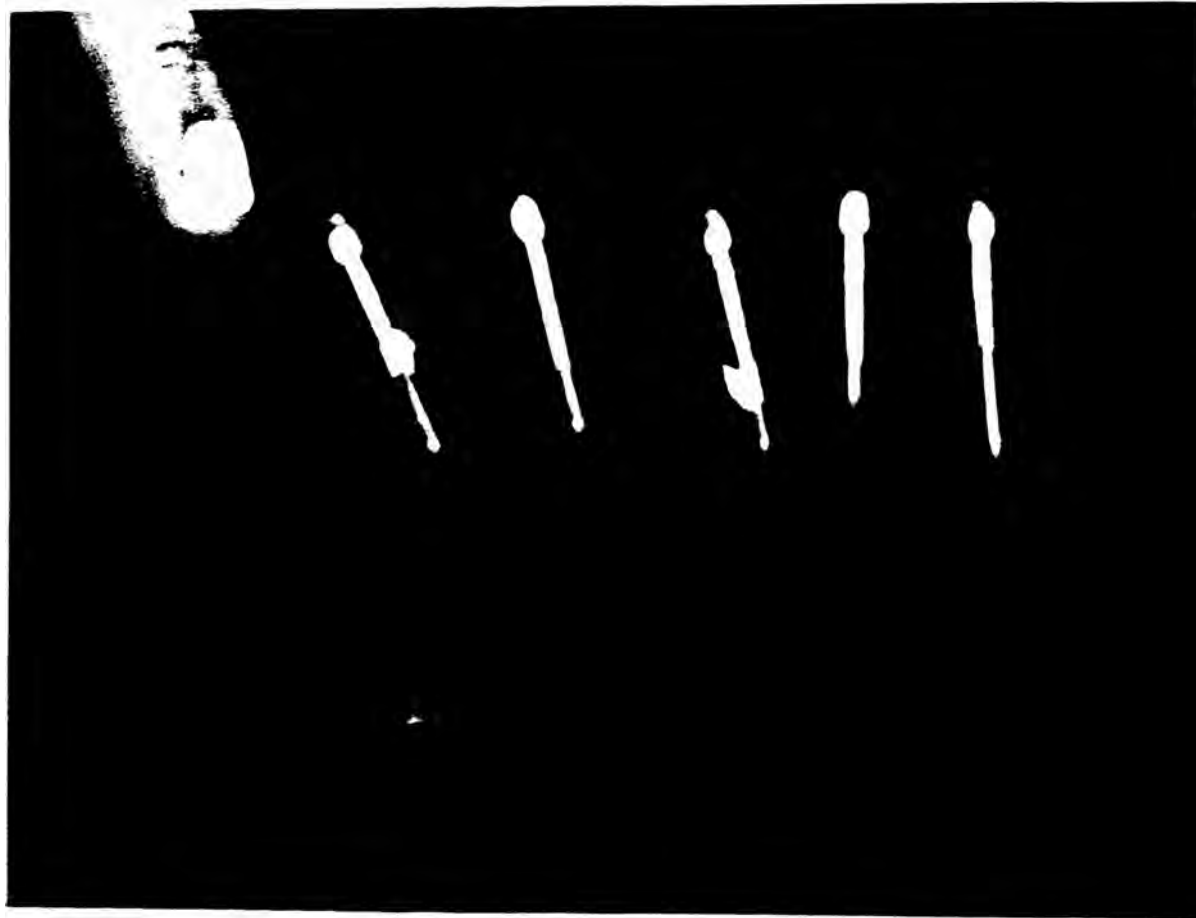


FIGURA Nº 17

Estos electrodos se construyen usando alambre de plata, cloruro de plata y cloruro de potasio (Ver anexo III).

El electrodo auxiliar usado lo constituye una varilla de acero inoxidable 316 L. Se colocó de tal modo que atravesara todo el largo del electrodo de trabajo. Esto para lograr una distribución más uniforme de la corriente requerida.

El equipo cuenta con dos contraelectrodos, uno para la probeta vertical y el otro para la probeta horizontal.

5.2.3 BOMBA

La bomba que se empleó para la recirculación tiene un caudal máximo promedio de 0.17 lt/s, pero se graduó la válvula para trabajar a 0.08 lt/s, valor que corresponde a una velocidad de fluido de 1m/seg.

La parte interna de la bomba, es decir, la que se mantiene en contacto con el fluido corrosivo, es de material plástico al igual que los álabes. Es el tipo de bombas que normalmente se utiliza en las lavadoras para bombear agua.

VISTA DEL TANQUE DE AGUA EN EL SISTEMA
EMPLEADO

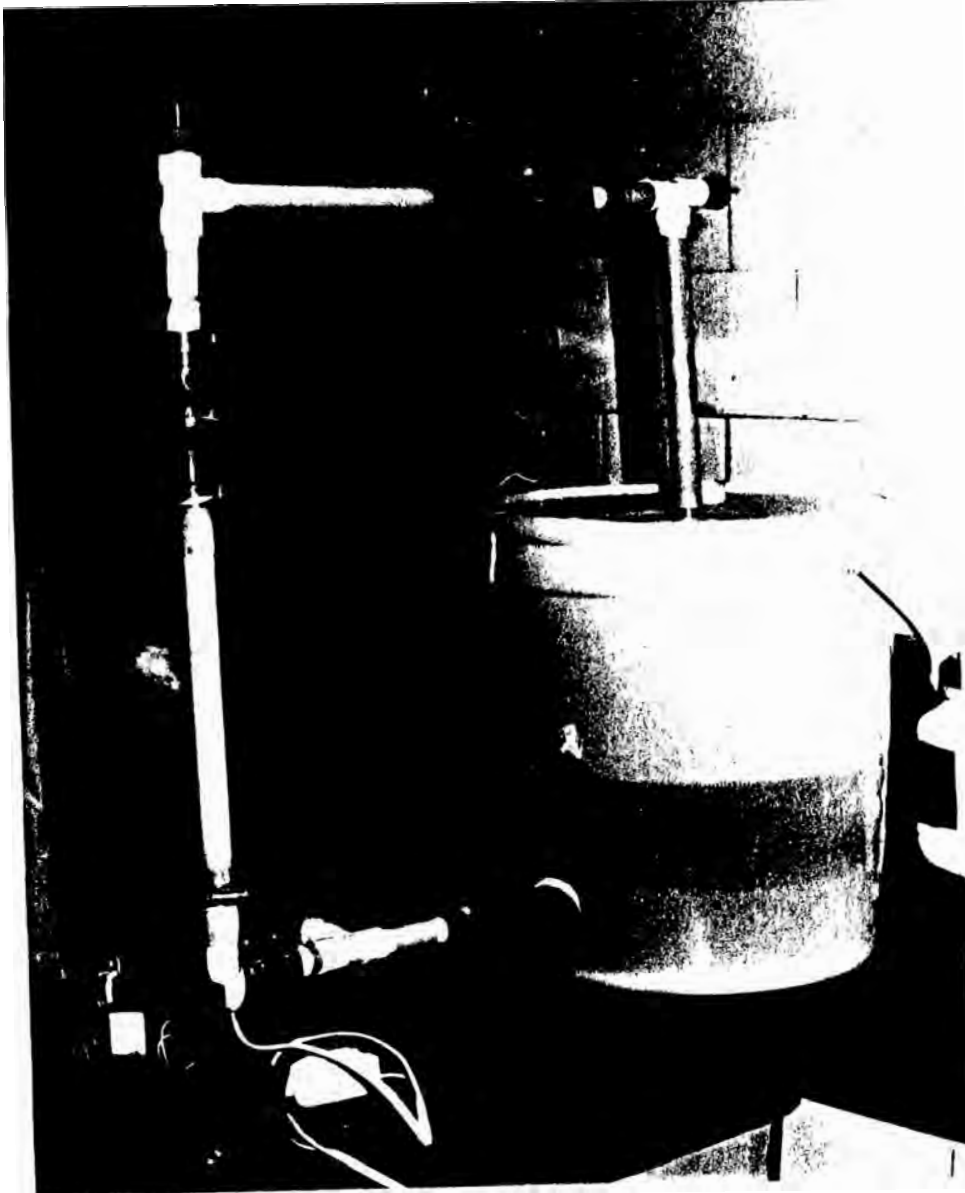


FIGURA Nº 18

5.2.4 TANQUE DE AGUA Y ACCESORIOS

El tanque de agua consta de un recipiente cilíndrico de PVC con tapa, de 32 cm de diámetro y 38.4 cm de altura, el cual fue graduado para contener 10 litros del fluido corrosivo. (Ver figura No 18).

Los demás accesorios como codos, tuberías, válvulas y otros son también de plástico para evitar contaminación y asegurar que las medidas tomadas para hallar la velocidad de corrosión corresponden sólo a las probetas.

5.2.5 EQUIPO USADO PARA MEDIR LA VELOCIDAD DE CORROSION

Para medir los Rp se hizo uso del Potenciostato Wenking POS 73, el cual tiene un amperaje máximo de 1000 mA. Además se emplearon dos multímetros de marca YF-1030 C Multimeter, los que fueron graduados para medir en voltios y estaban conectados al potenciostato. (Ver figura N° 19).

Al inicio y al final de cada corrida se registraron valores de conductividad con el conductímetro WTW. El pH se midió con cintas indicadoras al mismo tiempo que se hacía un control de temperatura.

VISTA DE LOS EQUIPOS EMPLEADO

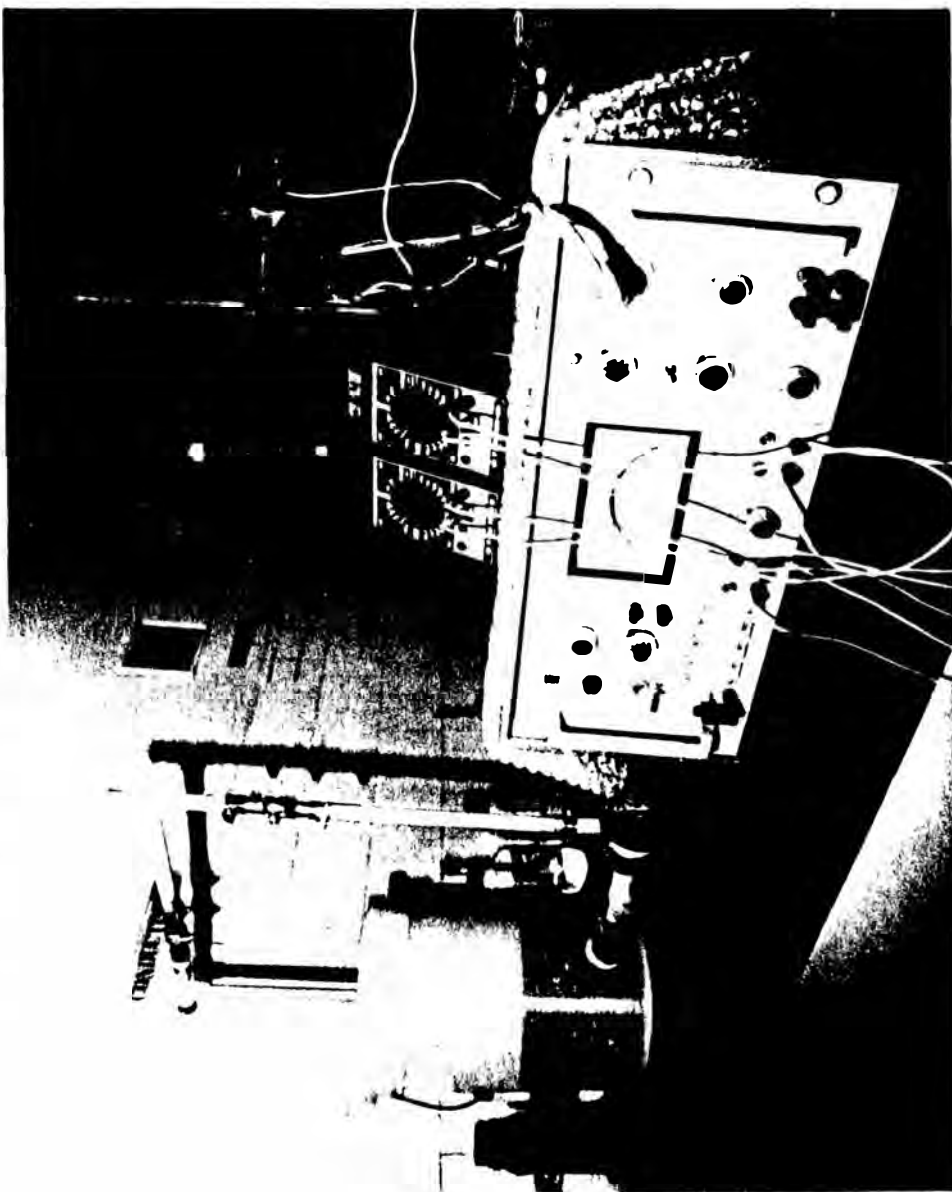


FIGURA Nº 19

5.3 ENSAYO DE LA MEZCLA INHIBIDORA A DIFERENTES CALIDADES DE AGUA

5.3.1 FUNCIONAMIENTO DEL EQUIPO

Se trabajó con 2 equipos similares para poder realizar mayor número de pruebas.

El registro de los valores de potencial de reposo y de corriente necesaria para cada voltaje aplicado, según el Método de Resistencia de Polarización Lineal, se iniciaba al cabo de 10 minutos de encendido el equipo, y en total eran cuatro mediciones por día las que se efectuaban, separadas por dos horas unas de otras.

Se llevaba un control de Ph, de conductividad y de temperatura en los dos tanques, al inicio y al final de cada corrida de prueba.

Este procedimiento se repetía diariamente manteniendo todas las condiciones para guardar una similitud que permitiera la comparación final de los datos y un fácil tratamiento de los mismos.

Al finalizar los cinco días de prueba se realizaban las medidas correspondientes para obtener la velocidad de corrosión por el método Gravimétrico, tanto para las probetas verticales como para las horizontales de cada sistema. Los pasos a seguir para

esta prueba se especifican en el anexo I.

Finalmente, se procedía a hacer una limpieza general de todo el equipo dejándolo en condiciones de poder realizar la siguiente prueba.

5.3.2 CALIDAD DE AGUA

Como fluido corrosivo se utilizaron soluciones Cloruro de Calcio (CaCl_2), Cloruro de Magnesio (MgCl_2) y Carbonato de Sodio (Na_2CO_3) químicamente puros con agua destilada de 0.02 ms/cm de conductividad (agua sola).

Se usaron los dos siguientes tipos de agua:

Dureza cálcica de 100 ppm como Ca^{+2} con un contenido de Cl^- de 266 ppm.

Dureza cálcica de 50 ppm como Ca^{+2} con un contenido de Cl^- de 133 ppm.

Estos dos tipos de agua se usaron en todas las corridas realizadas (las composiciones de cada uno de ellos se muestran en las tablas N° 3 y N° 4).

DUREZA CALCICA 100 ppm (Cl⁻ 266 ppm)

ION	ppm	mg/l como CaCO ₃
Ca+2	100	250
Mg+2	30,5	125
Na+1	50,0	125
Cl-1	266,25	375
HCO ₃ ⁻	76,25	62,5

TABLA N° 3

DUREZA CALCICA 50 ppm (Cl⁻ 133 ppm)

ION	ppm	mg/l como CaCO ₃
Ca+2	50	125
Mg+2	12,25	62,5
Na+1	28,75	62,5
Cl-1	133	187,5
HCO ₃ ⁻	38,125	31,25

TABLA N° 4

5.3.3 ENSAYO DE MEZCLAS CROMATO-TRIPOLIFOSFATO A DIFERENTES CONCENTRACIONES

Las primeras pruebas se realizaron con muestras de agua preparada sin contener inhibidor. Para las siguientes pruebas se utilizó Cromato de Sodio y Tripolifosfato de Sodio como inhibidores, empezando con los inhibidores puros y luego variando sus concentraciones dentro de un total de 75 ppm de mezcla, valor que se halló más adecuado dentro del rango de 50 y 100 ppm recomendado por diversos autores. (3, 15, 10)

Todas estas pruebas se realizaron para las dos muestras de agua de diferente calidad.

5.3.3.1 CONDICIONES DE ENSAYO

Duración de cada corrida : 5 días

Probeta : tubos de acero al carbono
sin costura de $\frac{1}{2}$ pulgada de
diámetro.

Velocidad del agua de enfriamiento: 1
m/seg.

Tipo de inhibidor : mezclas de Cromato
y tripolifosfato de sodio.

Temperatura : 18 a 23 C°

pH : 6 a 7.5 para no sobrepasar el rango de trabajo del tripoli-fosfato.

5.3.3.2 SECUENCIA DE LAS PRUEBAS

- **Primera prueba:** en blanco para las dos calidades de agua, es decir, sin hacer uso de inhibidores con la finalidad de realizar la comparación de los resultados derivados de las pruebas que se realizaron usando inhibidores. Así mismo, tal información permitió el cálculo de las eficiencias de las mezclas de inhibidores.

a) Para 100 ppm de dureza cálcica con 266 ppm de Cloruros

Las mezclas de inhibidores empleadas se muestran en el cuadro N° 5.

b) Para 50 ppm de dureza cálcica con 133 ppm de Cloruros

Las mezclas de inhibidores empleadas se muestran en el cuadro N° 6.

CROMATO (ppm)	TRIPOLIFOSFATO (ppm)
75	0
60	15
50	25
37,5	37,5
15	60
10	65
0	75

CUADRO N° 5

CROMATO (ppm)	TRIPOLIFOSFATO (ppm)
75	0
50	25
37,5	37,5
25	50
10	65
0	75

CUADRO N° 6

5.3.4 CALCULO A PARTIR DE LOS DATOS OBTENIDOS EN LA PRUEBA EXPERIMENTAL

5.3.4.1 CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION POR EL METODO DE RPL.

Se muestra a continuación el ejemplo de cálculo del sistema sin inhibidor para una calidad de agua de 50 ppm de dureza cálcica y un contenido de Cl de 133 ppm.

Primeramente se realizó un barrido de ± 5 mv alrededor del potencial de reposo usando como electrodo de referencia el electrodo de Ag-AgCl. Esta medición de corriente y voltaje se realizó en un intervalo de dos horas, en un total de seis horas, tomándose cuatro medidas diarias durante cinco días consecutivos.

Con estos datos se hizo el gráfico corriente-voltaje, el cual presentaba tendencia lineal, procediendo a hallar la pendiente que venía a ser la inversa de la Resistencia a la Polarización.

En la tabla N° 7 se muestra los valores promedio por día de Rp para el sistema mencionado.

Los datos tomados cada dos horas figuran en el anexo N° II.

Día	RP (ohms)
1	24.3
2	22.9
3	21.5
4	21.8
5	22.5

TABLA N° 7

Utilizando la fórmula de STERN-GEARY, con un valor de B de 26 mv sin inhibidor y 52 mv cuando se hace uso de inhibidores (20), y con el área expuesta de la probeta usada, calculamos la densidad de corriente de corrosión (icorr).

$$icorr = (B \cdot 10 / Rp \cdot A) \quad \mu A/cm^2 \quad (a)$$

donde :

$$B = 0.052 \text{ V}$$

$$A = 56.295 \text{ cm}^2$$

$$Rp = \text{ohms}$$

Empleando la ecuación (a) se calcula i_{corr} para cada medición realizada, es decir, se tendrá cuatro valores por día (Ver anexo N°II).

Con estos valores calculamos un promedio por día (Cuadro N° 8) de i_{corr} .

Día	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
1	38.2
2	40.4
3	43.0
4	42.4
5	41.4

CUADRO N° 8

Como es necesario tener un solo valor representativo para poder graficar velocidad de corrosión vs. composición de la mezcla, hallamos un valor promedio de los cinco días y es el siguiente:

$$i_{corr} = 41.898 \mu A/cm^2$$

Luego, para tener los resultados en mpy:

$$V_{corr} (mpy) = i_{corr}(A/cm^2) * 55.6 gr/2 * [1/96500] * (1C/seg/1A) * [3600seg/1hr] * [24hr/1día] * [365día/año] * [1/7.86gr/cm^2] * [1in/2.54cm^2] * [1000mils/1in]$$

$$V_{\text{corr}} = 0.455 \cdot i_{\text{corr}} \quad (\text{mpy})$$

para i_{corr} en ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

entonces:

$$V_{\text{corr}} = 0.455 \cdot 41.898$$

$$V_{\text{corr}} = 19.06 \text{ mpy}$$

5.3.4.2 CALCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION POR METODO GRAVIMETRICO

Una vez realizado el decajado para la probeta que se menciona en el ejemplo anterior (50 ppm de dureza cálcica con un contenido de Cl⁻ de 133 ppm, sin inhibidor) de acuerdo a la norma descrita en el anexo I, se obtuvieron los valores que se muestran en la tabla N° 9.

N° de ciclos de limpieza	peso (gr)
1	149.6507
2	148.7884
3	148.7700
4	148.7613
5	148.7570
6	148.7506

TABLA N° 9

Con estos valores se grafica pérdida de peso vs. número de ciclos de limpieza y de este gráfico obtenemos la pérdida de peso promedio (ver gráfico N^o 20), que viene a ser: $\Delta W = 0.865$. Con este valor calculamos la velocidad de corrosión para el área de la probeta expuesta al fluido corrosivo, 56.295 cm^2 y con un tiempo de 102 horas totales de exposición.

$$V_{\text{corr}} = 438781.0302 * (\Delta W / A * t)$$

donde:

ΔW : gr

A : cm^2

t : horas

ρ del hierro : 7.86 gr/cm

$$V_{\text{corr}} = 438781.0302 * 0.865 / (56.295 * 102)$$

$$V_{\text{corr}} = 66.1 \text{ mpy}$$

* Se siguió el mismo procedimiento para calcular la velocidad de corrosión del sistema cuando se usó la mezcla de inhibidores.

PERDIDA DE PESO VS. No. DE CICLOS DE LIMPIEZA

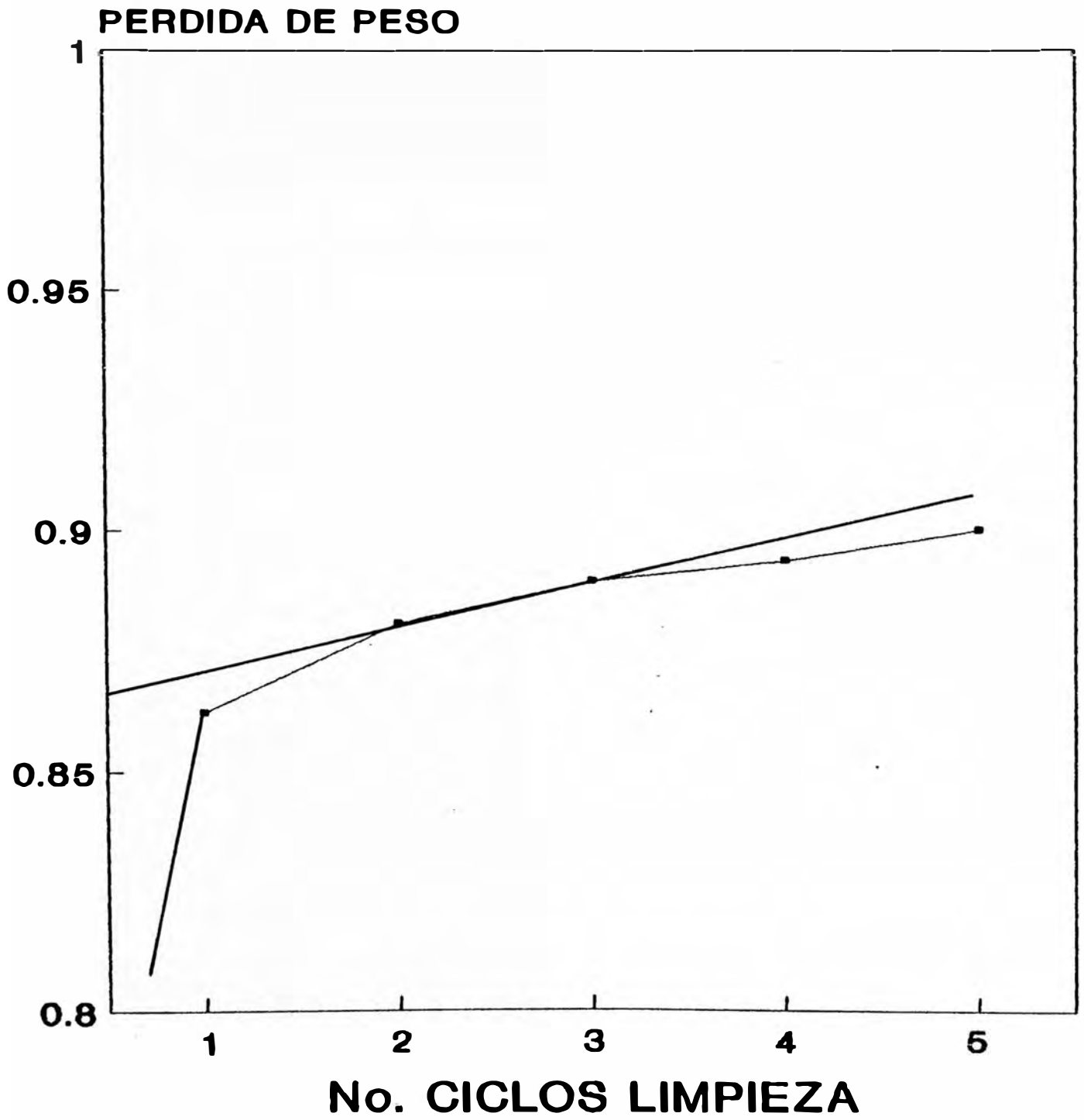


FIGURA No 20

5.3.4.3 EFICIENCIA DE LA MEZCLA DE INHIBIDORES

Para hallar la eficiencia se hizo uso de la siguiente relación:

$$\text{EFICIENCIA} = [(V_0 - V) / V_0] * 100$$

donde:

V_0 : velocidad de corrosión sin inhibidor

V : velocidad de corrosión con inhibidor

A manera de ejemplo tomemos la velocidad de corrosión obtenida cuando se usa la mezcla 25 ppm de Cromato con 50 ppm de Tripolifosfato en una calidad de agua de 50 ppm de dureza cálcica.

$$V = 1.607 \text{ mpy}$$

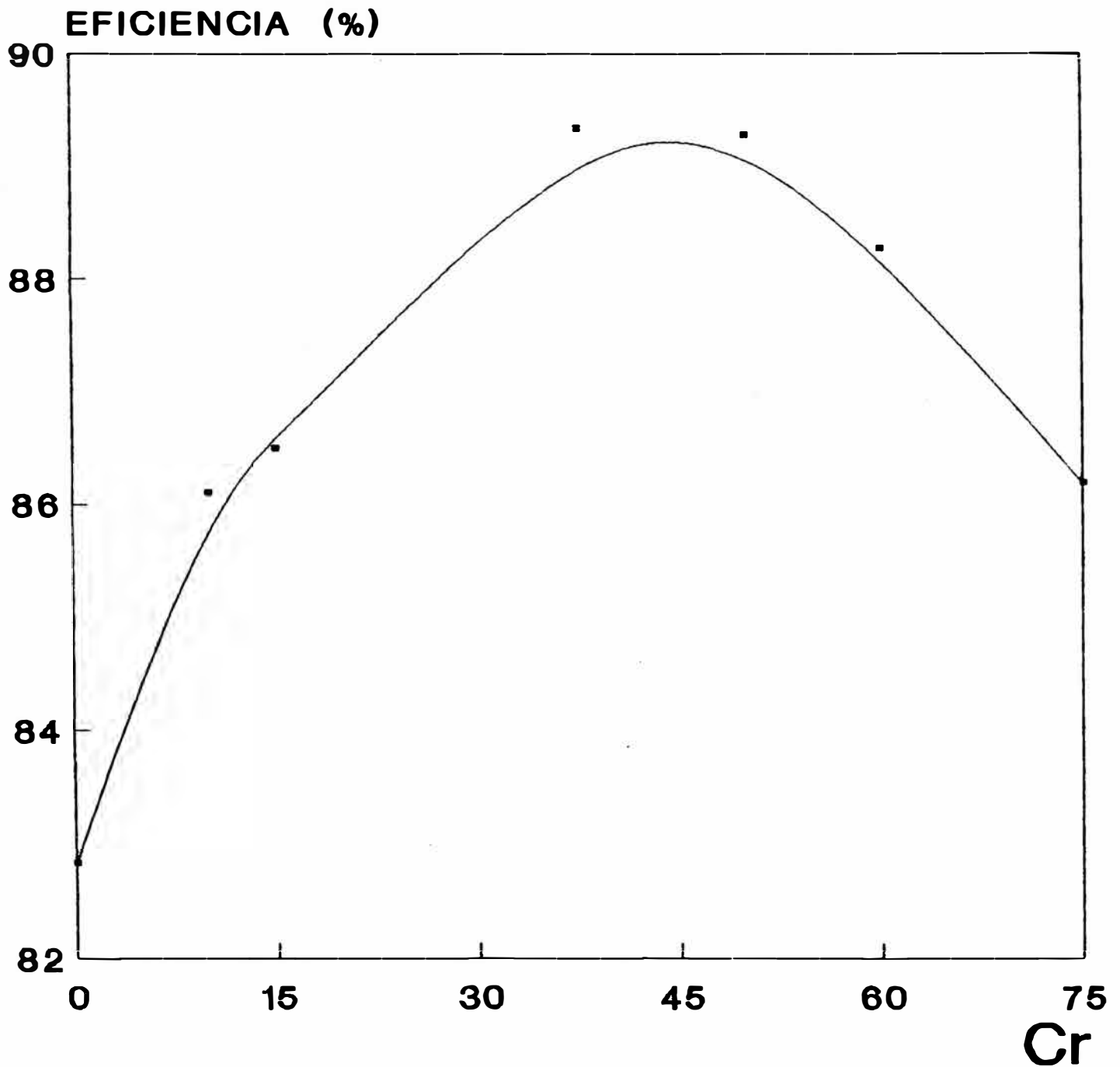
$$V_0 = 19.06 \text{ mpy}$$

$$\text{Eficiencia} = [(19.06 - 1.607) / 19.06] * 100$$

$$\text{Eficiencia} = 91.56 \%$$

En los gráficos N° 21 y N° 22 se muestra las eficiencias de la mezclas de los inhibidores evaluados para las dos calidades de agua utilizadas.

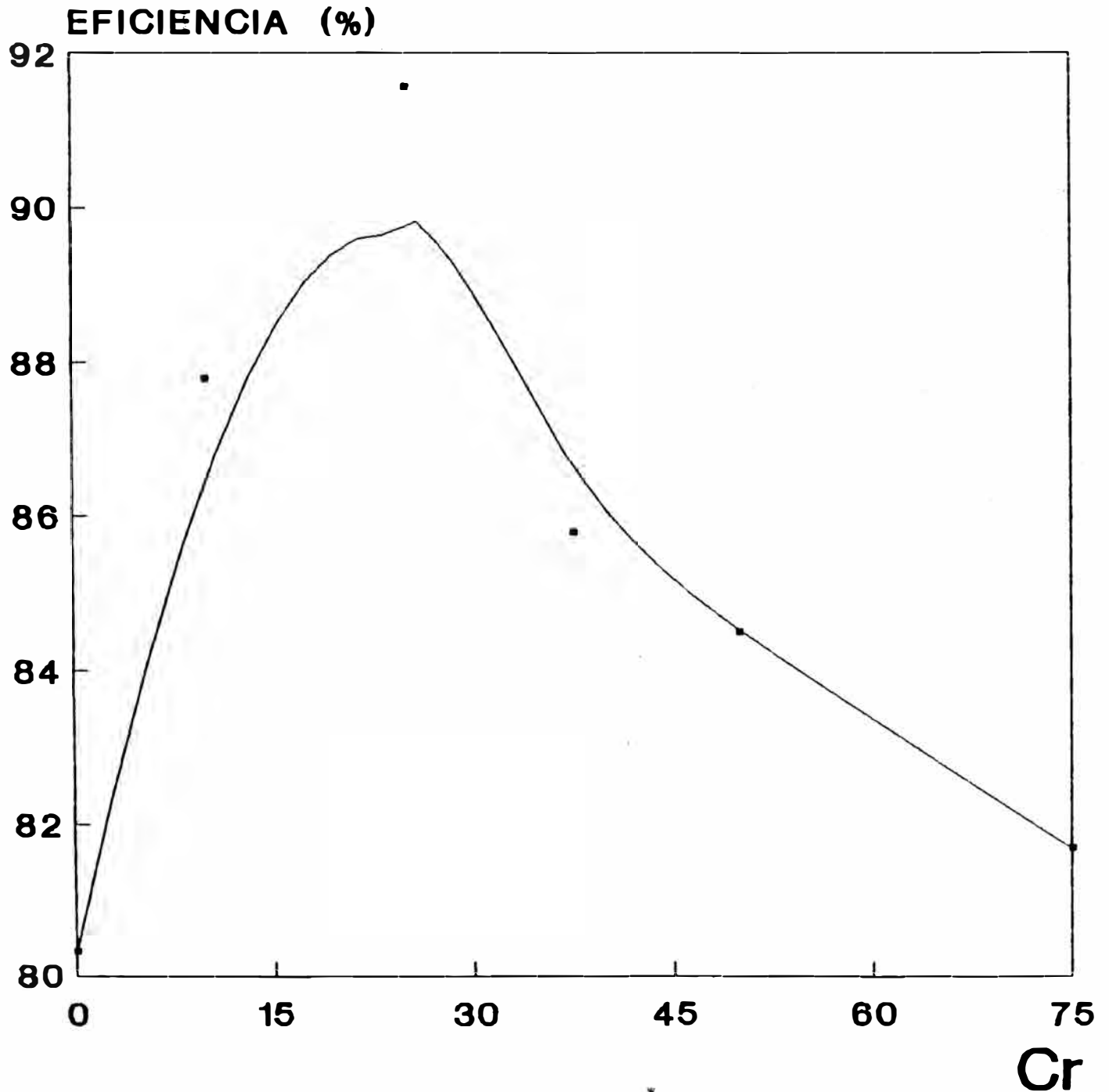
**EFICIENCIA DE LA MEZCLA DE INHIBIDORES
CROMATO - TRIPOLIFOSFATO
DUREZA CALCICA 100 ppm (Cl 266 ppm)**



Cr=Cromato, TPF=Tripollfosfato (ppm)
TPF + Cr = 75 ppm

Grafico No. 21

EFICIENCIA DE LA MEZCLA DE INHIBIDORES CROMATO - TRIPOLIFOSFATO DUREZA CALCICA 50 ppm (Cl 133 ppm)



Cr = Cromato, TPF=Tripollfosfato (ppm)
TPF + Cr = 75 ppm

Grafloo No.22

5.4 RESULTADOS

1).- Se tienen los siguientes valores de velocidad de corrosión para las dos calidades de fluido corrosivo empleado, que se muestran en la tabla N° 11 y la tabla N° 12, las cuales contienen las pruebas realizadas en blanco y las respectivas muestras de inhibidores.

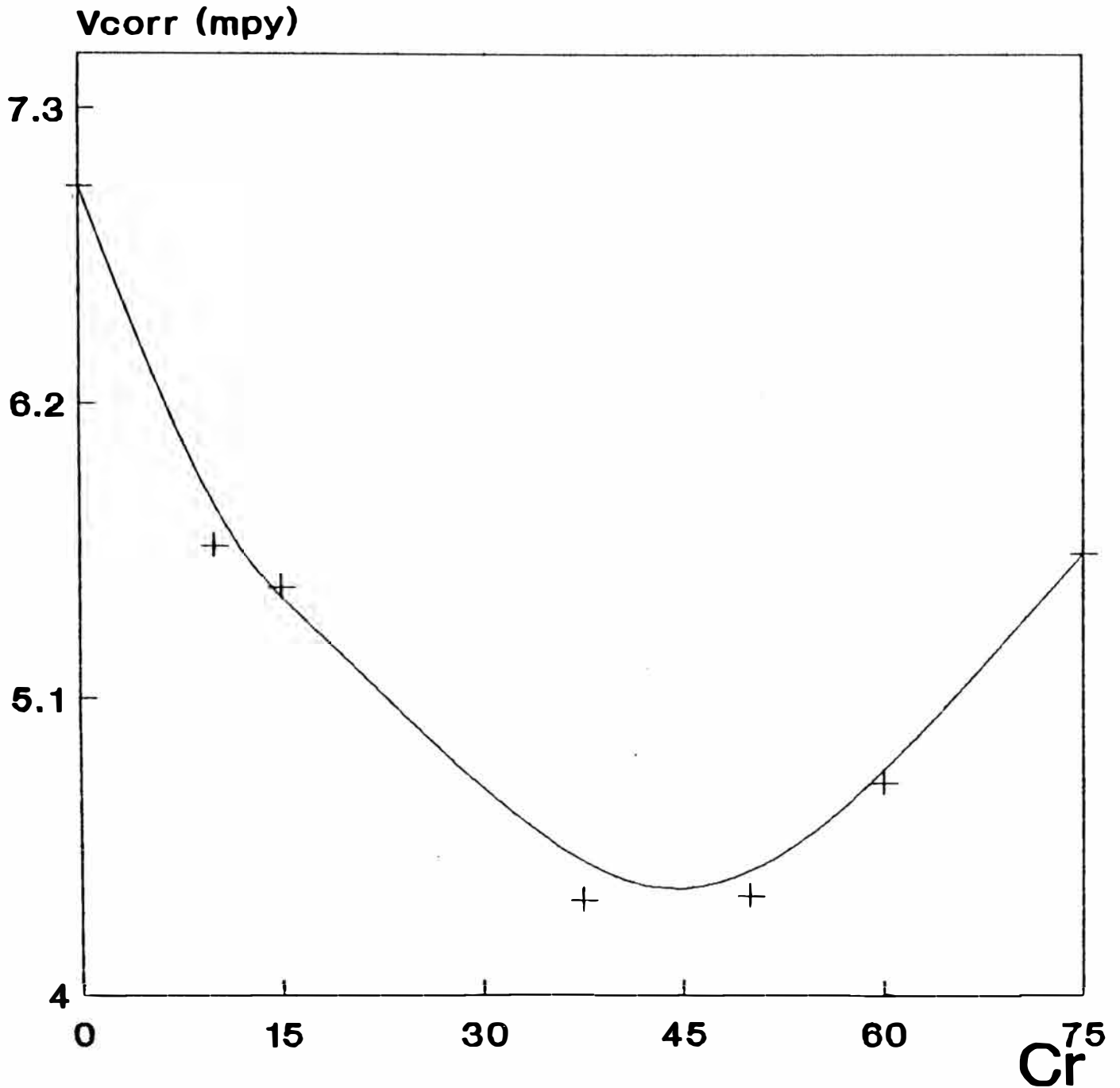
a).- Calidad de agua : 100 ppm de
dureza cálcica (266 ppm Cl^-)

COMPOSICION (ppm)		Vcorr (mpy)
CrO4 ⁼	PO4 ⁼	
0	●	40,82
75	0	5,64
60	15	4,79
50	25	4,37
37,5	37,5	4,35
15	60	5,51
10	65	5,67
0	75	7,01

TABLA N° 11

Estos resultados se muestran en el gráfico N° 23

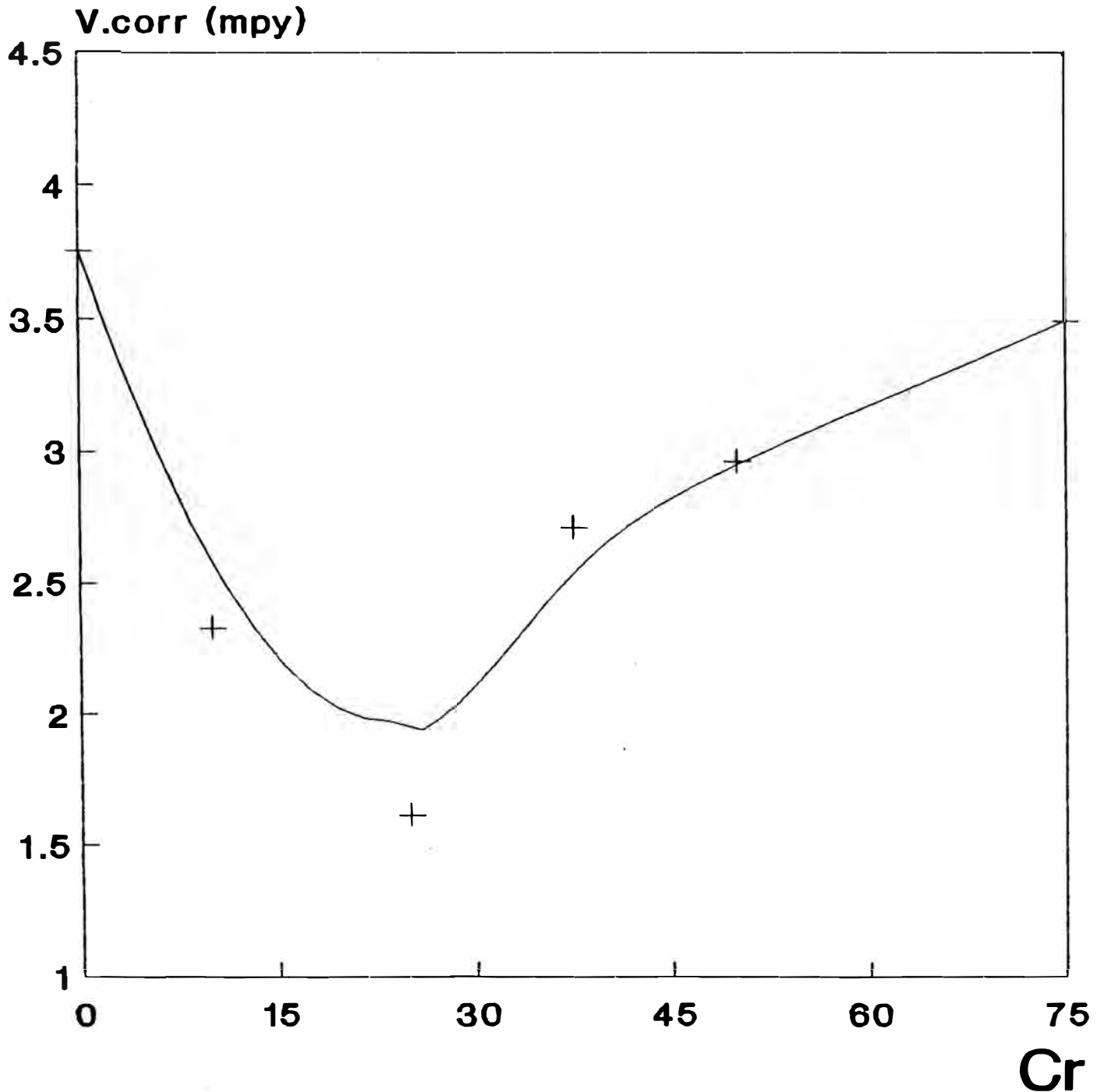
**VELOCIDAD DE CORROSION
CROMATO-TRIPOLIFOSFATO
DUREZA CALCICA 100 ppm (Cl 266 ppm)**



Cr = Cromato, TPF = Tripollifosfato (ppm)
Cr + TPF = 75 ppm

Grafico No. 23

VELOCIDAD DE CORROSION CROMATO - TRIPOLIFOSFATO DUREZA CALCICA 50 ppm (Cl 133 ppm)



Cr = Cromato, TPF = Tripollifosfato (ppm)
TPF + Cr = 75 (ppm)

Grafico No. 24

b).- Calidad de agua : 50 ppm de
dureza cálcica (133 ppm de Cl)

COMPOSICION (ppm)		V corr (mpy)
CrO4	PO4	
0	0	19,06
75	0	3,49
50	25	2,96
37,5	37,5	2,71
25	50	1,61
10	65	2,33
0	75	3,75

TABLA N° 12

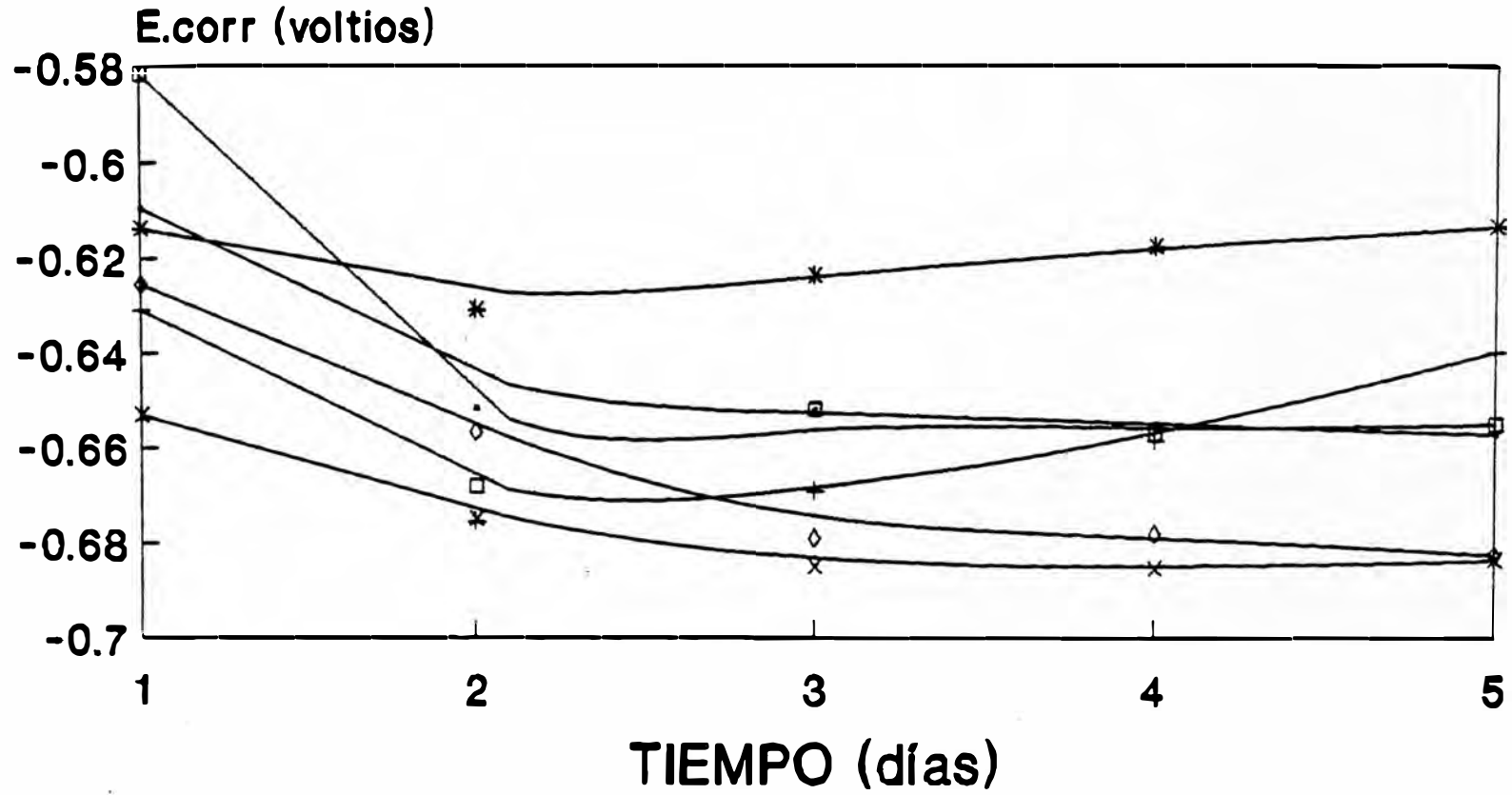
Estos resultados se muestran en el gráfico N° 24.

2).- Los valores de potencial de reposo respecto al electrodo de referencia Ag-AgCl de las pruebas realizadas, se muestran en las siguientes gráficas, en las que cada punto representa un valor promedio del día.

* Gráfico N° 25: se comparan los potenciales de corrosión de todas las mezclas de inhibidores empleadas para una calidad de agua de 100 ppm de dureza cálcica (266 ppm de Cl).

* Gráfico N° 26: se comparan potenciales de corrosión de la prueba en blanco, utilizando cromato puro,

**COMPARACION DE LOS POTENCIALES
DE CORROSION DE LAS MEZCLAS
DUREZA CALCICA 100 ppm (Cl⁻ 266 ppm)**



— 75 C/0 T

+ 60 C/15 T

* 37.5C/37.5T

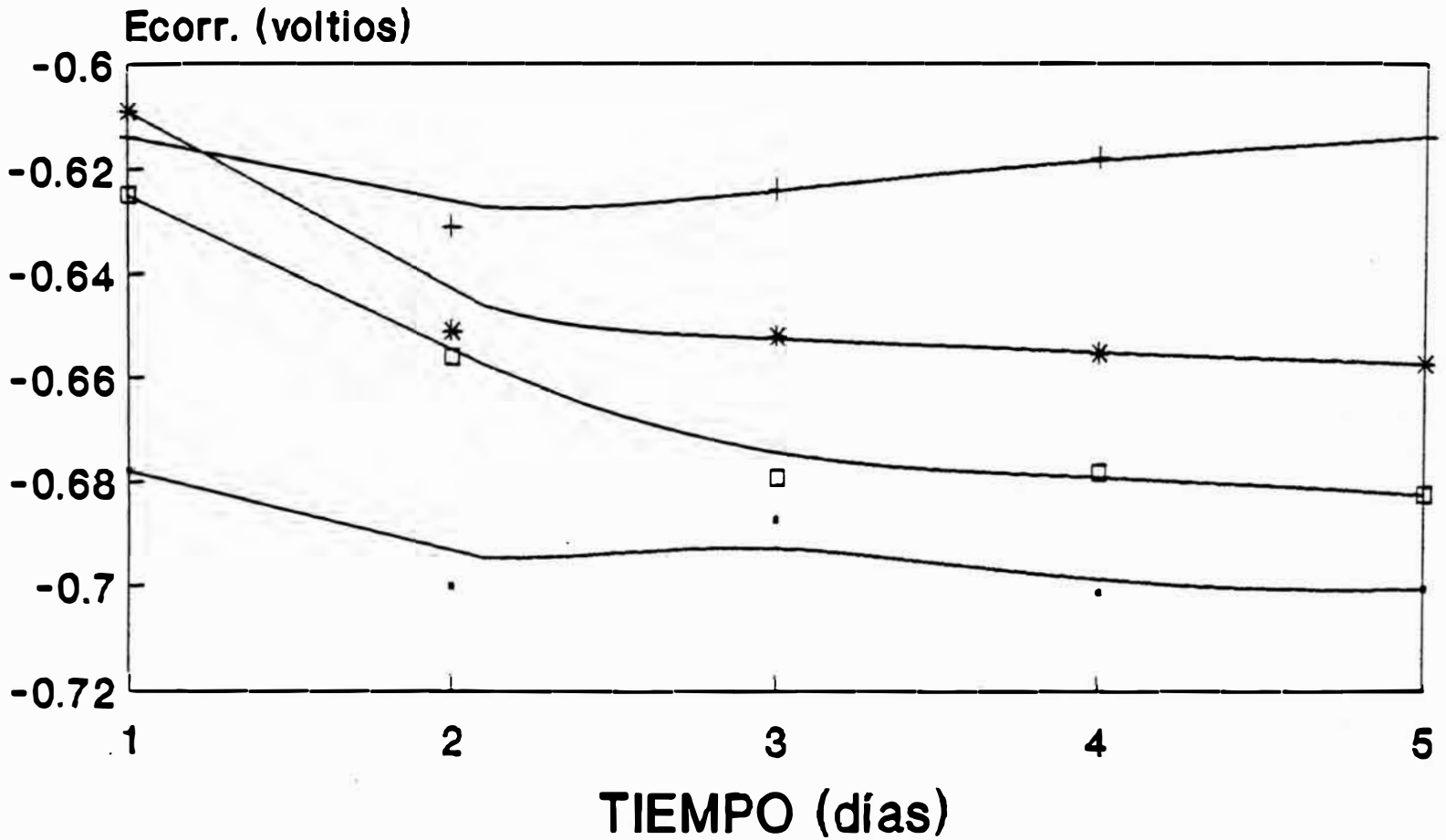
□ 15 C/60 T

* 10 C /85 T

◇ 0 C/75 T

C = Cromato (ppm)
T = Tripolifosfato (ppm)

**COMPARACION DE LOS POTENCIALES
DE CORROSION
DUREZA CALCICA 100 ppm (Cl⁻ 266 ppm)**

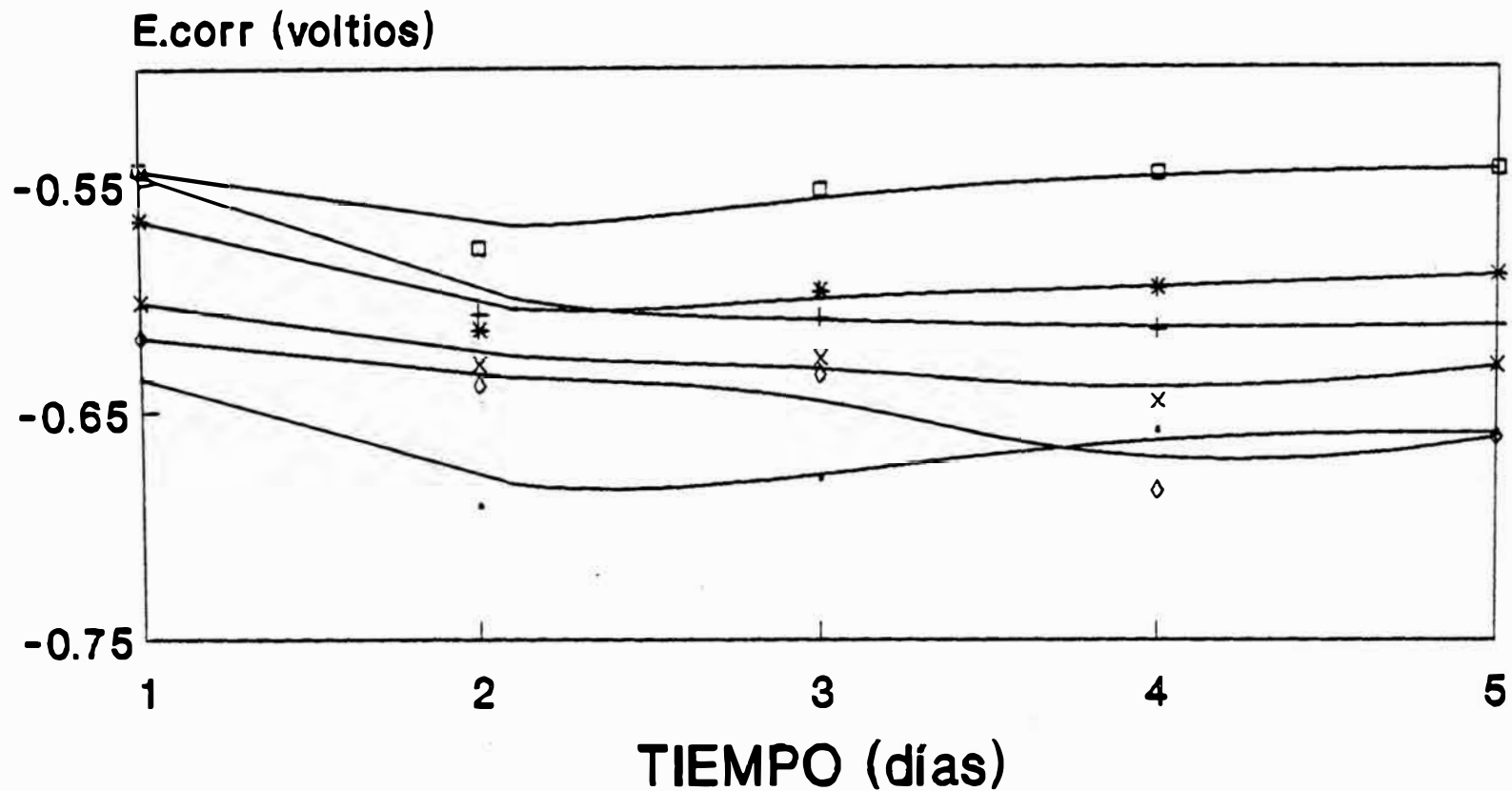


— BLANCO
+ 37.5 C/37.5 T
* C
□ T

C = Cromato (ppm)
T = Tripolifosfato (ppm)

COMPARACION DE LOS POTENCIALES DE CORROSION

DUREZA CALCICA 50 ppm (Cl⁻ ppm)



— 75 C/0 T

+ 50 C/25 T

* 37.5 C/37.5 T

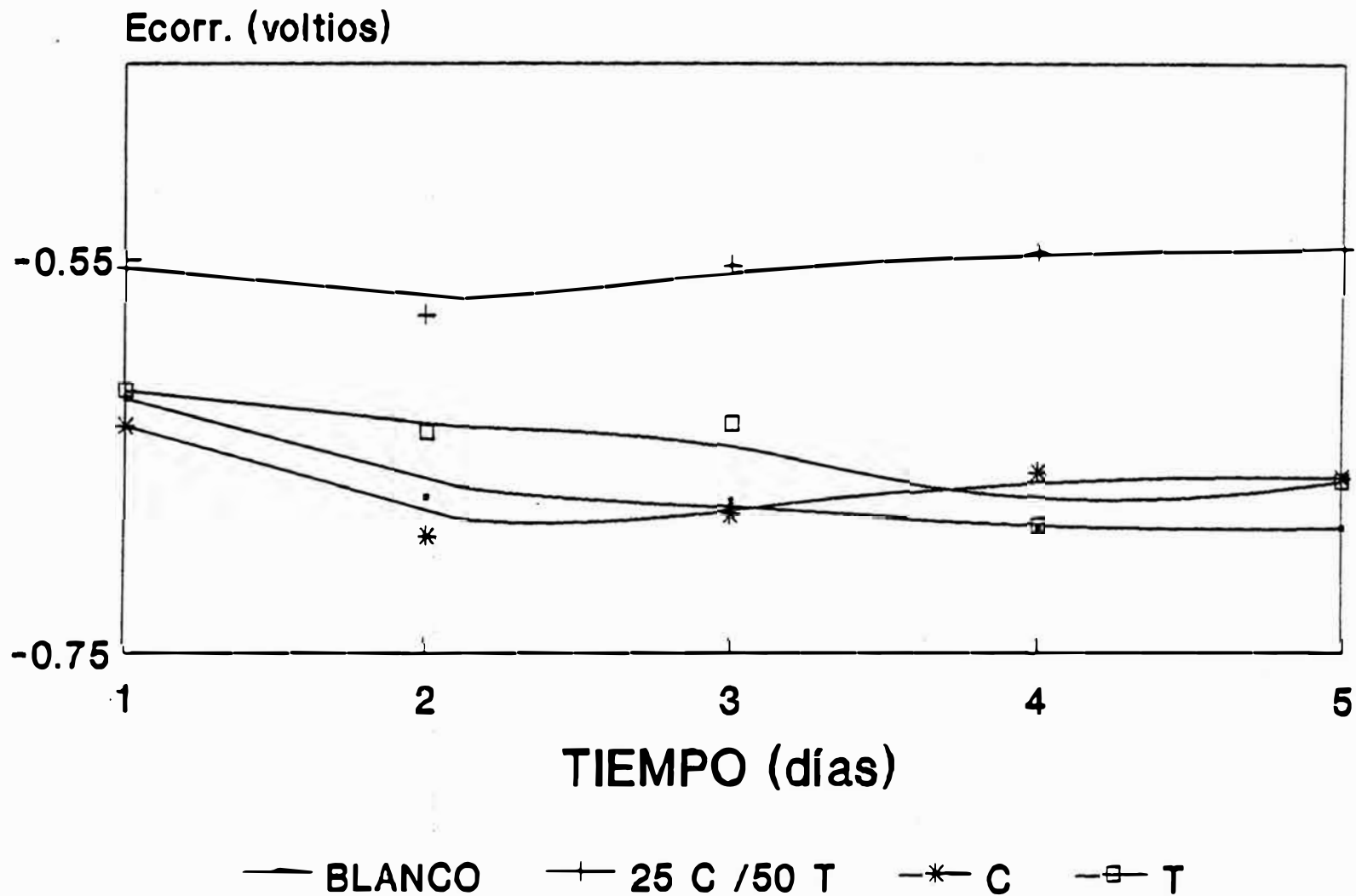
◻ 25 C/50 T

* 10 C/65 T

◊ 0 C/75 T

C = Cromato (ppm)
T = Tripollfosfato (ppm)

COMPARACION DE LOS POTENCIALES
DE CORROSION
DUREZA CALCICA 50 ppm (Cl⁻133 ppm)



C = Cromato (ppm)
T = Tripolifosfato (ppm)

tripolifosfato puro y la mezcla que reportó la más baja velocidad de corrosión. Esto para una calidad de agua de 100 ppm de dureza cálcica (266 ppm de iones Cl^-).

* Gráfico N° 27: se comparan los potenciales de corrosión de todas las mezclas de inhibidores empleados para una calidad de agua de 50 ppm (133 ppm de iones Cl^-).

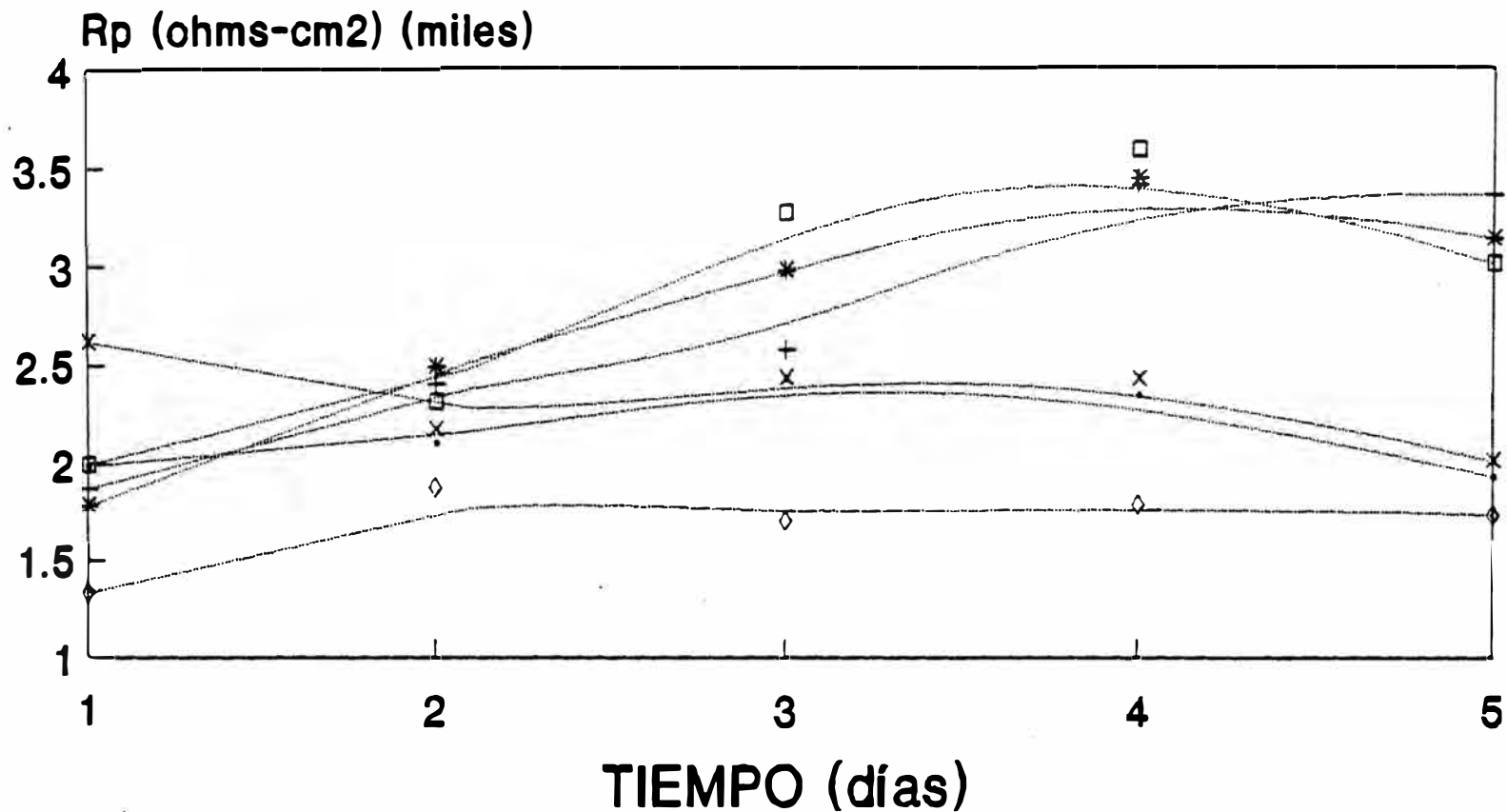
* Gráfico N° 28: se comparan potenciales de corrosión de la prueba en blanco, utilizando cromato puro, tripolifosfato puro y la mezcla que reportó la más baja velocidad de corrosión. Esto para una calidad de agua de 50 ppm de dureza cálcica (133 ppm de iones Cl^-).

3).- También se graficaron valores de R_p vs. tiempo, obteniéndose los siguientes gráficos:

* Gráfico N° 29: se compara todos los R_p reportados de las diferentes mezclas de inhibidores ensayadas para una calidad de agua de 100 ppm de dureza cálcica (266 ppm de iones Cl^-).

* Gráfico N° 30: se comparan los R_p para las pruebas en blanco, para la mezcla cromato-tripolifosfato de composición en ppm 37,5/37,5 y los inhibidores puros, para una calidad de agua de 100 ppm de dureza cálcica (266 ppm de iones Cl^-).

**COMPARACION DE LOS Rp.
DUREZA CALCICA 100 ppm
(Cl⁻ 266 ppm)**



● 75 C\0 T

+ 60 C\15 T

* 50 C\25 T

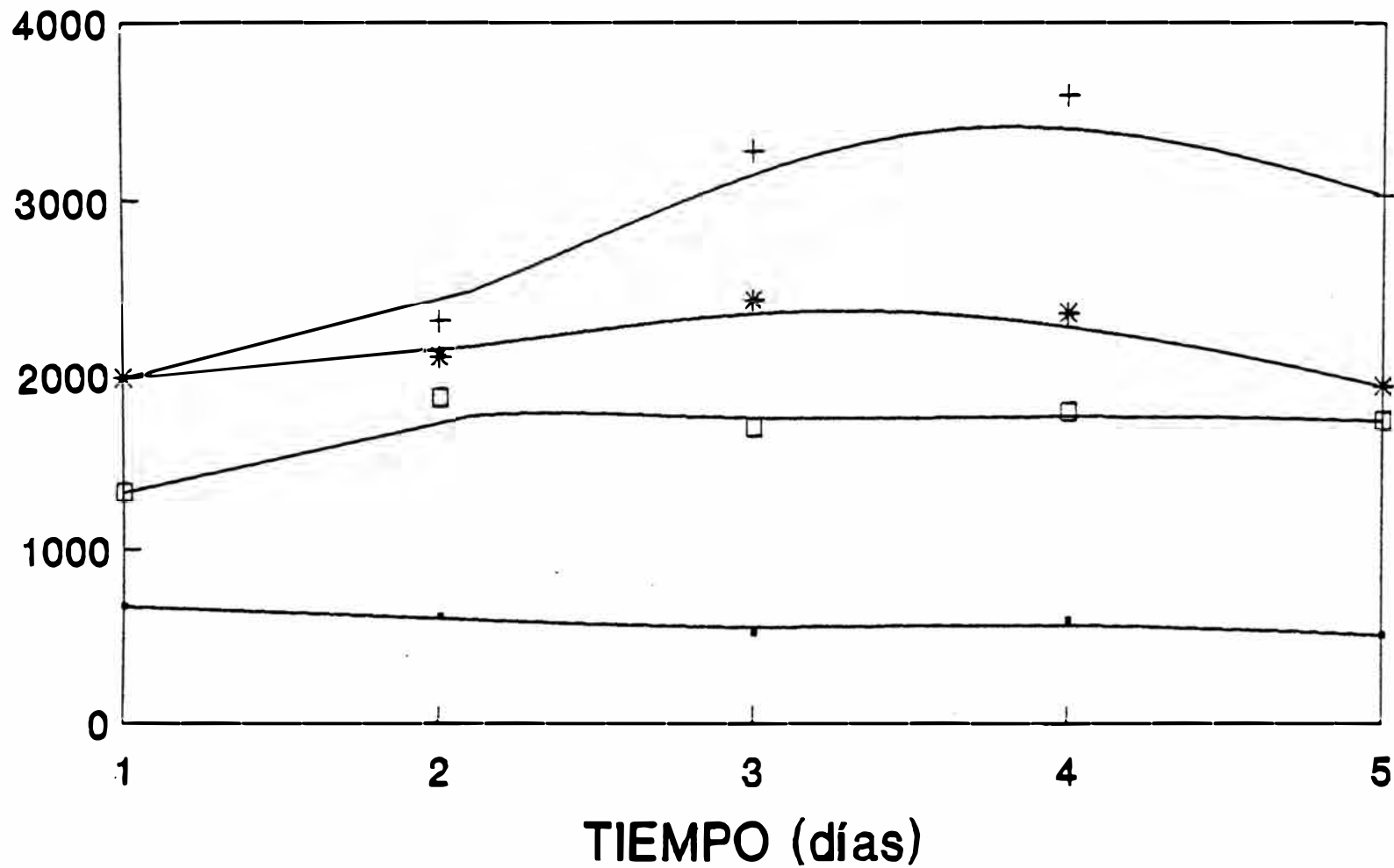
□ 37.5C\37.5T

x 15 C\ 60 T

◇ 0 C\ 75 T

C = Cromato (ppm)
T = Tripolifosfato (ppm)

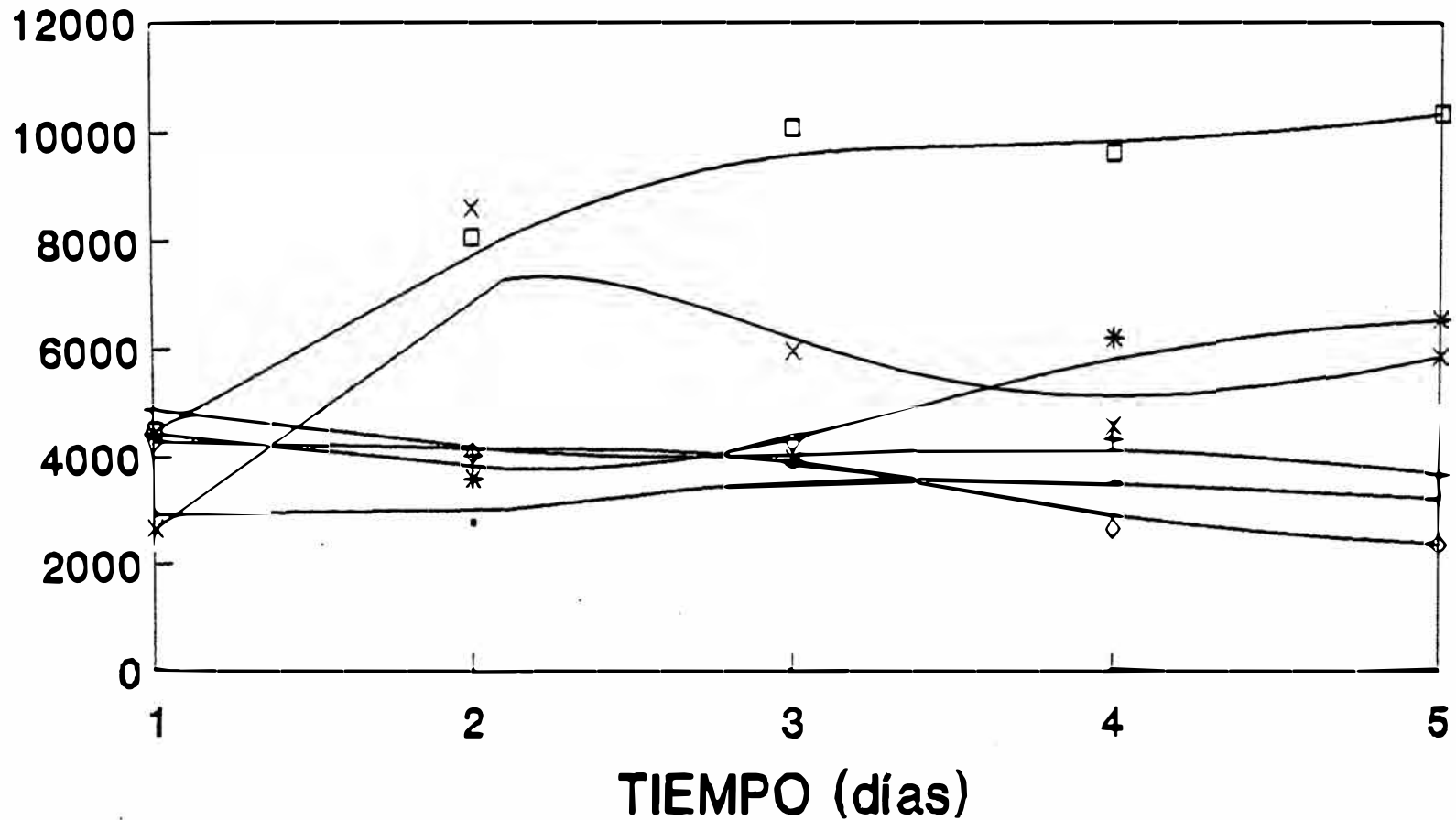
**COMPARACION DE los Rp.
DUREZA CALCICA 100 ppm (Cl⁻ 266 ppm)**



— BLANCO
+ 37.5 C/37.5 T
* C
—□— T

C = Cromato (ppm)
T = Tripolfosfato (ppm)

**COMPARACION DE LOS Rp.
DUREZA CALCICA 50 ppm (Cl⁻ 133 ppm)**



— 75 C/0 T

—+ 50 C/25 T

—* 37.5 C/37.5 T

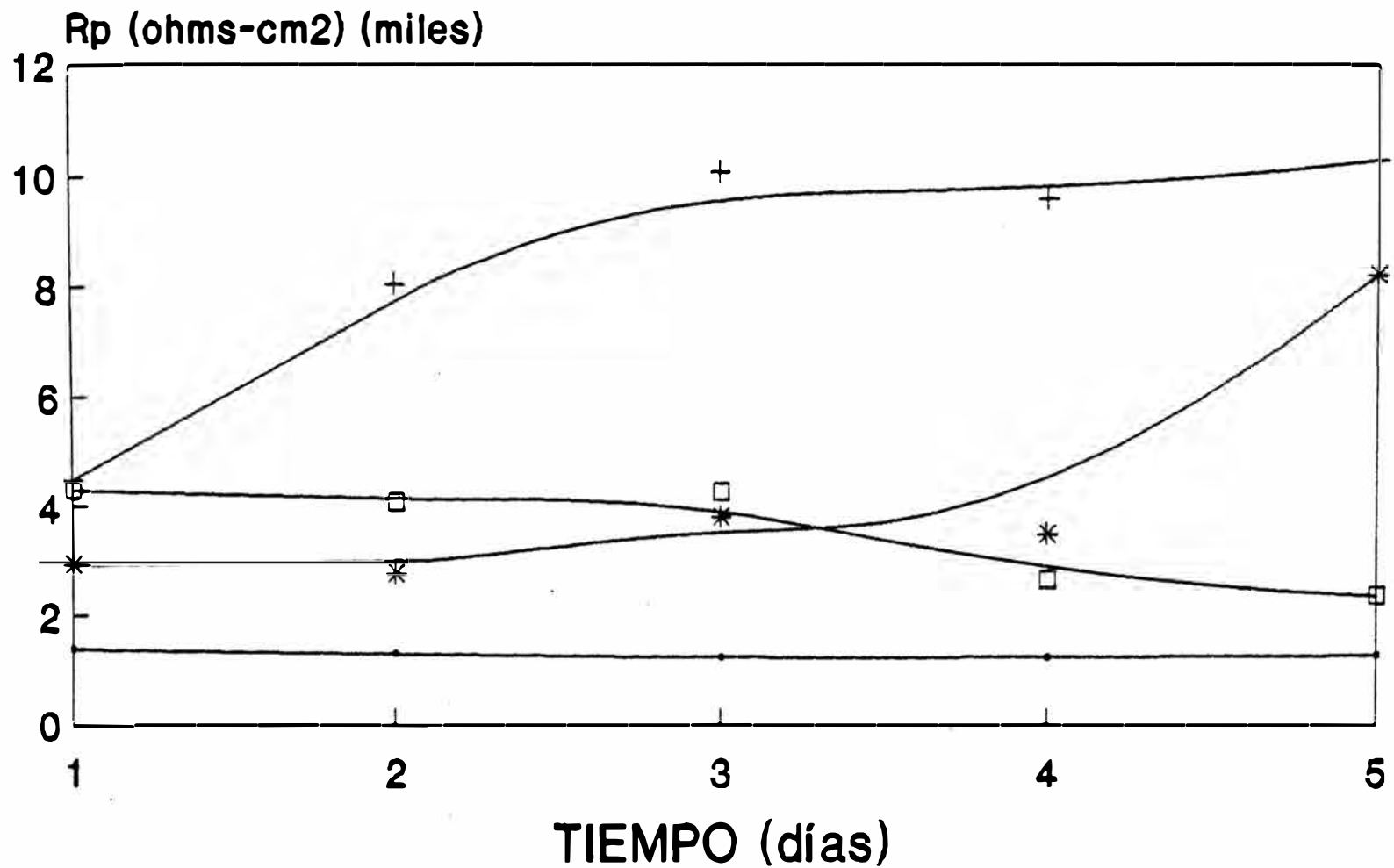
—□ 25 C/50 T

—x 10 C/65 T

—◇ 0 C/75 T

C = Cromato (ppm)
T = Tripollifosfato (ppm)

**COMPARACION DE LOS Rp
DUREZA CALCICA 50 ppm (Cl⁻ 133 ppm)**



—●— BLANCO
—+— 25 C / 50 T
—*— C
—□— T

C = Cromato (ppm)
T = Tripolifosfato (ppm)

* Gráfico N° 31: se compara todos los Rp reportados de las diferentes mezclas de inhibidores ensayadas para una calidad de agua de 50 ppm de dureza cálcica (133 ppm de iones Cl^-).

* Gráfico N° 32: se comparan los Rp para las pruebas en blanco, para la mezcla cromato-tripolifosfato de composición en ppm 25/50 y los inhibidores puros, para una calidad de agua de 50 ppm de dureza cálcica (133 ppm de iones Cl^-).

4).- Las velocidades de corrosión obtenidas por el método gravimétrico se dan en la siguientes tablas:

a) Calidad de agua : 100 ppm de dureza cálcica
(266 ppm de iones Cl^-)

INHIBIDOR (ppm)		V corr (mpy)
CrO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
0	0	12,58
75	0	8,41
60	15	7,09
50	25	6,70
37,5	37,5	6,46
15	60	7,23
10	65	8,86
0	75	10,00

TABLA N° 13

b) Calidad de agua : 50 ppm de dureza cálcica
(133 ppm de iones Cl)

INHIBIDOR (ppm)		V corr (mpy)
CrO4	PO4	
0	0	66,1
75	0	5,34
50	25	5,06
37,5	37,5	4,29
25	50	2,42
10	65	4,21
0	75	6,93

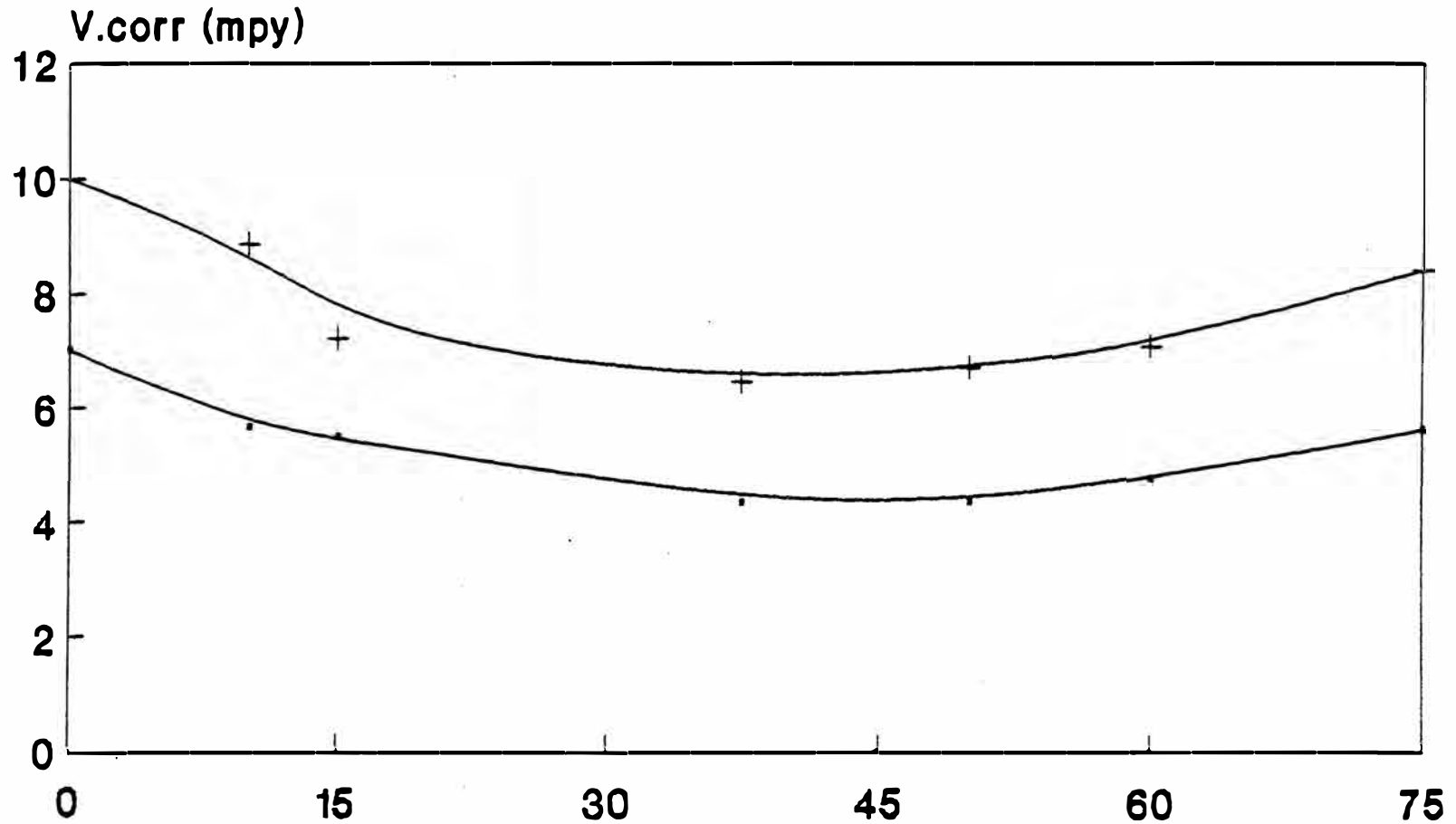
TABLA N° 14

5.- Para comparar las velocidades de corrosión obtenidas por el método de RPL y el gravimétrico se hicieron los gráficos N° 33 y N° 34.

* Gráfico N° 33 se compara Vcorr obtenido por el método de Resistencia a la polarización Lineal y por método Gravimétrico para las mezclas de Cromato-Tripolifosfato ensayadas. Calidad de agua 100 ppm de dureza cálcica (266 ppm de iones Cl).

* Gráfico N° 34 se compara Vcorr obtenido por el método de Resistencia a la polarización Lineal y por método Gravimétrico para las mezclas de Cromato-

COMPARACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION
DE LAS MEZCLAS (RPL y GRAVIMETRICO)
DUREZA CALCICA 100 ppm (Cl⁻ 266 ppm)



TPF

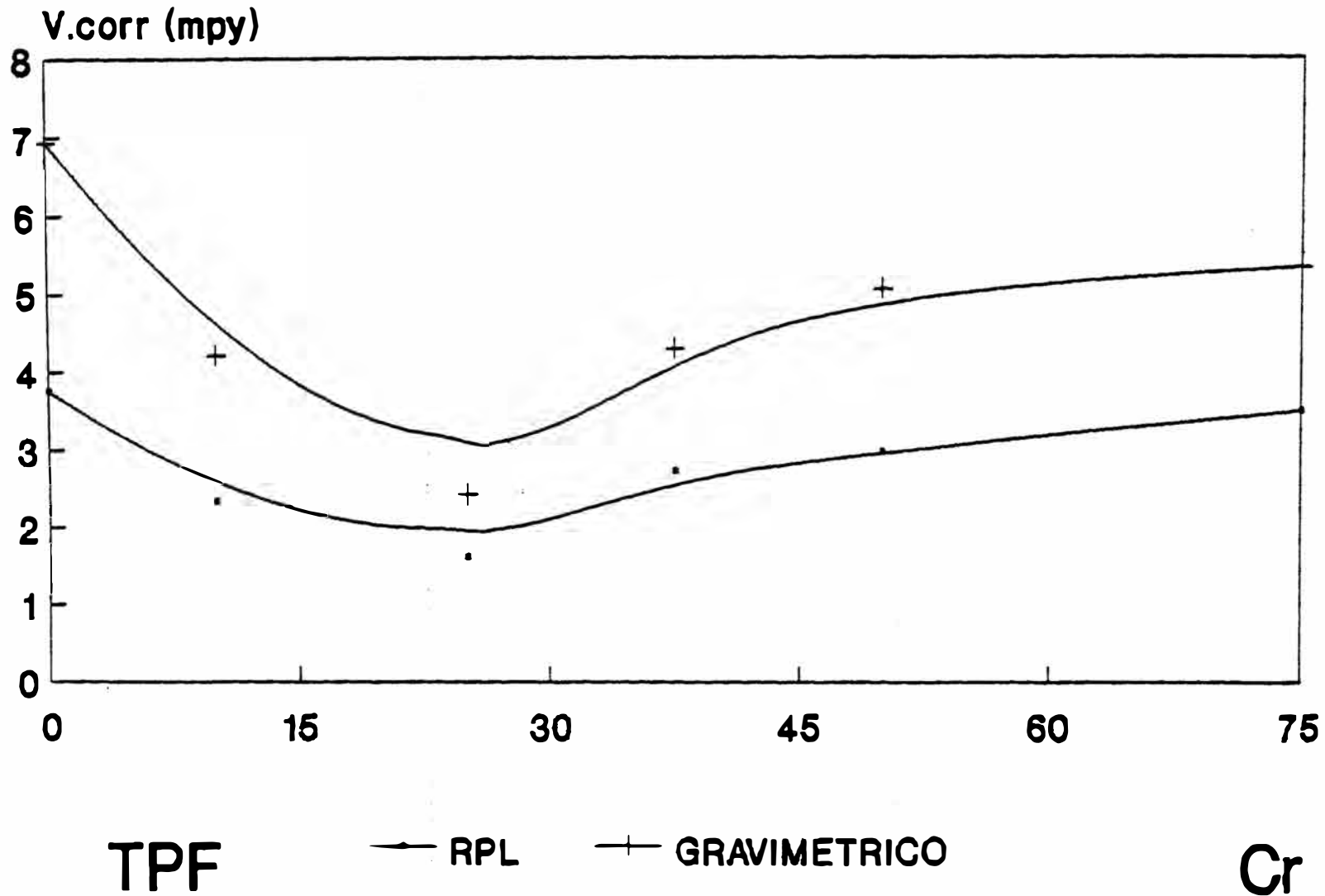
— RPL

+ GRAVIMETRICO

Cr

Cr = Cromato (ppm)
TPF = Tripollifosfato (ppm)

COMPARACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION
DE LAS MEZCLAS (RPL Y GRAVIMETRICO)
DUREZA CALCICA 50 ppm (Cl⁻ 133 ppm)



Cr = Cromato (ppm)
TPF = Tripollfosfato (ppm)

método Gravimétrico para las mezclas de Cromato-Tripolifosfato ensayadas. Calidad de agua 50 ppm de dureza cálcica (133 ppm de iones Cl^-).

6.- Otros datos que se midieron fueron: La temperatura, pH y conductividad. Estos datos figuran en el las tablas N° 15 y N° 16. respectivamente.

DATOS DE CONDUCTIVIDAD , pH Y TEMPERATURA
DUREZA CALCICA 100 ppm (266 ppm de iones Cl)

CrO ₄ ⁼	TPF	u1	u2	pH1	pH2	T1	T2
(ppm)		(ms/cm)				°C	°C
75	0	8.85	0.91	7	6	19	25
60	15	0.73	0.82	7	6,5	19	23
50	25	0,49	0,81	7	6,5	19	24
37,5	37,5	0,87	0,87	7	6,5	19	24
25	50	0,86	0,91	7	7	19	25
15	60	0,84	0,91	6,5	6,5	21	26
10	65	0,92	1,01	6,5	6,5	20	25
0	75	0,78	0,91	7	6	19	25
Sin inhibidor		0,64	0,75	7	6	19	23

TABLA N° 15

DATOS DE CONDUCTIVIDAD, pH Y TEMPERATURA

DUREZA CALCICA 50 ppm (133 ppm de iones Cl)

CrO ₄ ²⁻	TPF	u1	u2	pH1	pH2	T1	T2
(ppm)		(mS/cm)				°C	°C
75	0	0,49	0,51	7	6,5	18	21
50	25	0,44	0,59	6,5	6,5	19	23
37,5	37,5	0,46	0,49	6,5	6,5	19	23
25	50	0,44	0,49	7	6,5	19	23
10	65	0,46	0,91	7	7	19	25
0	75	0,48	0,49	6,5	7	18	21
Sin inhibidor		0,33	0,42	7	6,5	19	21

TABLA N° 16

Donde:

- CrO₄²⁻ : Cromato
- TPF : Tripolifosfato
- u1 : Conductividad al inicio de la prueba
- u2 : Conductividad al final de la prueba (5 días)
- pH1 : pH al inicio de la prueba
- pH2 : pH al final de la prueba (5 días)
- T1 : Temperatura al inicio de la prueba
- T2 : Temperatura al final de los 5 días

5.5 EFECTO DE LOS IONES CLORURO EN LAS DIFERENTES CALIDADES DE AGUA

De acuerdo a los datos obtenidos y a la calidad de agua con que se trabajo se puede observar que el contaminante más peligroso para nuestro sistema son los iones cloruro, ya que altas concentraciones de este ión evitan la pasividad debido a que compiten con el cromato para la adsorción evitando así la polarización de los ánodos. Al mismo tiempo evitan la deposición de los óxidos protectores mediante la formación de un complejo soluble con iones férrico. (21).

En nuestro sistema se midieron 266 ppm de iones Cl^- para una dureza cálcica de 100 ppm y 133 ppm de iones Cl^- para una dureza cálcica de 50 ppm.

En la tabla N° 10 se presenta las velocidades de corrosión halladas para las pruebas realizadas en blanco.

Calidad de agua (ppm dureza Ca^{+2})	Contenido de Cl^- (ppm)	V corr (mpy)
100	266	40,82
50	133	19,06

TABLA N° 10

CAPITULO VI

INTERPRETACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

1.- La mezcla Cromato de sodio-Tripolifosfato de sodio presenta un acusado sinergismo y esto se observa en los resultados obtenidos.

a) Del gráfico N° 23 se observa que para una calidad de agua de 100 ppm de dureza cálcica (266 ppm de iones Cl^-) y usando una mezcla total de 75 ppm de inhibidor, la velocidad de corrosión disminuye a medida que se añade Tripolifosfato a la mezcla y se disminuye la cantidad de cromato, pero esto ocurre sólo hasta llegar a un rango mínimo (mezclas entre 37,7 ppm Cromato/37,5 ppm Tripolifosfato y 50 ppm Cromato/25 ppm Tripolifosfato), en el cual la velocidad de corrosión está entre 4,35 y 4,37 mpy. Cuando se tienen los inhibidores solos la velocidad de corrosión es:

$$V_{corr} (CrO_4^{2-}) = 5,64 \text{ mpy}$$

$$V_{corr} (TPF) = 7,01 \text{ mpy}$$

* TPF · Tripolifosfato

b) Del gráfico N° 24 se observan resultados similares pero en este caso la calidad del agua es de 50 ppm de dureza cálcica (133 ppm de iones Cl^-) y se aprecia

que para la combinación 25 ppm de cromato/50ppm de tripolifosfato se obtiene una marcada depresión en la curva ($V_{corr} = 1,61$ mpy).

Los valores de cromato solo y tripolifosfato solo son:

$$V_{corr} (\text{CrO}_4^{2-}) = 3,49 \text{ mpy}$$

$$V_{corr} (\text{TFP}) = 3,75 \text{ mpy}$$

* TPF : Tripolifosfato

Cuando se usa el tratamiento dianódico Cromato-Tripolifosfato en sistemas de agua de enfriamiento a concentraciones bajas (en nuestro caso 75 ppm como mezcla total) y en un rango adecuado de pH (6-7,5), se obtiene velocidades de corrosión bajas comparadas con las que se obtienen cuando se usan los inhibidores solos. Esto se fundamenta en el mecanismo de actuación de esta mezcla: el polifosfato limpia la superficie del metal y permite que el cromato tenga rápido acceso sobre la misma, estableciéndose la protección que posteriormente será reforzada por el polifosfato, que formará una película difícilmente soluble de fosfato férrico. Esto evita particularmente la corrosión localizada.

Una corroboración de lo afirmado se observa en el Capítulo III, gráfico N° 5 y en el gráfico N° 35 del Anexo V.

2.- De las meclas de inhibidores ensayadas para cada calidad de agua se reportaron valores para los cuales las velocidades de corrosión que se obtuvieron fueron las más bajas. Con estos valores se calcularon las eficiencias tomándose como base las pruebas en blanco respectivas para cada calidad de agua.

Estos resultados se muestran en la tabla N° 17.

Calidad de agua ppm de Ca+2	Eficiencia %
100	89,93
50	91,56

TABLA N° 17

Los gráficos N° 21 y N° 22 (Capítulo V) muestran los valores de eficiencia para todas las mezclas de inhibidores ensayadas en las dos calidades de agua.

Observando los resultados se puede ver; existen proporciones de mezcla Cromato-Tripolifosfato que tienen una gran capacidad inhibidora. Esto se aprecia para ambas calidades de agua utilizada. Sin embargo, la eficiencia es mayor para el agua que tiene 50 ppm de dureza cálcica ya que contiene menor cantidad de iones cloruro (133 ppm) que

el agua con dureza cálcica de 100 ppm (266 ppm).

Los iones cloruro aumentan la corrosividad del agua debido a que compiten con otros iones para la adsorción, evitando de esta manera la polarización de los ánodos. Al mismo tiempo evita la deposición de los óxidos protectores mediante la formación de un complejo soluble con iones férrico (21). Además, los iones cloruro aumentan la conductividad del agua y con ello la corrosividad del medio (6).

3.- Observando los gráficos N° 29 y N° 31 se ve que se tiene mayores valores de R_p para las mezclas Cromato-Tripolifosfato que se encuentran en el rango óptimo.

En el gráfico N° 29 los valores de R_p (ohm-cm^2) para el rango óptimo oscila entre 2000 hasta 3600 y el valor que se obtiene usando cromato solo varía de 2920 hasta 2420 (para 100 ppm de dureza cálcica y con un contenido de 266 ppm de iones Cl^-). Cuando se reportan valores de R_p más altos se consiguen valores de velocidad de corrosión más bajos de acuerdo a la teoría de Stearn-Geary.

En el gráfico N° 31 se comparan valores de R_p para una calidad de agua de 50 ppm de dureza cálcica (133 ppm de iones Cl^-). Para el rango óptimo de Cromato-Tripolifosfato se observa que los valores de R_p oscilan entre 4000 y 10000 y para el cromato solo entre 2700 y 3800.

En los gráficos N° 30 y N° 32 se comparan los Rp de la mezcla que da menor velocidad de corrosión con los Rp reportados al emplear los inhibidores solos y la prueba en blanco.

4.- De los gráficos de potenciales de reposo (N° 25 y N° 27) se puede observar que son mayores cuando se tiene el rango de mezcla óptimo, es decir, los potenciales son más positivos que las demás mezclas y los inhibidores solos.

* Para 100 ppm de dureza cálcica con 266 ppm de Cl^-

Ecorr: -0,62/-0,63 V (gráfico N° 25)

* Para 50 ppm de dureza cálcica con 133 ppm de Cl^-

Ecorr: -0,64/-0,54 V (gráfico N° 27)

Esto se debe a que el metal se encuentra mejor protegido, puesto que se sabe que los metales se vuelven más nobles a medida que el potencial de corrosión se hacen más positivos.

Las gráficas N° 26 y N° 28 comparan los potenciales de corrosión para las diferentes calidades de agua pero sólo considerando la mezcla que presenta menor velocidad de corrosión, así como las pruebas en blanco, utilizando cromato puro y tripolifosfato puro.

5.- La variación de conductividad entre el inicio y el final de cada corrida se incrementa cuando el sistema está sin inhibidor, esto se debe a que el medio es más

corrosivo cuando se tiene mayor cantidad de iones presentes en solución. (Ver tablas N° 15 y N° 16).

6.- La temperatura del sistema varía aproximadamente entre 18 y 25 °C, rango en el cual no se ven afectadas las cualidades de los inhibidores utilizados.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA

- 1.- KELLY B., and PUCKORIOUS R., **Nalco Chemical Company**, Chicago , Illinois ,1974 ,Pg. 77
- 2.- STRAUSS S., PUCKORIOUS P., **Cooling Water Treatment for Control of Scaling, Fouling and Corrosion**, Power, June 1984, pgs. S-1, S-2, S-16, S17, S-18.
- 3.- VERGARA Francisco, **Tratamiento de aguas industriales**, Kavi Editores S.A., Lima, pgs. 360, 372, 374, 386.
- 4.- **Inhibitors**. En: **Corrosion Basics - An Introduction**, NACE, pgs. 135, 138.
- 5.- GONZALEZ José, **Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión**, Editorial GRAFIMAD S.A., España, 1984, pgs. 365, 567-573, 578.
- 6.- MEDICO B. Eugenia, **Estudio dinámico del comportamiento de Inhibidores en el Sistema acero-agua con alto contenido de Cloruros**. En: INGENCORR 90, Refinería de Talara, 1990, pgs. 1-3, 5, 14, 15.
- 7.- ULIGH H.H., **Corrosión**, URMO S.A. Espartero, Bilbao, 1975, pgs. 244-251.

- 8.- **Section 1 - Control Test.** En: **Cooling Water Treatment Manual - TPC Publication N° 1, NACE, pgs. 1, 2.**
- 9.- **BOFARDI, Bennett, Corrosion control of industrial cooling water system.** En: **Collected NACE papers on Recent developments in cooling water corrosion technology, 1984, pgs. 179-185.**
- 10.- **HATCH G.B., Inhibition of Cooling Water.** En: **Corrosion Inhibitors, Nathan, NACE, Houston Texas, 1973, pgs. 133-140.**
- 11.- **ELLIOT Levi, New developments in basic of cooling water treatments,** **Chemical Engineering, June 1974, pgs. 88, 90.**
- 12.- **HATCH G.B., Polyphosphate Inhibitors in Potable Water,** **Collected NACE papers on Corrosion in Potable Water Systems, Houston Texas, 1984, pgs. 29-33.**
- 13.- **KRSHER A., SIMON D., A Survey of nontoxic Cooling Tower Water Inhibitor experience.** En: **Collected NACE paper on Recents Developments in Cooling Water Corrosion Technology, 1984, pg. 79.**

- 14.- KAHLER H.L., **Phosphate-Chromate protection in water systems**, U.S. Pat. 2,711, 391, Jun 21, 1955.
- 15.- BREGMAN, **Inhibition in the Petroleum Industry**. En: **Curso sobre inhibidores de corrosión**, TRABANELLI Giordano, Universidad del Zulia, Ferrara, pgs. 1050-1052.
- 16.- FRITZ TODT ,**Corrosión y Protección**, Editorial Aguilar, Madrid , 1959 ,Pgs. 547,548.
- 17.- MAC COY, **The chemical treatment for cooling water**, New York, 1986, pgs. 19, 27, 32-35, 114-119.
- 18.- DEXTER S.C, DUQUEHE D.S, SIEBERT O.W, VIDELA H.A, **Use and limitations of electrochemical techniques for investigating microbiological corrosion**. En: **Corrosion**, April 1991, pgs. 310, 311, 314, 315.
- 19.- VERGARA A., ZAVALETA J., **Diseño de una Planta Piloto para la evaluación de inhibidores en Sistemas de agua de enfriamiento**, UNI, 1989, pg.77
- 20.- GALVELA José, **Corrosión**, Comisión Nacional de energía Atómica, Buenos Aires, 1979, pgs. 31-33, 75-76.

- 21.- GRAUER R., MORELAND P.J., PINI G., **A literature review of Polarization Resistance Constant (B) values for the measurement of corrosion rate**, NACE, Houston Texas, 1982, pgs. 6, 36.
- 22.- NALCO CHEMICAL COMPANY, **Manual del Agua**, Mc Graw Hill, 1982, 20-15, 20-17, 20-19, 20-20.
- 23.- PERALTA Frans, **Medición y Control de la Corrosión utilizando las técnicas ER Y RPL**, Electrotécnica, Nº 82, Julio 1985, pgs. 55-56.
- 24.- SCHASCH, **Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors**. En: **Corrosion Inhibitors**, Nathan, NACE, Houston Texas, 1973, pgs. 28-30.
- 25.- HACKERMAN N., SNAVELY E., **Fundamentals of inhibitors**, NACE Basic Corrosion Course, Chapter 9, Texas, pgs. 9-7, 9-9, 9-24.
- 26.- SCHWEITZER Philip, DEKKER Marcel, **Corrosion and corrosion protection Handbook**, pg. 512.

ANEXOS

ANEXO I

NORMA ISO/DIS 847.3

**Metales y aleaciones - Procedimiento para remover
productos de corrosión de especímenes utilizados para
ensayos**

1.- Alcance y campo de aplicación

1.1 Este estándar internacional especifica el procedimiento para la remoción de productos de corrosión formados sobre el metal y aleaciones de los especímenes de prueba durante su exposición en medios ambientes corrosivos.

1.2 Los procedimientos especificados fueron diseñados para remover los productos de corrosión sin incluir el metal base. Esto permite la determinación exacta de la pérdida de peso del metal o aleación que ocurrió durante la exposición al medio ambiente corrosivo.

1.3 Estos procedimientos, en algunos casos, pueden aplicarse para metales recubiertos. No obstante, se deben considerar posibles efectos del sustrato.

2.- Procedimiento

2.1 El proceso de remoción de productos de corrosión se puede dividir en tres categorías generales:

química, electroquímica y mecánica.

2.1.1 Una idea del procedimiento es remover sólo productos de corrosión y no parte del metal base.

Para determinar la pérdida de peso del metal base cuando se remueven los productos de corrosión, una réplica del espécimen sin corroerse, espécimen de control, debería limpiarse por el mismo procedimiento que se usa para el espécimen de prueba. Al pesar el espécimen de control antes y después de la limpieza (se sugiere pesar hasta la 5ª cifra significativa), la extensión de la pérdida de metal resultante se puede utilizar para corregir la pérdida de peso por corrosión.

2.1.2 El procedimiento dado en 2.1.1 puede no ser confiable para casos en los que los especímenes a ser limpiados se corroen lentamente. La aplicación de este proceso a especímenes con superficie corroída resultará a menudo en una continua pérdida de peso, inclusive en ausencia de productos de corrosión. Esto debido a que una superficie corroída, particularmente de aleaciones multifases, es frecuentemente más susceptible que una

superficie nueva o pulida a la corrosión al efectuarse un proceso de limpieza. En tales casos, el siguiente método de determinación de pérdida de peso por limpieza se sugiere.

a) Se debe repetir el proceso de limpieza sobre los especímenes a diversos tiempos. La pérdida de peso se determina después de cada limpieza pesando el espécimen (se sugiere hasta la 5ª cifra significativa).

b) La pérdida de peso debe mostrarse en un gráfico como función del número de pesadas (ver figura). Se obtendrán dos líneas : AB y BC. La letra corresponderá a la corrosión del metal después de la remoción de los productos de corrosión. La verdadera pérdida de peso por corrosión corresponderá al punto D obtenido por extrapolación al tiempo cero de la línea BC. Cuando el método de limpieza no corroe el metal, la línea BC será horizontal y la pérdida de peso real será la representada por el punto B, dado que D será el valor de B.

c) Para minimizar la incertidumbre asociada con la corrosión del metal por este método de limpieza, debería escogerse un método que proporcione la pendiente más baja (cercana

ESQUEMA DE LA PERDIDA DE PESO DE LOS ESPECIMENES
CORROIDOS VS. CICLOS DE LIMPIEZA

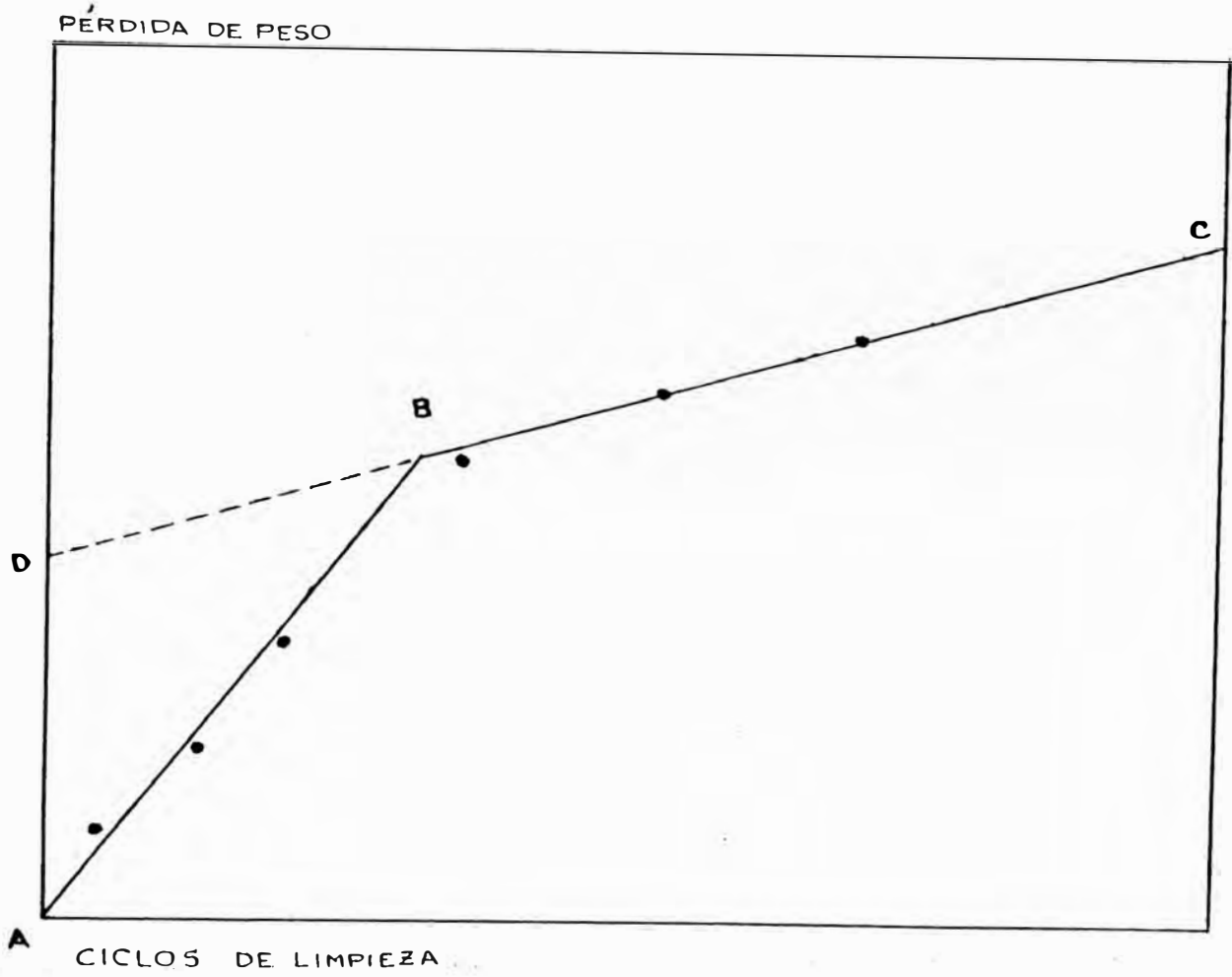


FIGURA 35

a la horizontal) de la línea BC.

2.1.3 El tratamiento reportado puede requerirse para la remoción completa de los productos de corrosión. Esta remoción puede ser a menudo confirmada mediante el exámen con un microscopio de bajo poder (esto es, X 7 a X 30). Esto es particularmente útil en superficies picadas, cuando los productos de corrosión se pueden acumular en las picaduras. Puede ser necesario repetir este tratamiento por los requerimientos vistos en a).

2.1.4 Todas las soluciones para limpieza deben ser preparadas con agua destilada y con reactivos con grado q.p.

2.1.5 Cualquier procedimiento de limpieza debe ser seguido por un enjuague total del especimen de prueba con agua destilada e inmediatamente secado.

2.2 El procedimiento químico involucra la exposición del especimen de prueba en una solución química específica, que se diseña para remover los productos de corrosión con una disolución mínima de cualquier metal base.

2.2.1 La limpieza química es a menudo precedida por un cepillado ligero del especimen de prueba

para remover productos de corrosión gruesos sueltos.

2.2.2 La remoción intermitente de especímenes a partir de las soluciones químicas por cepillado ligero, pueden a menudo facilitar la remoción de los productos de corrosión fuertemente adheridos.

2.2.3 La limpieza química frecuentemente es seguida por un cepillado para remover los productos sueltos.

ANEXO I I

Datos de los R_p e i_{corr} reportados cada dos horas para una caillidad de agua de 50 ppm de dureza cálcica (133 ppm de iones cloruro).

Día	Nº. de prueba	R_p (ohms \cdot cm ²)	i_{corr} (μ A/cm ²)
1	1	1250.87	20.78
1	2	1340.38	19.40
1	3	1443.40	18.01
1	4	1435.52	18.01
2	1	1309.42	19.86
2	2	1407.37	18.47
2	3	1250.87	20.78
2	4	1197.95	20.71
3	1	1125.90	23.09
3	2	1197.95	21.71
3	3	1309.42	19.86
3	4	1223.85	21.25
4	1	1309.30	19.86
4	2	1279.58	20.32
4	3	1197.95	21.71
4	4	1125.90	23.09

Día	Nº. de prueba	Rp (ohms -cm ²)	i corr (uA/cm ²)
5	1	1148.98	22.63
5	2	1407.37	18.47
5	3	1197.95	21.71
5	4	1309.18	20.09

ANEXO III

PREPARACION DE ELECTRODOS DE Ag/AgCl

Material necesario

- 1.- Varilla hueca de vidrio, de unos 4 mm de diámetro interno.
- 2.- Varilla hueca de vidrio, de unos 6 mm de diámetro interno.
- 3.- Alambre de plata de aproximadamente 2 mm de diámetro.
- 4.- Otros (mechero, alambre fino de fierro)
- 5.- Reactivos: AgCl, KCl (q.p.)

Procedimiento

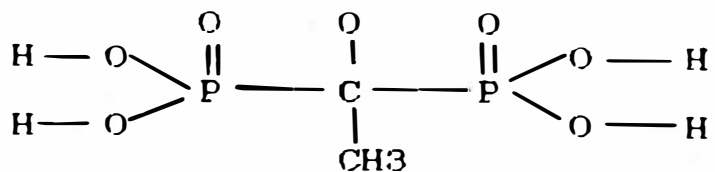
- a) Pesar una cantidad de AgCl y adicionarle 1 % de KCl. Mezclar bien.
- b) Llenar los tubos de 4 mm de diámetro con la mezcla anterior, compactando bien el polvo.
- c) Fundir la mezcla calentando uniformemente toda la longitud de tubo relleno. Una vez solidificado, extraer la barrita, de la que se desecha la parte escoriiforme.
- d) Cortar la barrita en segmentos pequeños de igual longitud a la que deseamos que tengan los electrodos.

- e) Poner un fragmento de barraita en el fondo de uno de los tubitos de 6 mm.
- f) Situarle un tramo de varilla hueca de 4 mm. para centrar el hilo de plata que conviene esté deslizando.
- g) Colocar un segmento de hilo de plata.
- h) Calentar hasta la completa fusión de la barraita. El hilo de plata desciende y queda embebido en el AgCl .
- i) Dejar solidificar y, antes de que se enfríe, sumergirlo en un recipiente con agua fría para facilitar la extracción.

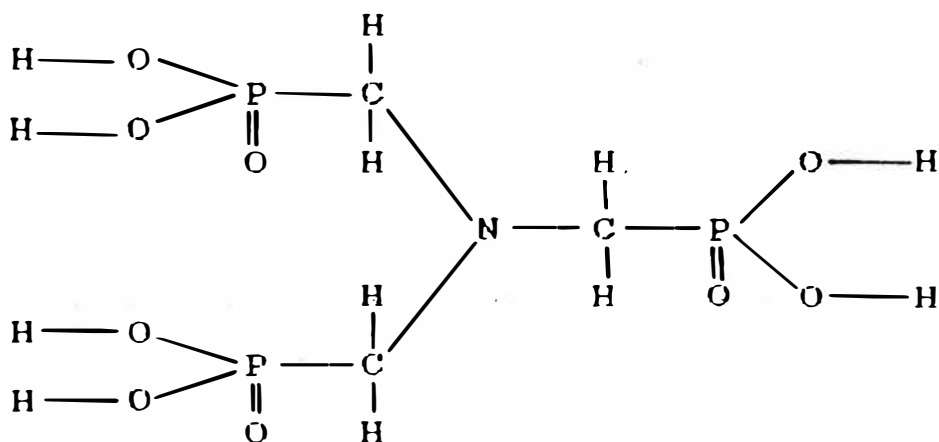
ANEXO IV

1) Los fosfonatos más usados son:

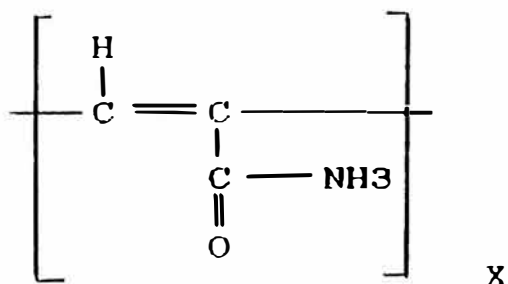
* Amino Metilen Fosfonato (AMP)



* Hidroxi Etilideno-1,1 Difosfonato (HEDP)



2) Poliacrilamida:



ANEXO V

INFLUENCIA DE LAS ADICIONES DE DICROMATO SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSION DEL ACERO EN AGUA QUE CONTIENE FOSFATO

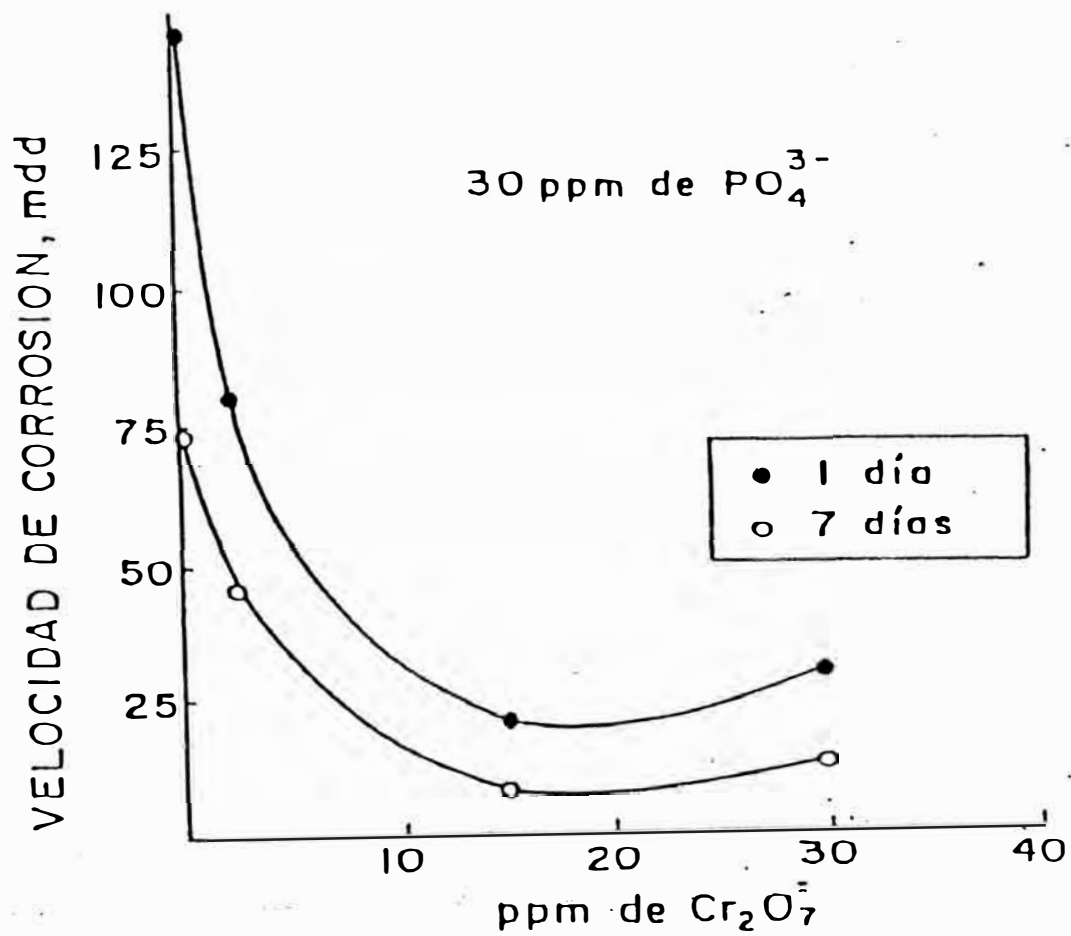


FIGURA Nº36

GLOSARIO

Corrosión.- Forma que tiene la naturaleza para regresar los metales procesados a su estado original, como compuestos químicos y minerales.

Decapado.- Remoción de productos de corrosión por métodos químicos.

Electrodo.- Conductor de electrones, por medio del cual se proporciona electrones o se remueven.

Electrodo auxiliar.- Un electrodo comunmente usado en estudios de polarización para pasar corriente desde o hacia un electrodo de prueba. Usualmente está hecho de un material no corrosivo.

Electrodo de referencia.- Una media celda de potencial reproducible por medio del cual un potencial de electrodo desconocido puede ser determinado en algunas escalas arbitrarias.

Electrodo de trabajo.- especimen de prueba en una celda electroquímica.

Inhibidor.- Sustancia química que añadida en pequeña concentración a un medio corrosivo, reduce eficazmente la velocidad de corrosión.

Inhibidor anódico.- Es el que interfiere con la reacción anódica.

Inhibidor catódico.- Reduce el índice de corrosión en proporción directa a la reducción del área catódica desprotegida.

Noble.- Se refiere a la dirección positiva del potencial de electrodo.

Pasivación.- Fenómeno por el cual al formarse una fina película de óxido sobre la superficie de un metal, éste se comporta como si fuera noble.

Picadura.- Corrosión de la superficie de un metal en un punto o una pequeña área que puede tomar la forma de cavidades.

Polarización.- Es la diferencia entre el potencial que resulta al hacer circular una corriente por un electrodo y el potencial de corrosión.

Potencial de corrosión.- El potencial de una superficie que se corroe en un electrolito, respecto a un electrodo de referencia.

Sinergismo.- Es el resultado de obtener una eficacia bastante superior al combinar efectos, del que se esperaría de la simple adición individual.

Sobretensión.- Es la diferencia entre el potencial que resulta al hacer circular una corriente por un electrodo y el potencial inicial que se mide cuando el metal está en equilibrio con una solución que contiene sus propias iones, sin reacciones que interfieran.

Tuberculación.- Es el resultado de un conjunto de circunstancias que originan varios procesos de corrosión y producen un único módulo sobre las superficies del acero.