

# Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ingeniería Química y Manufacturera



Diseño y construcción de una planta piloto  
de un sistema de agua de enfriamiento para  
evaluación de Inhibidores mediante el  
método de Resistencia de Polarización

TESIS

Para optar el Título Profesional de:

INGENIERO QUIMICO

Abel F. Vergara Sotomayor  
Jose L. Zavaleta Reyes

LIMA — PERU 1,989

A NUESTROS PADRES , POR SU  
COMPRESION Y APOYO INCONDICIONAL  
SIN EL CUAL NO SERIA POSIBLE LA  
CULMINACION DE ESTA TESIS

## INTRODUCCION

En este trabajo de tesis se ha realizado el diseño y la construcción de una planta piloto para la evaluación de inhibidores de corrosión utilizados en sistemas de agua de enfriamiento. La evaluación del inhibidor se ha realizado mediante la medida de la velocidad de corrosión por el método de resistencia de polarización para determinar la eficacia del inhibidor. Se realizaron las corridas de prueba para probar la aplicabilidad del método a la celda de polarización de la planta piloto.

El financiamiento para el presente trabajo se realizó con el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) y del Instituto General de Investigación (IGI) de la Universidad Nacional de Ingeniería entidades a las cuales quedamos eternamente agradecidos. La construcción se realizó en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química y Manufacturera gracias a las facilidades y apoyo que brindaron el Jefe del Laboratorio Ing. Emerson Collado y su personal técnico así como el grupo de trabajo que estuvo dirigido por el Ing. Pedro Pizarro a quienes agradecemos por su desinteresada colaboración.

La construcción de esta planta piloto surge como una necesidad de la industria de contar, con una planta

donde se pueda evaluar inhibidores de corrosión de forma rápida y segura La construcción y evaluación de una Cámara de niebla salina fue el primer trabajo de tesis sustentado desde que se formó el grupo de corrosión en la Facultad de Ingeniería Química y Manufacturera Este es el segundo trabajo de tesis que se sustenta con lo que se va trazando el camino al objetivo de este grupo , que es el de estudiar el fenómeno de corrosión y su control los diversos ambientes industriales Este trabajo de tesis espera haber cumplido con los objetivos que el Ing. Pedro Pizarro y la Ing. Eugenia Médico esperaban.

El grupo de corrosión está integrado por el Dr. Edilberto Mogollón , Ing. Renán Rojas Ing. Eugenia Médico , Ing. Pedro Pizarro Ing. Bilma Yupanqui Ing. Edith Perea Bach. José Zavaleta , Bach. Abel Vergara , Bach. Alex Huapaya , Alumno Rafael Cerna , personas a las cuales estamos muy agradecidos

## INDICE

	pagina
CAPITULO I	
RESUMEN	1
CONCLUSIONES	
CAPITULO II	
2.1 SISTEMAS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO	
2.1.1 Definición	4
2.1.2 Sistemas	4
2.1.3 Aplicaciones	6
2.1.4 Tipos de torres de enfriamiento	8
2.1.5 Influencia de la calidad del agua	13
2.1.5.1 Indice de saturación de Langelier	13
2.1.5.2 Indice de estabilidad de Ryznar	14
2.1.6 Materiales usados en sistemas de agua de enfriamiento	15
2.2 INHIBIDORES DE CORROSION	
2.2.1 Definición	21
2.2.2 Resumen histórico	21
2.2.3 Proceso de corrosión e inhibición de la corrosión	22
2.2.4 Clasificación de los inhibidores	30
2.2.5 Aplicación de los inhibidores	37
2.3 INHIBIDORES DE CORROSION PARA SISTEMAS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO DE RECIRCULACION ABIERTA	40
2.3.1 Inhibidores comerciales	42
2.3.2 Inhibidor molibdato de sodio	
Resumen histórico	52
Propiedades físicas y químicas	53
Toxicidad	55

Inhibición de corrosión del molibdato de sodio	
(A) En metales no-ferrosos	56
(B) En metales ferrosos	57
Efecto del pH	58
Efecto de la Temperatura	59
Efecto de la dureza	59
Efecto de los cloruros	60
Efecto de los sulfatos	61
Mecanismo de inhibición del molibdato de sodio	
(A) De metales no-ferrosos	61
(B) De metales ferrosos	63
Sinergismo del molibdato de sodio	66
2.4 METODOS DE LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION	68
2.4.1 Método Gravimétrico	69
2.4.2 Método de Resistencia Eléctrica	70
2.4.3 Método Electroquímico	
Base teórica del método electroquímico	71
Método de la intersección	73
Resistencia de polarización	75
2.5 RESISTENCIA DE POLARIZACION	
2.5.1 Antecedentes Históricos	76
2.5.2 Técnicas de medición	78
2.5.3 Determinación de "B"	
A partir del método gravimétrico	79
A partir de las pendientes de Tafel	
- Estimaciones de B	80
- Pendientes de Tafel experimental	81
- Del método de Mansfeld	83
2.5.4 Limitaciones del método de resistencia de polarización	84
2.5.5 Repercusión de las diferentes limitaciones en la velocidad de corrosión	86
2.6 CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES	91
CAPITULO III	
3.1 DISEÑO, CONSTRUCCION DE UNA PLANTA PILOTO QUE SIMULA A UN SISTEMA DE AGUA DE ENFRIAMIENTO	
3.1.1 Bases del diseño	96
3.1.2 Diseño de la planta piloto	98
3.1.3 Construcción y montaje de la planta piloto	103
3.1.4 Funcionamiento de la planta piloto	104

## CAPITULO IV

4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	106
4.2 CORRIDAS REALIZADAS EN LA PLANTA PILOTO	
4.2.1 Descripción General	108
4.2.2 Número total de corridas realizadas	109
4.2.3 Datos obtenidos en las corridas	109
4.3 CALCULOS A PARTIR DE LOS DATOS OBTENIDOS	
4.3.1 Cálculo de la velocidad de corrosión a partir del método gravimétrico	111
4.3.2 Cálculo de la velocidad de corrosión por el método de la resistencia de polarización	113
4.3.3 Obtención de "B" (mv) gravimétricos	114
4.3.4 Cálculo de la velocidad de corrosión por el método de intersección	115
4.3.5 Cálculo de la velocidad de corrosión a partir de las pendientes de Tafel	116
4.3.6 Determinación de la velocidad de corrosión por día de prueba por el método gravimétrico	116
4.3.7 Determinación de la eficacia del inhibidor	117
4.4 RESULTADOS DE LAS CORRIDAS REALIZADAS EN LA PLANTA PILOTO	119
4.5 DISCUSION DE LOS RESULTADOS DE LAS CORRIDAS	122
4.6 CONCLUSIONES	127

## CAPITULO V

5.1 EVALUACION ECONOMICA	129
5.2 COSTO DE SERVICIO DE UN INHIBIDOR DE CORROSION	131

## ANEXOS

ANEXO I	Polarización y sobretensión
ANEXO II	Proceso de corrosión electroquímica
ANEXO III	Corrosión por hidrógeno
ANEXO IV	Corrosión por oxígeno

- ANEXO V Preparación, limpieza y evaluación de los cupones de corrosión para la determinación de la velocidad de corrosión por el método gravimétrico
- ANEXO VI Análisis de la inhibición del molibdato de sodio en presencia de cloruros
- ANEXO VII Planos del diseño de la planta piloto  
Fotografías de la planta piloto  
Características de la bomba
- ANEXO VIII Análisis de las aguas de enfriamiento utilizadas
- ANEXO IX
- A Evaluación del inhibidor en la planta piloto para agua blanda con 200 ppm de molibdato de sodio
  - B Cuadro de las condiciones del sistema
  - C Resumen de datos de la resistencia de polarización
  - D Cuadro de evaluación de datos
  - E Evaluación para determinar la velocidad de corrosión por día por el método gravimétrico
- ANEXO X
- GRAFICO 1 Potencial de reposo vs tiempo
  - GRAFICO 2 Potencial de reposo vs ppm del inhibidor
  - GRAFICO 3 Temperatura vs tiempo
  - GRAFICO 4 Resistencia de polarización vs tiempo
  - GRAFICO 5 Velocidad de corrosión vs ppm del inhibidor
  - GRAFICO 6 Eficacia del inhibidor

## BIBLIOGRAFIA



## CAPITULO I

## RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de tesis es la de diseñar una planta piloto que simule al sistema de agua de enfriamiento abierto con recirculación, y permita las medidas de la velocidad de corrosión mediante el método de resistencia de polarización en la evaluación de inhibidores de corrosión

Para probar la aplicabilidad del método de resistencia de polarización a la celda de polarización utilizada en la planta piloto, se han realizado corridas, utilizando agua blanda y como inhibidor molibdato de sodio, estas pruebas se realizaron a cuatro diferentes concentraciones del inhibidor y dos diferentes flujos. Los resultados obtenidos determinaron la aplicabilidad del método

En el capítulo II de esta tesis se indica los diferentes sistemas de agua de enfriamiento y tipos de torres de enfriamiento y los materiales de que están contruidos. Así mismo se realiza una clasificación de los inhibidores de corrosión comerciales mencionando sus características y aplicaciones

Con respecto al molibdato de sodio se indica sus propiedades físicas y químicas características de toxicidad, los mecanismos de inhibición y sus aplicaciones

En este capítulo se discute sobre los métodos gravimétricos eléctrico y electroquímico de determinación de la velocidad de corrosión , indicándose en cada caso sus ventajas y limitaciones

En el capítulo III se realiza el diseño , construcción y montaje de la planta piloto , especialmente de la celda de polarización que sirve para la medición de la velocidad de corrosión por el método de resistencia de polarización

El capítulo IV trata de las corridas de prueba realizadas para probar el método de resistencia de polarización en la medida de la velocidad de corrosión en la planta piloto Se realiza el diseño de experimentos mediante el diseño de experimentos se halla el número de corridas a realizar se establece luego los parámetros para cada corrida y se reporta los datos obtenidos para cada una de ellos . Los resultados de esta corrida sirven para comparar el método gravimétrico con el método de resistencia de polarización en la medida de la velocidad de corrosión (determinación de la eficacia del inhibidor) . Al final de este capítulo se dan las conclusiones correspondientes

Por último en el capítulo V se realiza la evaluación económica , para la determinación del costo de servicio del uso de la planta piloto , para la evaluación de un inhibidor de corrosión o de un programa de tratamiento de

inhibición

En los anexos se analizan temas complementarios al tema de la tesis, por ejemplo la discusión del mecanismo del fenómeno de corrosión, el efecto que produce los inhibidores de corrosión sobre este mecanismo, así como una descripción de las curvas de polarización

## CONCLUSIONES

( Ver páginas 91 y 127 del presente trabajo de tesis )

- 1.- Se ha construido una planta piloto para la evaluación de inhibidores de corrosión , que en comparación con aquellas pruebas de evaluación realizadas en el laboratorio , simula mucho mejor el sistema de agua de enfriamiento del tipo abierto con recirculación . Esta planta piloto permite la evaluación a velocidades de flujo desde 0 a 3.5 m/s , y para un rango de temperaturas entre 30 y 40 °C . La medida de corrosión en esta planta piloto pueden realizarse por el método gravimétrico , método de resistencia de polarización y el método de la intersección .
- 2.- Se ha probado la aplicabilidad del método de resistencia de polarización a nuestro sistema ( celda de polarización de la planta piloto , consistente en un trozo de tubería del metal que se desea probar ) .
- 3.- El molibdato de sodio ha demostrado tener un buen comportamiento como inhibidor de corrosión para el sistema de agua blanda en bajo y alto flujo de agua ( 1 y 3 m/s respectivamente ) .
- 4.- La inversión realizada para la construcción de la planta piloto estimada a Enero de 1989 fue de I/. 1'455,410 .
- 5.- El costo por servicio de la planta piloto para evaluar un inhibidor de corrosión para un tiempo de prueba de 120 horas es de I/. 204,759 .

## CAPITULO II

## 2.1 SISTEMAS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO (1)

### 2.1.1 Definición

El agua como medio de enfriamiento es comúnmente usada con fines industriales para enfriar un producto o proceso y su gran capacidad calorífica han hecho del agua el medio preferido en las aplicaciones industriales y de servicio

### 2.1.2 Sistemas

#### Sistemas de un solo paso

El agua para estos sistemas de un solo paso se toma del abastecimiento de la planta , se pasa a través del sistema de enfriamiento y se le envía a la fuente receptora .

La característica principal de estos sistemas de un solo paso es la cantidad relativamente grande de agua que se usa por lo general para enfriamiento. Este sistema es poco usado porque necesita el suministro ilimitado de agua, si se utiliza el agua de la ciudad sería muy costosa y el uso de inhibidores de corrosión para este tipo de sistemas es antieconómico .

#### Sistemas de recirculación cerrada

Es aquel en la que el agua se recircula en un

circuito cerrado, aquí son despreciables las pérdidas por evaporación así como cualquier influencia que podría afectar la química de agua . Estos sistemas requieren de altos niveles de tratamiento químico y por lo común se utiliza agua de reemplazo de alta calidad para la mejor operación del sistema . Estos sistemas se emplean con frecuencia para aplicaciones críticas de enfriamiento, como la colada continua en la industria del acero.

#### **Sistemas de recirculación abierta**

El agua es enfriada por intercambio de calor latente del agua recirculante y parte por transferencia de calor sensible . Este sistema es el más usado y emplea la comúnmente llamada torre de enfriamiento , por su estructura trabaja por enfriamiento evaporativo de una corriente de agua mediante aire . El agua recircula continuamente para captar calor de otros lugares de la planta industrial. Este intercambio calórico significa una pérdida de agua del sistema por evaporación del 1% del flujo recirculante, por cada 10°F de diferencia de temperatura. Esta cantidad evaporada es una pérdida para el sistema y debe ser repuesto para que el volumen no se altere . La evaporación no arrastra sólidos disueltos o en suspensión, por lo tanto en cada recirculación la concentración de



las impurezas será proporcional y progresiva, aumentando cada vez más los factores causantes de incrustación, corrosión y sedimentos-fouling .

Por lo tanto la calidad del agua será el factor determinante del % de purgas y el ciclo de concentración óptimo, para mantener el agua del sistema en equilibrio no incrustante y no corrosivo . Figura Nº 2.1.1

### 2.1.3 Aplicaciones

Se explican a continuación el uso de sistemas de agua de enfriamiento

**Semi-abiertos para moldes de colada continua (SIDERURGIA) .(2)**

En las siderurgias luego de obtenerse el acero líquido debe enfriarse hasta llegar al estado sólido, bajo condiciones especiales que garanticen la uniformidad de este proceso , esta operación es llamada de "Colado del acero" donde la refrigeración de los moldes adquiere especial importancia por las siguientes razones

A.- El acero líquido debe pasar por los moldes donde se inicia su solidificación , la cual debe estar libre de grietas y deformaciones superficiales; lo que se logra si el enfriamiento en las cuatro caras del molde es sufi-

ciente uniforme, como para producir una contracción igualmente uniforme del acero líquido.

B.- Los moldes de colada continua que son de cobre están rodeados de una camisa de agua en circulación la que debe remover el calor uniformemente en toda la superficie cualquier depósito aislante, hará que el enfriamiento sea desigual y se crearán tensiones superficiales internas en la máscara de acero, las que producirán grietas y deformaciones. Por estas razones el agua debe cumplir los siguientes requisitos técnicos

Debe enfriar el acero de 1500 °C pasando de 25 a 35 °C

No debe ser corrosiva al fierro, para que la tuberías no se deterioren muy rápidamente y por que los productos ferrosos de la corrosión ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) son especialmente incrustantes y aislantes

No debe ser corrosiva al cobre el que puede sufrir corrosión por erosión y en menor grado por pH ( que debe estar entre 7 y 8 )

La dureza máxima permisible por carbonatos son de 2 DGH (Grados Alemanes)

#### 2.1.4 Tipos de Torres de Enfriamiento

Los equipos de mayor uso son los de recirculación abierta cuya clasificación es la siguiente:

##### "Ponds" o pozas reservorios

Es la más simple de las estructuras de enfriamiento, la de más bajo costo, pero la más ineficiente

Consiste en una poza de agua de mucha área y poco fondo, donde el intercambio se realiza por contacto superficial del aire circundante con el agua de la poza

##### Pozas reservorios por rociado

El sistema de ducha o rociado, se instala a 2 ó 3 metros sobre la superficie del reservorio. Una simple defensa contra el viento evita pérdidas por arrastre de agua en gran cantidad

##### Torres atmosféricas de tiro natural

Son generalmente estructuras rectangulares de madera que "encasillan" al agua, con sus paredes laterales, el agua de rociado cae desde la parte superior de la torre. El movimiento del aire dentro de la torre depende únicamente de las condiciones atmosféricas predominantes. Su rendimiento calórico no es constante

### **Torres Chimeneas de tiro natural**

Son estructuras de perfil parabólico cuyo volumen resulta ser de un paraboloides de revolución.

Su eficiente tiro es de complicada explicación, debido principalmente a la diferencia de presión de aire, dada su gran altura, diferencia de temperatura del agua y un incremento de volatilización debido a la vaporización. Tienen en promedio una área de base con 80 metros de diámetro y 100 metros de altura.

### **Torres de tiro mecánico**

Es el tipo de estructura más usada para el agua de enfriamiento, su principio es similar a los dispositivos atmosféricos de tiro natural el cambio fundamental de diseño estriba en el uso de ventiladores para controlar el flujo de aire.

Las principales ventajas son:

- a) Control propio de todos los parámetros del sistema.
- b) Diseño más compacto y fácil de instalar
- c) Pequeña carga de bombeo
- d) Margen de enfriamiento, 20°F - 30°F
- e) Los costos de operación y mantenimiento son altos.

#### A.- Torres de tiro forzado

Son torres rellenas de madera reticulada Su particularidad es que los ventiladores se encuentran en la entrada inferior y el aire es "forzado" a entrar a la torre Son estructuras de baja vibración algo de la presión de velocidad se convierte en presión estática en forma de trabajo útil por lo que resulta en un sistema un poco más eficiente que las torres de tiro inducido

Figura Nº 2.1.2

#### B.- Torres de tiro inducido

Permiten con gran eficiencia el movimiento del flujo de aire en forma vertical, usan en forma particular los ventiladores en la parte superior de la torre para "inducir" el aire a subir por el lecho de madera

La recirculación de aire húmedo es mínima Se pueden construir ventiladores hasta de 60 pies de diámetro con lo cual se ahorra la multiplicación de elementos electromecánicos . Figura Nº 2.1.3

### C.- Torres de tiro cruzado

Es el diseño más eficiente conocido, es en realidad un sistema de tiro inducido, pero con la variante que el flujo de aire es horizontal o normal a la corriente de agua. El relleno tiene forma de "V". Tiene poca carga proporcional, de bombeo

Baja pérdida de presión en el lado del aire. Es fácil de limpiar el sistema de distribución de agua, mientras la torre se encuentra funcionando. La altura del relleno de madera es igual a la torre lo que proporciona un mayor tiempo de contacto aire-agua y mejor transferencia de calor

Mayor eficiencia general más aire circulante por unidad de potencia del ventilador. Figura Nº 2.1.4

### Torres de enfriamiento no corrosivas (3)

En la actualidad se ofrecen torres de enfriamiento compactas que proveen más enfriamiento, durabilidad y eficiencia requiriendo menos espacio.

El "corazón" de una torre típica entre los nuevos sistemas de enfriamiento es el diseño modular en espiral. Combina todas las ventajas del diseño de torre de contraflujo eliminando al pro-

pio tiempo los problemas inherentes. Además, ofrece otras ventajas propias de su diseño, más los beneficios de mantenimiento para una construcción anticorrosiva. La torre consiste en una coraza tubular sin costura que aloja una sección húmeda diseñada especialmente. Esta sección construida de tabiques en ángulo, enrollados en una espiral continua, provee un contacto máximo de aire y agua para asegurar un enfriamiento eficiente. El agua caliente entrando por la parte de arriba fluye por la sección en serpentín y es enfriada por el aire que fluye hacia arriba desde abajo.

#### **Construcción de Una Sola Pieza**

Tanto la caja como sección húmeda están construidas de materiales no corrosivos de alta resistencia. Cada uno constituye una pieza integral. La caja no tiene costuras, no necesita empaquetaduras, pernos o tornillos. Es hermética al agua y el aire. Los materiales de construcción resisten el desarrollo de algas, reducen los costos de tratamientos químicos del agua y el mantenimiento.

El fabricante ha introducido lo que alega ser la mayor torre de enfriamiento de plástico resistente a la corrosión que se haya fabricado de 19 pies (5.8 m) de alto, 9- 1/2 pies (2.9 m) de diámetro,

con una capacidad de más de 200 toneladas de enfriamiento . Figura N° 2.1.5

#### 2.1.5 Influencia de la calidad de agua (4)

El agua de enfriamiento debe de reunir ciertas características de estabilidad , mediante técnicas especiales que incluyen también un tratamiento adecuado con agentes químicos. El agua es considerada estable cuando sus minerales o sólidos , tanto disueltos como en suspensión no causan problemas de incrustación o corrosión .

##### 2.1.5.1 Índice de saturación de Langelier

Es el resultado de la diferencia algebraica entre el pH medido (real) y el pH de saturación (calculado) .

$$I_s = pH_m - pH_s$$

$I_s$  es un índice cualitativo, sólo nos indica la tendencia direccional de sedimentación o incrustación del carbonato cálcico que es el mineral más sedimentable .

Si  $I_s$  es positivo , el agua será incrustable (sobresaturada)

Si  $I_s$  es igual a cero , el agua estará en equilibrio, no corrosivo ni incrustable .



Si  $I_s$  es negativo , el agua será corrosiva (subsaturada)

Límites:

" $I_s$ " funciona sólo cuando el pH medido está entre 6.5 y 9.5 . Es decir , de ligeramente ácido a alcalino .

El índice de estabilidad que va entre -0.5 y +0.5, ha demostrado en la práctica no ser muy confiable .

#### 2.1.5.2 Índice de estabilidad de Ryznar

En 1952, Ryznar estableció un índice empírico, pero cuantitativo en base a muchos datos comprobados de la experiencia . Este índice es determinado por :

$$I_e = 2pH_s - pH_m$$

Los datos obtenidos de esta relación nos indica que :

$I_e < 6.0$	agua incrustante
$6.0 < I_e < 7.5$	zona de estabilidad
$I_e > 7.5$	agua corrosiva

Muchos datos reportados posteriormente indican que el índice de estabilidad óptimo parece ser 6.5 .

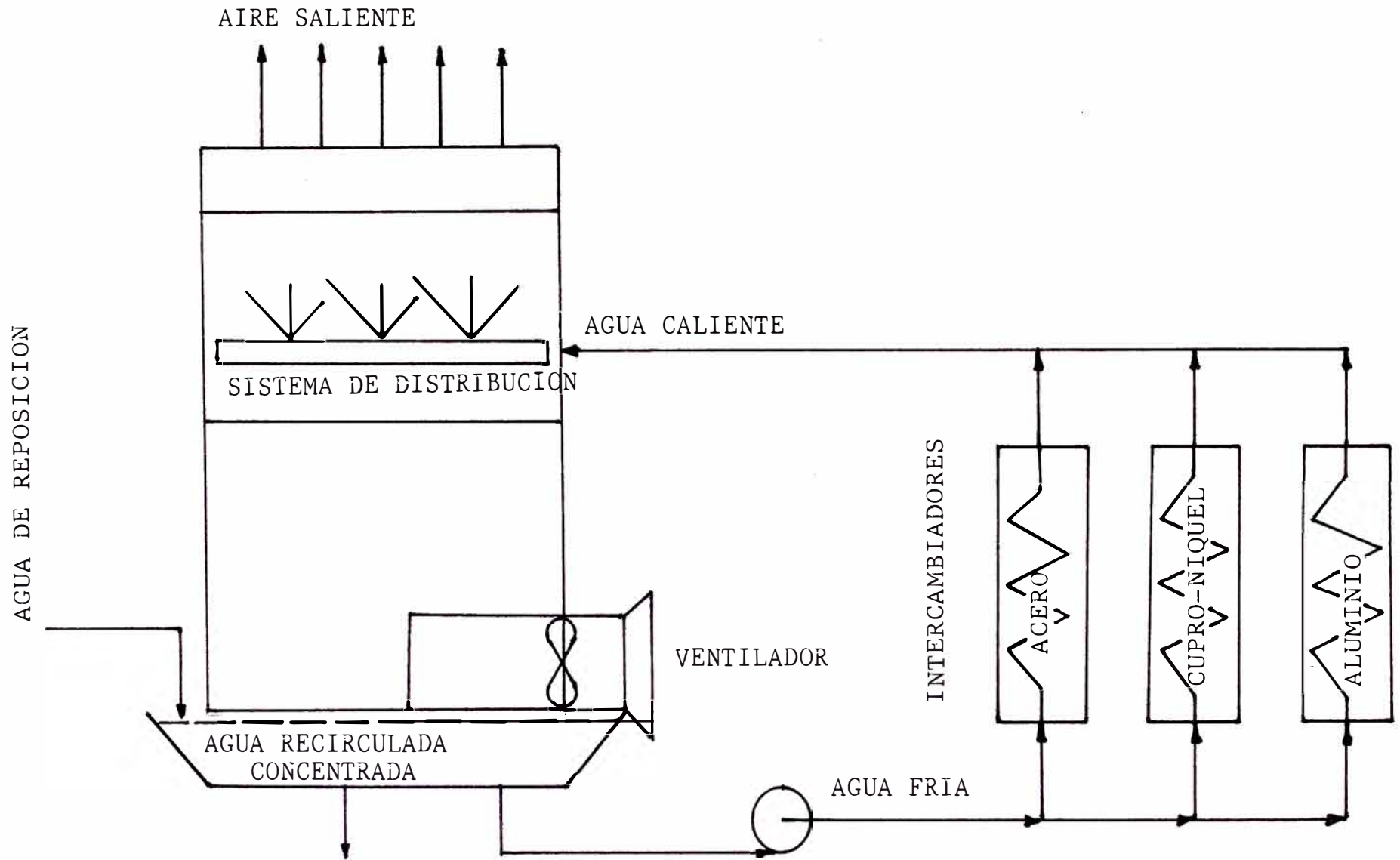


FIG. N<sup>o</sup> 2.1.1 SISTEMA DE AGUA DE ENFRIAMIENTO CON RECIRCULACION ABIERTA

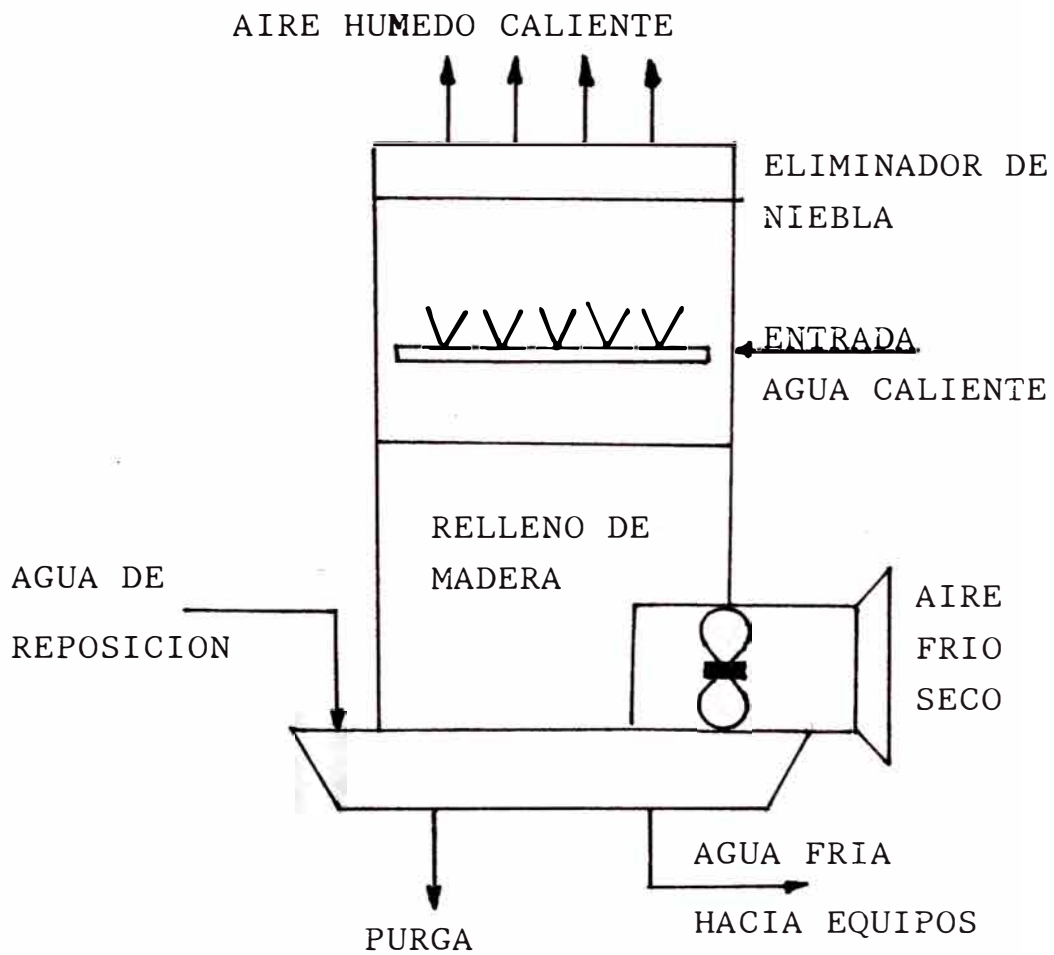


FIG. N<sup>o</sup> 2.1.2 TORRE DE TIRO FORZADO

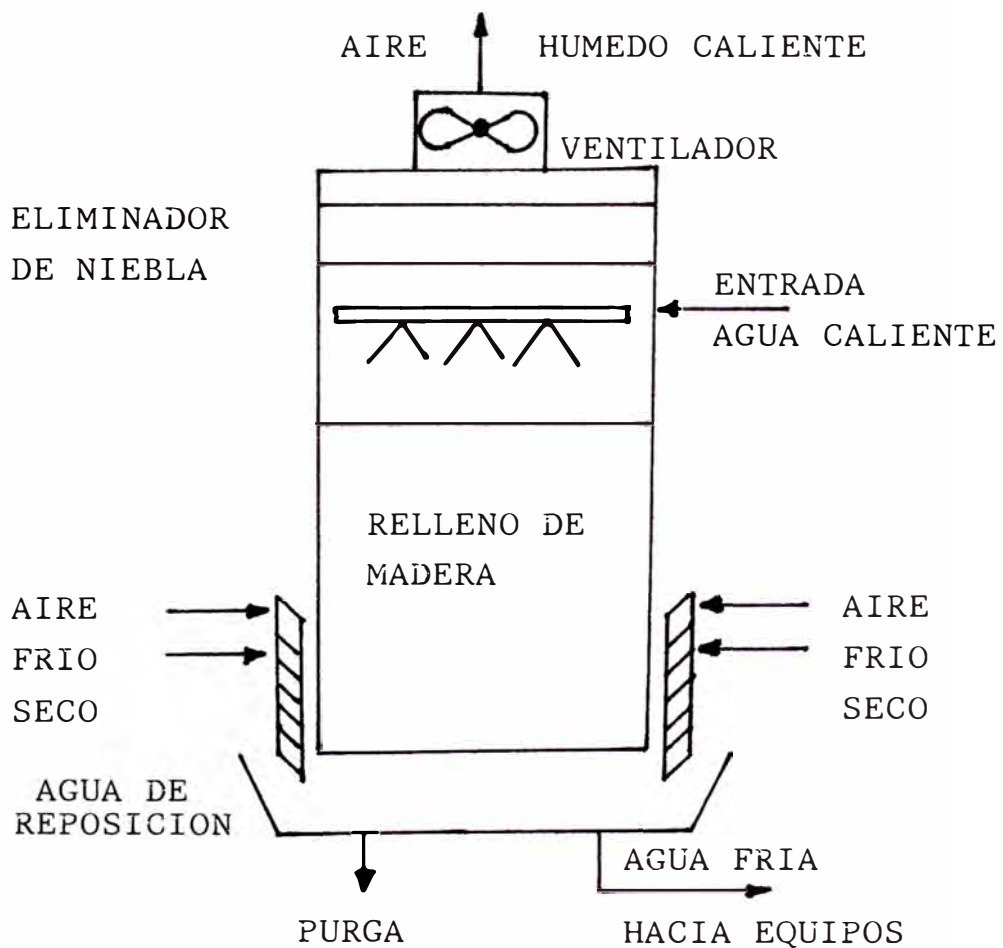


FIG. N<sup>o</sup> 2.1.3 TORRE DE TIRO INDUCIDO

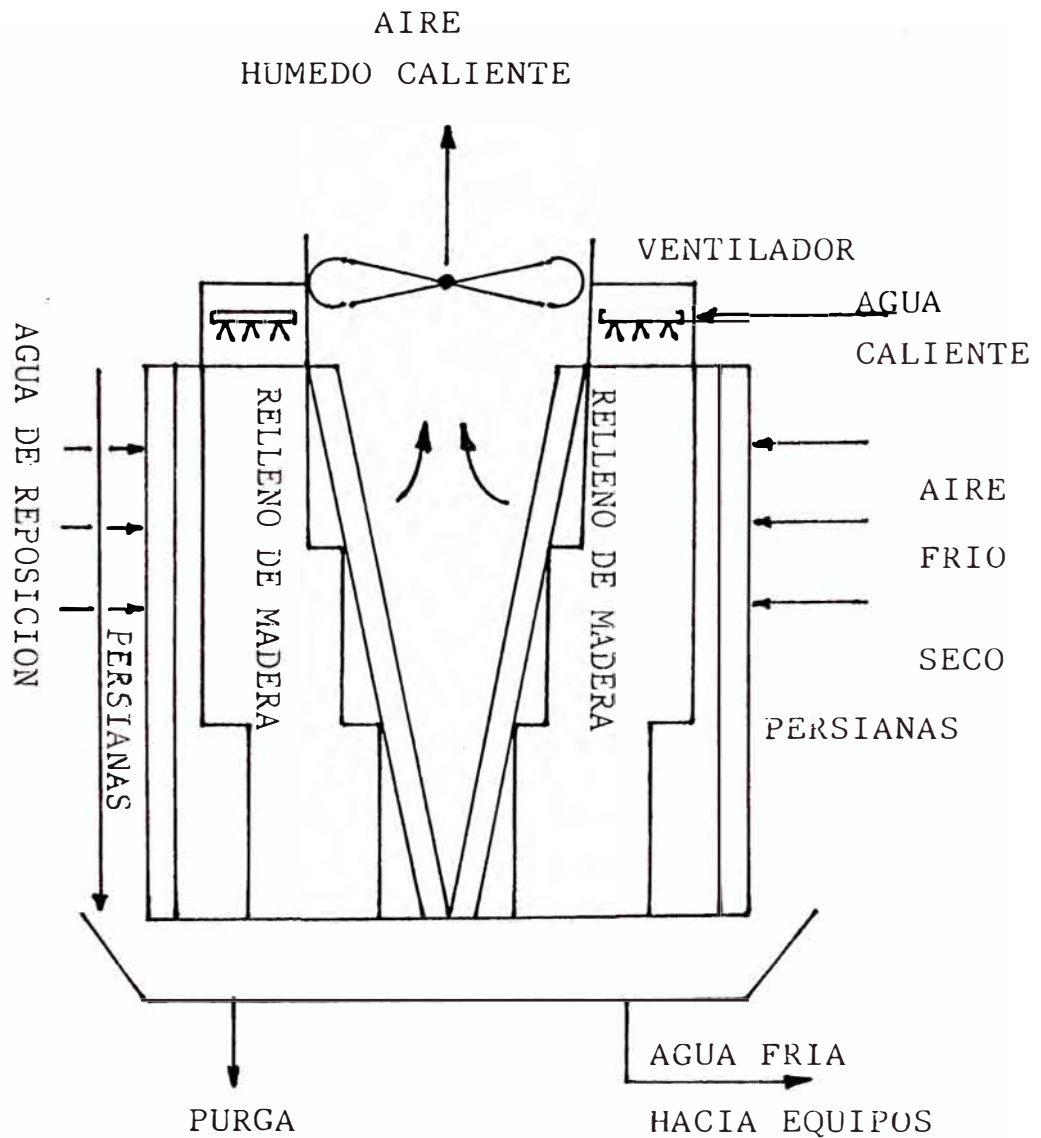
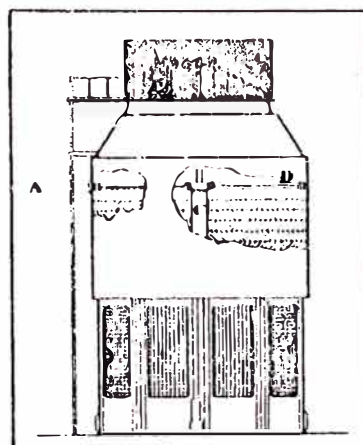


FIG. N<sup>o</sup> 2.1.4 TORRE DE TIRO CRUZADO



El fabricante ha introducido lo que alega ser la mayor torre de enfriamiento de plástico resistente a la corrosión que se haya fabricado: de 19 pies (5,8 m) de alto, 9-1/2 pies (2,9 m) de diámetro, con una capacidad de más de 200 toneladas de enfriamiento. El diseño de tiro inducido de la delta promueve el máximo de eficiencia de energía.

Otros elementos clave en su construcción son: (A) una ventanilla de acceso que facilita la inspección del sistema de distribución; (B) una portezuela de acceso y pantalla removible que facilita la inspección y el mantenimiento de los componentes; (C) tuberías internas de PVC para asegurar mayor duración y menos mantenimiento y (D) un eliminador de corrimiento completamente de aluminio que provee alta eficiencia y bajas pérdidas de corrimiento.

FIG. N<sup>o</sup> 2.1.5 TORRE DE ENFRIAMIENTO NO CORROSIVA

## 2.1.6 Materiales usados en sistemas de agua de enfriamiento (5)

### Aceros al carbono

Es ampliamente usado en intercambiadores de calor y en tuberías de distribución de sistemas de enfriamiento y normalmente es el blanco de los tratamientos con inhibidores. El proceso de tales tratamientos determina como extensivamente el acero podría ser usado para reemplazar los más caros tubos de aleación de cobre en los intercambiadores de calor.

### Aleaciones de cobre

El uso de tubos de cobre en intercambiadores de calor es limitado por su relativa gran sensibilidad al ataque por choque. Velocidades alrededor de 1 a 1.5 mt/seg. son velocidades máximas tolerables para la circulación de agua limpia y fresca, mientras para aguas recirculantes el ataque por choque es inminente. Una segunda fase (ejm. sólidos suspendidos, burbujas de aire, etc.) deben bajar apreciablemente la velocidad que se puede tolerar.

Las aleaciones de cobre son más resistentes al choque que el cobre puro y consecuentemente son usados ampliamente en servicio de intercambiadores

de calor . El metal Admiralty es quizás lo que se usa comúnmente en intercambiadores de calor . Provee mejor resistencia que el cobre ó bronce rojo tolerando velocidades sobre 2 a 2.5 mt/seg en agua de enfriamiento limpia y fresca .

El metal Admiralty , en común con otros bronce con más de 15% de zinc , es susceptible a descinficación . Las áreas estancadas y bajo depósitos son zonas de origen de este tipo de corrosión . La descinficación esta considerada generalmente a envolver la corrosión como un todo , con subsecuente redeposición del cobre en una forma esponjosa . La sensibilidad a descinficación puede ser reducido grandemente por adición de pequeñas cantidades de arsénico , antimonio ú fósforo . (6)

Casi todos los metales Admiralty usados en intercambiadores de calor son ahora protegidos de esta manera . Allí tiene que ser indicado que la adición mínima usual (ejm. 0.02 %) podría no ser suficiente para la óptima protección . Algunas veces grandes cantidades (ejm. 0.04 %) parecen ser preferibles .

El metal Muntz inhibido ocasionalmente es usado en intercambiadores de calor , pero su resistencia general al ataque no es como el del Admiralty . Protección contra la descinficación conferido por arsénico es menos pronunciado con metal Muntz que

en el caso de la simple fase bronce-alfa Admiralty

El bronce de aluminio arseniacal es altamente resistente al choque en velocidades sobre 3.5 mt/seg en agua fresca y 2.5 mt/seg en agua fresca de mar. Es altamente susceptible al ataque localizado bajo depósitos o bajo condiciones de bajo flujo.

El cupro-niquel es comúnmente usado en intercambiadores de calor de enfriamiento por agua de mar en servicio de agua fresca. Pequeñas cantidades de fierro en estas aleaciones da a veces alta resistencia al ataque por choques. Los cupro-niquel son susceptibles al ataque localizado bajo depósitos ya sea en servicio de agua fresca y de agua de mar.

La descincificación de cupro-niquel (70-30) resulta del inadecuado flujo y de la acumulación de depósitos en el servicio de agua fresca. En esta instancia la vida útil de los tubos de cupro-niquel será menos que el Admiralty el cual será reemplazado. Frecuentemente los cupro-niquel tienen mejor performance bajo velocidades altas en el cual sólidos suspendidos tienen tendencia a perderse que en la baja razón de flujo (7)

## **Acero Inoxidable**

Los aceros inoxidable austeníticos son altamente resistentes al choque y son usados en sistemas de enfriamiento con agua fresca y de mar . Ellos son muy susceptibles a la aereación diferencial , ataque bajo depósitos, desde que estrictas precauciones contra la acumulación de sus depósitos ó desarrollo biológico sobre su superficie son imperativos .

## **Aluminio**

Los tubos de intercambiador de calor de aluminio son atractivos para ciertos procesos . La razón para esto es su resistencia a sulfuros , mercaptanos y dióxido de carbono . El aluminio , al igual que otros metales , forman una fuerte película de óxido sobre su superficie para protegerse ; el cual es sensitivo al ataque por aereación diferencial ( en las hendiduras del óxido y bajo depósitos ) y por crecimiento biológico .

El cobre disuelto es particularmente agresivo al aluminio en las zonas de depósitos en el cual producen una severa picadura . Las celdas cobre-aluminio son difíciles para controlar . Una baja razón de ataque sobre áreas cuprosas de un sistema de recirculación es producido por cobre disuelto



(0.05 mgr/lt) . Protección galvánica proporciona aleaciones de aluminio con una capa anódica de aluminio puro que algunas veces es más resistente a tal ataque .

Muchas pequeñas torres de enfriamiento usados en servicio de aire acondicionado , etc. son contruidos de aluminio . Tanto aluminio como madera roja son usados en estas torres .

### **Madera**

Grandes torres de enfriamiento son comúnmente de madera. Por muchos años la madera roja era más ó menos la estándar para tal servicio por su inherente resistencia al pudrimiento y decaimiento . Hay otras maderas que se utilizan en forma abundante pero con un tratamiento biócida efectivo . Muchos biócidias , tienen como constituyente activo al cobre , que si no son adecuadamente formulados, el cobre filtra atacando a la madera interiormente. La madera es sujeto a ataque químico y biológico .

La excesiva clorinación y gran alcalinidad puede delignificar, el cual es restringido a la capa de superficie . Ataque por destrucción de madera por microorganismos es concentrado en el interior y es más insidiosa y generalmente más destructora que el ataque químico . Tratamientos con preservativo de madera (ejm. biócidias) parece ser una forma

efectiva para combatir tal ataque . Otros informes enuncian que organismos destructores que debe tratarse con tratamientos de vapor a la torre de enfriamiento infectada (8)

## 2.2 INHIBIDORES DE CORROSION (9)

### 2.2.1 Definición

El inhibidor es una sustancia que retarda la corrosión cuando es adicionado a un ambiente en pequeñas concentraciones

Aunque este concepto es limitado , la inhibición o los tratamientos químicos de superficies metálicas debe cumplir ciertos criterios

- (1) El tratamiento debe proteger todo el metal expuesto al ataque corrosivo.
- (2) El programa de tratamiento debe permanecer efectivo bajo amplias condiciones de operación de pH temperatura flujo de calor y calidad de agua
- (3) Debe ser efectivo en baja concentración
- (4) No debe causar depósitos sobre la superficie del metal ya que impedirá la transferencia de calor.
- (5) Los compuestos químicos deben tener efecto tóxico mínimo cuando es descargado al ambiente.

### 2.2.2 Resumen histórico

Como otras tecnologías no hay certeza exacta de cuando la inhibición es considerado como una tecnología separada Por muchos años se observó que los recubrimientos calcáreos formados en tube-

rias que transportaban ciertas aguas naturales ( agua potable ) son protectores . Es por eso que los proveedores que suministraban agua , ajustaban el contenido de sales de su agua .

En un sistema de agua potable de una planta se procede a la desalinización del agua . Esta agua de bajo contenido de sólidos disuelve los recubrimientos calcáreos formados por lo que es práctica común un tratamiento con cal del sistema ( conocido durante 75 años ) .

La evolución de los inhibidores de agua de enfriamiento obedece a la preocupación de que los inhibidores no sean tóxicos ; es por eso que los tratamientos ácidos a base de cromatos y fosfatos han ido dando paso a los denominados tratamientos alcalinos que emplean compuestos organo-fosforados . Ya en la década del '70 en los países desarrollados restringían el uso de ácido y productos químicos tóxicos en los efluentes industriales

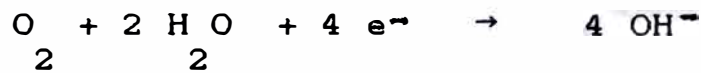
### **2.2.3 Proceso de corrosión e inhibición de la corrosión ( 10 , 11 ) ( Anexo I , II )**

En soluciones ácidas la reacción catódica, es la reducción de iones de hidrógeno (Anexo III) a gas hidrógeno

En esta reacción el paso controlante de la reacción es el proceso de transferencia de carga . Los

inhibidores para medios ácidos funcionan retardando la absorción del ión hidrógeno, que en este proceso viene a ser el paso determinante. En general estos inhibidores son moléculas orgánicas fílmicas.

En agua aereada sobre un  $\text{pH} > 7$  la reacción de reducción de oxígeno ( Anexo IV ) es el proceso catódico predominante :



Retardando la razón de difusión de oxígeno al lugar catódico es una manera efectiva de inhibir la corrosión. Al menos en las regiones de alto pH barreras fílmicas de sales inorgánicas insolubles tales como el carbonato de calcio (  $\text{CaCO}_3$  ) ó fosfato de calcio (  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ) son frecuentemente superiores a las películas de inhibidores orgánicas y superiores en su efecto de restringir la difusión.

La reducción de oxígeno eleva el pH en la vecindad inmediata al cátodo. Este factor debe tener consecuencias para el comportamiento de un número de inhibidores. La reacción catódica eleva el pH local, el cual tiene el efecto de suprimir la reacción catódica de acuerdo a los principios de equilibrio. Como la concentración de iones del

metal se incrementa en el lugar anódico , la reacción anódica es también atenuado .

La carga negativa formada, cerca del cátodo promueve la disolución del ión metal , en el mismo instante la concentración del ión metal cerca del ánodo promueve la reducción catódica de oxígeno .

El cátodo de este modo se hace ánodo y viceversa . Por lo que en un metal corroído libremente, los lugares anódicos y catódicos son constantemente transferidos; así es como el metal es disuelto uniformemente sobre la superficie del metal . Es la función del inhibidor de reducir sobre todo el proceso de disolución . La electroneutralidad de la materia determina de que sí una semicelda del proceso de corrosión , puede ser suprimida la otra semicelda automáticamente lo será en la misma extensión .

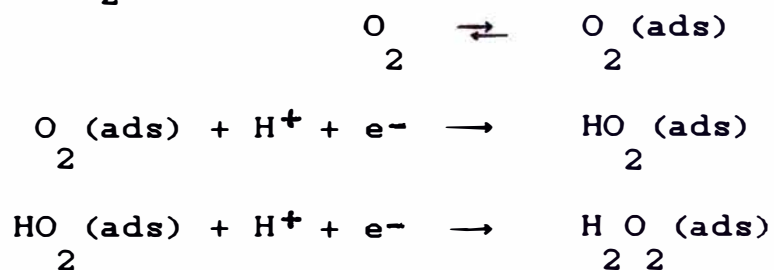
Frecuentemente acontece que en áreas localizadas sobre la superficie del metal se impide una de las semireacciones de una celda de corrosión . El caso más usual es la supresión de la reacción catódica debido a la oclusión de superficie . Desde que la difusión de oxígeno es restringido , el área ocluída es permanentemente impulsada a potenciales anódicos . El resultado es una concentración localizada de iones metálicos creando una picadura . A medida que la picadura se desarrolla se hace

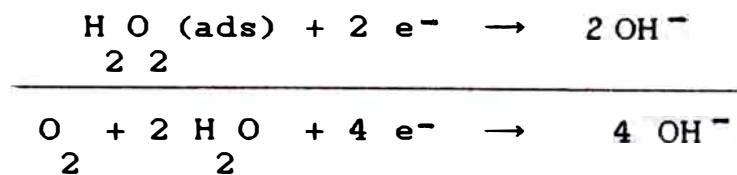
progresivamente más ocluída, debido a la edificación de productos de corrosión insolubles . A diferencia de la corrosión uniforme sobre la superficie, el ataque localizado ( picadura ) es un proceso que se autosostiene . Un ventajoso inhibidor debe por esto inhibir uniformemente y debe ayudar en mantener la superficie del metal limpio de productos de corrosión .

- En el cátodo muchos procesos usualmente toman lugar , inicialmente las especies reducibles se difunden a la interfase metal/solución . Los gradientes de concentración y los campos eléctricos ( para especies cargadas ) regulan la velocidad de difusión .

Las especies en la interfase deben estar internamente ligados con la superficie del metal por fisi-ó quimiabsorción . Transferencias de electrones podrán entonces tomar lugar . Como consecuencia de transferencia de electrones un rearrreglo de las especies adsorbidas ocurre , por ejemplo :

La secuencia de eventos conduce a la disociación de  $O_2$  a  $OH^-$





El oxígeno adsorbido es reducido por los iones hidrógeno del agua . Las especies intermedias son reducidas luego , formando peróxido de hidrógeno (  $\text{H O}$  ) , el cual adquiere 2  $\text{2 2}$  electrones antes de dividirse en 2 iones hidróxilo.

Es posible , como ya se ha indicado utilizar los productos de corrosión de la reacción catódica ( iones hidróxilo ) para retardar el proceso catódico . Incrementando el pH dentro de ciertos límites se reduce la velocidad de corrosión del fierro (Principio de LeChatelier) .

Los iones hidróxilo acumulado en la interfase metal/solución reaccionaran con los cationes . Ellos alcanzan rápidamente sus límites de solubilidad , forman sales escasamente solubles y depósitos sobre la superficie del metal . Estos depósitos protegen al metal e impiden el acceso adicional de oxígeno , retardando de esta manera el proceso catódico .

Subsecuentemente la reacción con otras especies adsorbidas y la desorción de los productos lejos de la superficie toma lugar . La exacta



secuencia del proceso de adsorción y desorción de estas otras especies podrían diferir del esquema explicado pero todos ellos están usualmente involucrados . Además estas otras especies podrían determinar la razón limitante del proceso de corrosión .

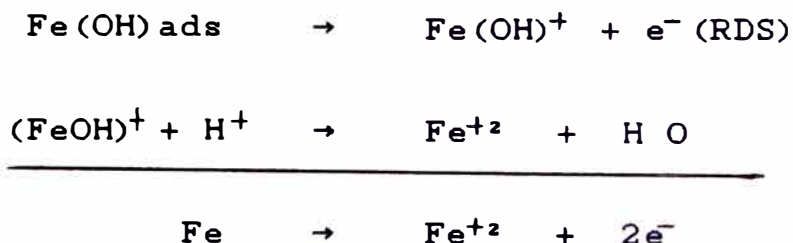
\_En el ánodo el proceso de difusión y adsorción no son la razón limitante del proceso de corrosión. El proceso es más complicado debido a que envuelven reacciones selectivas en lugares cristalográficos activos .

VERMILYEA ( 12 , 13 ) y otros sugierieron que lugares retorcidos en el enrejado de cristal serían los lugares reactivos y sobre las bases que la energía de activación de disolución fuera de 14 Kcal/mol .

De este modo muchos inhibidores deben tener una energía de desorción que es el mínimo comparable a este valor , pero preferiblemente por encima de alrededor 2-3 Kcal/mol , para reducir la razón de desorción por unas cien veces :

En el ánodo hay una secuencia de reacciones tal como :





La disolución anódica de fierro en solución primero procede por una disolución preliminar de una molécula de agua , entonces continúa las reacciones de transferencia del electrón . La razón del paso determinante (RDS) es la oxidación del complejo de hidróxido de fierro adsorbido . De esta manera el proceso de corrosión no es la simple reacción previamente descrita como un metal pasando a la solución .

La secuencia exacta de pasos en cada uno de estos procesos ( reducción de oxígeno ó disolución anódica ) es complicado . Cualquiera que determine el paso de la reacción de corrosión en el proceso no inhibido podría ser retardado por la acción del inhibidor ó alguna otra reacción podría ser retardado suficientemente de modo tal que sea el que determine la razón de corrosión .

Hasta aquí se ha apreciado el mecanismo del proceso de corrosión en cuanto a su cinética sin tener en cuenta otras variables como el potencial , que se genera en la superficie del electrodo , y el pH que relacionados en un diagrama Potencial - pH

( Diagrama de Pourbaix ) nos muestra la termodinámica del proceso de corrosión . ( 14 )

Según el gráfico Nº 2.2.1 , la línea gruesa y delgada continua , representa los valores de potencial del electrodo del fierro eléctricamente aislado en soluciones de varios pH, libre de oxígeno y otros oxidantes .

La presencia de oxígeno en solución tiene el efecto de elevar el potencial del fierro a valores indicados en la línea punteada del diagrama . En valores de  $\text{pH} < 8$  , esta elevación es insuficiente para causar la pasivación del fierro , en valores de  $\text{pH} \geq 8$  el oxígeno causa pasivación del fierro , con formación de una película de óxido, el cual generalmente es protector en el caso de soluciones que no contienen cloruros .

Desde que la difusión no está involucrado en el paso determinante de la razón de corrosión , películas de barrera generalmente no tienen efecto sobre la velocidad de la reacción anódica . Ahora la formación de una capa de óxido afecta la fuerza del campo eléctrico o su distribución lo cual debe afectar las razones de transferencia de electrones. De este modo agentes promueven la formación de películas de óxido (  $\text{CrO}_4^{-2}$  ,  $\text{NO}_2^-$  ,  $\text{SiO}_3^{-2}$  ,  $\text{PO}_4^{-3}$  ,  $\text{BO}_4^{-3}$  , benzoato ) que arrojan significativos efectos sobre las razones de la reacción anódica .

#### 2.2.4 Clasificación de los inhibidores ( 11 , 15 , 16 )

Para facilitar un mejor estudio de los inhibidores , estos se clasifican en grupos :

- Según su composición :

Aniones inorgánicos  
Cationes inorgánicos

- Según su mecanismo :

Inhibidores de interfase  
Inhibidores de membrana  
Inhibidores de capa difusa  
Inhibidores pasivantes  
Neutralizadores  
Captadores de oxígeno

- Según su aplicación :

Inh. de corr. atmosférica  
Inh. para soluc. acuosas  
Inh. de decapado  
Inh. para soluc. alcalinas  
Inh. para soluc. no acuosos

- Según el proceso parcial que interfieren :

Inhibidores anódicos  
Inhibidores catódicos  
Inhibidores mixtos

- Según los tipos de inhibidores más usados:

Inh. de fase vapor  
Inh. catódicos  
Inh. anódicos  
Inh. orgánicos  
Inh. de inductores de precipitación

### **Inhibidores de fase vapor**

Son compuestos con una volatilidad tal, que saturan los espacios cerrados rápidamente, pero lo suficientemente pequeños al mismo tiempo para mantener su efecto largo tiempo ante pequeños fallos de hermeticidad. Muchos de ellos inhiben la corrosión al crear y mantener una adecuada basicidad en el medio. Muchos de estas sustancias atacan a los metales no férreos, por lo que a veces se requieren ensayos previos de los productos comerciales para descartar esta posibilidad.

La Morfolina y Etilendiamina en los generadores de vapor. Ciclohaxilamina y Diciclohexalamina empleadas en contenedores y depósitos. Aminas volátiles empleadas para impregnar papeles de embalaje, etc.

### **Inhibidores catódicos**

Estas sustancias actúan formando un precipitado en íntimo contacto con la zona catódica, en la cual restringen la migración del  $H^+$  u oxígeno hacia la superficie catódica para completar la reacción de corrosión. Así el sulfato magnésico ( $MgSO_4$ ) es un inhibidor catódico, debido a que forma un precipitado de hidróxido magnésico con los iones

hidróxilo formados en el cátodo . Todavía resulta importante el ión bicarbonato que se encuentra en la dureza temporal de las aguas y que forma un precipitado de un carbonato en el medio alcalino existente en las inmediaciones del cátodo



El precipitado formado por estos inhibidores no poseen conductividad electrónica ; de otra forma la reducción catódica del oxígeno continuaría en la interfase precipitado-solución y el proceso corrosivo continuaría como antes.

#### **Inhibidores anódicos**

Estas sustancias retardan el proceso anódico de la corrosión y se clasifican en **Inhibidores oxidantes e Inhibidores no oxidantes** .

Los inhibidores oxidantes son aquellos que elevan el potencial del sistema hasta la región de pasivación ( diagrama de Pourbaix ), causando la formación de una película protectora oxidando el óxido ferroso a óxido férrico, y precipitación del oxidante en forma reducida bajo las fisuras y otros puntos débiles de la película de óxido férrico (  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ) , causando la pasivación del fierro .

El comportamiento termodinámico de los inhibidores oxidantes es descrito en un diagrama de Pour-

baix , presentando

El potencial de equilibrio para la reacción de reducción del oxidante

El rango de pH en el cual los productos reducidos son solubles y no solubles ( capa protectora )

Según el gráfico Nº 2.2.2, describe el comportamiento de los inhibidores para una composición de 0.01 M Las líneas gruesas indican el potencial, debajo del cual los inhibidores pueden ser reducidos Las zonas sombreadas representan el campo de corrosión del fierro por el cual los productos de la reducción del agente oxidante no son sólidos, y las zonas no sombreadas son las áreas de no-corrosión.

Los inhibidores anódicos no oxidantes, son aquellos que para que actúen es necesario una cantidad mínima de oxidante como el oxígeno para proceder como un inhibidor oxidante que va a proteger el material Para obtener una buena protección de los materiales, por medio de inhibidores anódicos, se debe pasar una concentración crítica para que estos puedan bloquear totalmente la reacción anódica uniformemente sobre toda la superficie, porque de otra manera la velocidad de corrosión no es controlada ó porque habrá zonas en la cual se producirá corrosión por picadura

### **Inhibidores orgánicos**

Los compuestos orgánicos constituyen una fuente inagotable de inhibidores que en sentido estricto, no pueden designarse como catódico u anódico. Su efecto parece derivarse de la adsorción sobre la superficie metálica. La película formada por adsorción de los inhibidores orgánicos solubles es sólo una capa molecular e invisible.

La eficacia suele depender de la longitud de la cadena pero la variación no obedece siempre a las mismas leyes. Por ejemplo las aminas primarias aumentan su poder inhibitor con la longitud de la cadena, mientras que la eficacia de los mercaptanos alifáticos primarios y algunos aldehidos disminuye con el tamaño de la molécula. Sin embargo, es bastante general que la efectividad de los inhibidores orgánicos aumente con el número de grupos funcionales capaces de adsorberse sobre el metal, de forma que los polimeros suelen aventajar a sus monómeros.

Aminas filmógenas para proteger las líneas de vapor de las centrales eléctricas. Nitroclorobenceno hexametilentetramina ácido sulfónico empleados en la inhibición de aluminio y sus aleaciones. Monoetanolamina utilizada para adsorber  $H_2S$  y otros gases ácidos componentes del gas



natural . Aminas aromáticas empleadas para inhibir las salmueras que acompañan a los crudos petrolíferos , etc .

### **Inhibidores inductores de precipitados**

Son inhibidores mixtos que interfieren los procesos parciales anódico y catódico ; los inhibidores más conocidos de esta clase son los fosfatos y silicatos . Forman depósitos que provocan polarización catódica pero , al mismo tiempo en aguas con concentraciones moderadas en cloruros y sulfatos pueden pasivar el acero en presencia de suficiente concentración de oxígeno , comportándose como inhibidores anódicos ; en estas circunstancias y utilizados en cantidades insuficientes , pueden generar como éstos , corrosión por picaduras . No suelen conferir un grado de protección tan alto como los inhibidores pasivantes ( cromatos , nitritos ) pero suelen ser muy útiles en situaciones en que se requieren inhibidores exentos de toxicidad .

Suelen ser más efectivos en aguas en movimiento que en sistemas estacionarios .

Silicatos, fosfatos y polifosfatos son empleados solos o en combinaciones de inhibidores en sistemas de aguas potables o en circuitos de refrigeración .

La combinación de polifosfatos con ciertos cationes particularmente  $Zn^{+2}$ , que actúan como inhibidores catódicos de precipitación, refuerzan considerablemente los efectos individuales

2.2.5 Aplicación de los inhibidores (15)

SISTEMA METAL-MEDIO . INHIBIDORES PARA PROTEGER METAL Y CONCENTRACION DE LOS MISMOS

SISTEMA	INHIBIDOR	METAL	CONCENTRACION
Agua potable	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Polifosfatos Ca(OH) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Acero, fundición. Fe, Zn, Cu y Al Fe, Zn y Cu Fe, Zn y Cu	10 ppm 5 - 10 ppm Hasta PH= 8 10 - 30 ppm
Circuitos de Refrigeración	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> NaNO <sub>2</sub> NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Morfolina Cromato + Polifosfato Cromato+zinc Cromato+zinc+ Polifosfato	Acero, fundición. Fe, Zn y Cu Fe Fe Fe Fe, Cu, Al y Zn  Fe, Cu, Al y Zn Fe, Cu, Al y Zn	10 ppm 0.1 % 0.05% 1% 0.2% 50-75ppm. Relación 1:1 5-10ppm+5-10ppm 10-25ppm. Relación 1:2:2
Calderas	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Polifosfato Morfolina Hidracina+Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Amoniac Octodecilamina Cromatos Taponados	Fe, Zn y Cu Fe, Zn y Cu Fe Fe Fe Fe	10 ppm 10 ppm Variable Variable Variable Variable 150-250ppm
Salmuera	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> Benzoato sódico NaNO <sub>2</sub>	Fe, Cu y Zn Fe, Cu y Zn Fe Fe	10ppm 0.1% 0.5% (NaCl-5%)
Salmueras de los crudos petrolíferos	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (ó SO <sub>2</sub> ) Aminas Cuaternarias Imidazolina Acet. Roxinamina Acet. Cocoamina Formaldehido	Fe Fe Fe Fe Fe Fe	0.01% Captador de O (0 - 9) ppm 10-25 ppm 10-25 ppm 5-25 ppm 5-15 ppm 50-100 ppm

Agua de mar	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ $\text{NaNO}_2$ $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaNO}_2$	Zn Fe Todos Fe	10 ppm 0.5% Dependiente del PH 10ppm+0.5%
Refrigerantes de máquinas	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$ $\text{NaNO}_2$ Borax	Fe,Pb,Cu y Zn Fe Fe	0.1-1% 0.1-1% 1%
Glicol-agua	Borax y Mercaptobenzotianol	Todos	1% - 0.1%
Acidos, HCl	Etilanilina Mercaptobenzotianol Piridina+Fenilhidrazina Rosinamina+óxido de etileno	Fe Fe Fe Fe	0.5% 1% 0.5%-0.5% 0.2%
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Fenilacridina	Fe	0.5%
$\text{H}_3\text{PO}_4$ y la mayoría de los ácidos	NaI Tiourea Aceite de resino sulfonado $\text{As}$ , $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{Sb}$ $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ Urotropina	Fe Fe Fe Fe Fe Fe Fe	200 ppm 1% 0.5 -1% 0.5% 0.5% 0.2%
Vapor condensado	Morfolina Amoníaco Etilamina Ciclohexilamina	Fe Fe Fe Fe	Variable Variable Variable Variable
Atmosféras confinadas	Carbonato de Ciclohexilamina Nitrito de Diciclohexilamina Benzoato de Amilamina Nitrito de Dilsopropilamina Carbonato de Metilciclohexilamina	Fe Fe Fe Fe Fe	30-35 gr/m 10 gr/m Variable Variable Variable

Inhibidores de las pinturas	ZnCrO <sub>4</sub> (amarillo) CaCrO <sub>4</sub> (blanco) Minio (rojo)	Fe, Zn, Cu Fe, Zn, Cu Fe	Variable Variable Variable
Humos de Combustión con V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> y Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Oxidos de Mg, Al, Ba y Ca  Caolin, jabones de calcio...		Por encima de relación este- quiométrica  En proporción al contaminante
Hormigón armado	NaNO <sub>2</sub>	Fe	2% (Depende del contenido de cloruros).
Corrosión seca de aleaciones metálicas	Y, Hf, Ce	Acero inoxidable Aleaciones Co-Cr-Al	0 - 1 %

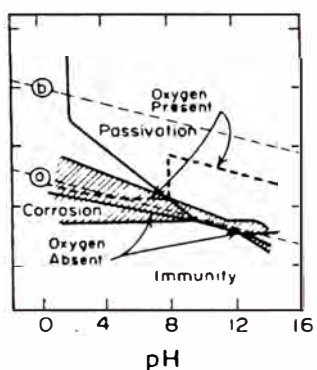


GRAFICO N<sup>o</sup> 2.2.1

Potencial del electrodo de fierro en la ausencia y en la presencia de oxígeno.

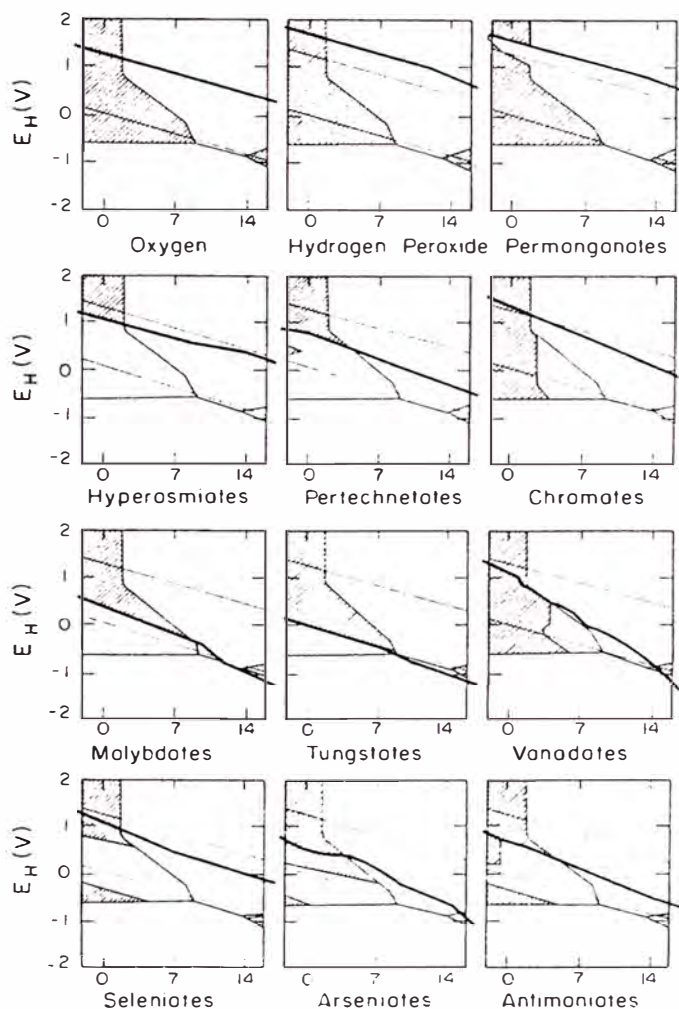


GRAFICO N<sup>o</sup> 2.2.2 Comportamiento de inhibidores de corrosión para una composición de 0.01 M.

### 2.3 INHIBIDORES DE CORROSION PARA SISTEMAS DE AGUA DE ENFRIAMIENTO DE RECIRCULACION ABIERTA (10, 37)

En un sistema de agua de enfriamiento de recirculación abierta , parte del agua que circula se evapora y el contenido de sólidos disueltos se incrementa el contacto del agua con la atmósfera en la torre de enfriamiento hace que disuelva el oxígeno del aire hasta cerca de la saturación Ambos factores contenidos de sólidos disueltos y alta disolución de oxígeno incrementa la corrosividad del agua de enfriamiento

Debido a la corrosividad del agua de enfriamiento , las tuberías por las cuales circulan son protegidos con inhibidores de corrosión. Usualmente un sistema de agua de enfriamiento consiste de tuberías de fierro y/o acero al carbono , la cual pueden ser reemplazadas por tuberías de aleaciones de cobre , pero son más costosas Este mayor costo de las aleaciones de cobre justifica el uso de inhibidores de corrosión para proteger el fierro y acero al carbono , fuera de las bondades mecánicas que presentan cada uno de estos metales

El pH del agua de circulación debe ser ajustado a un rango favorable para la formación de una película protectora . La superficie del metal debe normalmente ser libre de óxido ( libre de ensuciamiento y

depósitos ) para que el inhibidor tenga acceso a la superficie del metal y pueda actuar .

Es por eso , que se tiene que hacer controles para evitar estos factores .

Dada la clasificación de inhibidores de corrosión , para un sistema de agua de enfriamiento , se clasifican en inhibidores anódicos y catódicos .

Los inhibidores anódicos más usados son el cromato de sodio , nitrito de sodio , silicatos y ortofosfatos . Según su mecanismo estos se clasifican en 2 clases :

- La 1era. clase funciona por reacción del inhibidor con el producto de corrosión , tal como  $Fe^{+2}$  , para formar una sal insoluble ó un complejo que precipita como película en los lugares anódicos . Ejm. Ortosfosfatos los cuales forman una película de ortosfato férrico . Silicatos que forman un gel metálico complejo .
- La 2da. clase de inhibidores anódicos forman una película mediante la oxidación rápida de la superficie metálica de óxido ferroso a óxido férrico , produciendo una capa metálica y muy adherente con este producto de corrosión . Ejm. Los cromatos producen una película de  $Fe_2O_3$  .  $Cr_2O_3$  . Los nitritos , forman una película delgada y tenaz mediante un mecanismo similar .



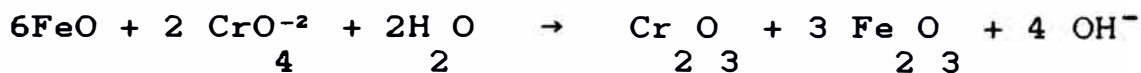
Los inhibidores catódicos en estos sistemas de agua de enfriamiento suelen ser los polifosfatos , zinc y el carbonato de calcio . El zinc reacciona con los OH formados en el cátodo , precipitando una película de hidróxido de zinc . Los polifosfatos reaccionan con el calcio ó zinc para un complejo electropositivo que migra al cátodo donde precipita .

### 2.3.1 Inhibidores comerciales ( 10 , 11 )

#### Cromatos

Los cromatos son inhibidores anódicos. Ellos son altamente efectivos en el control de la corrosión en aleaciones ferrosas y no ferrosas . La película protectora es formada más probablemente a través de un paso de adsorción del cromato , formando un enlace químico fuerte , seguido de una oxidación del fierro para formar una mezcla de óxido  $(Cr_2O_3 + Fe_3O_4)$  que se desarrolla de acuerdo a una razón de ley logarítmica .

Los cromatos  $(CrO_4^{2-})$  oxidan los óxidos ferrosos  $FeO \cdot nH_2O$  naturalmente formados ó hidróxidos ferrosos  $Fe(OH)_2$  a hidróxidos férricos  $Fe(OH)_3$  , con hidróxidos de cromo reducidos  $Cr(OH)_3$  como producto de reacción . Los hidróxidos revierten vía deshidratación a  $\gamma$ -  $Fe_2O_3$  y  $Cr_2O_3$  . ( 17 )

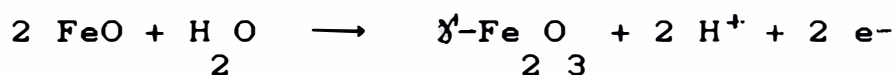


Hay una concentración de cromato crítico mínimo necesario para protección , ya que este inhibidor es sensitivo a los iones agresivos tales como los cloruros y sulfatos . Este mínimo debe ser satisfecho para que los iones cromato sean adsorbidos preferentemente a los iones agresivos mencionados.

Debajo de este mínimo, la intensidad de corrosión y la picadura , se incrementa con la concentración del inhibidor hasta el valor crítico . Más allá de esta concentración , la intensidad de la corrosión cae drásticamente y ambos ataques uniforme y localizado son detenidos . Los controles normales de la concentración de cromato para una apropiada protección del acero requiere un dosaje inicial alto de 500 a 1000 mgr/lt para contrarrestar los iones cloruro y sulfato, seguido por una reducción en la concentración para mantenerlo en un nivel de 200 a 250 mgr/lt. No hay cambio discernible en la protección de la corrosión dentro del rango de temperatura y pH ordinarios del agua ( 38 a 66 °C y pH de 6 a 11 ) .

El cromato también tiene un segundo modo de inhibición , actúa como un inhibidor catódico (18) a concentración de 15 a 25 mgr/lt , valor significativamente muy por debajo del valor crítico . El

acero debe ser protegido necesariamente por algunos otros mecanismos . Una aproximación es considerar el ambiente acuoso como la fuente de oxígeno necesario para producir la capa de óxido protector, con el inhibidor actuando como el aceptor de electrones. El producto de reducción de cromato,  $\text{Cr O}_2$  no forma parte de la capa protectora sobre la superficie del acero



El rango del pH es el mismo que el de las altas concentraciones , es decir de 6 a 11 . En cambio bajas concentraciones de cromato son insensitivos a las concentraciones del cloruro y el sulfato .

### Nitritos

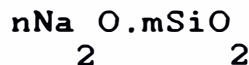
El nitrito de sodio es un inhibidor anódico que requiere de una concentración crítica para proteger al acero . La concentración del inhibidor depende de la agresividad de las especies en solución . La concentración de nitrito de sodio necesario en la presencia de cloruros es menos que en la presencia de sulfatos . Conforme la concentración de ambos iones agresivos se acercan a la concentración 1 molar , la diferencia entre los efectos de sulfatos y cloruros disminuyen . El

ataque sobre el acero al carbono debe ocurrir si la relación de concentraciones en peso del inhibidor a las concentraciones del total de iones agresivos es menor que 1 . A bajo nivel de iones agresivos , la concentración del inhibidor deberá ser igual a la concentración de cloruros y exceder a la concentración del sulfato en 250 a 500 mgr/lt (19) . De este modo 300 a 500 mgr/lt de nitrito de sodio serán requeridos para una total protección . El óxido protector formado sobre la superficie del metal se desarrollaría mediante la adsorción del ión nitrito, seguido por un paso de oxidación. La reacción total es :



### Silicatos

Es un inhibidor anódico no oxidante. Son inhibidores de corrosión para el acero , siendo usados desde hace 60 años . Los silicatos existen en medio acuoso con composiciones variables de :



Las especies existentes en solución se presentan de simples formas iónicas a sistemas coloidales complejos . La inhibición de acero al carbono por silicatos es marcadamente afectado por el pH , la

temperatura y sobre todo en la composición total de la solución .

A altas concentraciones de sólidos disueltos (de gran fuerza iónica) los silicatos podrían ser inhibidores no efectivos por la inestabilidad del sistema coloidal . A bajas concentraciones de sales ( aprox. 500 mgr/lt ó menos ) los silicatos son efectivos. Las concentraciones de los silicatos deben ser más altos en soluciones tranquilas que en sistemas fluyentes , usualmente 25 a 40 mgr/lt expresados como  $\text{SiO}_2$  . Ya que los silicatos son inhibidores anódicos , en bajas concentraciones hay una propensión para la formación de picaduras . Sin embargo , la intensidad de ataque es menor que con bajas concentraciones de nitritos ó cromatos .

La razón de sílice a óxido alcalino (m/n) tiene un impacto significativo sobre la eficacia de los silicatos en la protección del acero de bajo carbono . Generalmente un valor de m/n de 2.5/3 es efectivo . Más altas relaciones podrían ser requeridas para el control de la corrosión de aleaciones no ferrosas .

Una propuesta del mecanismo de inhibición del silicato puede ser asumido que ocurre mediante la formación de una película protectora consistente de hidróxido férrico y silica gel . La corrosión

debe inicialmente ocurrir previa a la protección de la superficie del metal . Las especies de sílice cargada negativamente interactúan en los lugares anódicos para formar gel de sílice y con el hidróxido férrico precipitan para formar una película protectora sobre el acero .

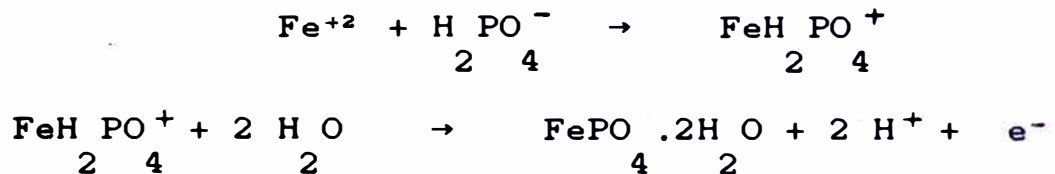
### Fosfato

El fosfato de sodio es un inhibidor anódico y sólo efectivo en la presencia de oxígeno . Sus propiedades protectoras hacia el acero son una función del pH . El fosfato monosustituido  $MH_2PO_4$  es el menos protector y el fosfato trisustituido ,  $M_3PO_4$  es el más protector .

El contenido de oxígeno del sistema es el responsable para que el fosfato inhiba la corrosión del acero en un ambiente neutro ó alcalino . El oxígeno disuelto reacciona con la superficie del metal , formando una delgada película de  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  . Esta película de óxido no se forma rápidamente , sino requiere de apreciable tiempo . Durante este período de tiempo , el ataque electroquímico continúa a una velocidad reducida en las discontinuidades en la película de óxido .

Estos agujeros pueden ser cerrados por la continua formación del óxido , o por el taponamiento de los poros debido a la deposición electroquímica de

los productos insolubles. El precipitado de fosfato férrico se produce en la discontinuidad en la forma de un tapón grueso de acuerdo a la siguiente reacción : ( 21 )



Los tapones previenen la difusión de los iones de fierro, y el metal es protegido . El fosfato férrico  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  no es la película protectora , pero sí una cubierta de los agujeros . El principal reactante responsable de la inhibición del acero es el oxígeno , que forma la delgada película de óxido .

La inhibición por iones fosfato es también sensitivo a la concentración del electrólito . Los iones cloruro pueden promover ataque por picadura. Debido a que la película de óxido protector contiene agujeros e inclusiones , los iones cloruro son fácilmente adsorbidos formando complejos solubles . La hidrólisis de estos complejos produce acidez , que origina un ataque anódico localizado. La severidad del ataque depende de la velocidad de rompimiento de la película y de su reparación . El rompimiento de la película es una función de la concentración del ión agresivo , y la reparación

de la película depende de la concentración del fosfato y del oxígeno .

La inhibición por iones fosfato es sensitivo a la calidad del agua y el pH , pero mínimamente a la temperatura .

Se agrega un dispersante/inhibidor con el ión fosfato para prevenir la formación de depósitos de calcio en aguas con alta dureza de calcio , ya que estos incrementan el ataque localizado .

La tendencia a este ataque se incrementa con la dureza , el pH , la temperatura y concentración de fosfato .

## Zinc

Sales solubles de zinc inhiben la corrosión por un mecanismo de polarización catódica . Esta inhibición de la reacción catódica se produce por la formación de una película de hidróxido de zinc insoluble ( precipitado ) en los lugares catódicos de la superficie del metal ( 20 ) . Cuando se usa en combinación con fosfatos inorgánicos , la deposición de fosfato de zinc también contribuye a la protección de la corrosión . La formación de la película es relativamente rápida , debido a la solubilidad limitada de ambos, hidróxido de zinc (  $K_{ps}=1.2 \times 10^{(-11)}$  ) y fosfato de zinc (  $K_{ps}=9 \times 10^{(-33)}$  ) en los lugares catódicos alcalinos .



Desde que la solubilidad de estos materiales es muy sensitivo al pH , decreciendo con el incremento de pH , la precipitación de especies protectoras pueden ocurrir a pH altos en las areas catódicas con pequeña precipitación en el seno del agua. Sin embargo, suficientes precauciones deben ser tomados para asegurar que el zinc permanezca soluble en el seno del agua de modo que la protección de la corrosión sea mantenido y la incrustación sea evitada . Generalmente , programas conteniendo zinc que operan sobre un estrecho rango de pH requieren de un buen control del tratamiento de alimentación y el empleo de un dispersante para inhibir la precipitación de zinc presente en el seno del agua

El zinc es raramente usado sólo, debido a la carencia de durabilidad de la película de hidróxido de zinc bajo condiciones de flujo. La mayoría de los tratamientos utiliza el zinc en combinación con fosfato inorgánico para aplicaciones cercanos al pH neutro ó con dispersantes para aplicaciones a pH alcalino . Los tratamientos de zinc /fosfato inorgánico son generalmente aplicables a un rango de pH de 6.5 a 7 . Con un rango preferido en 6.5 a 7 el zinc y fosfato uniforme son típicamente mantenidos en 2 a 5 ppm de zinc y 6 a 12 ppm total de fosfato; las concentraciones reales serán

dictados por la solubilidad de fosfato de zinc en el pH de operación . Un performance óptimo con los tratamientos de zinc/fosfato requiere un buen control de pH y un buen tratamiento de la alimentación, desde que excesiva incrustación ( fosfato de zinc y/o fosfato de calcio ) puede ocurrir durante períodos de tratamiento de sobrealimentación por pérdida de control del pH (pH < 7.5 ).

### Carbonato de calcio

El bicarbonato de calcio debe reaccionar con el ambiente alcalino en el cátodo para formar carbonato de calcio . El incremento en la alcalinidad es causado por el proceso de reducción de oxígeno, generando iones hidróxilo .



Con el apropiado pH , el carbonato de calcio debe precipitar para formar un depósito de cascarón duro y liso, el cual previene la difusión de oxígeno sobre la superficie del metal. Una vez que la película esté formada, el pH del agua debe ser mantenido . La tendencia a formar un depósito de carbonato de calcio es conocido como el índice de Langelier .

### 2.3.2 Inhibidor molibdato de sodio (10, 11, 22, 23, 24)

Aunque los molibdatos son conocidos como inhibidores de corrosión de metales ferrosos desde hace 53 años hace sólo 15 años que estos son comercialmente significantes. Las razones para este desarrollo comercial son muchos pero 2 factores predominaron. A diferencia de los cromatos, nitritos y algunos otros inhibidores, los molibdatos son ambientalmente aceptables, no tóxicos y no producen polución. Numerosos sistemas sinérgicos de inhibición del molibdato de sodio reducen grandemente su concentración necesaria para protección del metal y el costo de éste.

#### Resumen histórico

El comportamiento como inhibidor de corrosión fue atribuido al anión molibdato en 1939. Aquel año 2 patentes ( 50, 51 ) fueron presentadas describiendo la adición de molibdatos solubles a anticongelantes alcohol-agua para protección de la corrosión de sistemas de enfriamiento de automóviles. Desde ese año se ha extendido su aplicación en la protección tanto de metales ferrosos como no ferrosos, habiéndose realizado estudios de condiciones de inhibición, mecanismos de inhibición, sinergismos disponibles, aplicaciones,

así como el estudio de aquellos factores ambientales y de regulación que favorecen su aplicación industrial y comercial .

### Propiedades físicas y químicas

Los iones molibdatos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) son monoméricos en soluciones neutras y alcalinas y poliméricos en soluciones ácidas .

Los molibdatos simples, tienen la fórmula general  $M_2\text{MoO}_4$  y contienen el ión tetraedral  $\text{MoO}_4^{2-}$  . Los molibdatos simples de metales alcalinos que son rápidamente solubles en agua son usados mayormente como inhibidores de corrosión . El molibdato de zinc , calcio y estroncio que son levemente solubles , son usados como pigmentos inhibidores de corrosión en las pinturas . En contraste con su congenera ( el ión cromato ) el ión molibdato simple es un oxidante muy débil . Esta carencia de fuerza oxidante con respecto al ión ferroso es importante para entender su mecanismo de inhibición ( 25 ) . El molibdato simple como inhibidor no oxidante es usado por ejemplo en sistemas que contienen sustancias orgánicas fácilmente oxidables como con los anticongelantes de alcohol .

( En la tabla Nº 2.3.1 se tabulan las propiedades físicas de color , densidad , forma cristalina , punto de fusión y solubilidad de los molibdatos

simples y el  $\text{MoO}_3$  )

Los aniones molibdatos tetraedrales simples , estables en soluciones neutras y alcalinas se condensan y polimerizan por hidrólisis ácida a especies octahedrales  $\text{Mo}_7$  y  $\text{Mo}_8$  . Esta condensación comienza en aproximadamente  $\text{pH} = 6$  formando el ión heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-2}$  , hasta una reacción completa a  $\text{pH}=4.5$  . Entre  $\text{pH}=2.9$  y  $1.5$  ocurre la condensación a  $\text{Mo}_8\text{O}_{28}^{-4}$  . En  $\text{pH}=0.9$  , precipita el ácido molíbdico  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y aún a más bajo  $\text{pH}$  se forma la especie catiónica molibdenil  $\text{MoO}^{+2}$  . Los ácidos y sales de las especies condensadas  $\text{Mo}_7$  y  $\text{Mo}_8$  conteniendo sólo  $\text{Mo}$  ,  $\text{O}$  y  $\text{H}$  son llamados Isopolimolibdatos . Ellos son oxidantes débiles e inestables en soluciones neutras cuando ellos revierten a las simples especies monoméricas . Sí la hidrólisis ácida es llevada a cabo en la presencia de ciertos cationes metálicos ú oxianiones tetraedrales ( por ejm.  $\text{PO}_4^{-3}$  ,  $\text{SiO}_3^{-2}$  ) se formarían las especies de Heteropolimolibdatos . Estos son descompuestos por bases fuertes revirtiendo a su especie simple . A diferencia de los simples y los Isopolimolibdatos , los heteropolimolibdatos son estables en ácidos fuertes , siendo ellos mismos ácidos fuertes y oxidantes energéticos . Los aniones condensados de Iso y Heteropolimolibdatos son inhibidores de corrosión en soluciones ácidas

pero actualmente su aplicación comercial como inhibidor es mucho menor que el de los molibdatos simples . ( 26 )

### **Toxicidad**

Por muchos años , molibdeno y sus compuestos son usados en aceros , fertilizantes , pigmentos , catálisis, lubricantes , inhibidores de corrosión, cerámicas , tratamientos de superficie de metal y reactivos de laboratorio sin ningún problema de envenenamiento industrial ( 52 ) . Los compuestos de molibdeno son caracterizados como no tóxicos por " U.S. Public Health Bolletin 293 " (53) , por la " Federal Hazardous Substances Labeling Act " (54) " y por la " Occupational Safety and Health Act " (55) . Los molibdatos solubles , usados como inhibidores de corrosión , fueron declarados (56) de extremadamente baja o aún despreciable toxicidad , y reportes de la " New Drug Institute " (57) indicaron que el molibdato de sodio es considerablemente menos irritante que el dicromato de sodio y que su presencia no causa ningún daño dérmico local . La sensibilidad de especies típicas de peces , y de sus alimentos naturales al molibdato de sodio fue objeto de recientes pruebas severas de toxicidad (58) conducidas bajo condiciones de acuerdo a la " FISH BIOASSAY PROCEDURE "

" prescritos en la edición 1970 de los " STANDARD METHODS (APHA) " . Estas pruebas indicaron que para concentraciones de 2400 mg/lt de molibdato de sodio , ningún efecto adverso se presentó en la vida acuática . Con el fin de comprender este valor, los niveles de concentración que no producen ningún efecto para los residuos de DDT y los cromatos son 0.01 y 50 mg/lt respectivamente.

Por el contrario , podemos hablar del importante rol bioquímico que juega el molibdeno , pues ha sido identificado como un micronutriente esencial para la vida de plantas y animales y es constituyente de algunos importantes sistemas de enzimas ( 52, 59, 60 ) .

**Inhibición de corrosión del molibdato de sodio**

**A) En metales no ferrosos**

El ión molibdato es reconocido como un inhibidor de corrosión para el cobre , bronce , soldadura y aluminio (50, 51) , cuando se utiliza anticongelantes alcohol-agua . Para el sistema anticongelante glicol-agua , el molibdato inhibe la corrosión en el cadmio , acero zincado , bronce , soldadura y acero dulce (27) . También inhibe para anticongelantes glicol-agua a tipos específicos de ataque en el aluminio

como por ejemplo , protege del ataque uniforme de aleaciones fundidas de aluminio AA355T6, del ataque por picadura de aleaciones de aluminio AA3003 etc. Probablemente el ión molibdato queda incorporado dentro de la película pasiva como una sal de aluminio hidratado (28). Estudios de inhibición del aluminio por el molibdato en soluciones neutras y alcalinas han sido realizadas (61-64).

Otros estudios electroquímicos están relacionados con la pasivación anódica y catódica del estaño y el zinc por una solución acuosa de molibdato sobre un amplio rango de pH , con la pasivación del titanio en  $H_2SO_4$  desaereado y en acero galvanizado en soluciones ácidas (29, 65-69)

#### **B) En metales ferrosos**

La inhibición de corrosión por molibdatos es reportado , tan eficiente como el nitrito y el cromato para el acero dulce en agua destilada aereada (30) . Se determinó que el molibdato viene a ser mas eficaz que otros 10 inhibidores comunes en agua destilada aereada, pero no efectivo en agua desaereada (70) (gráfico Nº2.3.1). Se ha confirmado la necesidad de oxígeno u otros agentes oxidantes para que el anión mo-



libdato actúe como inhibidor de metales ferrosos (71-74) . La aereación en los sistemas de agua de enfriamiento proveen suficiente oxígeno para la inhibición , pero agentes oxidantes más fuertes debe ser evitados puesto que resultaría en corrosión por picadura en presencia de niveles comunes de cloruros . Una cantidad de 3 mg / litro de molibdato de sodio es suficiente para inhibir el acero en agua destilada , mientras en agua conteniendo  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  sería necesario concentraciones de molibdato de sodio de 50 a 250 mgr/litro .(50, 70, 75)

#### Efecto del pH

El pH de aguas de enfriamiento químicamente tratados es usualmente mantenido en el rango de 7 a 9 , si bien algunos tratamientos comerciales son recomendados para trabajar fuera de este rango . El efecto del pH en la inhibición del molibdato de sodio usando agua blanda , se muestra en la gráfica N<sup>o</sup> 2.3.2 . De aquí se desprende que la inhibición es generalmente insensitivo al pH , si bien una leve mejora podría ocurrir en aguas más alcalinas . La insensitividad en general es deseable ya que se evita el requerimiento del estricto control del pH con el molibdato de sodio .

### Efecto de la temperatura ( 31 )

En un sistema de agua de enfriamiento de recirculación abierta , a medida que aumenta la temperatura la velocidad de corrosión aumenta para una concentración dada de oxígeno . Pero como el sistema es abierto , conforme aumenta la temperatura , menor será la cantidad de oxígeno disuelto . La velocidad de corrosión aumenta con la temperatura hasta 80°C y luego desciende hasta alcanzar , para el punto de ebullición un valor muy bajo . La disminución de la corrosión por encima de los 80°C está asociada con el marcado decrecimiento de la solubilidad del  $O_2$  en el agua a medida que aumenta la temperatura . Por otro lado , sí el sistema fuera cerrado , el oxígeno no podría escapar y la velocidad de corrosión aumentaría con la temperatura hasta que se agota el  $O_2$  .

### Efecto de la dureza

Sales de magnesio y calcio disueltos imparten dureza al agua . Las aguas naturales pueden variar considerablemente en su dureza . Una clasificación relativa es dada en la tabla N<sup>o</sup> 2.3.2 , aguas de enfriamiento de recirculación tienden a incrementar su dureza debido a las

pérdidas por evaporación y los altos ciclos de concentración en los sistemas de agua de enfriamiento . La relación entre la dureza de agua y la eficacia del inhibidor de molibdato de sodio fué examinando usando agua cuya composición se listan en la tabla N<sup>o</sup> 2.3.3 .

Los resultados del gráfico N<sup>o</sup> 2.3.3 , indican que aguas duras aeradas son menos corrosivas que las aguas blandas , que la corrosión del acero se reduce en todas las aguas por adición de molibdato de sodio , que a concentraciones más altas que 250 mg / lt de molibdato de sodio , la corrosión es muy baja e independiente de la dureza del agua y que a más bajas concentraciones de molibdato de sodio se logra inhibición, pero con el uso de tratamientos químicos complementarios .

#### **Efecto de los cloruros**

Los cloruros incrementan la corrosividad del agua y compite con otros aniones por adsorción. Esta competición requiere que altas concentraciones de inhibidor sea usados para pasivar efectivamente el acero . ( gráfica N<sup>o</sup> 2.3.4 )  
La gráfica muestra que el molibdato de sodio reduce la corrosión en la presencia de un amplio rango de concentraciones de iones cloru-

ro ; pero velocidades de corrosión altas se esperarían, si a una fija concentración del molibdato de sodio , la concentración del ión cloruro es incrementado .

En el Anexo VI se presenta un análisis de la inhibición del molibdato de sodio en presencia de cloruros .

#### Efecto de los sulfatos

El sulfato es también conocido por interferir la pasivación pero en una menor amplitud que el cloruro . La relación entre concentración de  $SO_4^{2-}$  y el grado de corrosión del acero en aguas muy duras inhibidas y no inhibidas con molibdato de sodio se muestra en la gráfica N<sup>o</sup> 2.3.5 . La corrosividad sigue el mismo patrón seguido por los cloruros como se observa comparando ambas gráficas , los iones  $SO_4^{2-}$  y  $Cl^-$  son aproximadamente equivalentes comparados en concentración de peso .

#### Mecanismo de inhibición del molibdato de sodio

##### A) De metales no ferrosos

El mecanismo por el cual el molibdato inhibe la corrosión de los metales no ferrosos se ha orientado solamente a casos específicos . Recien-

tes análisis electroquímico y de superficie del aluminio polarizado en soluciones de molibdatos acídicas , neutras y alcalinas , indican algo de sus interacciones (32) . Un análisis ex-situ de XPS de la película electroquímicamente polarizada a PH=7, revela presencia de molibdeno como Mo(VI) y Mo(III), indicando reducción en el proceso de formación de la película y posiblemente alguna subsecuente oxidación por aire durante la transferencia para el análisis . La reducción observada previamente y la incorporación de las especies reducidas , sugieren la formación de una capa más protectora (32) , pues logra desplazar a los iones agresivos competitivos (tales como los cloruros ) . Lo anterior se ve soportados por datos de perfil de profundidad Auger que mostró presencia de Mo en concentración y profundidad significativa .

Que el ión  $\text{MoO}_4^{2-}$  retardaría la picadura del aluminio por desplazamiento de  $\text{Cl}^-$  de picaduras activas . En solución de pH=3 la reducción del molibdato, se vuelve la reacción catódica dominante, resultando en una corrosión acelerada de aluminio . Los resultados de Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) indican que en el caso del aluminio polarizado en solución de

molibdato de sodio de pH=9 , el molibdeno es continuamente incorporado en la película superficial y se sugiere que se forma molibdato de aluminio hidratado (33). La inhibición del zinc y el estaño han sido examinados muy brevemente . Un estudio mostró que la pasivación anódica del zinc en solución de molibdato fué en el rango de pH=7 a pH=9 y la aereación fué innecesaria . La película pasiva fué negro-pardo indicando la presencia de especies de Mo reducidas . El estaño fué anódicamente pasivado en soluciones de molibdatos en el rango de PH=3 a 8.5 en presencia o ausencia de aereación . En la película fué encontrado tanto  $\text{Sn(OH)}_4$  como  $\text{MoO}_4^{2-}$  . (34)

#### B) De metales ferrosos

La capa de óxido que se forma en aire húmedo se llama OXIDO NATIVO , que tiene propiedades variables de  $\text{FeO.OH}$  cristalino y no cristalino. Debido al envejecimiento y desecación de esta capa se produce un cambio en la porosidad y la aparición de las fases cristalinas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . El óxido formado cuando el fierro está sumergido en un electrólito es de una composición  $\text{FeO.OH}$  no cristalino semejante al gel .

Teniendo en cuenta el tipo de óxido ( en aire húmedo y sumergido en el electrólito ) y el caso de una superficie libre de óxido , hay 3 situaciones experimentales con respecto al mecanismo de pasivación en la presencia de ión molibdato :

- (1) Cuando el fierro libre de óxido, se corroe, los aniones molibdato compiten con otros aniones adsorbidos sobre la superficie, formando un complejo no protector con los iones fierro divalente  $Fe(II)$  . El  $Fe(II)$  es oxidado debido a la presencia de oxígeno a  $Fe(III)$  , transformándose el molibdato de  $Fe(II)$  a molibdato de  $Fe(III)$  , el cual es insoluble y protector en soluciones neutras y básicas . La película es más compleja que el simple molibdato de  $Fe(III)$ , ya que es posible que contenga óxido de  $Fe(III)$  . La eventual acumulación de iones molibdato en una doble capa en la superficie del electrodo , incrementa sus propiedades protectoras . ( 35 )
- (2) La pasivación es por desarrollo de una película de  $FeO.OH$  semejante al gel , sobre una superficie libre de óxido , donde el molibdato podría ser incorporado desde un inicio o posterior proceso .

(3) El ión molibdato estabiliza el óxido nativo incrementando la impedancia del electrodo , evitando así la disolución del óxido o el ataque por iones agresivos . El ión molibdato es adsorbido sobre la superficie porosa del óxido probablemente por un proceso de intercambio iónico . Esta adsorción produce una capa impermeable a otros aniones , particularmente el  $\text{Cl}^-$  y los  $\text{SO}_4^{2-}$  . Este mecanismo tiene un limitado soporte experimental , pero es consistente en la adsorción de aniones y cationes sobre especies minerales tipo  $\text{FeO.OH}$  (36) . Sobre este óxido nativo , todavía se discute sobre :

- Extensión de la estructura del agua asociada
- Grado de porosidad
- Identificación de los lugares de adsorción
- Naturaleza del enlace de la adsorción

Lo que no se discute es que a un  $\text{pH} \geq 8$  (moderada alcalinidad) el ión molibdato optimiza su intercambio iónico .

El mecanismo (2) es semejante al mecanismo (3) , con la diferencia que el mecanismo (2) es a partir de una superficie libre de óxido



En todos los mecanismos es necesario la participación de un agente oxidante ( ejemplo:  $O_2$  ) ya que es necesario polarizar el electrodo dentro de la región apropiada de potencial .

No hay evidencia en el presente que el molibdato modifique la cinética o mecanismo de disolución del hierro libre de óxido .

### **Sinergismo del molibdato de sodio**

Se ha precisado hasta el momento que 250 mgr/lt. de molibdato de sodio es necesario para reducir la corrosión del acero en aguas de enfriamiento cuando es usado sólo . Debido a la obvia desventaja comercial de estos requerimientos de gran concentración combinado con su alto costo , que marca un tratamiento de costo-inefectivo para sistemas de enfriamiento de recirculación abierta , son usados bajas concentraciones de molibdato de sodio ( 5 a 15 ppm. ) junto con otros compuestos químicos como los nitritos , fosfatos inorgánicos fosfanatos orgánicos , azoles y/o zinc ,etc. para proveer programas de tratamientos económicos

Observar en la gráfica NQ 2.3.6, el comportamiento del sinergismo molibdato de sodio y nitrito de sodio el cual es usado en los anticongelantes de automóviles ya sea en sistemas cerrados como abier-

tos La tabla N<sup>o</sup> 2.3.4 , nos muestra el efecto del sinergismo del molibdato de sodio sobre la velocidad de corrosión del acero al carbono

TABLA Nº 2.3.1

PROPIEDADES DE ALGUNOS MOLIBDATOS SIMPLES

	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	CaMoO <sub>4</sub>	ZnMoO <sub>4</sub>
Peso Molecular	143.94	205.94	237.97	195.94	200.02	225.33
Color	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Densidad gr/cm <sup>3</sup>	4.69	3.28	2.34	2.28	4.28	-
Cristal	a	b	c	d	e	f
Punto de fusión ( °C )	795	686	919	40*	965*	1000
Solubilidad gr/100gr H <sub>2</sub> O	0.5	39.38	64.57	74	0.005	0.4

\* En aire estancado , los cristales pierden NH<sub>3</sub> para formar polimolibdatos .

- a : Ortorómbico
- b : Espinel
- c : Monoclínico
- d : Monoclínico
- e : Scheelita ( mineral de tungsteno )
- f : Tetragonal

TABLA Nº 2.3.2

DUREZA DEL AGUA

Dureza en CaCO <sub>3</sub> (mg/l)	CLASIFICACION
15	Agua muy blanda
15 - 50	Agua blanda
50 - 100	Dura medianamente
100 - 200	Dura
>200	Muy dura

TABLA Nº 2.3.3

COMPOSICION DEL AGUA DE PRUEBA

Componentes del agua	Concentración		
	Muy dura	Blanda	Dureza cero
Calcio ( CaCO <sub>3</sub> )	290	25	0
Magnesio ( MgCO <sub>3</sub> )	100	15	0
Cloruros ( Cl <sup>-</sup> )	250	250	250
Sulfato ( SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> )	520	520	520
Bicarbonato ( HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	170	170	170
Carbonato ( CO <sub>3</sub> <sup>=</sup> )	25	25	25

TABLA Nº 2.3.4

CUADRO SINERGISTICO Y CORROSION DEL ACERO

Componentes en mgr/litro							Razón de corrosión mm/año
Na MoO 2 4	HEDP	MBT	ZnSO 4	ZnSO 4	Ni (NO ) 3 2	Silicato	
0	0	0	0	0	0	0	2.60
0	25	5	0	0	0	0	0.91
10	25	5	0	0	0	0	0.75
20	25	5	0	0	0	0	0.76
0	5	0	0	0	0	0	2.48
0	5	5	0	0	0	0	2.31
5	5	5	0	0	0	0	1.93
0	0	5	2	0	0	0	2.82
0	5	5	2	0	0	0	0.55
5	5	5	2	0	0	0	0.07
10	5	5	2	0	0	0	0.08
20	5	5	2	0	0	0	0.14
10	25	5	0	5	0	0	0.42
20	25	5	0	5	0	0	0.19
10	25	5	0	0	5	0	0.42
20	25	5	0	0	5	0	0.19
10	25	5	0	0	0	5	0.94
10	25	5	0	0	0	10	0.90
10	25	5	0	0	0	20	0.73
10	25	5	0	0	0	50	0.70

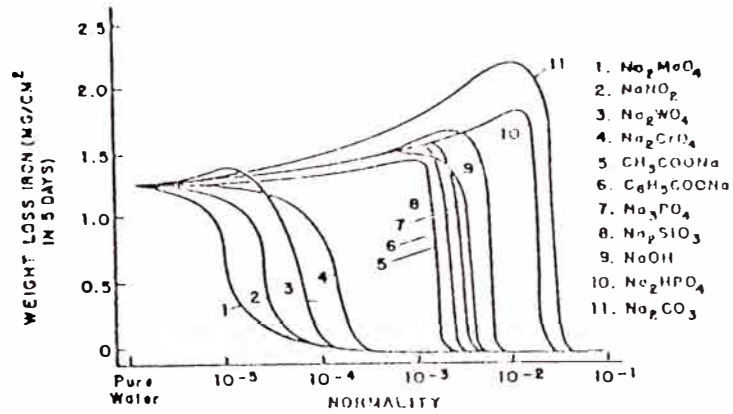


GRAFICO Nº 2.3.1

Efecto de la concentración del inhibidor sobre la corrosión del hierro en solución aerada

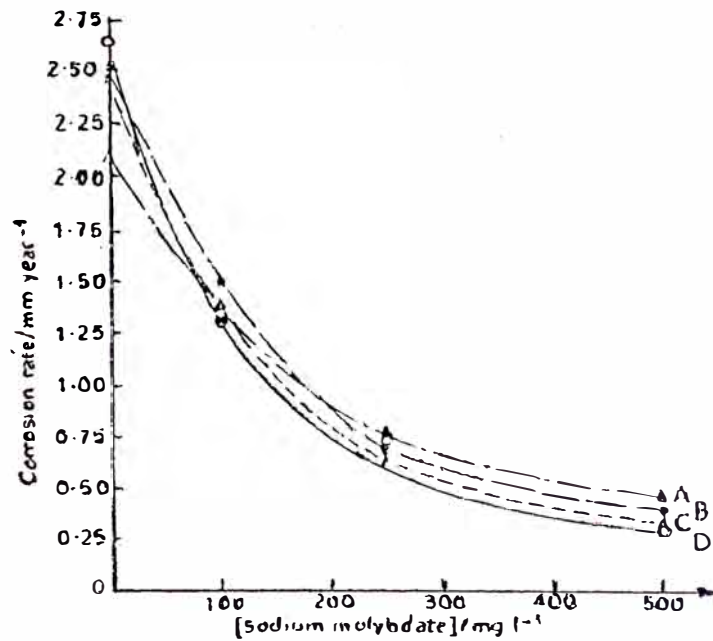


GRAFICO Nº 2.3.2

Efecto del pH en la inhibición del molibdato de sodio usando agua blanda

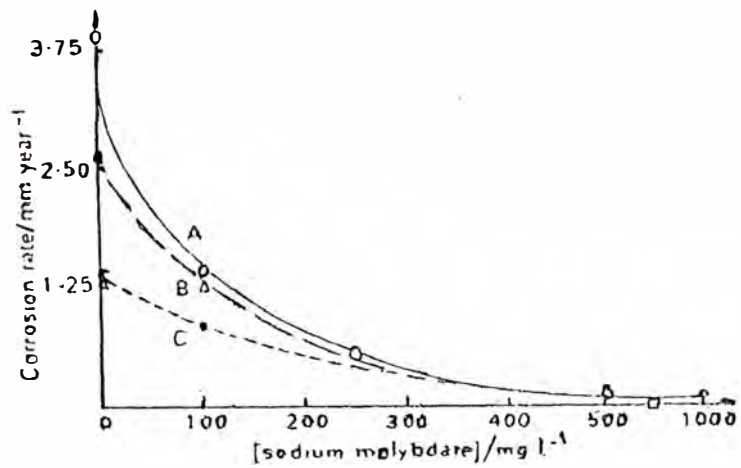


GRAFICO N<sup>o</sup> 2.3.3

Corrosividad de las aguas blanda y dura

A : Agua de dureza cero

B : Agua blanda

C : Agua dura

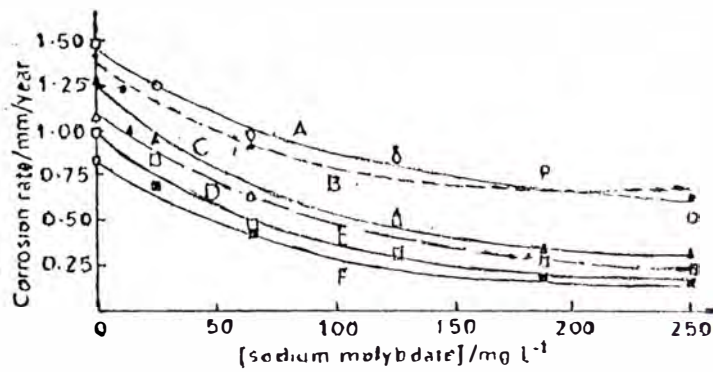


GRAFICO N<sup>o</sup> 2.3.4

Efecto de los cloruros en la inhibición del molibdato de sodio usando agua dura

Concentración de los cloruros :

A : 1000 ppm

B : 500 ppm

C : 250 ppm

D : 100 ppm

E : 50 ppm

F : 0 ppm

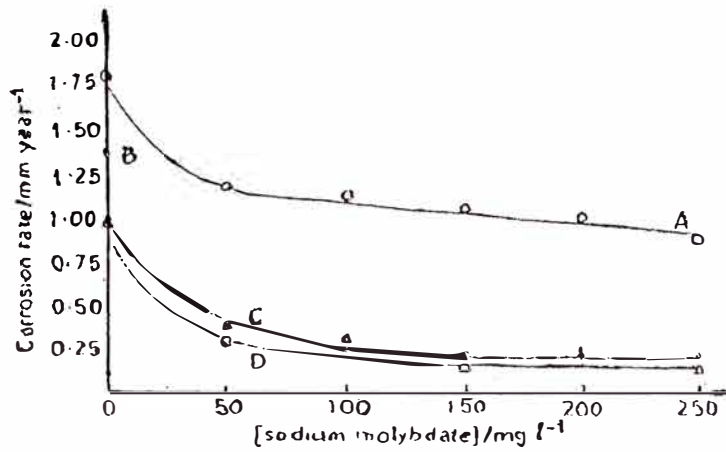


GRAFICO N<sup>o</sup> 2.3.5

Efecto de los sulfatos en la inhibición del molibdato de sodio usando agua dura  
 Concentración de los cloruros :

- A : 2000 ppm
- B : 520 ppm
- C : 200 ppm
- D : 100 ppm

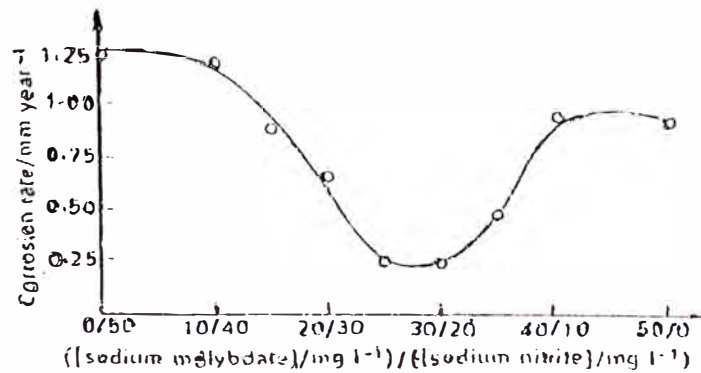


GRAFICO N<sup>o</sup> 2.3.6

Sinergismo del molibdato de sodio con el nitrito de sodio



## 2.4 METODOS DE LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION ( 15, 38, 39, 40 )

Mucha información sobre la resistencia de metales a ambientes específicos es obtenido en base a la experiencia ganada en las actividades en plantas de procesamiento pero es frecuentemente necesario predecir en forma cuantitativa los efectos de deterioro por las condiciones de operación de los metales. Es así que se utilizan métodos para la medida de velocidad de deterioro del metal ( velocidad de corrosión ). En un método convencional tiene que ser expuesto un cupón del metal semejante al que se utiliza en planta , introduciéndose en el sistema de operación de una planta ó en soluciones de laboratorio ( simulación ). Entonces la pérdida de peso para un período de tiempo determina la velocidad de corrosión.

Ahora modernos métodos electroquímicos y eléctrico de pruebas de medida de velocidad de corrosión son desarrollados para proveer una rápida medida bajo condiciones de planta y campo.

Para estudios complementarios de los efectos de las condiciones de operación hay otras técnicas como el método de la impedancia , método de análisis de superficie , técnicas ópticas , técnicas espectroscópicas , etc. que nos dan una mayor idea de que condiciones prevalece en el deterioro de un material.

Para medir la velocidad de corrosión por lo común se utilizan 3 métodos:

- a) Método gravimétrico
- b) Método de resistencia eléctrica
- c) Método electroquímico

#### 2.4.1 Método gravimétrico

Este método consiste en la pérdida de peso de un cupón sumergido en un medio corrosivo. El cupón debe ser preparado previamente a su instalación. Al final de la prueba el cupón es sometido a un proceso de eliminación de productos de corrosión antes de ser pesado finalmente.

Para las pruebas de este método se ha tomado como base la Norma ASTM 2688-79 y ASTM G1-81. La Norma ASTM 2688-79 nos determina la corrosividad del agua en diferentes condiciones para lo cual recomienda en cada caso un sistema de equipos para colocar el cupón, previsión de interferencias, sustancias para una preparación de superficie, forma y dimensión del cupón, el procedimiento de la norma, el cálculo e interpretación de resultados del peso inicial libre de productos de corrosión con respecto al peso final. La Norma ASTM G1-81 nos indica exclusivamente como se prepara, limpia y evalúa los resultados de pérdida de peso, determinado en lapsos de tiempo de limpieza ó

decapado

El método que se utiliza para la evaluación se detalla en el Anexo V con el nombre "Preparación, limpieza y evaluación de los cupones de corrosión para la determinación de la velocidad de corrosión por el método gravimétrico "

#### 2.4.2 Método de resistencia eléctrica

Las medidas de la corrosión por resistencia eléctrica está basado en el cambio de la resistencia eléctrica de un espécimen metálico debido al decrecimiento de su sección transversal por la pérdida de peso del metal

Este método es utilizado en el laboratorio para el estudio del mecanismo de corrosión de un metal y para la evaluación de inhibidores Inicialmente este método se utilizó para el monitoreo y la evaluación de la efectividad del inhibidor en unidades de destilación y en torres de enfriamiento . Este método se usa también en los automóviles y en los campos petroleros

El método es adecuado para rápido monitoreo. Los productos de corrosión no necesitan ser removidos para determinar la velocidad de corrosión En todo momento puede ser determinado la pérdida de peso . En sistemas por donde circula líquido ó gas se utiliza el método

El método no determina las velocidades de corrosión por picaduras y es afectado sus mediciones por la temperatura aunque actualmente esto ha sido solucionado por compensadores de temperatura.

### 2.4.3 Método electroquímico

Comprende la técnica de Resistencia de Polarización y la técnica de Intersección de las pendientes , que nos dan la medida rápida en comparación con otros métodos de la velocidad de corrosión La base de esta técnica está basada en la teoría del potencial mixto de Wagner y Traud y las ecuaciones de Stern y Geary que demostraron, que la velocidad de corrosión de un metal puede ser calculado con ayuda de las pendientes de curvas obtenidas por polarización del metal en el momento que uno precisara

#### Base teórica del método electroquímico

El fenómeno de corrosión es una reacción de naturaleza electroquímica Como toda reacción, para que se produzca necesita vencer una barrera de energía la Energía de Activación, que es la que regula la velocidad de corrosión y que responde a la ecuación de Arrhenius

$$v = A \exp( -Q/RT )$$

- v : velocidad de reacción
- A : constante cinética
- R : cte.de la ley de los gases reales
- Q : energía de activación
- T : temperatura absoluta

Para una barrera de energía Q alta se determinan velocidades de corrosión lentas .

La naturaleza de la energía de activación en el proceso de corrosión es la Diferencia de Potencial que se produce en la interfase superficie metálica y electrólito y que se establece en el tiempo , ya que toman parte en la reacción especies cargadas .

El proceso de corrosión está determinado por una cinética electroquímica donde se produce reacciones de oxidación (anódica) y de reducción (catódica) . La relación entre la corriente externa y la polarización del sistema cuando la reacción se halla bajo control de transferencia de carga , puede ser expresado como :

$$I = i_a + i_c = i_{corr} \left( \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-(\alpha-1) \frac{n F}{RT} \eta\right) \right) \dots (I)$$

- $i_{corr}$  : Densidad de corriente de corrosión
- n : Cambio de valencia en el proceso redox
- F : Constante de la Ley de Faraday
- $\alpha$  : Coeficiente relacionado con la caída de

potencial a través de la doble capa que rodea al electrodo

$\eta$ : Polarización aplicada

De esta última ecuación se puede obtener  $i_{corr}$ , a través de 2 casos límites :

- Método de la Intersección
- Método de Resistencia de Polarización Lineal

Método de la Intersección

Para polarizaciones altas:

$$\eta \gg \frac{RT}{\alpha nF} \dots\dots (A)$$

$$-\eta \gg \frac{RT}{(1-\alpha) nF} \dots\dots (B)$$

Siendo similares los comportamientos de los casos (A) y (B) . Tomando sólo (A) en (I):

$$i_t \approx i_a = i_{corr} \left( \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \right) \dots\dots (C)$$

Si  $b_a = 2.303 \frac{RT}{\alpha nF}$  ,  $b_c = 2.303 \frac{RT}{(1-\alpha) nF}$  y tomando

logaritmos a (C)

$$\eta = -2.3 \frac{RT}{\alpha nF} \log(i_{corr}) + 2.3 \frac{RT}{\alpha nF} \log(i_a) \dots\dots (D)$$

Para un sistema metal medio,  $i_{corr}$  tiene un valor determinado , entonces el primer término de

la ecuación (D) puede englobarse como una constante "a", por lo tanto:

$$\eta = a + b a \log(i_a) \dots (E)$$

Al igual que para la primera condición (A) en la segunda condición (B) también resultará una ecuación similar a la ecuación de una recta .

Como se observará , polarizaciones cercanas al  $E_{corr}$  los procesos anódicos y catódicos se influyen mutuamente y las curvas de polarización experimentales se apartan del curso semilogarítmico de la Ley de Tafel . Donde el  $I_{corr}$  se obtendrá extrapolando las pendientes de Tafel .

La principal ventaja y desventaja de este método, reside en la necesidad del trazado completo de las curvas de polarización , que por una parte posibilita un análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión y por otra , puede dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las elevadas polarizaciones . Si se llega a una concordancia entre las velocidades de corrosión derivadas de la pérdida en peso y de la utilización de este método , puede concluirse que el proceso de corrosión se realiza según un mecanismo electroquímico . Ver gráfico No 2.4.1

### Resistencia de Polarización

Teniendo en cuenta que cuando:  $x \rightarrow 0$

$$\exp(x) = 1+x$$

$$\exp(-x) = 1-x$$

Entonces cuando  $\eta \rightarrow 0$  en ecuación (I)

$$I_t = i_{corr} \left( \alpha \frac{nF}{RT} \eta + \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right)$$

Teniendo en cuenta  $b_a$  y  $b_c$  :

$$I_t = i_{corr} * 2.303 \eta \left( \frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right)$$

$$\frac{dI_t}{d\eta} = 2.303 * i_{corr} \left( \frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right)$$

Por lo tanto:

$$i_{corr} = \frac{b_a * b_c}{2.303 * (b_a + b_c)} \frac{dI_t}{d\eta} \dots\dots (F)$$

$$\text{Como : } \frac{dI_t}{d\eta} \approx \frac{\Delta i}{\Delta E}$$

Para un sistema dado las pendientes de Tafel pueden considerarse constantes . Entonces :

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

$$\text{donde : } B = \frac{b_a * b_c}{2.303 * (b_a + b_c)} \dots\dots (II)$$



$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \dots (III)$$

Por lo tanto:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \dots (IV)$$

## 2.5 RESISTENCIA DE POLARIZACION

### 2.5.1 Antecedente histórico

La base de esta técnica fue formulada en 1938 por Wagner y Traud. El término Resistencia de Polarización ( $R_p$ ) fue usado por Bonhoeffer y Jena, cuando fundamentó una clara correlación entre el  $R_p$  y la velocidad de corrosión determinada por pérdida de peso de una muestra de fierro. Luego correlaciones empíricas entre  $R_p$  y pérdida de peso fueron reportadas (41), pero no es hasta en 1957, cuando Stern y Geary evaluaron la base de la técnica de RP para ampliar su aplicación a la industria. Luego Stern describió como el análisis por Stern y Geary puede ser usado para determinar las velocidades de corrosión de datos de polarización electroquímica en la región del  $E_{corr}$ ; Stern y Roth notaron que el término  $(dE/di)$  donde E, la polarización alrededor del  $E_{corr}$ , fue exactamente el término el cual Bonhoeffer y Jena habían definido como  $R_p$ . Stern y Weisert concluyeron que:

" Para la mayoría de los sistemas corrosivos la velocidad de corrosión puede ser estimado dentro un factor de dos (2) por una simple medida de la corriente requerida para polarizar en algunos milivoltios ". La velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la R . En los siguientes años numerosos informes fueron publicados, en el cual medidas por RP fueron usados para evaluar inhibidores (42), como las medidas de la velocidad de corrosión de las aleaciones de aluminio , determinación de la concentración del inhibidor en baños de decapado , estudios del desarrollo de la corrosión de envases con jugos de fruta y evaluar varios tipos de acero inoxidable .

Debido a que el método de RP fue usado sucesivamente en una gran variedad de ambientes y para muchos diferentes materiales. No fue sorprendente entonces que se haya hecho intentos para desarrollar instrumentos para determinar rutinariamente la velocidad de corrosión como el Electrodo Dual, el cual fue luego modificado .(75)

Kilpatrick (76) desarrolló un Sistema de 3 electrodos consistente de 3 electrodos idénticos de acero dulce montado dentro de una tubería como tapón . Neufield desarrolló un método para aplicar la técnica de RP para monitoreo de corrosión bajo condiciones de planta en la industria química .

## 2.5.2 Técnicas de medición

Hay técnicas que están basadas en medidas de resistencia eléctrica, las que son usualmente limitadas a la corrosión uniforme y no son satisfactorios para la corrosión localizada. Semejante técnica puede dar resultados engañosos si un depósito conductivo es formado en el electrodo de trabajo.

Métodos electroquímicos para obtener la velocidad de corrosión tienen una amplia aplicación en medidas de planta.

De los métodos electroquímicos, extrapolación de Tafel y resistencia de polarización lineal, este último es el más adecuado para técnicas de monitoreo. Dentro de la técnica de resistencia de polarización lineal, el  $R_p$  se pueden hallar por métodos: Galvanostático, Galvanodinámico, Potenciostático y Galvanodinámico. La desventaja con el galvanostático y galvanodinámico es determinar el rango de corriente para una polarización de  $\pm 10$  mv.

Para la determinación de la  $R_p$  con la técnica galvanostática, una corriente constante de magnitud incrementada son aplicados y el potencial es registrado hasta obtener un valor constante después de un tiempo. ( ver gráfico N<sup>o</sup> 2.5.1 )

En una determinación potencioestática de la  $R_p$ , un potencial constante es aplicado al electrodo de prueba con respecto al electrodo de referencia. La corriente que fluye entre el electrodo de prueba y el contraelectrodo es registrado usando un instrumento de impedancia conveniente ( Potencioestato ). El potencial de corrosión es incrementado ( $\eta = \pm 10$ ) y luego la corriente es medido hasta un valor constante. (ver gráfico N° 2.5.2 ) En medidas potenciodinámicas la aplicación del potencial es cambiado en una razón constante empezando en el potencial de corrosión o desde -10 mv. a +10mv . El gráfico N° 2.5.3 muestra el cambio de potencial en una razón de 20 mv/min .

### 2.5.3 Determinación de " B "

A partir del método gravimétrico

Dada la relación :  $B = I_{corr}(mA) * R_p (ohm)$

La  $R_p$  es obtenido por las técnicas de polarización.

El  $I_{corr}$  se obtiene de la evaluación de pérdida de peso de los cupones de corrosión :

$$I_{corr} \frac{(mA)}{cm^2} = 4201.51 \cdot \frac{6}{1000} \frac{\text{Pérdida de peso (gr)}}{\text{Area del cupón (cm}^2\text{)} * \text{tiempo (hr)}}$$

**A partir de las pendientes de Tafel**

Directamente a partir de la ecuación (II) :

$$B = \frac{b_a * b_c}{2.303 * (b_a + b_c)}$$

**- Estimaciones de " B "**

En forma general se podría decir que B varía entre valores estrechos , ya que tanto  $b_a$  y  $b_c$  en la mayoría de los casos están comprendidos entre 60 y 120 mv. (  $B = 13$  y  $26$  mv. ) . Es posible la estimación aproximada de  $I_{corr}$  si se parte de un valor de  $B = 26$  mv, el cual se usa frecuentemente fuera de los conocimientos de los parámetros cinéticos  $b_a$  y  $b_c$  . ( 43 )

Heitz y Schwenk (44) indican que B varía entre 13 y 50 mv. dependiendo de la elección de valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$  (  $b = 2.303 \beta$  ) , que sobre la asunción de que las barreras de energía son simétricas (  $\alpha = 0.5$  ) toma valores tales como :

$$\beta = 50/z \quad \beta = 25 \quad ( z = 2 )$$

$$\beta = 50 \quad ( z = 1 )$$

Ellos también incluyen las condiciones cuando  $\beta \rightarrow \infty$  y obtuvieron valores  $B = 13$  a  $50$  mv, excepto cuando las dos reacciones parciales están bajo las condiciones limitantes ( $\beta_a = \beta_c = \infty$ ) condiciones en la cual no es posible calcular

B Si un valor de  $B = 25$  mv. es asumido las velocidades de corrosión pueden ser determinados dentro de una precisión de un factor de 2 cuando al menos una de las reacciones parciales es controlado por transferencia de carga. Valores más altos de  $B = 50$  mv. tienen que ser usados en el caso cuando una reacción parcial es controlado por transferencia de carga y el otro está en la región de la corriente limitante ( $\beta \rightarrow \infty$ )

Stern y Weisert, basado sobre los resultados de muchos sistemas toman un valor promedio de  $B = 20$  mv.; el cual determina velocidades de corrosión erróneas para sistemas en el cual  $\beta$  es afectado por capas de superficie pasivación ó transferencia de masa

En la tabla N<sup>o</sup> 2.5.1 se especifica valores promedios de  $B$  con sus correspondientes desviaciones estándar

#### - Pendientes de Tafel experimental

Las pendientes de Tafel,  $b_a$  y  $b_c$ , son obtenidas de un curva potenciodinámica. Estas pendientes son las que determinan la velocidad de corrosión en el método de la intersección de las pendientes.

Dado que los valores  $b_a$  y  $b_c$  ( parámetros

cinéticos ) es restringido para ciertos casos como se verá posteriormente , es práctica común de muchos autores el de asumir barreras de energía simétrica ( $\alpha = 0.5$  ) el cual no da siempre valores representativos de B Es por eso es que se hacen medidas experimentales de la cinética del electrodo sobre el proceso catódico para definir valores de la pendiente de Tafel catódico . Considerando los diferentes mecanismos para evolución de hidrógeno catódico en soluciones ácidas neutras y alcalinas los siguientes valores son citados para bc (45,46):

- (a)  $b_c = 120$  mv. para el lento mecanismo de descarga y por el mecanismo átomo / ión en alta polarización catódica
- (b)  $b_c = 40$  mv. para el mecanismo posterior a la baja polarización
- (c)  $b_c = 30$ , mv. para el mecanismo de recombinación de Tafel ( desorción catalítica )
- (d)  $b_c = 60$  mv. para transferencia de carga a través de una capa delgada de barrera sobre la superficie

La ocurrencia de una pendiente de Tafel de  $b_c = 60$  mv. tiene que ser verificado experimentalmente Varias explicaciones tienen que ser ofrecidos para interpretar este valor y cambio similar en la pendiente de Tafel catódi-

co y parece que la más probable explicación es el modelo de Barrera Dual de Meyer (47, 48) . De aquí que es merecer , que el valor de  $bc = 60$  mv. sea incluido .

La situación es diferente para la pendiente de Tafel anódica , desde que los valores experimentales son afectados por otras reacciones anódicas de disolución . Por eso las pendientes anódicas de Tafel son menos confiables . Para superar esta dificultad uno podría asumir valores por el factor de simetría de la barrera de energía, por la reacción anódica con el fin de obtener un rango de posibles valores de  $ba$  . Los valores de las pendientes de Tafel anódicas son entonces combinados con los valores anteriores de  $bc$  con el fin de calcular  $B$  . Estos resultados son dados en la Tabla Nº 2.5.2 .

- Del método de Mansfeld

Dada la ecuación :

$$2.303 * I * R_p = \frac{ba * bc}{(ba + bc)} \left( \exp \left( \frac{\Delta E}{ba} \right) - \exp \left( \frac{\Delta E}{bc} \right) \right)$$

varios valores de  $ba$  y  $bc$  son sustituidos en la ecuación hasta que la relación calculada entre  $2.303 * I * R_p$  y  $\Delta E$  coincidan con la relación experimental ; determinando así los



valores de  $b_a$  y  $b_c$  para obtener el valor de  $B$  .

La ventaja del método de  $R_p$  reside en que sólo requiere de la aplicación de polarizaciones tan pequeñas que en la gran mayoría de los casos , no se altera prácticamente el electrodo durante el proceso de medida , una misma probeta permite innumerables determinaciones de  $I_{corr}$  con el tiempo y es un método reproducible (49) .

Pero la relación semilogarítmica teórica entre la intensidad y el potencial viene a menudo deformada por fenómenos de transferencia de masa , cambios del electrodo con la polarización , o por la caída óhmica entre los electrodos en medios de elevada resistividad .

#### 2.5.4 Limitaciones del método de $R_p$

- (1) No es un método exacto ; está basado en una relación lineal entre la polarización y la corriente en el entorno de  $E_{corr}$  .
- (2) Presupone que las pendientes de Tafel permanecen constantes , lo cual no se cumple para la mayoría de los sistemas . Esto equivale a suponer  $B$  invariable en la ecuación .
- (3) Requiere que no se produzcan caídas óhmicas apreciables en las capas de productos de corrosión que eventualmente pueden recubrir los electrodos a través del electrólito .

- (4)  $R_p$  está relacionada con la corriente en la intersección de las curvas anódica y catódica totales . Por lo que el  $E_{corr}$  debe estar alejado de los potenciales reversibles de las semireacciones . En caso contrario  $I$ , que es estimada como  $I_{corr}$  puede deberse a reacciones electroquímicas secundarias .
- (5) Introduce incertidumbre por el desconocimiento de los valores de  $b_a$  y  $b_c$  . Aunque adoptando valores intermedios entre los posibles , sin ninguna información previa , se puede determinar la velocidad de corrosión dentro de un factor de 2 .
- (6) Hay desviaciones de la relación lineal entre el potencial e intensidad de corriente en las proximidades de  $E_{corr}$  con el tiempo ,
- (7) Existe errores ocasionados por la variación del  $E_{corr}$  con el tiempo .
- (8) Pueden producirse fenómenos de corrosión localizada .
- (9) La existencia de un control de la corrosión por fenómenos de difusión o de pasivación .
- (10) La determinación del  $R_p$  antes de haber alcanzado las condiciones del estado estacionario .
- (11) Las perturbaciones inducidas en el electrodo de trabajo , transformación del sistema metal/medio .

### 2.5.5 Repercusión de las diferentes limitaciones en la velocidad de corrosión

Limitaciones (1) , (2) , (5)

Inexactitud del método , variaciones e incertidumbre en las pendientes de Tafel

El error por un factor de 2 puede reducirse cuando se conocen las reacciones electroquímicas del sistema , lo que permitiría una estimación teórica de las pendientes de Tafel , o bien , determinándolos experimentalmente . Stern y Weisert hacen constar que  $b_a$  y  $b_c$  varían por lo general entre 30 y 180 mv. , pero la mayoría de los experiencias determinan valores entre 60 y 120 mv. .

Debido a estos márgenes es que existen valores de  $B$  tabulados por diferentes autores para un gran número de materiales metálicos y ambientes : Tabla Nº2.5.3 . Las pendientes de Tafel varían también con el tiempo como hace constar Mansfeld , pero la constante  $B$  de proporcionalidad entre  $R_p$  e  $I_{corr}$  es menos sensible a estos cambios , al quedar afectado tanto el numerador como el denominador de  $B$  . Es por eso que los valores de  $B$  varía entre 13 y 52 mv. que inducen a un factor máximo de error de 2 .

### Limitación (3)

#### Caída óhmica

Una resistividad elevada del medio, o de posibles capas superficiales de productos de corrosión densos y no porosos (cuando la capa de superficie posee gran porosidad y buen contacto eléctrico entre la superficie del metal y la solución, el método puede ser usado) pueden ser errores considerables, si la caída óhmica representa una fracción apreciable del E entre el electrodo de trabajo y el de referencia. En tales situaciones se produce una estimación por exceso de  $R_p$ , ya que se engloba la resistencia óhmica en la medida :

$$R_p(\text{aparente}) = \Delta E / \Delta I = R_p(\text{real}) + R(\Omega)$$

Este problema se puede afrontar :

- Empleando sondas Luggin, solución inadecuada para electrólitos o capas de resistividad muy elevada,
- Compensar la caída óhmica con circuitos electrónicos adecuados,
- Utilizar una técnica de interrupción de la corriente, en la que desaparece instantáneamente, la componente óhmica del potencial; o bien en los casos en que no se cuenta con instrumentación adecuada, medir la  $R_p$  a diferentes distan-

cias entre los electrodos de referencia y de trabajo y extrapolarla a distancia cero

#### Limitación (4)

##### Proximidad entre $E_{corr}$ y los potenciales de equilibrio

Esta limitación sí que descarta la aplicación del método a tales sistemas , ya que da una información global sobre todos los procesos redox que ocurren en el electrodo sean o no de corrosión. Los casos en que paralelamente con la disolución metálica se verifican otros procesos de oxidación no corrosivos da una magnitud similar a la  $I_{corr}$  ó ampliamente superior

#### Limitación (6)

##### Desviaciones de la relación lineal

La extensión de la región lineal en torno a  $E_{corr}$  depende de los valores relativos de  $b_a$  y  $b_c$ . Si ambos son relativamente grandes la región lineal también lo es y en algunos sistemas se extienden polarizaciones muy superiores a los 10 mv. como los 50 mv. La falta de linealidad se deriva de la diferencia entre los valores de las pendientes catódicas y anódica y es tanto más acusada cuanto mayor es dicha diferencia. Para polarizaciones usuales de  $\pm 10$  mv., el error come-

tido al linealizar los datos es muy improbable que sobrepase el 50% , aún en condiciones muy adversas

siendo en la mayoría de los casos muy inferior

Lo cierto es que una curva de polarización no es rigurosamente lineal en torno a  $E_{corr}$ , ni en el punto de inflexión Este ni siquiera se sitúa sobre el  $E_{corr}$  cuando  $b_a \neq b_c$ , de manera que resulta inapropiada la denominación de Método de Polarización Lineal

#### Limitación (7)

##### Variación del $E_{corr}$ con el tiempo

La inestabilidad del  $E_{corr}$  puede representar en la práctica una limitación tan importante que haga inaplicable el método dependiendo del tipo de fluctuación Fluctuación continua y rápida y fluctuación lenta y periódica que mediante la técnica de corriente alterna es factible medir la  $R_p$  siempre que la frecuencia de la misma sea mayor que la frecuencia de oscilación del potencial

#### Limitación (8)

##### Fenómenos de corrosión localizada

Cuando se producen fenómenos de corrosión localizada la información suministrada por el método de resistencia de polarización puede inducir a errores graves , no obstante no debe inferirse de

ello su total inutilidad en tales circunstancias  
En cambio el método informa sobre el momento en  
que se inicia el ataque local detectado por  
variaciones de  $R_p$  de una o varias ordenes de  
magnitud

Limitación (9)

Control por difusión ó pasivación

El primer tramo de las curvas de polarización se  
ajusta a una polarización de activación aunque  
para intensidades más altas controla la semireac-  
ción catódica una corriente límite de difusión ó  
la anódica un fenómeno de pasivación Ver gráfico  
Nº 2.5.4

Para el caso de un proceso de difusión controla-  
do como usualmente se encuentran en soluciones  
neutras y aereadas la pendiente catódica de tafel  $bc$   
se hace  $\infty$  ( $bc \rightarrow \infty$ ) y la constante  $B = ba/2.303$

Para un metal pasivo ( $ba \rightarrow \infty$ ) la  $B = bc/2.303$ .

## 2.6 CONCLUSIONES Y OBSERVACIONES

- 1.- El sistema más utilizado para agua de enfriamiento industrial es el abierto con recirculación dentro de los cuales los tipos de torres más usados son los de tiro inducido y forzado
- 2.- En todo proceso donde se utiliza el agua de enfriamiento el agua requiere de un tratamiento previo para evitar la corrosión la incrustación y/o el crecimiento biológico La calidad del agua determinará el tipo de tratamiento Una indicación del grado de corrosividad o carácter incrustante del agua nos lo dan una serie de índices calculados a partir del análisis químico del agua
- 3.- Con respecto a los materiales usados en los sistemas de agua de enfriamiento el de uso más frecuente en intercambiadores y en tuberías de distribución es el acero al carbono (material de mayor uso en la industria) que posee una buena resistencia mecánica y se protege contra la corrosión en estos sistemas mediante el uso de inhibidores . Otros materiales usados también en estos sistemas incluye las aleaciones de cobre aleaciones de aluminio y aceros inoxidable los cuales presentan susceptibilidad a cierto tipo de ataque por choque y descincado en las aleaciones



de cobre y el de aereación diferencial en las aleaciones de aluminio y en los aceros inoxidablebles .

Las condiciones para un mejor rendimiento de estos materiales , deben ser adecuados de modo tal que el material resista y sea compatible con el proceso en planta , como es el hecho de mantener velocidades de flujo del agua no muy altos ( 2-2.5 m/seg en el caso del metal Admiralty ) .

4.- En medios ácidos la adsorción de iones hidrógeno es retardado por inhibidores que producen barrera de moléculas orgánicas fílmicas .

En medios alcalinos y neutros la adsorción de  $O_2$  es retardado por barreras fílmicas de óxidos y/o sales inorgánicas insolubles .

5.- En las zonas anódicas y catódicas se presentan en forma de microceldas de corrosión aleatoriamente en toda la superficie metálica por lo que la corrosión del material es uniforme en toda su superficie .

6.- Los inhibidores anódicos oxidantes son aquellos que elevan el potencial del electrodo y oxidan el óxido ferroso a óxido férrico ; y los no oxidantes son aquellos que elevan el potencial del electrodo y necesitan de un oxidante como el

$O_2$  para oxidar el óxido ferroso ,  
2

- 7.- Tanto el inhibidor anódico oxidante y no oxidantes deben ser agregados en una concentración mínima (concentración crítica) para contrarrestar a los iones agresivos (cloruros , sulfatos ) que producen ataques de corrosión localizada .
- 8.- Sea cual fuese la clase de inhibidor anódico , el óxido férrico está presente en el mecanismo de la acción de estos inhibidores .
- 9.- A diferencia de los cromatos y nitritos el fosfato de sodio no forma una película sobre la superficie metálica si no que taponea las discontinuidades de la película de óxido férrico formado .
- 10.- El molibdato de sodio , es un inhibidor anódico no oxidante , es soluble en el agua y es un compuesto no tóxico. Mantiene su estabilidad a un pH alcalino , Es un inhibidor de corrosión tanto de metales ferrosos como de metales no ferrosos ; siendo un inhibidor de bajo poder oxidante necesita del oxígeno u otros oxidantes para poder actuar como inhibidor .

Interfieren sensiblemente en el proceso de inhibición por molibdato de sodio (al igual que en los que se utiliza cromatos y silicatos)

los iones agresivos cloruros, sulfatos y otros. La concentración de estos últimos en el agua de enfriamiento determinan por ello la cantidad de inhibidor que se tiene que utilizar.

El mecanismo de inhibición de este inhibidor no ha sido determinado por lo que se describen 3 mecanismos posibles

El sinergismo del molibdato de sodio con otras sustancias es importante por el hecho de que su concentración a utilizar disminuye, y por lo tanto el costo y también disminuye la concentración de la sustancia con que se combina lo cual puede ser un inhibidor tóxico que en menor proporción resulta ser poco perjudicial. Es por eso que sería muy importante un estudio del sinergismo del molibdato de sodio

11.- El método de resistencia eléctrica es utilizado en medios acuosos y gaseosos mientras que el método electroquímico es utilizado en medios acuosos

12.- La desventaja del método de pérdida de peso está en que esta no precisa como se va deteriorando el material en el transcurso del tiempo. En cambio en los métodos eléctricos y electroquímicos pueden precisar en el tiempo como se está deteriorando el material (ó la velocidad que se corroe)

13.- De las técnicas de medición de la  $R_p$  la que se utiliza comúnmente para las experiencias es la Potenciostática

14.- Teniendo en cuenta que algunas de las limitaciones del método de  $R_p$  pueden ser evitados este método resulta ser ventajoso con respecto a los otros métodos para determinar la velocidad de corrosión con rapidez y reproducibilidad

TABLA Nº 2.5.1

Solución	Fierro	Acero	Fierro fundido
Agua de mar	22	20 ± 9	29
Soluciones de Cloruro (incluyendo soluc. neutra, ácida y alcalina)	21 ± 15	22 ± 10	60
NaCl, inhibida	30	111-136*	-
NaCl, no-inhibida	-	39 ± 32	29
Aguas, incluyendo tap water, agua de enfriamiento	50 ± 28	43 ± 19	35 ± 4
Aguas, inhibidas	-	38 ± 29	35
Promedio	31	32	38
Promedio total		34	

\* No está incluido en la determinación del promedio total

TABLA Nº 2.5.2

VALORES DE " B " DERIVADOS DE LA CINETICA DEL ELECTRODO  
EN 30 °C

z'	'	ba (mv)	bc (mv)			
			30	40	60	120
1	0.10	600	12	16	24	43
	0.20	300	12	15	22	37
	0.25	240	12	15	21	35
	0.30	200	11	15	20	33
	0.40	150	11	14	19	29
	0.50	120	10	13	17	26
	0.60	100	10	12	16	24
	0.70	86	10	12	15	22
	0.75	80	10	12	15	21
	0.80	75	9	11	15	20
	0.90	67	9	11	14	19
2	0.10	300	12	15	22	37
	0.20	150	11	14	19	29
	0.25	120	10	13	17	26
	0.30	100	10	12	16	24
	0.40	75	9	11	15	20
	0.50	60	9	10	13	17
	0.60	50	8	10	12	15
	0.70	43	8	9	11	14
	0.75	40	7	9	10	13
	0.80	38	7	8	10	13
	0.90	33	7	8	9	11

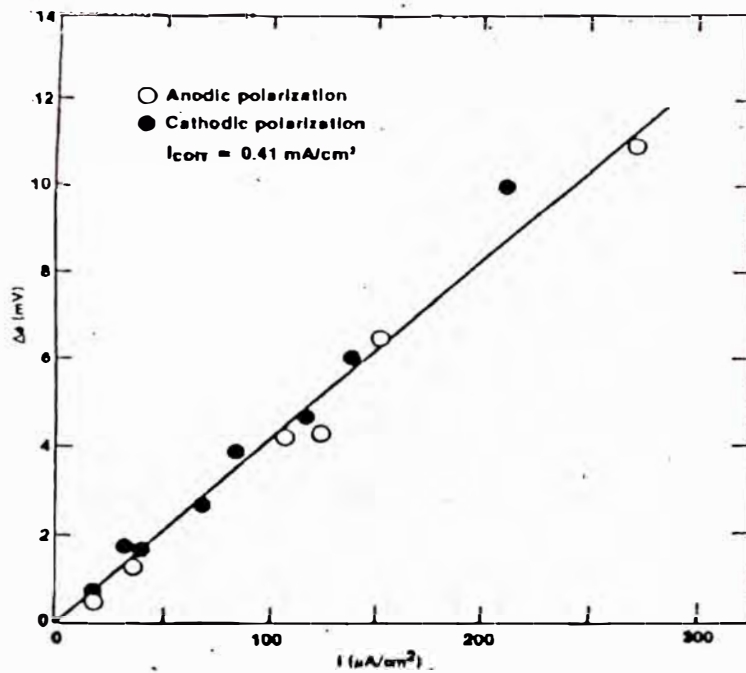


GRAFICO N<sup>o</sup> 2.5.1 DETERMINACION DE LA  $R_p$  CON LA TECNICA GALVANOSTATICA.

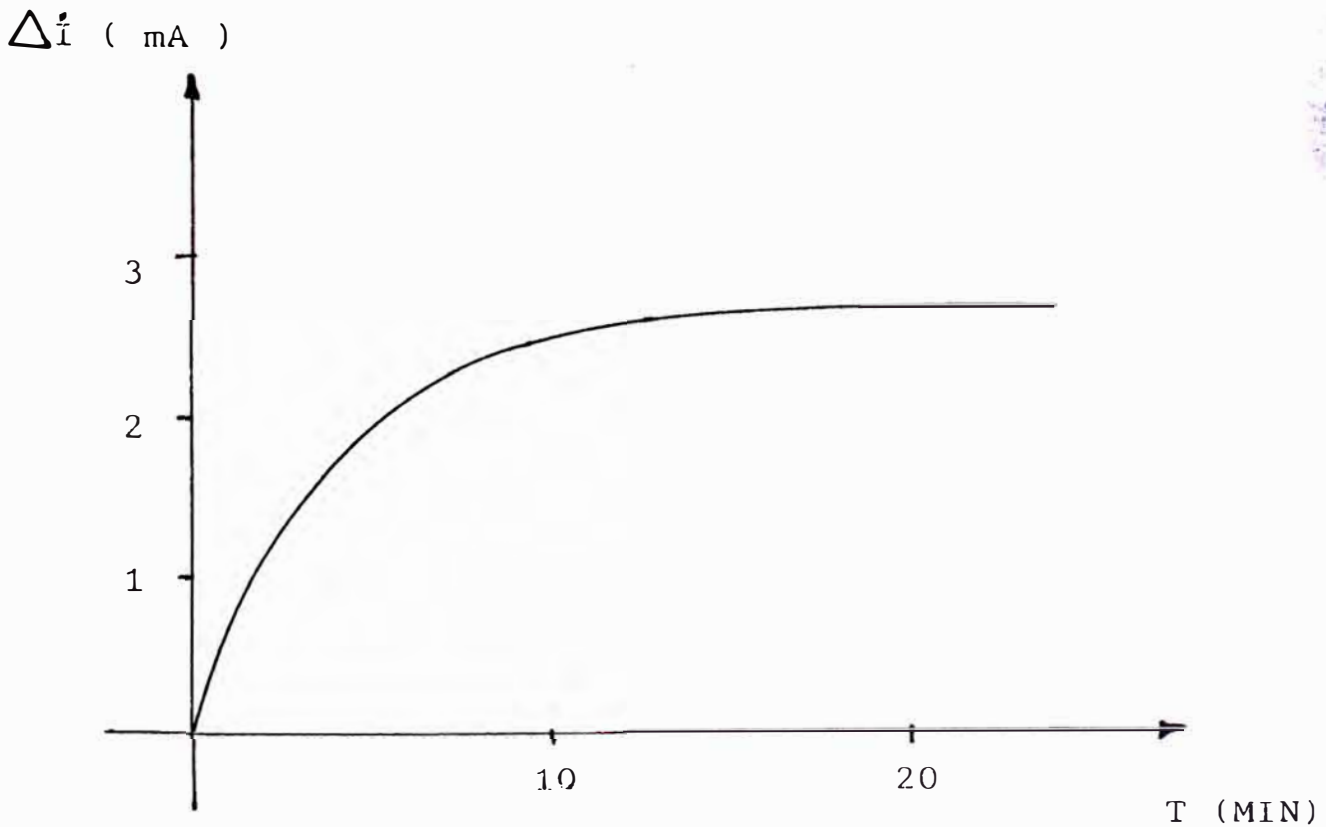


GRAFICO N<sup>o</sup> 2.5.2 DETERMINACION DE LA  $R_p$  CON LA TECNICA POTENCIOSTATICA ( $\Delta E = \text{CTE}$ ,  $\Delta E / \Delta i = R_p$ )

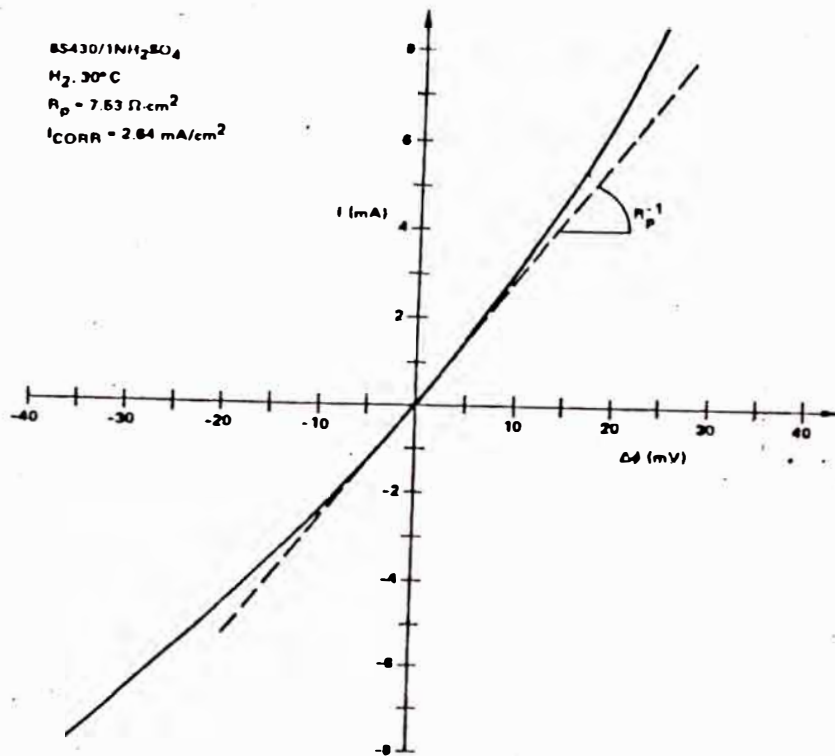


GRAFICO N<sup>o</sup> 2.5.3 DETERMINACION DE LA R<sub>p</sub> CON LA TECNICA POTENCIODINAMICA

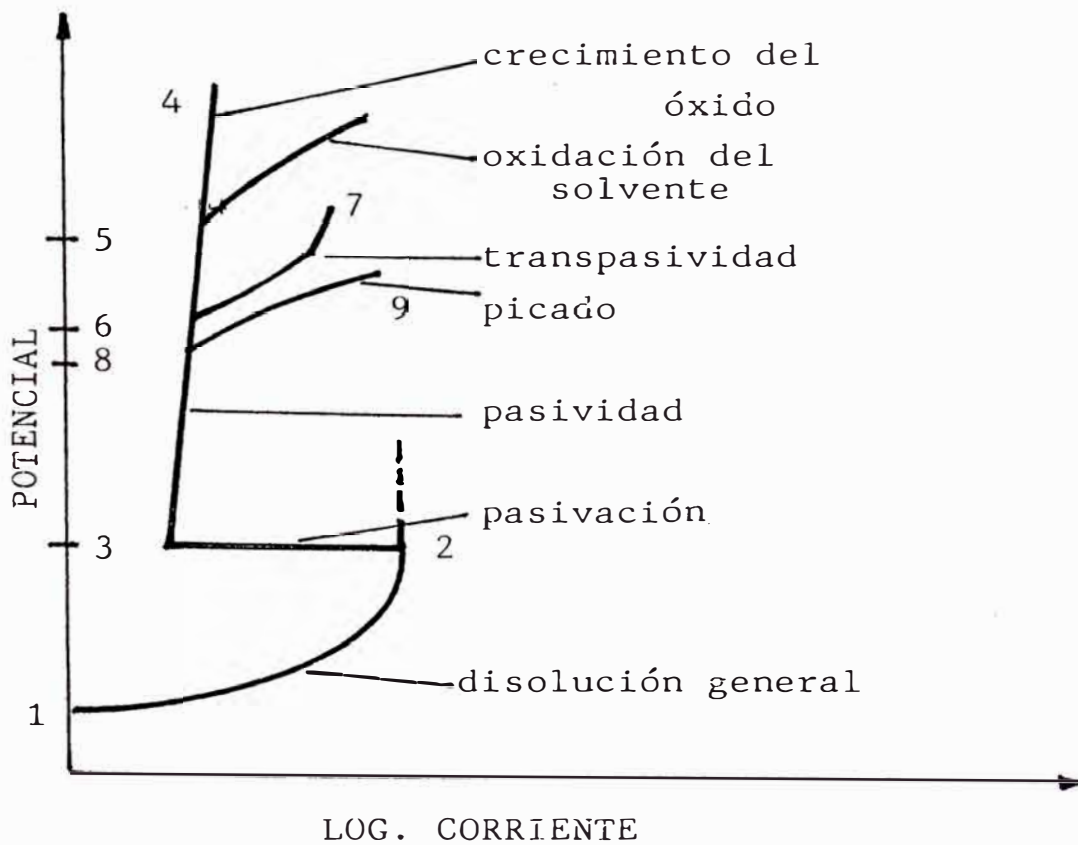


GRAFICO N<sup>o</sup> 2.5.4 CURVAS DE POLARIZACION ANODICA



### CAPITULO III

### 3.1 DISEÑO , CONSTRUCCION Y MONTAJE DE UNA PLANTA PILOTO QUE SIMULA A UN SISTEMA DE AGUA DE ENFRIAMIENTO

#### 3.1.1 Bases del diseño

- a.- La planta piloto debe ser construida de tal forma que el único material metálico, con el cual el agua de enfriamiento hace contacto sea el material de las probetas que servirán para determinar la velocidad de corrosión. Esto otorga flexibilidad y operabilidad a la planta piloto, pues permite realizar corridas con diferentes metales y aleaciones (cambiando solamente el material de las probetas) así como facilita la limpieza del circuito para una nueva corrida
- b.- Las probetas serán trozos de tubos del circuito a través de los cuales fluye el agua de enfriamiento. Esto con el fin reproducir lo que ocurre a nivel industrial
- c.- El material de la probeta será el que se utiliza en los sistemas de agua de enfriamiento en mayor extensión en la industria, es decir, el acero al carbono
- d.- El agua de enfriamiento a utilizarse en las corridas será la que se emplea en la industria , ya sea el agua de reposición o el agua de recirculación. Para las corridas de prueba

se trabajará con el agua de los pozos existentes en la UNI .

e.- El agua de enfriamiento fluirá por el circuito a una velocidad dentro del rango entre 1 y 3 metros por segundo , rango de velocidad en el que se trabaja generalmente en la industria.

f.- El circuito de la planta piloto será de recirculación completa pero abierto a la atmósfera, lo que permitirá el contacto y absorción del oxígeno del aire .

g.- La Planta Piloto debe permitir realizar corridas con temperaturas de agua de enfriamiento entre 30 y 35°C, para estar dentro del rango que se halla en la industria .

h.- El criterio para determinar la bondad del inhibidor debe ser la eficacia del inhibidor (E) definido por la relación :

$$E = ( V^{\circ} - V' ) / ( V^{\circ} ) \quad 1$$

donde:  $V^{\circ}$  : velocidad de corrosión sin inhibidor

$V'$  : velocidad de corrosión con inhibidor

i.- Se debe evaluar a los inhibidores dentro de su correspondiente programa de aplicación.  
Programa que comprende:

Tipo y concentración del inhibidor de corrosión

Tipo y concentración de aditivos dispersantes

Uso de reguladores de pH

Uso de biocidas, etc.

j.- Las velocidades de corrosión se medirán utilizando el método electroquímico de Resistencia de Polarización Lineal en cada una de las probetas. Y con el fin de probar la aplicabilidad del método anterior, también se medirá la velocidad de corrosión por el método gravimétrico y el método electroquímico de la intersección de las pendientes.

### 3.1.2 Diseño de la planta piloto

#### a.- Diámetro de los tubos en el circuito

Se selecciona tubos de 2 pulgadas de diámetro nominal. Esto se selecciona con el fin de tener un sistema similar al existente en la industria y por que proporciona el espacio necesitado por el electrodo de referencia.

#### b.- Velocidad de flujo del agua de enfriamiento

Se selecciona una velocidad de 1 y 3 metros por segundo, que es un valor intermedio del

rango que existe generalmente en la industria . Hay que tener presente que el Manual de Ingeniero Químico de John Perry nos da una velocidad económica para tuberías que transportan agua de 2.3 metros por segundo.

La velocidad en los intercambiadores de calor es de 1 a 3.5 metros por segundo para el acero al carbono .

**c.- Flujo del agua de enfriamiento**

Para un tubo de 2 pulgadas de diámetro nominal y de cédula 80, se tiene un diámetro interno de  $DI = 49 \text{ mm}$  .

Luego el caudal será:

$$Q = V \times A$$

$$A = \pi (DI)^2 / 4 = 18.9 \text{ cm}^2$$

$$V = 3 \text{ m/s}$$

$Q = 5.7 \text{ lt/s}$
------------------------

**d.- Volumen del tanque de agua**

El tanque de agua será un recipiente cilíndrico de 0.76 m de diámetro y 1.06 m de altura. Esto nos da un volumen total de 480 litros. Pero se trabajará con una altura de líquido en el tanque de 0.88 m, lo que corresponde a un volumen neto de 400 litros.

e.- Potencia de la bomba

Para el flujo considerado se tiene un número de Reynold igual a 130,000 , lo que nos da un flujo turbulento.

Los datos de pérdida de energía (en altura de agua) son:

Para la tubería de plástico ( $f=0.017$ ):

2.10 m.

Para los tubos de acero al carbono ( $f=0.0215$ ):

0.25 m.

Para los accesorios y válvulas de plástico

4.30 m.

Pérdida de energía potencial :

1.50 m.

Total

H = 8.15 m.

$P = \text{Potencia de la bomba} = \delta \times Q \times H / \text{Efic.}$

Lo que para una eficiencia del 75 % nos da

$P = 0.82 \text{ HP}$

Del catálogo de bombas Hidrostal se ha escogido el modelo Electrobomba Hidrostal 125-1M de 1 HP de potencia y que proporciona un caudal máximo de 7.5 litros por segundo (Ver características de la bomba en el Anexo VII)

f.- Material de construcción de la Planta Piloto

A excepción de las probetas; los tubos , accesorios (codos, tees, bridas, etc.) así

como las válvulas serán de PVC. El tanque será de fierro negro recubierto externa e internamente. El interior del tanque se recubrirá con un sistema de pintura epóxica para protegerlo de la corrosión.

El sistema de pintura tiene como base pintura epóxica azarcón y como acabado pintura epóxica blanca

#### **g.- Disposición de la planta piloto**

Las tuberías del circuito serán colocadas en un panel vertical de madera, lo que permite ahorrar espacio y facilidad de toma de datos durante una corrida. La bomba y el tanque se ubican de acuerdo al flujo que sigue el agua de enfriamiento (Ver Anexo VII).

#### **h.- Probeta de acero al carbono**

La celda de Corrosión que se utilizará para la aplicación del método de Resistencia de Polarización Lineal estará constituida por la probeta de acero al carbono (el electrodo de trabajo), por un electrodo de Plata/Cloruro de Plata (el electrodo de referencia) insertado en la probeta, y por un alambre de acero inoxidable colocado en el centro y que corre a lo largo de la probeta (el electrodo

auxiliar). Ver esquema de esta celda de corrosión en el Anexo VII

i.- Máximo amperaje requerido

Para una longitud de 30 cm, se tendrá un área expuesta

Area expuesta 462 cm<sup>2</sup> para cada probeta.

Pero como la toma de datos se realiza en forma alternada para cada probeta para el cálculo del amperaje máximo requerido solo se necesita el área expuesta por una probeta.

A una velocidad de corrosión de 40 mpy para el acero al carbono (una velocidad relativamente alta), le corresponde una densidad de corriente de 0.088 mA/cm<sup>2</sup>. Es decir una corriente de 41 mA como máximo. Para mediciones de Resistencia de polarización lineal se requiere valores del 40% del mencionado anteriormente (16 mA) y para la aplicación de la técnica de Mansfeld, se requiere valores del 135% (56 mA).

Ambos valores requeridos se hallan muy por debajo del amperaje máximo con que puede trabajar el potencióstato (1000 mA), por lo que no existe problemas con respecto al amperaje requerido.

Con estos límites de corriente también pode-



mos determinar curvas potenciodinámicas para obtener pendientes de Tafel y la velocidad de corrosión de la intersección de éstas

**j.- Diseño de la celda de Corrosión y de su instalación en la Planta Piloto**

Las tomas de la probeta de acero al carbono se realiza con dos alambres de cobre soldados al tubo superficialmente. La varilla de acero inoxidable se ha fabricado uniendo mediante soldadura 3 varillas de soldar para acero inoxidable. Esta varilla se soportará en un extremo por una rueda de plástico y en el otro, por un tapon macho, por donde emerge para servir de toma. El electrodo de referencia se insertará verticalmente en la probeta, cuyo sello se logra con ayuda de una empaquetadura cilíndrica de jebe. Finalmente la unión entre los tubos de metal y plástico se logra con ayuda de una empaquetadura tipo O-Rin, que se hallará presionado por una brida de unión Ver Anexo VII

**3.1.3 Construcción y montaje de la planta piloto**

La secuencia seguida fue la siguiente:

Maquinado de la probeta de trabajo y de los tubos de plástico y selección después de

varios ensayos de la forma de inserción del electrodo de referencia y la forma de unión entre la probeta de trabajo y los tubos de plástico con el fin de obtener un buen sellado

Construcción del panel de madera.

Presentación del circuito en el panel de madera colocado horizontalmente.

Construcción y montaje de los soportes y apoyos para el panel de madera.

Colocación de panel de madera en forma vertical en sus apoyos.

Montaje del circuito encima del panel.

Aplicación del sistema de pintura epòxica a pared interior del tanque.

Instalación de la bomba tanque y líneas de conexión.

Instalación del sistema eléctrico.

Instalación del potencióstato.

Instalación de la toma a tierra (ver Anexo VII)

Ver Anexo VII , donde se hallan fotos del montaje de la Planta Piloto.

#### 3.1.4 Funcionamiento de la planta piloto

Las pruebas se realizan primero sin aplicación del programa de inhibición al agua de enfriami-

ento . Una descripción simple de los pasos a seguir en una corrida son ;

- Se colocan las probetas de acero al carbono en el circuito para aplicar el metodo electroquímico.
- Se colocan los cupones de acero al carbono en la parte extrema del circuito para aplicar el método gravimétrico .
- Luego se llena el tanque con el agua.
- Se hace circular el agua del tanque por el circuito con ayuda de la bomba centrífuga, regulando el flujo deseado con ayuda de la válvula de compuerta. Notar que la salida del agua se realiza muy por encima del nivel del liquido en el tanque, con el fin de lograr una mejor absorción de oxígeno.
- Después de un corto tiempo se realizan las medidas electroquímicas con ayuda del potencióstato, las que se repiten cada cierto tiempo y en forma alternada en los tramos horizontal y vertical. Durante este período se realizan lecturas de temperatura, conductividad eléctrica y pH del agua en el tanque.
- Se vuelve a repetir la misma operación , pero esta vez aplicando al agua el programa de inhibición.
- Al final de la prueba se retira los cupones para proceder a evaluar la pérdida de peso .

## CAPITULO IV

#### 4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Evaluación de inhibidores de corrosión en una planta piloto.

Variables :

Temperatura = cte

Presión = cte

Calidad del agua = cte

Flujo de agua (1 m/seg, 3 m/seg)

Concentración del inhibidor ( 0, 50 ,100, 200 PPM )

Material = Acero al carbono

Las variables son el flujo y la concentración del inhibidor por el método factorial necesitamos realizar dos juegos de experimentos :

FLUJO (M/SEG)	CONCENTRACION (PPM)			
1	0	50	100	200
3	0	50	100	200

Es necesario realizar 8 corridas experimentales en la planta piloto .

En la evaluación de estas corridas para determinar la velocidad de corrosión , se empleará dos métodos

##### Método gravimétrico

Se hará uso de tres probetas de la misma tubería cortadas longitudinalmente . Estas probetas se ven afectadas por el tratamiento mecánico y por lo tanto

pueden afectarse la superficie expuesta, de tal forma que manifiesten diferente comportamiento . Esto hace necesario la utilización de tres probetas por cada corrida . El error en este método se incrementa , ya que para la evaluación de los resultados , hay que remover los productos formados , luego secar y pesar la probeta , repitiéndose esta operación varias veces (ver Anexo V) .

#### **Método de resistencia de polarización lineal**

En la determinación de la resistencia de polarización ( $R_p$ ) la medida es directa, el error que se comete es debido a la precisión en la medida . Por esto es que se realizan varias medidas a diferentes potenciales. En esta prueba se necesita trabajar con dos probetas (trozo de tubería de acero al carbono) , pero sólo se trabaja con una probeta ya que no existe problemas por la alteración de la superficie por tratamiento alguno . Tener una probeta más sería útil para efectos de comparación si se tomara solamente una sola medida de potencial e intensidad , más aún cuando se ve afectado en la misma forma por el flujo, calidad del agua etc.

## 4.2 CORRIDAS REALIZADAS EN LA PLANTA PILOTO

### 4.2.1 Descripción General

Duración de las corridas: 5 días

Probeta : Trozo de tubo de 2 pulg  
sin costura (462 cm<sup>2</sup>).

Material de la probeta : Acero al carbono ASTM A 53

Cupón (método gravimétricas) : Placas longitudinales  
(40.5 cm<sup>2</sup>)

Material del cupón : Acero al carbono ASTM A 53

Agua de enfriamiento : Agua de los pozos de la UNI  
a) Agua dura  
b) Agua ablandada

El análisis químico correspondiente se halla en el Anexo VIII

Velocidad de flujo del

agua de enfriamiento : 1 y 3 m/s

Temperatura del agua de

enfriamiento : 30 a 35°C

Programa de inhibición : Para el agua ablandada:

Inhibidor : Molibdato de sodio  
Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> . 2H<sub>2</sub>O

pH libre, y sin aditivos dispersantes.

#### 4.2.2 Número total de corridas realizadas

En el siguiente cuadro se muestra el número total de corridas realizadas :

R de corridas	Tipo de agua	Flujo (m/s)	Concentración (ppm de molibdato de sodio)
1	Dura	3	0
2	Blanda	3	0
3	Blanda	3	50
4	Blanda	3	100
5	Blanda	3	200
6	Blanda	1	0
7	Blanda	1	50
8	Blanda	1	100
9	Blanda	1	200

#### 4.2.3 Datos obtenidos en las corridas

Los datos obtenidos en cada corrida son :

- 1.- Potencial de reposo en el tiempo
- 2.- Temperatura del agua en el tiempo
- 3.- Conductividad del agua
- 4.- pH del agua
- 5.- Medida del Rp en 6 diferentes sobrepotenciales (  $\pm 2$ ,  $\pm 4$ ,  $\pm 10$  ), cada día .
- 6.- Medida del peso de cada cupón antes de la corrida .



7.- Medida del peso final de cada cupón después  
de la corrida ( ver Anexo IX C )

8.- Tiempo total

Un ejemplo de los datos tomados en cada corrida,  
se presenta en el Anexo IX A y B en el cual mues-  
tra los datos obtenidos para la corrida para un  
flujo de 1 m/s de agua blanda y sin aplicación  
del inhibidor

#### 4.3 CALCULOS A PARTIR DE LOS DATOS OBTENIDOS

Se toma como ejemplo para la evaluación el sistema de agua blanda sin inhibidor y a un flujo de 1 m/s

##### 4.3.1 Cálculo de la velocidad de corrosión a partir del método gravimétrico

###### (1) Peso inicial

Cada prueba tiene 3 cupones los cuales se pesan luego que ha sido decapado todo indicio de óxido de acuerdo al ANEXO V Por ejemplo

43.7155 gr.

39.9844 gr.

43.8262 gr.

###### (2) Pérdida de peso

Es la que se obtiene del gráfico ( pérdida de peso vs. tiempo de decapado , ANEXO IX A ) mediante la Norma establecida en el ANEXO V para estas pruebas Por ejemplo

0.871 gr.

0.813 gr.

0.866 gr.

###### (3) Area del cupón

Es la que obtiene midiendo con un vernier las dimensiones de los 3 cupones Por ejemplo

38.84 cm<sup>2</sup>

36.55 cm<sup>2</sup>

39.30 cm<sup>2</sup>

(4) Tiempo

Es el tiempo transcurrido de toda la prueba en HORAS . Por ejemplo ; 118.0 horas

(5) Velocidad de corrosión

Se obtiene la velocidad de corrosión en MPY (milésimas de pulgada por año) con la siguiente relación :

$$V \text{ (mpy)} = 438223.5 \frac{\text{PERDIDA DE PESO}}{\text{AREA DEL CUPON} * \text{TIEMPO}}$$

PERDIDA EN PESO : GRAMOS

AREA DEL CUPON : CM2

TIEMPO : HORA

DENSIDAD DEL Fe : 7.87 gr/cm3

Determinando la pérdida de peso con respecto a la menor área y promediando :

$$\frac{36.55*0.871}{38.84} + \frac{36.55*0.813}{36.55} + \frac{36.55*0.866}{39.30} = 2.438$$

$$\frac{2.438}{3} = 0.813 \text{ gr.}$$

$$V \text{ (mpy)} = \frac{438223.5 * 0.813}{36.55 * 118}$$

$$V = 82.57 \text{ mpy}$$

Otra forma de obtener la velocidad de corrosión es hallando para cada pérdida de peso su correspondiente velocidad de corrosión en mpy para luego sacar un promedio de estos .

#### 4.3.2 Cálculo de la velocidad de corrosión por el método de la resistencia de polarización

##### (1) Cálculo de la Resistencia de Polarización

Los datos de resistencia de polarización ( $R_p$ ) es obtenido a partir la Técnica Potenciostática para cada una de las polarizaciones del sistema ( $\pm 2$  ,  $\pm 4$  ,  $\pm 10$ ) que determinan intensidades de corriente ( $R_p = \Delta V / \Delta i$ ) . El valor de  $R_p$  está dado en OHM (ver ANEXO IX C) .

Dia 1 :

Polarización  $\pm 4$  mv.

$$\frac{5.128 + 1.600}{2} = 3.364 \text{ ohm}$$

Polarización  $\pm 10$  mv.

$$\frac{3.861 + 2.000}{2} = 2.931 \text{ ohm}$$

Luego se saca un promedio del día :

$$\frac{3.364 + 2.931}{2} = 3.148 \text{ ohm}$$

Obteniendose así un promedio por día . Teniendo como resultado los siguientes datos :

DIAS DE PRUEBA	$R_p$
segundo día de prueba	3.148 ohm
tercer día de prueba	3.002 ohm
cuarto día de prueba	3.237 ohm

quinto día de prueba	2.914 ohm
----------------------	-----------

El Rp del último día es tomado para determinar la velocidad de corrosión por el método de resistencia de polarización para ser comparado por el obtenido por pérdida de peso hasta el último día .

(2) Cálculo de la velocidad de corrosión

Para sistemas sin inhibidor B = 52 mv.

Para sistemas con inhibidor B = 26 mv.

$$V(\text{mpy}) = \frac{B}{1.0106637 * R_p} \quad (\text{de la ecuación VI})$$

$$V = \frac{52}{1.0106637 * 2.914}$$

$$V = 17.67 \text{ mpy}$$

4.3.3 Obtención de B (mv) GRAVIMETRICO :

$$\text{Siendo } B = I_{\text{corr}} * R_p$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{1.6 * (10^{(-16)}) * 6.023 * (10^{(23)}) * 462 * \text{Pérd. Peso}}{27.924 * 3600 * \text{Tiempo} * \text{Area de Cupon}}$$

$$\text{PESO EQUIVALENTE} = 55.85/2 = 27.924$$

$$R \text{ DE EQUIVALENTE} = \text{Pérdida en Peso}/27.924$$

$$\text{CARGA DEL PROTON} = 1.6 * (10^{(-16)}) \text{ mcoul}$$

$$R \text{ DE AVOGADRO} = 6.023 * (19^{(23)})$$

$$\text{AREA DEL TUBO} = 462 \text{ cm}^2$$

$$\text{AREA DEL CUPON} : \text{ cm}^2$$

$$\text{TIEMPO ( HORA )} : 1 \text{ Hora} = 3600 \text{ seg}$$

$$\text{PERDIDA EN PESO} : \text{ Gramos}$$

$$\text{INTENSIDAD CORR.} : \text{ mA}$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{442896.62 * \text{Pérdida en Peso}}{\text{Tiempo} * \text{Area de Cupón}}$$

$$I_{\text{corr}} = \frac{442896.62}{438223.5} * V \text{ (mpy)}$$

$$B = 1.0106637 * V \text{ (mpy)} * R_p$$

ecuación (VI)

Por ejemplo :

$$B = 1.0106637 * 82.57 * 2.91$$

$$B = 242.8 \text{ mv.}$$

#### 4.3.4 Cálculo de la velocidad de corrosión por el método de intersección

Dada la curva potenciodinámica ( Anexo IX A ) se trazan las pendientes de Tafel que se interseccionan en un mismo punto sobre la línea horizontal determinado por el potencial de reposo del sistema que nos precisa el logaritmo decimal de la corriente de corrosión del sistema (V(ma)) .

$$\text{Log}(V(\text{ma})) = 1.28$$

$$V = 19.05 \text{ ma}$$

$$V = 18.85 \text{ mpy}$$

De aquí podemos obtener el valor de B por este método :

$$B = 1.0106637 * 18.85 * 2.91$$

$$B = 55.44 \text{ mv}$$

#### 4.3.5 Cálculo de la velocidad de corrosión a partir de las pendientes de tafel

(1) Determinación de B a partir de las pendientes de tafel

Se determina las pendientes de Tafel de la curva potenciodinámica ( Anexo IX A ) ;

$$ba = 246 \text{ mv} \qquad bc = -242$$

De la ecuación (II) :

$$B = \frac{246 * 242}{2,303 * (246 + 242)}$$

$$B = 52.97 \text{ mv.}$$

(2) Determinación de la velocidad de corrosión

$$V \text{ (mpy)} = \frac{52.97}{1.0106637 * 2.91}$$

$$V = 18.01 \text{ mpy}$$

#### 4.3.6 Determinación de la velocidad de corrosión por día de prueba , por el método gravimétrico

El criterio de evaluación resulta ser semejante al ya establecido . Esta evaluación está referido a un sistema de agua sin inhibidor donde se evalúa la pérdida de peso de 6 cupones en vez de 3 cupones . La diferencia de esta evaluación con la anterior reside en que la pérdida de peso y el tiempo están referidos a la medida anterior de la misma prueba . Obteniendo así la velocidad de corrosión promedio de un día . Los resultados se

tabulan en el Anexo IX E .

(1) Pérdida de peso con respecto al primer cupón

$$0.4829 * \frac{45.18}{45.18} = 0.4829 \text{ gr.}$$

$$0.7012 * \frac{45.18}{38.49} = 0.8231 \text{ gr.}$$

(2) Diferencia de peso con respecto a la medida anterior

$$0.4829 - 0 = 0.4829 \text{ gr.}$$

$$0.8231 - 0.4829 = 0.3402 \text{ gr.}$$

$$0.7776 - 0.8231 = -0.0455 \text{ gr.}$$

$$1.0044 - 0.8231 = 0.1813 \text{ gr.}$$

(3) Tiempo transcurrido con respecto a la medida anterior

$$44.25 - 0.00 = 44.25 \text{ horas}$$

$$71.15 - 44.25 = 26.90 \text{ horas}$$

$$116.28 - 71.15 = 45.13 \text{ horas}$$

#### 4.3.7 Determinación de la eficacia del inhibidor

Se empleó para esta evaluación la siguiente relación dada por :

$$\text{Eficacia (E)} = (V^{\circ} - V') / (V^{\circ})$$

donde

$V^{\circ}$  : Velocidad de corrosión sin inhibidor

$V'$  : Velocidad de corrosión con inhibidor



Del Anexo IX D :

Tomando la velocidad de corrosión del sistema de 50 ppm de inhibidor

$$E = ( 82.57 - 11.41 ) / 11.41$$

$E = 86.2 \%$
---------------

#### 4.4 RESULTADOS DE LAS CORRIDAS REALIZADAS EN LA PLANTA PILOTO

1.- Se han realizado corridas con agua dura (de pozo) y agua blanda. Las corridas con agua dura se realizaron sin adición de inhibidor, y dió en promedio una velocidad de corrosión de 23.4 mpy (23.4 milésimas de pulgada por año). Las corridas con agua blanda se realizaron sin inhibidor, y con inhibidor a concentraciones de 50, 100 y 200 ppm de ión molibdato, y a flujos de agua blanda de 1 y 3 m/s ( ver Anexo IX C ) . La velocidad de corrosión obtenidas con agua blanda se dan en la siguiente tabla 4.4 A :

TABLA 4.4.A  
VELOCIDAD DE CORROSION (MPY)

FLUJO	CONCENTRACION (PPM)			
	0	50	100	200
1 m/s	82.5	11.4	3.4	1.02
3 m/s	62.8	14.3	2.6	2.2

2.- Se han obtenido los datos de potenciales de reposo en función del tiempo para cada una de las pruebas realizadas . En el Anexo X , gráfico N°1 se dan estos datos para un flujo de

agua blanda de 1 m/s y concentraciones de 0. 50, 100, 200 ppm de inhibidor .

De los datos anteriores se han tomado los potenciales de reposo en cada prueba a las 120 horas y estas son :

TABLA 4.4 B

SISTEMAS	Potencial de Reposo (mv) (Referido al electrodo Ag/AgCl)	
	1 m/s	3 m/s
Agua blanda sin inhibidor	-417	-380
Agua blanda con 50 ppm inhibidor	-369	-335
Agua blanda con 100 ppm inhibidor	-272	-290
Agua blanda con 200 ppm inhibidor	-255	-250

En el Anexo X , gráfico N°2 se muestra la variación de este potencial con la concentración del inhibidor para un flujo de agua blanda de 1 m/s .

3.- Se han obtenido los datos de temperatura del sistema en función del tiempo para cada una de las pruebas realizadas . En el Anexo X , gráfico N°3 se da la variación de esta temperatura en el tiempo para una de las pruebas (flujo de agua blanda : 1 m/s , concentración del inhibidor : 200 ppm)

- 4.- Los valores de las medidas de resistencia de polarización para el último día de las pruebas realizadas se indican en la tabla 4.4 C (ver Anexo IX C y D )
- 5.- Los valores de la velocidad de corrosión obtenidas usando los métodos gravimétricos y de resistencia de polarización se dan en la tabla 4.4 D, con el respectivo porcentaje de diferencia de los métodos para cada prueba

T A B L A N º 4.4 C

RESISTENCIA DE POLARIZACION (Rp)		
( OHM )		
MATERIAL : ACERO AL CARBONO ASTM A53 (SIN COSTURA) MEDIO : AGUA BLANDA (APENDICE N º 8, TABLA N º 1) INHIBIDOR : MOLIBDATO DE SODIO		
VELOCIDAD DE FLUJO	CONCENTRACION DEL INHIBIDOR	Rp (OHM)
3 M/S	0 PPM	2.43
	50 PPM	1.94
	100 PPM	10.50
	200 PPM	12.20
1 M/S	0 PPM	2.91
	50 PPM	2.73
	100 PPM	8.87
	200 PPM	21.93

T A B L A N º 4.4 D

VELOCIDAD DE CORROSION

( MPY )

MATERIAL : ACERO AL CARBONO ASTM A53 (SIN COSTURA)  
 MEDIO : AGUA BLANDA (APENDICE N º 8, TABLA N º 1)  
 INHIBIDOR : MOLIBDATO DE SODIO

VELOCIDAD DE FLUJO	CONCENTRACION DEL INHIBIDOR	METODO GRAVIMETRICO	METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACION	PORCENTAJE DE DIFERENCIA
3 M/S	0 PPM	62.8	21.2	66.2
	50 PPM	14.3	13.3	7.0
	100 PPM	2.6	2.5	3.8
	200 PPM	2.2	2.1	4.5
1 M/S	0 PPM	82.5	17.7	78.6
	50 PPM	11.4	9.4	17.4
	100 PPM	3.4	2.9	14.2
	200 PPM	1.02	1.17	-14.7

T A B L A N º 4.4 E

VELOCIDAD DE CORROSION ( MFY )	
MATERIAL : ACERO AL CARBONO ASTM A53 (SIN COSTURA) MEDIO : AGUA BLANDA ( ANEXO VII) INHIBIDOR : MOLIBDATO DE SODIO FLUJO DE AGUA : 1 M/S	
CONCENTRACION	M E T O D O D E I N T E R S E C C I O N
0 PPM	18.8
50 PPM	12.4
100 PPM	---
200 PPM	2.0

#### 4.5 DISCUSION DE LOS RESULTADOS DE LAS CORRIDAS

- 1.- De los resultados obtenidos de las corridas con agua dura y blanda sin inhibidor se tiene que el agua blanda produce una mayor velocidad de corrosión que el agua dura. Esto se explica por a).- La mayor capacidad del agua blanda con relación al agua dura de disolver al aire (oxígeno) debido a su menor concentración de sales disueltas. El aumento del agente agresivo (oxígeno) en el agua blanda aumenta pues su velocidad de corrosión. b).- El agua dura, debido a su contenido de sales de calcio y de magnesio tiene una mayor tendencia a la deposición es decir a la formación de una capa sobre la superficie del metal con propiedades de protección contra la corrosión. Una estimación de estas tendencias a la deposición se obtiene a partir del índice de estabilidad de Ryznar (IER). Así se tiene un IER de 7.2 para el agua blanda y un IER de 6.1 para el agua dura. Estos valores nos indican una mayor tendencia a la deposición para el agua dura (ver Anexo VIII)
  
- 2.- La temperatura se mantiene dentro de un rango de 30 a 35°C durante el transcurso de las pruebas realizadas para cada una de las corridas con y sin inhibidor. En el Anexo X gráfico N°3 muestra como ejemplo la variación de la temperatura en el tiempo para la prueba realizada con una velocidad de flujo de agua



blanda de 1 m/s y una concentración de 200 ppm del inhibidor .

3.- De los datos de velocidad de corrosión para las corridas realizadas con agua blanda , se obtienen los valores de eficacia del inhibidor (molibdato de sodio) :

C O R R I D A S	Eficacia del inhibidor (porcentaje)	
	1 m/s	3 m/s
Agua blanda con 50 ppm inhibidor	86.2	77.2
Agua blanda con 100 ppm inhibidor	95.9	95.9
Agua blanda con 200 ppm inhibidor	98.8	96.5

(ver Anexo X , gráfico N°6)

Estos resultados nos indican una marcada capacidad del molibdato de sodio para actuar como inhibidor de corrosión para sistemas de enfriamiento que utilicen agua blanda . Del gráfico N°6 , de la variación de la eficacia del inhibidor vs. concentración , para una concentración de 50 ppm la eficacia del inhibidor resulta ser 86.2 % , el cual es un porcentaje alto , para luego aumentar esta eficacia para concentraciones de 100 y 200 ppm en un 10 y 20 % respectivamente. Este gráfico ayudaría a determinar la concentración óptima del inhibidor . Los criterios para hallar

esta concentración se basaría en la consideración de una velocidad de corrosión máxima o en la obtención del costo mínimo (costo de aplicación del programa de inhibición más el costo de pérdidas por corrosión) así como de un análisis microscópico para determinar posibles picaduras que se pueden formar sobre la superficie metálica debido a una baja concentración de inhibidor con respecto a la concentración crítica

4.- Del Anexo X gráfico NQ1 observamos que los potenciales se establecen en el transcurso del tiempo para los sistemas 0 50 100 ppm de inhibidor En el sistema de 200 ppm el potencial de reposo tiende a crecer pero levemente lo que nos indica que en un mayor tiempo de prueba debe establecerse

5.- De los datos de potencial de reposo (Anexo X gráfico NQ2) observamos que tiene una relación directa con la concentración del inhibidor utilizado Es decir que cuanto mayor es la concentración del inhibidor utilizado mayor es el potencial de reposo alcanzado Los que nos indica que el molibdato de sodio se comporta como un inhibidor anódico al elevar el potencial del sistema

6.- Los valores de B son hallados con ayuda del método gravimétrico utilizando la expresión de Stern y Geary despejada para B ( $B = i \times R_p$ ) donde i es la

densidad de corriente de corrosión hallada por el método gravimétrico . Para el cálculo de la velocidad de corrosión por el método de Resistencia de Polarización Lineal se utilizarón valores de  $B = 52$  mv. , para sistemas sin inhibidor y de  $B = 26$  mv. para sistemas con inhibidor (ver Tabla Nº 4.4 D) . Estos valores son los recomendados por la bibliografía (77,78) y son los que apróximadamente resultan de la evaluación experimental, por el método gravimétrico , de los sistemas con inhibidor y no así del sistema sin inhibidor (ver Anexo IX D) .

De la Tabla Nº 4.4 D observamos , comparando las velocidades de corrosión por el método gravimétrico y resistencia de polarización (  $B = 26$  y  $52$  mv. ) , que el porcentaje de diferencia de estas, está dentro del rango de 0 al 20 % que no afecta en gran medida una evaluación de diseño por lo que se puede asumir un valor de  $B = 26$  mv. para un sistema con inhibidor .

De los resultados podemos observar que existe una excelente concordancia de los métodos para los sistemas que utilizan inhibidores (valores similares de velocidad de corrosión o de  $B$ ) . Esta concordancia no se manifiesta sin embargo para los sistemas sin inhibidor . La explicación de ello reside en que el fierro o acero al carbono se corroe inicialmente con una alta velocidad de corrosión pero a medida que pasa el tiempo esta velocidad disminuye y se esta-

blece debido a que se va formando una capa de óxido más compacta Y dado que la velocidad de corrosión determinado por el método gravimétrico es un promedio de las velocidades durante toda la prueba esta no resulta ser representativo de la velocidad en el último día de la prueba por lo que se utilizó 6 cupones de corrosión para determinar la velocidad de corrosión promedio diario el cual es más representativo obteniendose en el último día una velocidad de 38.96 mpy (ver Anexo IX E) Esta velocidad de corrosión resulta ser mucho menor del 82.57 mpy (ver Anexo IX D)

De lo anterior se puede concluir que en los sistemas con inhibidor la velocidad de corrosión se establece desde el inicio hasta el final de la prueba en valores no muy diferentes

7.- El pH del agua que se utiliza para los sistemas con y sin inhibidor se encuentran en un rango alcalino ( Anexo IX B )

8.- La conductividad del sistema aumenta como consecuencia que ha aumentado la cantidad de sólidos disueltos en el sistema ( $Fe^{+2}$ ) Este cambio no es tan notorio en los sistemas con inhibidor ( Anexo IX B ).

#### 4.6 CONCLUSIONES

- 1.- Se ha construido una planta piloto para la evaluación de inhibidores que en comparación con aquellas pruebas de evaluación realizadas en el laboratorio simula mucho mejor el sistema de agua de enfriamiento del tipo abierto con recirculación. Esta planta piloto permite la evaluación a velocidades de flujo desde 0 a 3.5 m/s y para un rango de temperaturas entre 30 y 40 °C La medida de corrosión en esta planta piloto pueden realizarse por el método gravimétrico método de resistencia de polarización y el método de la intersección
- 2.- Se ha probado la aplicabilidad del método de resistencia de polarización lineal a nuestro sistema (celda de corrosión de la planta piloto , consistente en un trozo de tubería del metal que se desea probar )
- 3.- El molibdato de sodio ha demostrado tener un buen comportamiento como inhibidor de corrosión para el sistema de agua blanda en bajo y alto flujo de agua ( 1 y 3 m/s respectivamente )
- 4.- Si bien es cierto que se ha comprobado la utilización de la planta piloto para alcanzar el objetivo para el cual ha sido construida , es decir
  - a.- Determinación de la eficacia de un inhibidor o programa de inhibición

- b.- Comparación de la eficacia de diferentes inhibidores o programas de inhibición

La planta piloto permite también

- c.- La determinación de la concentración óptima del inhibidor
- d.- La determinación de la influencia de la velocidad del agua de enfriamiento en la eficacia de un determinado inhibidor
- e.- Evaluación de la capacidad de inhibición de la corrosión de diferentes compuestos puros y de mezclas de ellos ( sinergismo )
- f.- Obtención de la curva de polarización (intensidad de corriente vs. potencial) que nos permitiría conocer algo más del inhibidor por ejemplo el mecanismo de su acción

## CAPITULO V

## 5.1 EVALUACION ECONOMICA

Para realizar la evaluación económica se han tomado las siguientes consideraciones

- 1.- Se tomó como base de los cálculos los gastos realizados hasta Diciembre de 1987, y se actualizó a Enero de 1989.
- 2.- Esta evaluación no proyecta futuros ingresos por año ya que con altos índices de inflación sin control se cae en un grave error por lo cual se estimó el costo de servicio para el mes de Enero de 1989.
- 3.- Los costos de instalación del equipo adquirido se han tomado como base un porcentaje del costo del equipo así por ejemplo:

Electrobomba Hidrostral 1 HP	COSTO	I/ 490000
Costo de Instalación (10%)		I/ 49000

valor que esta de acuerdo con los precios actuales.

- 4.- Para estimar los costos de cañerías y tuberías así como los costos de material y equipo eléctrico se considero un aumento de precios del año 1987 del 2000%
- 5.- En los costos indirectos de los gastos de construcción se han actualizado los precios del año 1987 del 2000%



6.- Los costos de supervisión se estiman en un 11% del costo total directo así :

$$\text{Supervisión (11\%)} \quad 1139000 * 0.11 = \text{I/ } 125300$$

7.- Los costos por contingencias se estiman en un 10% del costo total directo más el costo total indirecto así :

Costo total directo		1139000
Costo total indirecto		
Gastos de construcción	58800	
Supervisión	125300	
		<u>184100</u>
Costo total		1323100

$$\text{Costos por Contingencias} \quad 1323100 * 0.10 = \text{I/ } 132310$$

5.2 Costo de servicio de un inhibidor de corrosión

Referido a precios de enero de 1989

I.- Costo directo

	I/
Equipo adquirido	
Multitester digital (Rango : 0.2 mA a 200 mA y de 0.2 V a 1000 V)	190000
Electrobomba Hidrostal 1 HP	490000
Tanque (0.5 m3)	200000
	-----
	880000
Instalación del equipo adquirido	
Electrobomba (10%)	49000
Tanque (20%)	40000
Cañerías y tuberías	131500
Material y equipo electrico	38500
	-----
Costo total directo	1139000

II.- Costo indirecto

Gastos de construcción	58800
Supervisión	125300
	-----
Costo total indirecto	184100
Contingencias 10% de (I+II)	132310

III.- Costo de inversión	1455410
--------------------------	---------

IV.- Costo por servicio de la planta piloto

Para una prueba de 5 días ( 120 horas)

Considerando que se van a realizar 10 pruebas por año

En un año serán  $120 \times 10 = 1200$  horas de funcionamiento (H - F)

De la inversión obtenida en III.

Costo por (H - F) = Costo de inversión / tiempo de funcionamiento.

Costo por hora de funcionamiento en la planta piloto =  $1455410 / 1200 = I / 1213$

Costo por prueba de 5 días (120 horas) 145560

Mano de obra 1 técnico  $250/\text{hr} \times 8 \times 5 = 10000$

Supervisión ( 1 Ingeniero )  $1000/\text{hr} \times 8 \times 5 = 40000$

Electricidad ; Motor 1 hp = 0.746 kw (120 hr)

Potenciostato ( 10 hr por prueba ) = 0.065 kw

Dos focos de 75 w = 0.15 kw (120 hr)

Consumo de energía =  $108.2 \text{ kw-hr} \times 10 / \text{kw-hr} = 1082$

Agua (sin tratamiento) 1m3 197

Depreciación lineal 10 años 7920

(10% valor de recupero multitestester, electrobomba y tanque)

Costo por servicio de la planta piloto	I/ 204,759
--	------------

A N E X O I

## POLARIZACION Y SOBRETENSION

Dada una reacción en estado estacionario cuando esta es forzada en una dirección Se dice que se Polariza en esa dirección La polarización cambia las magnitudes eléctricas del estado estacionario que se da en el  $E_{corr}$  obligando al metal a adoptar otro potencial El desplazamiento del potencial es función del grado de desequilibrio y sirve para cuantificar la Polarización

$$\eta = E - E_{corr}$$

Cuando se analiza reacciones en equilibrio y no fenómenos de corrosión para un desplazamiento de potenciales de equilibrio este se denomina Sobretensión

$$\eta' = E - E_{eq}$$

## FENOMENOS DE POLARIZACION

La cinética de las reacciones químicas ó electroquímicas nos indican que las velocidades de reacción están limitadas por una barrera de potencial que separa el estado inicial del final Tales barreras pueden modificarse , mediante la polarización

En los valores de las barreras de potencial intervienen varios componentes individuales los cuales condicionan los procesos parciales del proceso de corrosión ó sea las etapas de la reacción electroquímica global

en la cual la etapa más lenta controla la velocidad de la reacción global. Tales etapas son

- (1) Generación de cationes y electrones en la interfase del metal/electrólito en las áreas anódicas de la pila
- (2) Adsorción y disociación de las moléculas de oxígeno seguida de una ionización por medio de los electrones liberados en (1) en las áreas catódicas supuesto un electrolito neutro ó alcalino
- (3) Transporte de los productos de reacción  $Me^{+2}$  y hacia el seno de la solución y de los reactantes moléculas de oxígeno en sentido contrario a través de la capa de tránsito ó difusión que rodea el electrodo

La mayor o menor resistencia entre las áreas anódicas y catódicas actuaría sobre la etapa (3) de transporte, según fuera la dificultad que ofreciera al movimiento de las partículas cargadas

Los componentes individuales, que predominan en los fenómenos de corrosión que condicionan las etapas parciales de la reacción son

#### (A) POLARIZACION DE ACTIVACION

Asociada a la energía de activación de las reacciones de interfase (ETAPAS 1 Y 2) siendo la etapa más lenta por lo general la transferencia de cargas

eléctricas (de electrones ) aunque en ocasiones lo son las etapas de adsorción o disociación. Esto se cuantifica por la ecuación de Tafel ;

$$\eta_a = a + b \log(i)$$

donde

$\eta_a$  : Polarización de activación

$i$  : Densidad de corriente

$a$  ,  $b$  : Constantes

## (B) POLARIZACION DE CONCENTRACION

Cuando el transporte de alguna partícula a través de la capa de difusión es la etapa controlante del fenómeno de corrosión el límite se suele establecer en la reacción catódica de reducción , las razones son ;

- En las semireacciones catódicas difunden oxígeno hasta el metal ó hidrógeno hacia la solución en forma de moléculas diatómicas sin carga eléctrica .
- En la semireacción anódica se producen y difunden cationes menos voluminosos y con una oferta prácticamente ilimitada , mientras no se consume el metal .
- El movimiento de las partículas con carga se acelera por efecto de la carga eléctrica .

Como consecuencia , pueden ignorarse los procesos de difusión durante la mayoría de las semireacciones anódicas de disolución metálica .

Como observamos esta polarización representa la variación en el potencial de un electrodo a consecuencia de los cambios de concentración en la inmediata vecindad de la superficie metálica determinando un gradiente de concentración en la interfase metal electrolito ; siendo este gradiente máximo cuando se consume todas las moléculas que llegan a la superficie metálica determinándose así una densidad de corriente máxima  $i_{\text{lim}}$  . Esta Polarización de Concentración se cuantifica según :

$$\eta_c = \frac{2.3 RT}{nF} \log \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}} \right)$$

El movimiento de partículas siguen los mecanismos de difusión, migración y convección . En un electrolito estacionario la difusión y migración son los únicos procesos posibles en la capa de difusión . Determinando la velocidad de transporte de las partículas la difusión . El mecanismo de convección (forzada) es importante en el seno de la solución .



### (C) POLARIZACION DE RESISTENCIA

Llamada también Polarización óhmica . Causada por capas de productos de corrosión poco conductoras ó la resistividad de electrólito es elevada . La polarización ohmica se incrementa linealmente con la densidad de corriente .

Sobre un electrodo se dan simultáneamente varios tipos de polarización , predominando una o varias de ellas . La polarización total será :

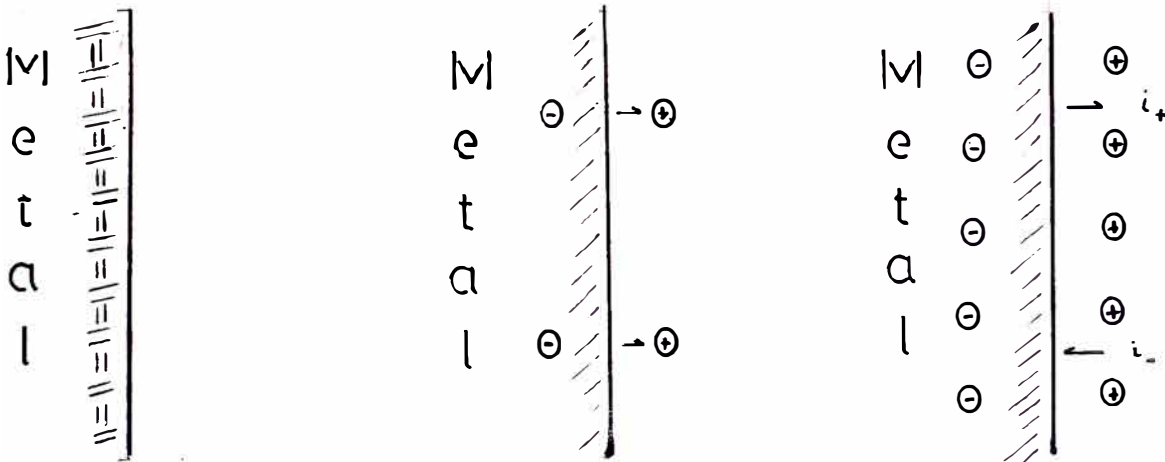
$$\eta = \eta_a + \eta_c + \eta_r \quad (\text{POLARIZACION TOTAL})$$

A N E X O I I

## CORROSION

### OCURRENCIAS EN UN ELECTRODO INERTE

Cuando se sumerge un electrodo metálico inerte (Me) en una solución acuosa, inicialmente algunos átomos del metal pasan a la solución es decir se oxidan creando un campo eléctrico que determina un equilibrio dinámico en el cual el metal oxidado pasa a la solución y por otro lado estos mismos iones de la solución pasan a la superficie del metal, es decir se reducen.



Como podrá apreciarse en este fenómeno, se ha cargado tanto la fase metálica como la acuosa, y se produce entre ellos una diferencia de potencial. Este potencial entre la solución y el metal varía hasta que ambas reacciones ocurran con la misma rapidez. En este instante existe el equilibrio entre estas 2 fases y por lo tanto se establece un Potencial de Equilibrio.

Dado que en estas reacciones hay formación de cargas eléctricas , las masas reaccionantes pueden expresarse en densidades de corriente :

$i_+$  : corriente anódica

El  $i_+$  es independiente de la concentración de iones en solución

$i_-$  : corriente catódica

El  $i_-$  es dependiente de la concentración de iones en solución

$$i_0 = i_+ = i_-$$

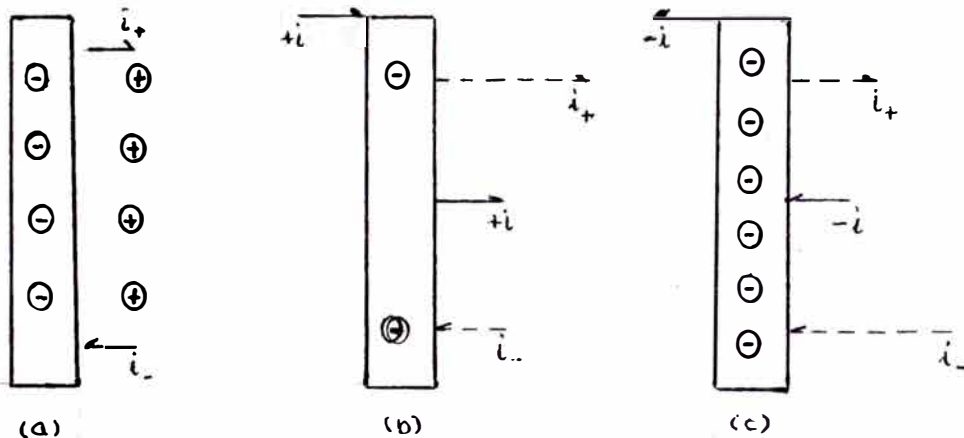
Cuanto mayor es la concentración de iones en la solución , mayor es el número de iones que se depositan en el electrodo .

El " $i_0$ " es típico del proceso redox ó reacción de electrodo pero depende también de la temperatura , relación de especies oxidadas y reducidas presentes y de la naturaleza del metal . Esto último modifica en muchos ordenes el valor de " $i_0$ " ( la cual es determinado experimentalmente ) .

## Electrodos que se corroen

### Teoría del potencial mixto

Examinando el comportamiento del electrodo inerte , cuando a través de el pase corriente de fuente externa ,



Las figuras muestran : (a) Electrodo en estado de equilibrio ; corriente total nula (b) Fluye a través del electrodo una corriente anódica de magnitud  $+i$  ( ó  $i_a$  ) la cual conduce a una disolución del metal (c) Deposición del metal cuando a través de el circula una corriente catódica  $-i$  ( ó  $i_c$  ) .

En conclusión para que circule una corriente neta en un electrodo , este debe apartarse del equilibrio , ó sea debe Polarizarse . Para que ocurra este comportamiento en forma espontánea en un electrodo se necesita formar una pila , donde cada semielemento sea sede de una reacción parcial ó semireacción ( reacciones de las figuras b y c ) y la intensidad de la pila una medida de la magnitud de transformación ó corriente neta que se produce en cada electrodo . Por otra parte la materia es eléctricamente neutra , no produciéndose espontáneamente

acumulación de cargas durante el transcurso de la transformación por lo que, las corrientes netas en cada electrodo son iguales .

Cada reacción constituyente de la pila influya en la otra apartando su potencial del equilibrio , forzándola ó Polarizándola en una dirección determinada . Cualquier tipo de polarización supone un aumento del potencial correspondiente al proceso anódico , y una disminución del potencial correspondiente al proceso catódico , de modo que el proceso global de corrosión se verificara a un potencial intermedio entre Potencial Anódico (  $E_a$  ) y Potencial Catódico (  $E_c$  ) llamado Potencial Mixto ó de Reposo ó como Potencial de corrosión (  $E_{corr}$  ) .

Lo que hasta el momento se ha descrito es el fenómeno de corrosión donde el comportamiento de las propiedades intensivas  $E$  e  $i$  son analizadas ; las curvas de las gráficas  $E$  vs.  $i$  interpretan el proceso real de la oxidación ó corrosión del electrodo que se adecua con la teoría descrita . Ver gráfica Nº 1

Dado que en proceso de corrosión de un electrodo tanto la  $i_a$  como la  $i_c$  se anulan siendo así imposible una medida directa de  $i_a$  . Por eso se recurre a una Polarización forzada para poder estimar la  $i_a$  ó  $i_{corr}$  por vía electroquímica .

La Polarización o desplazamiento del Potencial con  $E_{corr}$  , se consigue con una fuente de corriente constante , un Potenciostato , que impone al metal en estudio

llamado Electrodo de Referencia , el potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia . Este potenciostato esta conectado a un Electrodo auxiliar ó Contraelectrodo para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y hacer pasar una corriente neta entre los dos . Este electrodo auxiliar suele ser de platino u otro material inerte para no influir en el sistema en estudio metal/medio agresivo .

Al producir una polarización forzada , se rompe el estado estacionario del proceso de corrosión determinando al sistema que inicialmente tenia una densidad de corriente neta igual a cero :

$$i_a = -i_c$$

$$i_{\text{neto}} = i_a + i_c = 0$$

a presentar una densidad de corriente neta diferente de cero que es medido por el potenciostato :(gráfica N° 2)

$$i_a \neq -i_c$$

$$i_{\text{neto}} = i_a + i_c \neq 0$$

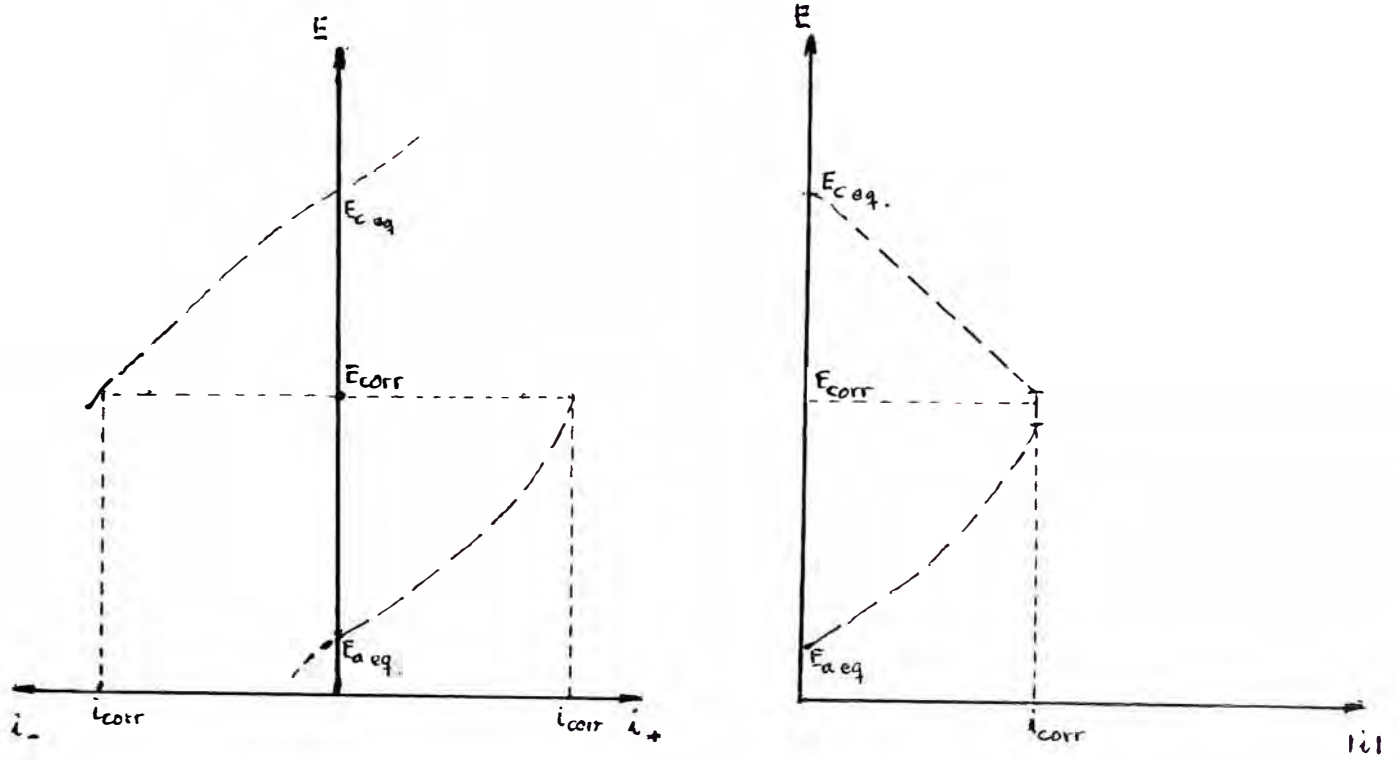


Figura N° 1

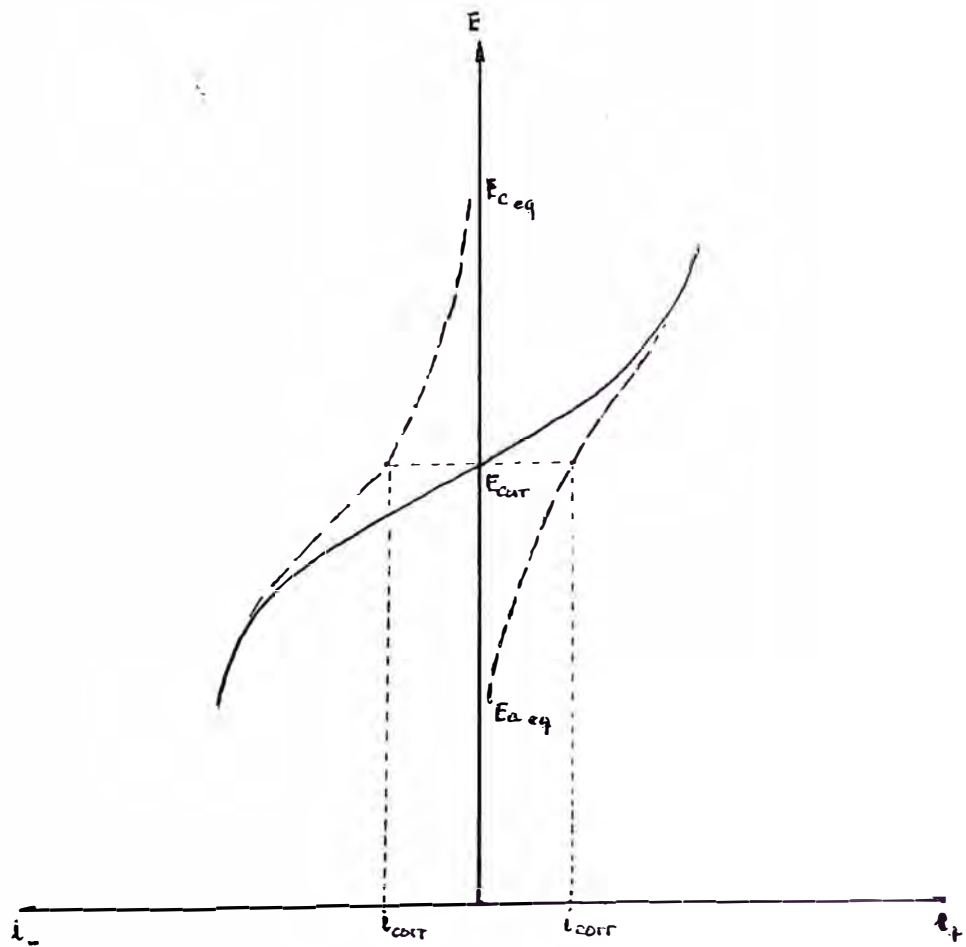


Figura N° 2



**A N E X O   I I I**

## CORROSION POR HIDROGENO

Supongamos que un electrodo metálico tal como el fierro ( Fe ) se halla en una solución ácida en la cual se disuelve con desprendimiento de hidrógeno



La disolución del metal y la formación de hidrógeno toman lugar en forma de distribución estadística sobre toda la superficie. Este proceso representa pues el tipo de corrosión por hidrógeno en un metal puro.

Como se observa en el gráfico 1 la curva continua gruesa es el resultado de las dos reacciones parciales. La magnitud de la corrosión y el valor del Potencial de corrosión será influenciado por la variación de una de las dos curvas de reacción parcial. Este es el caso cuando varían la concentración de los iones del metal o los iones hidrógeno en la solución. Si se enriquecen con los iones provenientes de un electrodo que se corroerá disminuirá su concentración en iones hidrógeno. Se

presentará lentamente una variación de la corrosión por tanto en la forma de la curva Corriente - Voltaje.

La dependencia de la corrosión ácida ( de hidrógeno ) del PH de la solución se puede claramente obtener partir de estas simples consideraciones

- Suponiendo que un metal se sumerge en una solución

cuya concentración en los iones del metal permanecen constantes . Esto significa que la curva de la reacción parcial de disolución del metal ( y de deposición del metal ) permanecen sin variación .

- En adelante debe estar la solución saturada con hidrógeno .

De esta manera se alcanzara que la curva de la corriente parcial  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$  , permanezca sin variación . Una variación de la concentración de los iones de hidrógeno en la solución produce una variación de la curva de la corriente parcial catódica  $H_2 \leftarrow 2H^+ + 2e^-$  y por lo tanto la curva de corriente parcial del hidrógeno toma otra forma como se observa en el gráfico 2 .

Un aumento del pH desplaza el potencial de equilibrio hacia valores menos nobles . Observamos que con la disminución del pH aumenta la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión es más noble ; con mayores valores de pH puede darse el caso que el potencial de equilibrio de  $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$  , será menos noble que el potencial de equilibrio de  $Me \rightleftharpoons Me^+ + e^-$  . En este caso no se produce ninguna disolución del metal ya que no existe ningún aceptor de electrones ( este tipo de condición se presenta por ejemplo en metales nobles , que no se disuelve ni en ácidos fuertes tal como se observa en el gráfico 2 ) .

Para las siguientes representaciones gráficas corriente - voltaje debe tenerse en cuenta las consideraciones

enunciadas ; y le adicionaremos una consideración más : La solución no deberá contener iones del metal , contrariamente a lo anteriormente supuesto . Estas condiciones por supuesto no deben obstaculizar , que en la inmediatez del electrodo se encuentren ( dentro de la capa de difusión ) tanto hidrógeno disuelto como iones del metal .

Se supone sin embargo , que las concentraciones permanecen siempre pequeñas con lo cual las partes de las curvas de corriente de las reacciones parciales  $\text{Me} \leftarrow \text{Me}^+ + 2\text{e}^-$  y  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + 2\text{e}^-$  permanecerán planas y pueden ser despreciables .

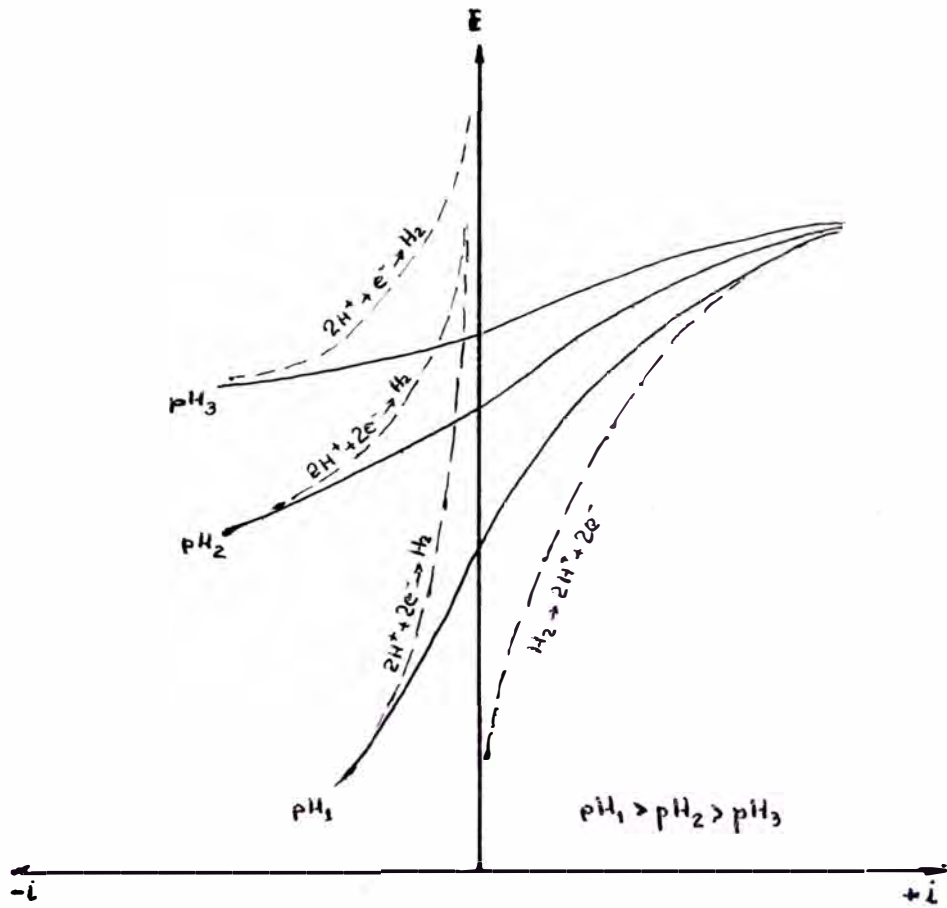


Gráfico N°1

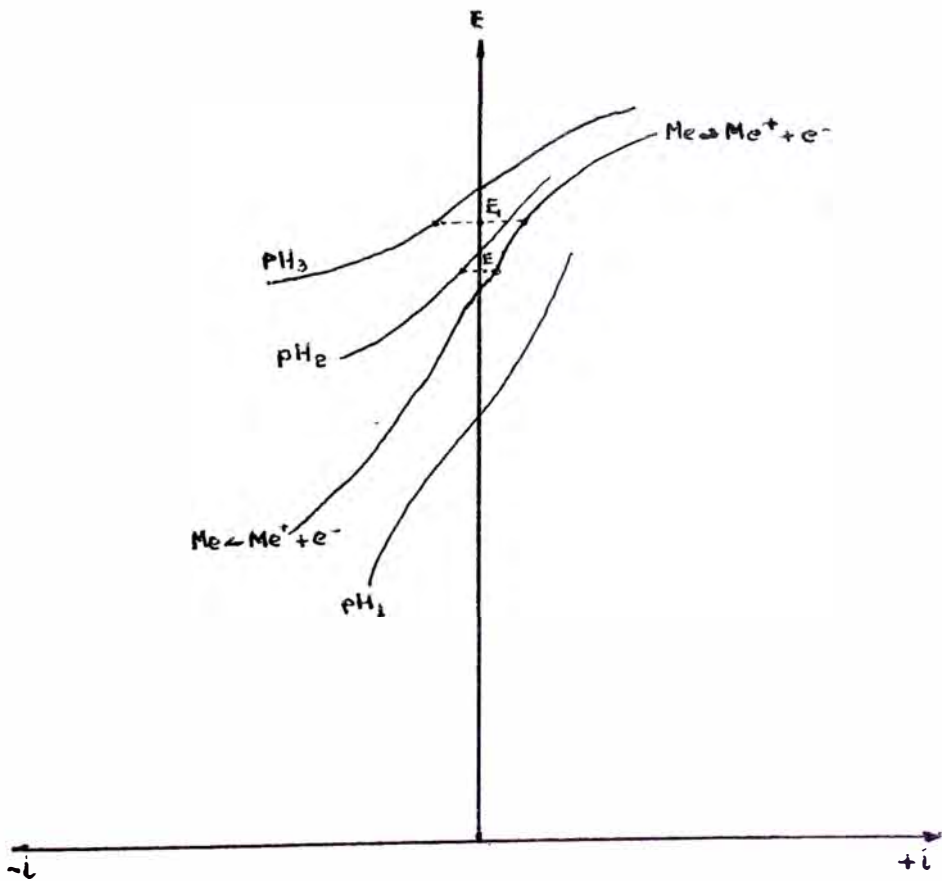
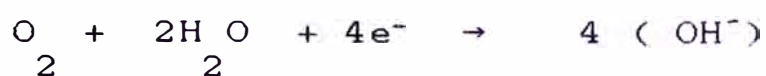
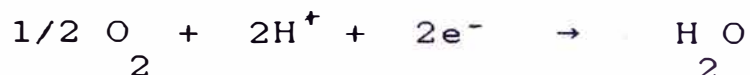


Gráfico N°2

**A N E X O   I V**

## CORROSION POR OXIGENO

La curva de reacción parcial catódica , en una solución que contiene oxígeno disuelto ; se eleva inicialmente la curva , se reduce una cantidad creciente de  $O_2$  representado por las reacciones :



Luego se dobla la curva siguiendo casi paralelo al eje de las abcisas . Dado que el  $O_2$  debe difundirse desde la solución al electrodo , cuando se halla alcanzando la mayor diferencia de concentración , no puede obtenerse ningún aumento de la cantidad que se difunde o sea que se ha llegado a la Corriente límite por difusión ( $i_{lim}$ ) de ahí la línea horizontal . La curva se doblará nuevamente cuando encuentra otro proceso electroquímico ocurriendo normalmente formación de hidrógeno . La reducción del oxígeno alcanza a altos potenciales nobles . Esta es la razón por lo que aún metales nobles que no se disuelven en ácidos , pueden corroerse en soluciones conteniendo oxígeno .

Como se observa en el gráfico nº 1 para menor concentración de oxígeno disminuye la velocidad de corrosión , sin embargo el potencial de corrosión es menos noble .

Bajo un control por difusión , ante variaciones de la

velocidad del fluido , con un aumento continuo del ataque para velocidades crecientes , que sería en todo momento proporcional a las  $i_{lim}$  que se fuerán alcanzando. Sin embargo , para velocidades muy altas del fluido , la corrosión puede alcanzar un máximo , que se mantiene para sucesivos aumentos del flujo . En una representación de la velocidad corrosión frente a la del fluido es pues frecuente una respuesta semejante a la mostrada en el gráfico nº 2 que se mantiene , al menos en el caso de fierro .

Como ya fue enunciado , una fuerte disolución del metal , implica un ennoblecimiento del metal . Si se considera ahora diferentes metales es válido la regla que en potenciales más nobles ( potenciales normales a  $25^{\circ}C$  ) se consigue una velocidad de corrosión más pequeña , cuando más se desplaza la curva de la reacción  $Me \rightarrow Me + e$  hacia arriba mas pequeña será la distancia de los puntos de la curva hacia la ordenada y por tanto su velocidad de corrosión para el potencial de corrosión .

El gráfico nº 3 señala el comportamiento de un metal menos noble que el mostrado en el gráfico nº 1. Se ve que el potencial de corrosión se halla en un punto que corta a la curva catódica en el campo de formación de hidrógeno. El metal se corroe tanto por formación del hidrógeno como por reducción del oxígeno . A pesar del desprendimiento del hidrógeno es la velocidad de corrosión del



metal dependiente de la concentración de oxígeno en la solución . Esta comprobación nos dice que entre la corrosión por hidrógeno y por oxígeno existe una gradual transición .

Es fácil ahora entender porque metales que no se corroen en ácidos pueden ser atacados fuertemente en un medio oxidante . La gráfica nº 4 presenta dos curvas hacia la izquierda de la ordenada . La de la izquierda es la de la reducción de oxígeno y ya que la curva de la disolución del metal es muy plana , no puede tomar lugar ninguna reducción por oxígeno . La reducción en un sistema redox más fuerte que  $O_2 / H_2O$  por ejemplo  $HNO_3 / HNO_2$  , por eso se da la posibilidad que tome lugar la disolución del metal bajo la reducción del sistema redox mencionado .

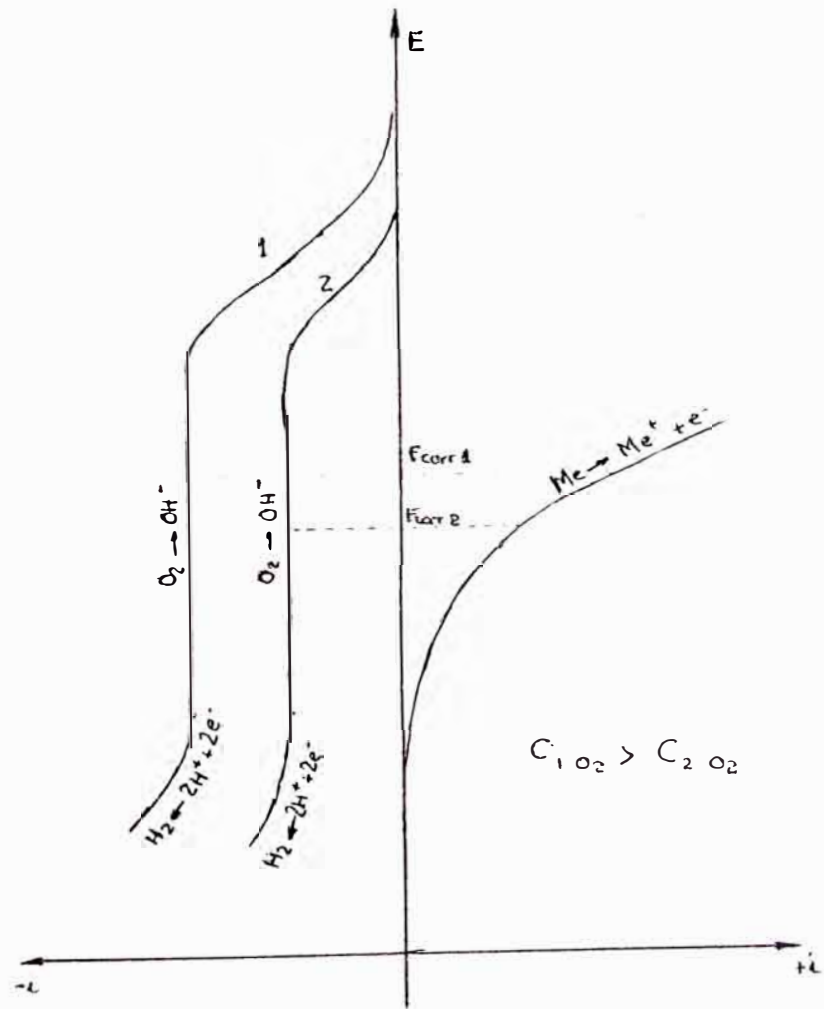
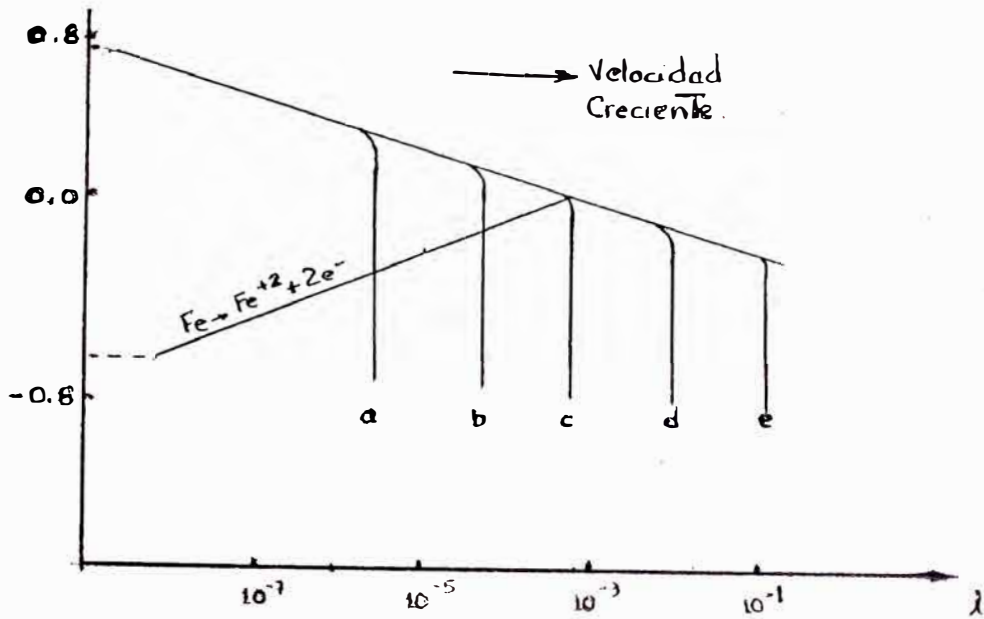
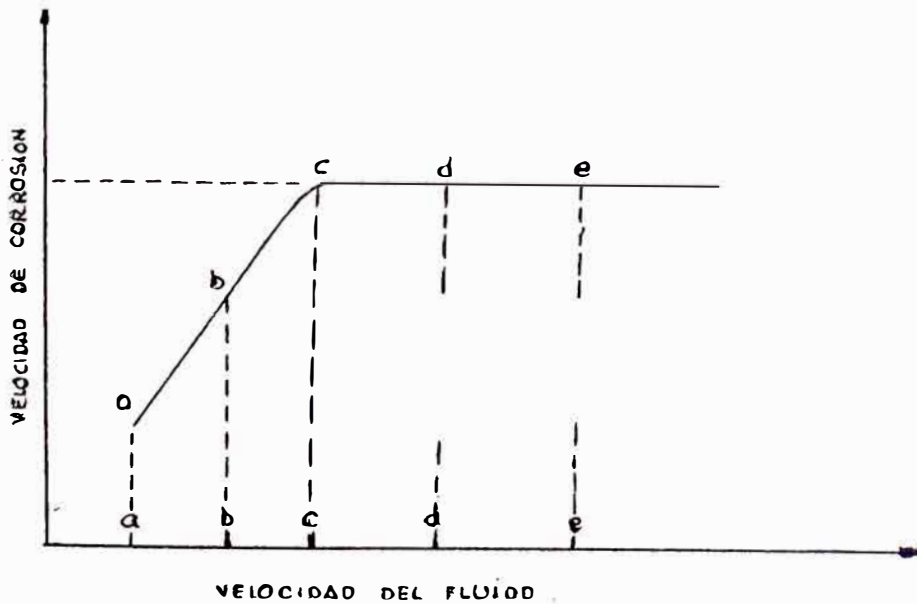


GRAFICO Nº 1

GRAFICO Nº 2



Efecto de la velocidad del fluido en la velocidad de corrosión en un proceso bajo control catódico por difusión



Variación de la velocidad de corrosión en función de la velocidad del fluido en proceso bajo control de difusión

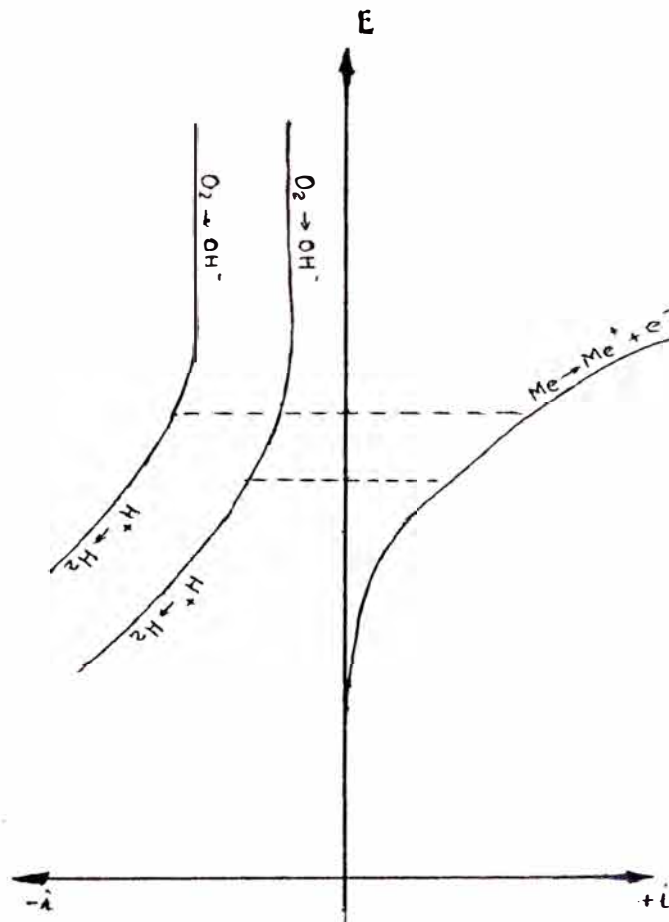


GRAFICO N° 3

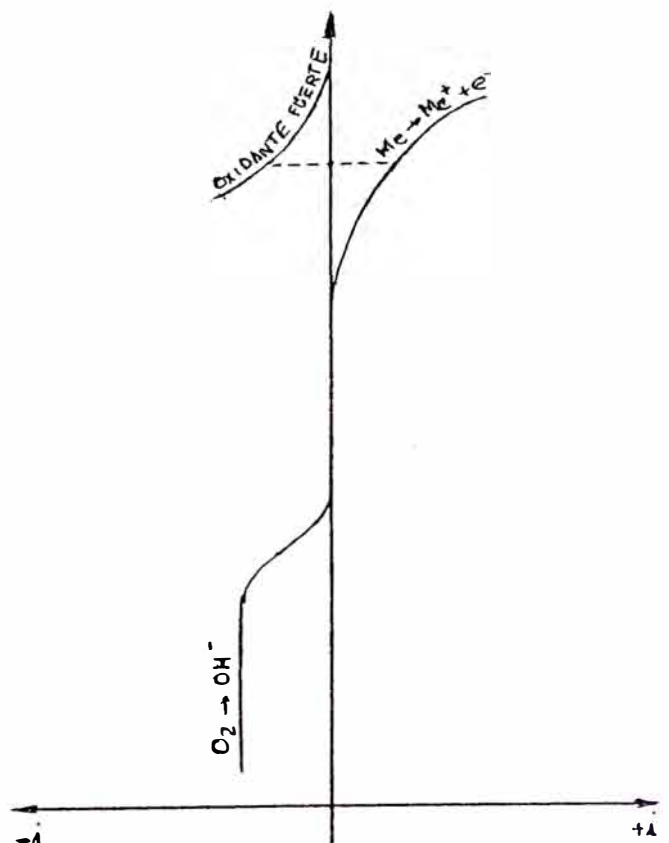


GRAFICO N° 4

**A N E X O V**

# PREPARACION , LIMPIEZA Y EVALUACION DE LOS CUPONES DE CORROSION PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION POR EL METODO GRAVIMETRICO

## OBJETIVO :

Esta práctica sugiere procedimientos para la preparación de cupones metálicos sólidos sin recubrimientos para ensayos de corrosión en laboratorio así como para la evaluación de los mismos al final del ensayo . Se ha enfatizado en la evaluación de la corrosión por mediciones de la pérdida en masa .

## MATERIAL DE TRABAJO :

- Cupones de dimensión tridimensional (14x120x4 mm. aprox.) que tiene que ser medido cuando el cupón ha sido preparado y limpiado .
- Solución de HCl al 20 % en peso con 2 gr de urotropina por litro de solución .
- Recipiente para la solución preparada .
- Escobilla , para raspado de los cupones .
- Luna de reloj .
- Secador
- Balanza de precisión . Precisión de hasta diez milésima de exactitud .
- Lija Nº 400
- Agua de enjuague ( Agua de caño ó Destilada )

PROCEDIMIENTO ANTES DEL ENSAYO  
( PREPARACION DEL CUPON )

Se lija el cupón para eliminar al máximo, los óxidos de la superficie Este proceso se realiza alternando las etapas de enjuague

Luego el cupón es sumergido en la solución preparada para decapar los óxidos fuertemente impregnados sobre la superficie metálica Se sumerge durante un minuto y luego es enjuagado y raspado con escobilla suave secado y pesado

Este anterior procedimiento se repite hasta que la diferencia de pesos entre las dos últimas pesadas sea pequeña Esto nos asegura que no existe óxidos sobre la superficie del cupón

Finalmente el cupón es, raspado con escobilla suave, secado y pesado En este instante el cupón está listo para ser utilizado en el ensayo

PROCEDIMIENTO DESPUES DEL ENSAYO  
( LIMPIEZA DEL CUPON )

Luego del ensayo el cupón es secado con sumo cuidado sobre una luna de reloj y pesado

Después del pesado se enjuaga con agua y se hace un raspado con escobilla suave ( no metálica ) para luego secarlo y pesarlo

Se sumerge el cupón en la solución preparada durante 1 minuto Después se enjuaga se raspa con escobilla suave se seca y se pesa El proceso se repite hasta

que la diferencia de peso de las dos últimas medidas (debido a la eliminación de los óxidos) se lleguen a valores pequeños y constantes (correspondiente a la disolución del metal por la solución decapante) esto nos asegura que todos los óxidos han sido eliminados



A N E X O VI

## ANALISIS DE LA INHIBICION DEL MOLIBDATO DE SODIO EN PRESENCIA DE CLORUROS

De pruebas llevadas a cabo por inmersión en laboratorio (22) utilizando agua con un contenido de cloruros de 152 y 304 ppm (ver análisis en la tabla N<sup>o</sup> 1) se obtuvieron los datos de velocidad de corrosión para el acero al carbono ASSI 1010 laminado en frío, para diferentes concentraciones adicionadas de molibdato de sodio como  $\text{Na MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , y a dos diferentes temperaturas para el sistema (25°C y 70°C). Los resultados se presentan en las tablas N<sup>o</sup>2 y N<sup>o</sup>3.

De estos resultados podemos ver que a temperatura ambiente 165 ppm de  $\text{MoO}_4^{2-}$  inhibieron la corrosión del acero. Ninguna inhibición fue obtenida con 66 ppm de  $\text{MoO}_4^{2-}$ . La inhibición de corrosión fue completa y no hubo pérdida de peso a una baja concentración de cloruros (152 ppm de cloruros), mientras a una alta concentración de cloruros (304 ppm de cloruros) una pequeña pérdida de peso fue obtenida. Una mayor concentración de molibdato fue necesario para inhibir la corrosión del acero a la temperatura de 70°C, aproximadamente 500 ppm.

TABLA Nº1

El agua utilizada para este análisis tiene la siguiente composición :

- Cloruro	152 y 304 ppm
- Sulfato	352 ppm
- Bicarbonato	123 ppm
- Carbonato	14 ppm
- pH	8.7 (controlado)

TABLA Nº2

VELOCIDADES DE CORROSION DE ACERO AL CARBONO  
A TEMPERATURA AMBIENTE

Cantidad de Molibdato adicionado			Velocidad de corrosión mg/dia.dm <sup>2</sup>		
ppm de			152 ppm Cl	304 ppm Cl	
Na	MoO <sub>4</sub>	2H <sub>2</sub> O			
2	4	2			
			MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
			4		
0			0	105	129
5			3.3	-	85
10			6.6	-	104
50			33.1	-	69.8
100			66.1	48.7	65.5
250			165.0	nd	7.8
500			331.1	nd	0.1
750			496.0	nd	nd
1000			561.0	nd	nd

TABLA N°3

A TEMPERATURA DE 70°C

Cantidad de Molibdato adicionado			Velocidad de corrosión mg/dia.dm <sup>2</sup>		
ppm de			152 ppm Cl	304 ppm Cl	
Na	MoO <sub>4</sub>	2H <sub>2</sub> O	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		
2	4	2	4		
0			0	157	85.0
100			66.1	222	124.0
250			165.0	44.2	71.6
500			331.0	15.2	10.0
750			496.0	4.2	5.1
1000			661.0	5.5	1.1

## EXPERIMENTOS DE POLARIZACION

Las curvas de Polarización fueron obtenidas para un electrodo de acero 1010 en una solución conteniendo (a 25°C) :

- Molibdato	496 ppm
- Cloruro	304 ppm
- Sulfato	352 ppm
- Bicarbonato	123 ppm
- Carbonato	14 ppm

y que son mostradas en las gráficas del 1 al 5 .

De la gráfica (1) :

- **Curva A** : Muestra la curva de polarización en una solución aereada . El potencial de corrosión es  $-0.213$  (SCE) . La rama anódica de la curva exhibe una región pasiva entre el potencial de corrosión y aproximadamente 0 voltios sobre el cual la densidad de corriente de polarización fue del orden de  $10^{*(-7)}$  amp/cm esta es, una velocidad de corrosión despreciable para estas condiciones . El estado pasivo terminó en un irregular aumento de la corriente de polarización indicando el comienzo de una corrosión por picadura . Efectivamente se observó picaduras en el electrodo después del experimento de polarización .
- **Curva B** : Presenta el desarrollo en una solución aereada libres de iones molibdato . La curva de polari-

zación tiene una muy empinada pendiente en el potencial de corrosión (-0.598 volt.) , indicando una apreciable velocidad de corrosión . La corriente de polarización anódica se incrementa rápidamente con el incremento del potencial y no toma lugar la ninguna pasivación . La corrosión de la superficie del electrodo fue general .

**De la gráfica (2) :**

En una solución nitrogenada aquí el potencial de corrosión es considerablemente más activo que en la solución aereada (-0.813 volt. comparado a -0.216 volt. (SCE)) , y el comportamiento de la polarización en la vecindad del potencial de corrosión , indica que el electrodo se corroerá en una solución desaereada a una velocidad apreciable . La curva de polarización anódica presenta un pico crítico de  $2.6 \times 10^{(-4)}$  amp/cm en -0.585 volt. seguido de una región pasiva que termina alrededor de -0.08 a -0.05 volt. con una irregular elevación de la corriente . Examinando el electrodo después del experimento se observó corrosión por pica-dura .

**De la gráfica (3) :**

Solución saturada con nitrógeno conteniendo 496 ppm del ión molibdato . El potencial de corrosión en esta solución fue de -0.730 volt. . A la derecha del potencial de corrosión la corriente de polarización crece

hasta un máximo de  $3.3 \times 10^{-4}$  amp/cm (-0.400 a a -0.360 volt.) luego del cual la corriente desciende hasta  $10^{-6}$  amp/cm entre -0.120 hasta 1 voltio . Más allá de 1 voltio la corriente crece nuevamente , debido a la evolución de oxígeno en electrodo pasivado . Después del experimento se observó en el electrodo la presencia de una película visible y fuertemente adherente .

De la gráfica (4) :

Gráfico del potencial en el tiempo de una solución aereada conteniendo 496 ppm de  $\text{MoO}_4^{2-}$  . Aquí el potencial inicialmente es irregular , decreciendo lentamente y quedando alrededor de los 13.5 minutos en los valores correspondientes a la corrosión activa (-0.660 a -0.500 voltios (SCE)) . Entonces el electrodo se pasiva espontáneamente y el potencial de corrosión cambia a un valor de -0.250 volt. (estado pasivo) , que gradualmente asumió valores más nobles a medida que el tiempo de inmersión se incremento . De acuerdo a la gráfica (1) , (2) las velocidades de corrosión serían despreciables . Las películas desarrolladas bajo estas condiciones para la mayoría de los casos fueron demasiado delgado para un análisis al microscopio .

## De la gráfica (5)

Gráfico del potencial en función del tiempo de una solución nitrogenada con 496 ppm de  $\text{MoO}_4^{2-}$ . El potencial de corrosión tomó el valor de  $-0.810$  voltios y permaneció fijo en este valor durante el experimento (1 día) no ocurriendo pasivación espontánea y de acuerdo con la gráfica (2) el electrodo se corroería a una velocidad apreciable. En estas condiciones la probeta no llegó a pasivarse y su potencial de corrosión se mantuvo alrededor de  $-0.700$  volt.(SCE). Además en la superficie de la probeta se desarrolló un depósito grueso negro no adherente sobre su superficie presumiblemente óxido de hierro.



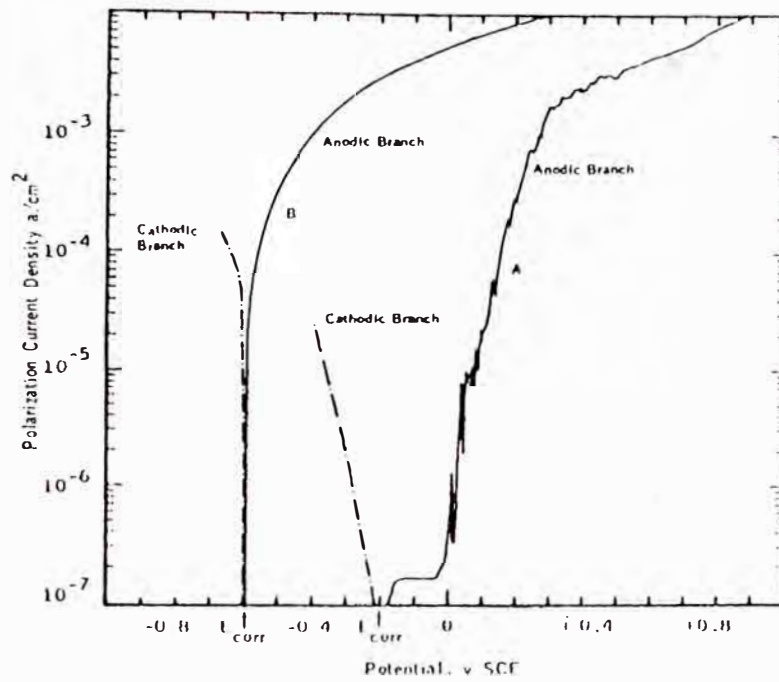


GRAFICO Nº 1

Curvas de Polarización Potenciodinámica para el acero 1010 en solución aerada  
 Curva A : solución con 496 ppm de  $\text{MoO}_4^{2-}$   
 Curva B : solución sin inhibidor 4

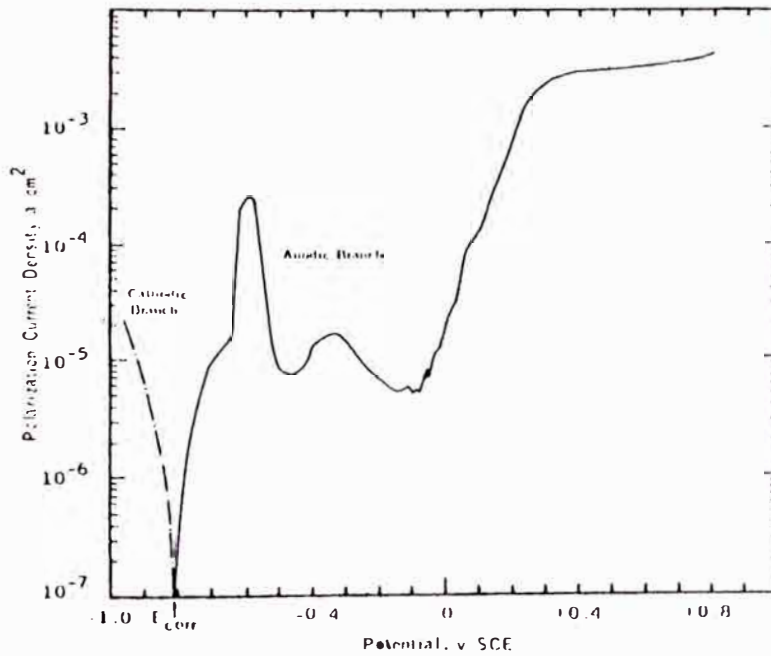


GRAFICO Nº 2

Curva de Polarización Potenciodinámica para el acero 1010 en solución nitrogenada con 496 ppm de  $\text{MoO}_4^{2-}$   
 4

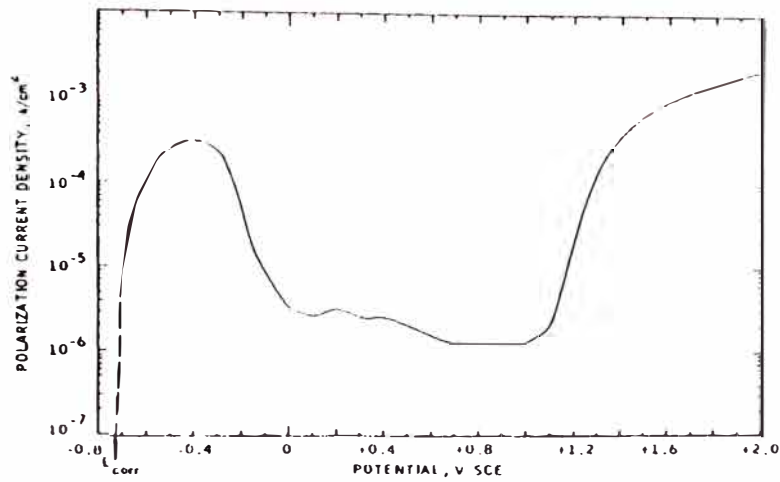


GRAFICO Nº 3

Curva de Polarización Potenciodinámica para el acero en solución nitrogenada con 496 ppm de MoO<sub>3</sub> a 25°C

4

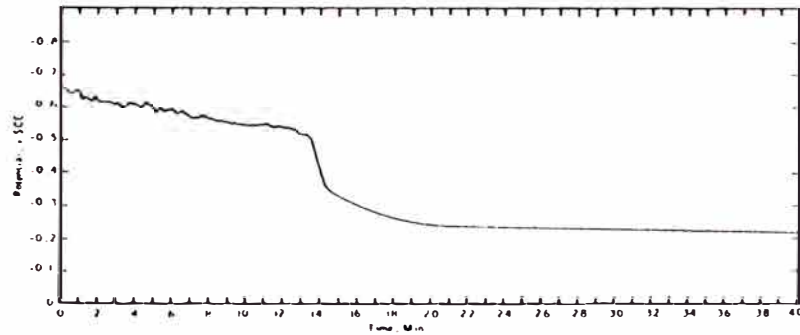


GRAFICO Nº 4

Desarrollo del potencial de corrosión de acero 1010 en solución aerada con 496 ppm de MoO<sub>3</sub>

4

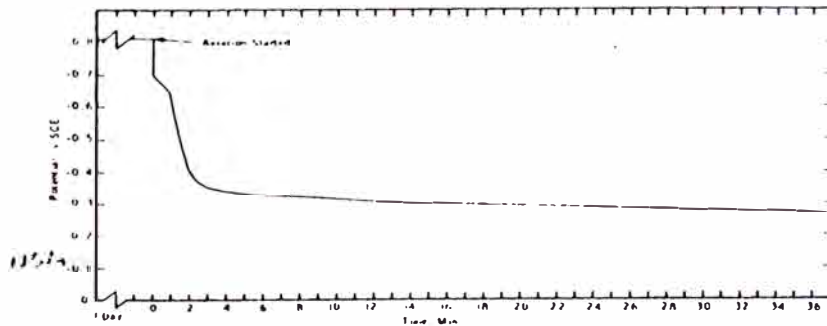


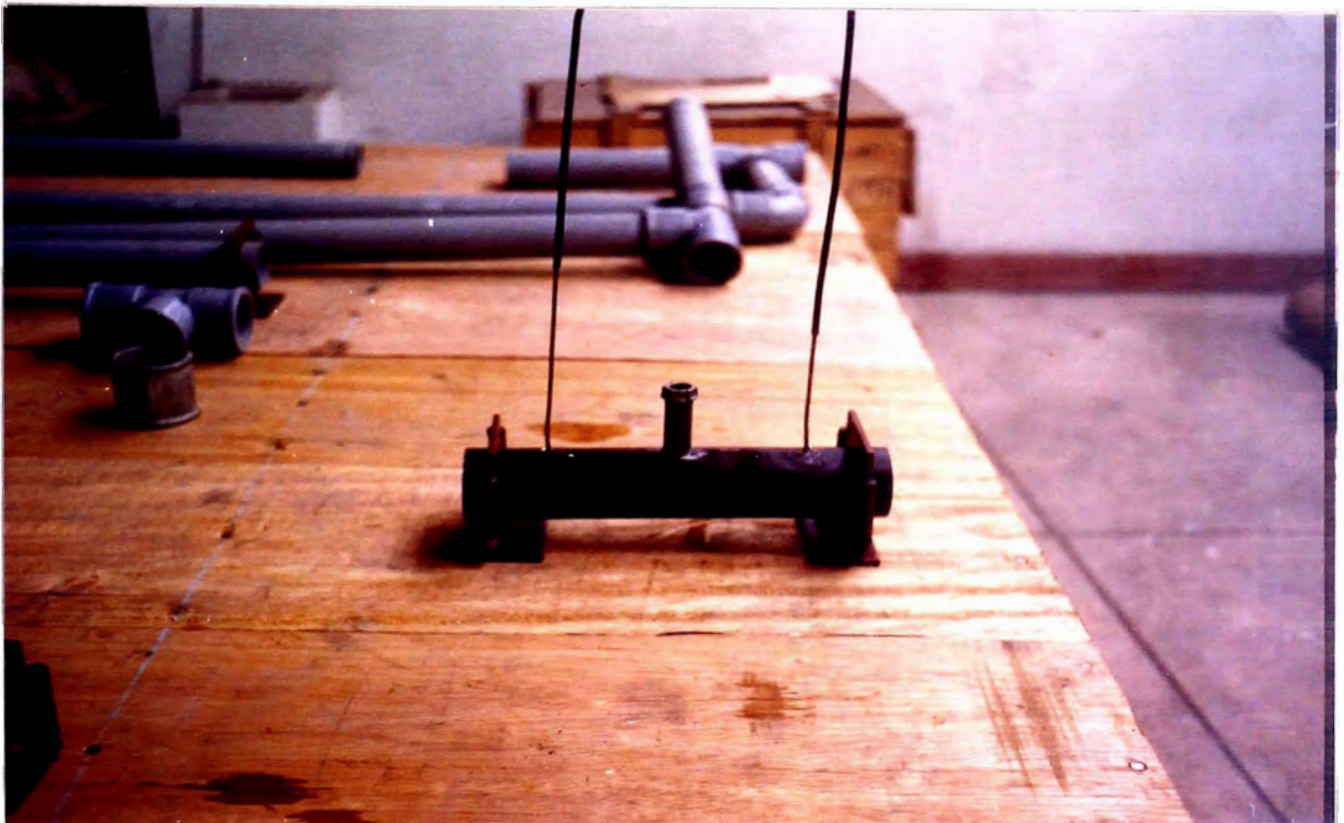
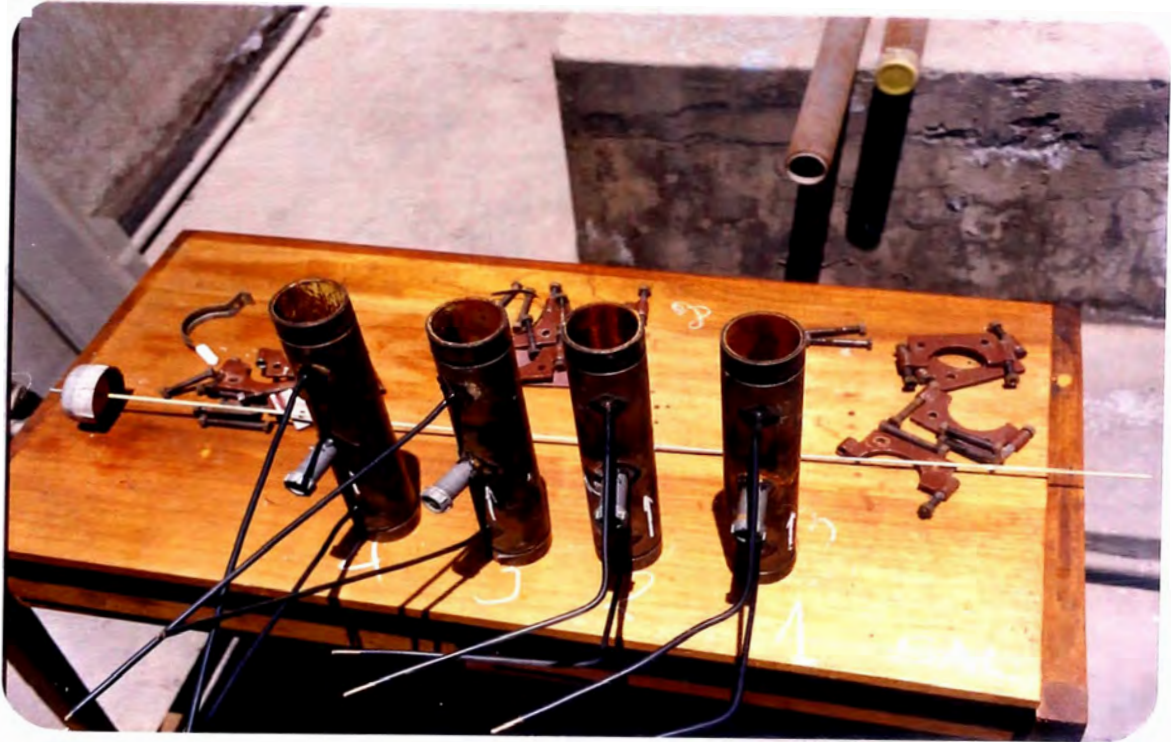
GRAFICO Nº 5

Desarrollo del potencial de corrosión de acero 1010 en solución nitrogenada con 496 ppm de MoO<sub>3</sub>

4

**A N E X O V I I**

# MONTAJE DE LA PLANTA PILOTO



Montaje de la probeta de corrosión  
Acero al carbono



Instalación de la probeta de corrosión en el sistema de tuberías



Conexión del Potenciostato con la celda de corrosión



Pretratamiento de los  
cupones de corrosión

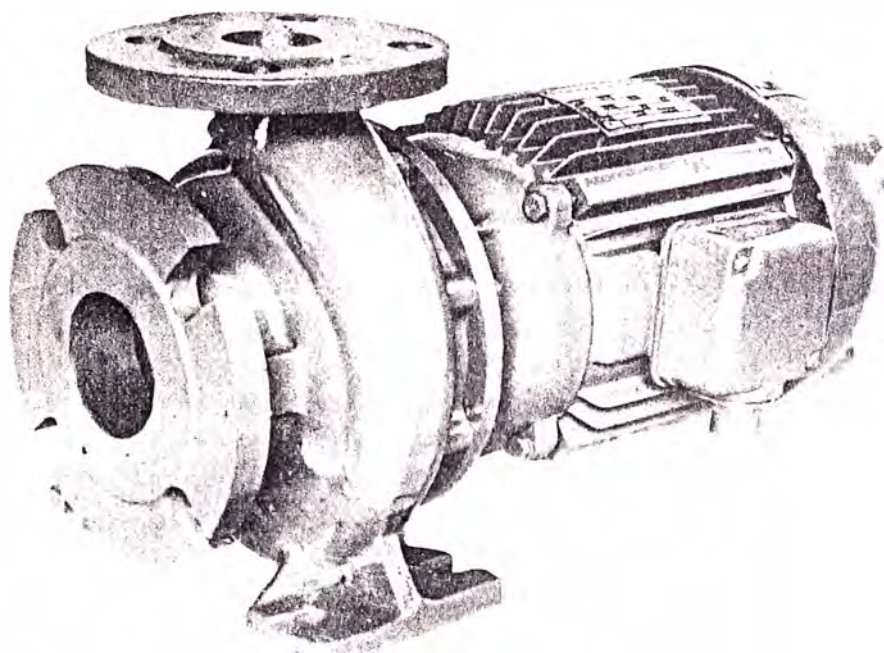


Instalación de los cupones de corrosión en la planta piloto



Vista frontal y lateral  
de la planta piloto





## **1. Descripción General**

Diseñadas bajo conceptos hidráulicos avanzados, eminentemente funcionales. La ejecución según norma ISO garantiza la sustitución perfecta con las bombas de otros fabricantes, sin necesidad de cambios en la instalación. Un mínimo de componentes garantiza un servicio eficiente y libre de mantenimiento gracias a su construcción simple y robusta. Bomba y motor están unidos mediante pernos formando una unidad compacta. El impulsor está montado sobre el eje del motor especialmente diseñado para esta aplicación, evitando vibraciones y asegurando un perfecto alineamiento.

### **2.1 Motor Monofásico**

Standard Bomba Jet Nema Frame 56J tipo C, aplicable para corriente monofásica de 50/60 ciclos, 115/230 voltios, 2850/3450 RPM. Con ventilación abierta a prueba de goteo; rodamientos sellados prelubricados, con protector térmico contra sobrecarga.

### **2.2. Motor Trifásico**

Norma IEC, aplicables para corriente eléctrica de 60 ciclos 220/440 voltios o alternativamente 50 ciclos 380 voltios, girando a 3450 RPM ó 2850 RPM, con rodamientos sellados prelubricados, factor de servicio unitario, con aislamiento Clase E.

## **3. Caja**

Brida y base de hierro fundido gris (A48CL30B), alternativamente se suministran en bronce o acero inoxidable.

## **4. Impulsor**

De hierro fundido gris (A48CL30B) de alta calidad, diseñado para la máxima eficiencia de bombeo. Maquinado y balanceado electrónicamente para evitar vibraciones. Alternativamente se suministra en bronce o acero inoxidable.

## **5. Sello Mecánico**

Marca John Crane, construido con elementos de acero y buna, caras de cerámica y carbono, permitiendo la operación en condiciones severas hasta de 90°C y presiones hasta 75 PSI. No requiere ajuste o mantenimiento.

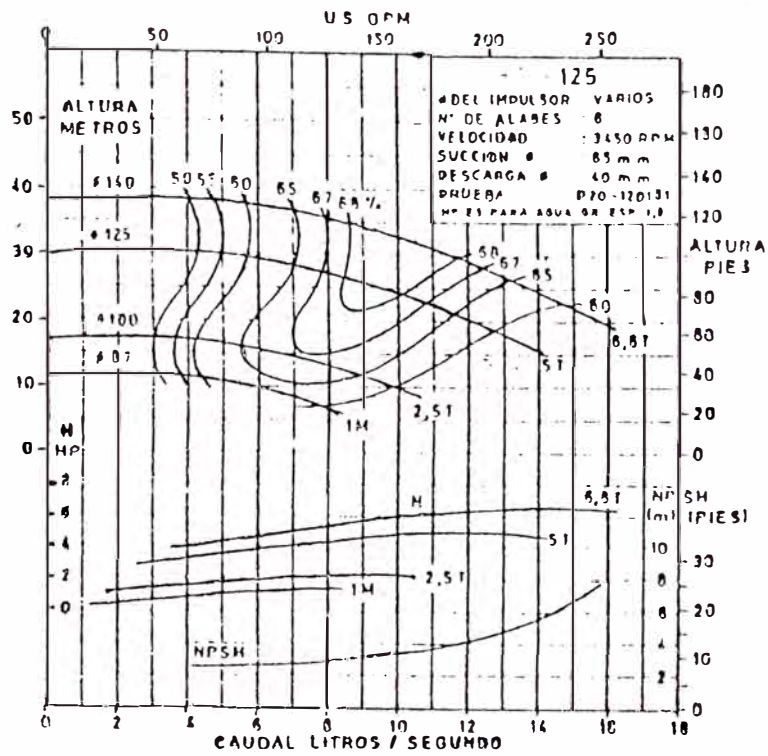
## **6. Pruebas**

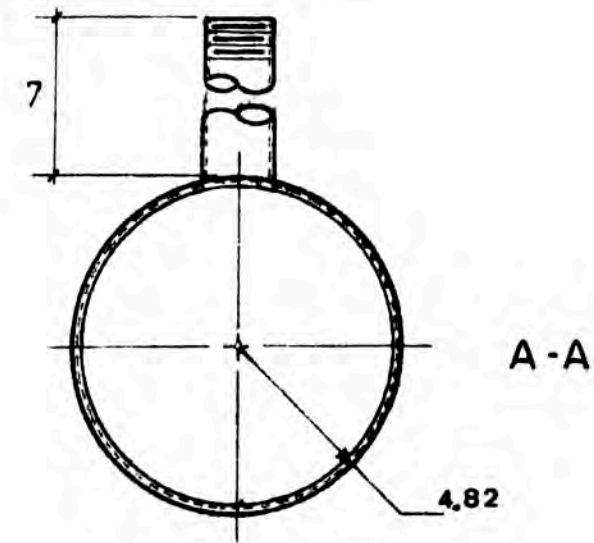
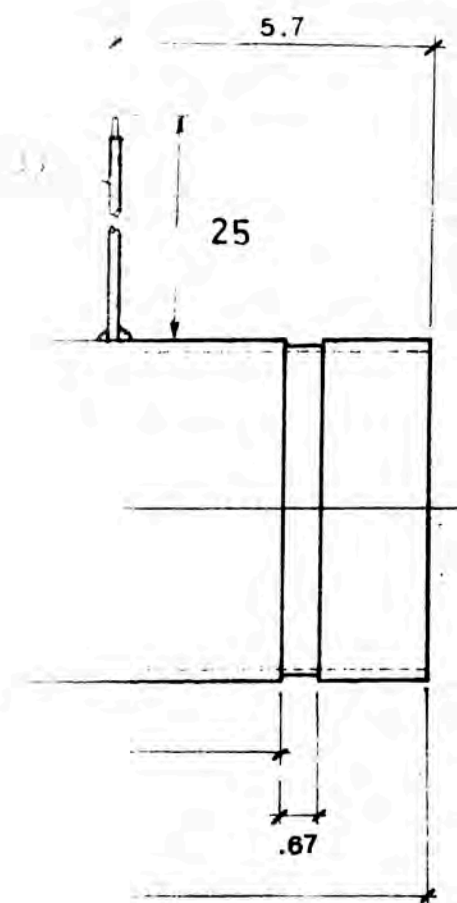
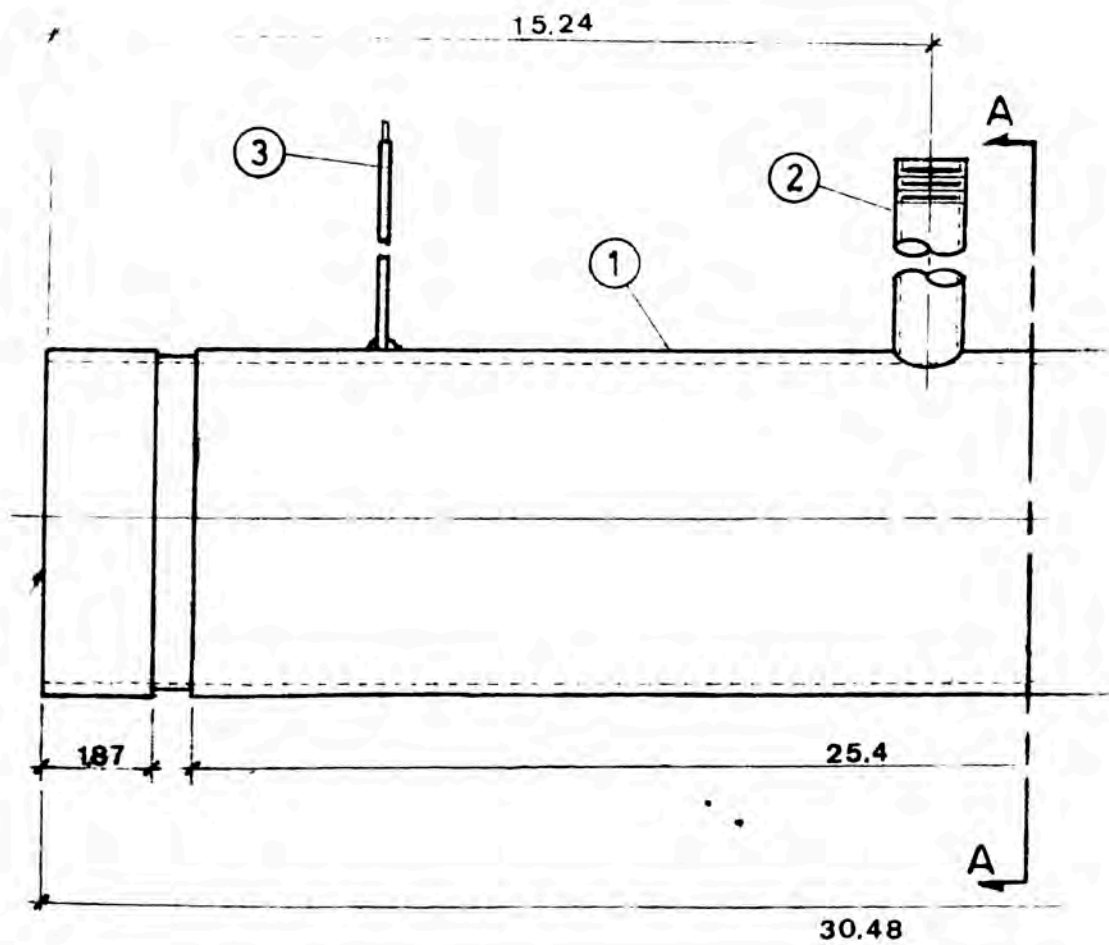
Cada bomba HIDROSTAL, es sometida a diversas pruebas en fábrica para garantizar un rendimiento satisfactorio en el lugar de aplicación.

## **7. Aplicaciones**

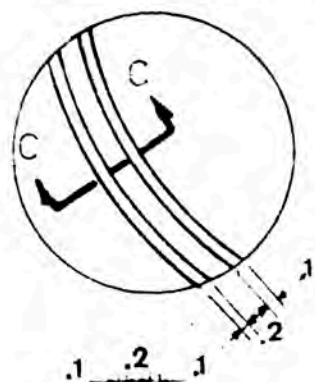
Edificios, Viviendas, Industrias, Minería, Talleres, Suministro de agua potable, Recirculación, Piscinas, sistemas de enfriamiento, Generación de presión.

## CARACTERISTICAS DE LA BOMBA

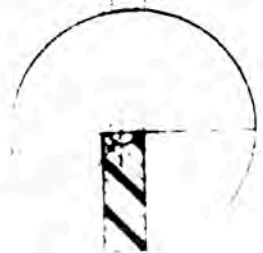




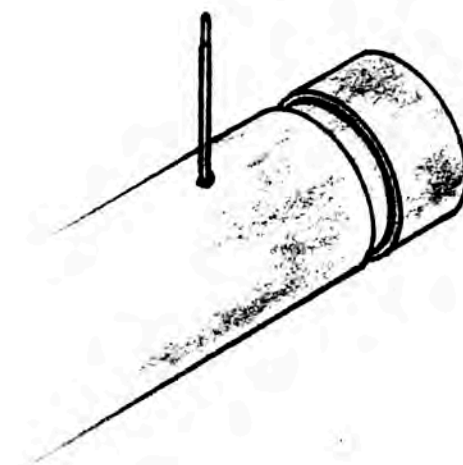
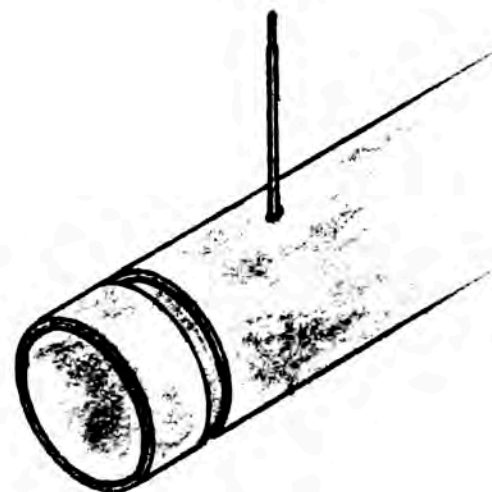
Detalle de borde



CORTE C-C



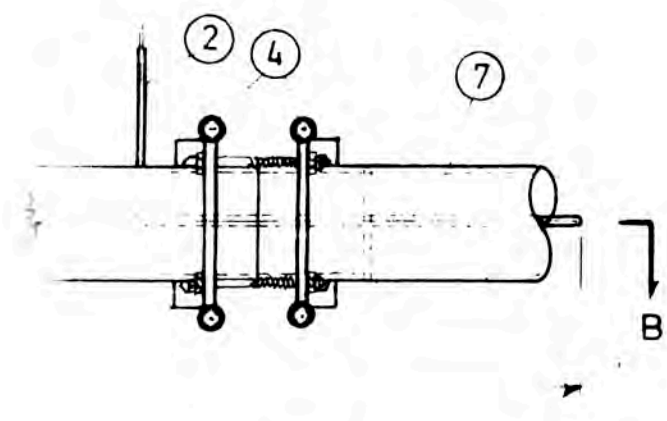
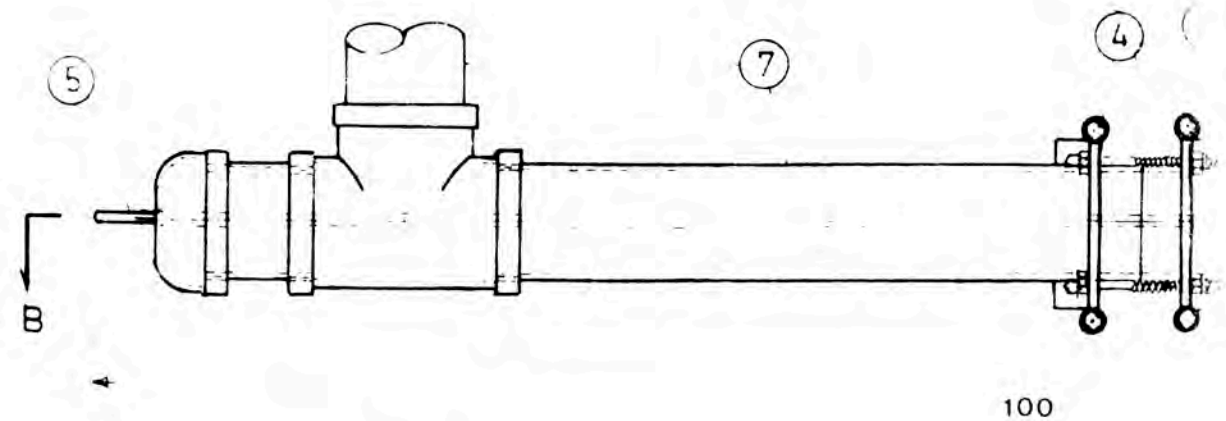
Hendidura media caña



- ① Cuerpo de acero al carbono
- ② Porta electrodo (P.V.C.)
- ③ Conductor de Cu revestido Nº 8

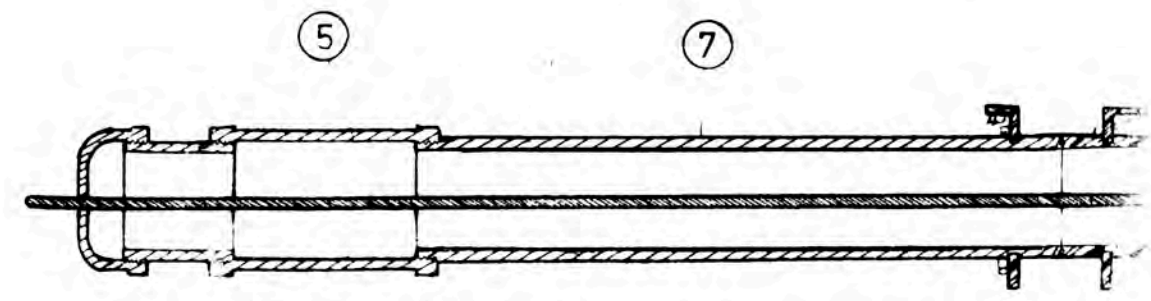
NOTA: medidas en centímetros

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA	DIS. POR: P.P. E.M. J.Z.
PLANTA PILOTO PARA EVALUACION DE: INHIBIDORES DE CORROSION	DIB. POR: A.H.S.
PROBETA DE ACERO AL CARBONO	REV. APROB.: P. PIZARRO
15.7.88	FIRMA

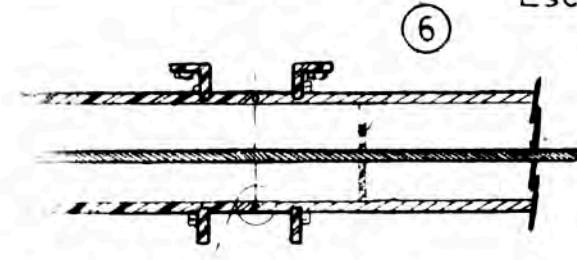


100

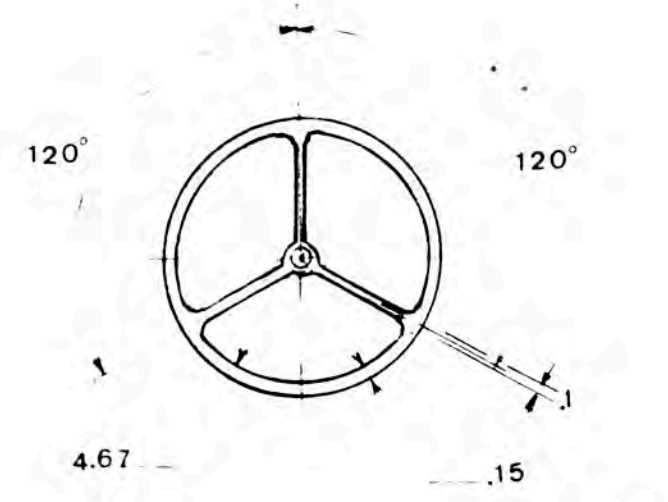
Esc. 2:5



CORTE B-B



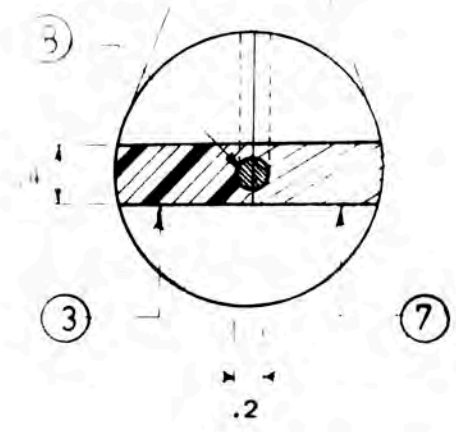
- ① Electrodo Ag/AgCl
- ② Conductor de Cu revestido Nro.8
- ③ Probeta
- ④ Brida de sujeción
- ⑤ Contra electrodo de acero inoxidable (DIAMETRO DE SECC 4 mm)
- ⑥ Soporte de ⑤
- ⑦ Tubería de PVC
- ⑧ Empaquetadura de caucho (O-ring)



Esc. 3:4

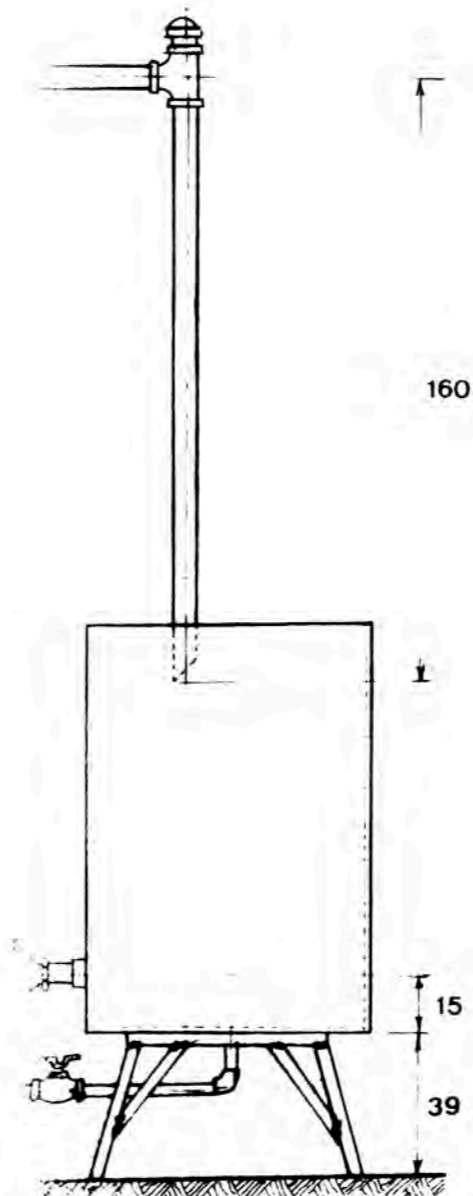
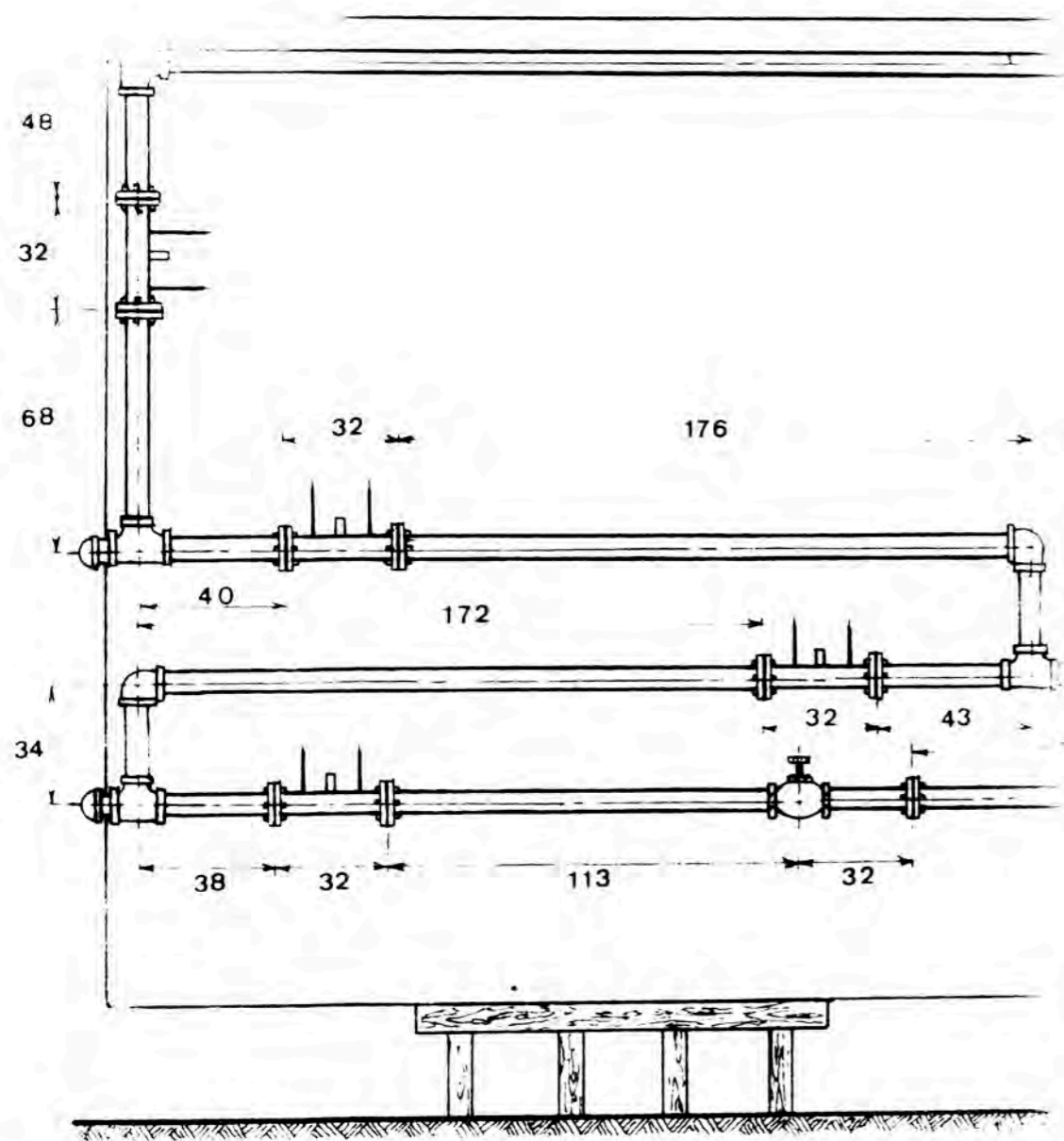


SOPORTE DE CONTRA ELECTRODO

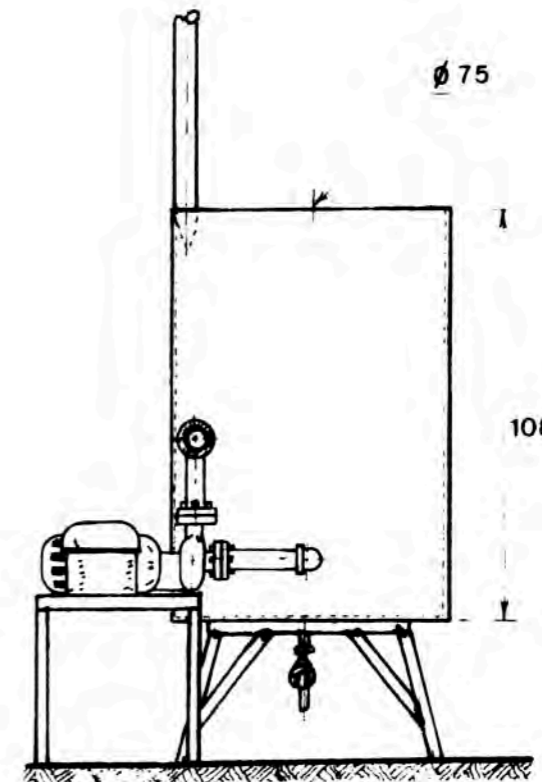


NOTA:  
Medidas en centímetros

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA	DIS. POR P.P. E.M. J.Z.
PLANTA PILOTO PARA EVALUACION DE INHIBIDORES DE CORROSION	DIB POR A.H.S.
	REV. APROB. ING. P. V. TARRA



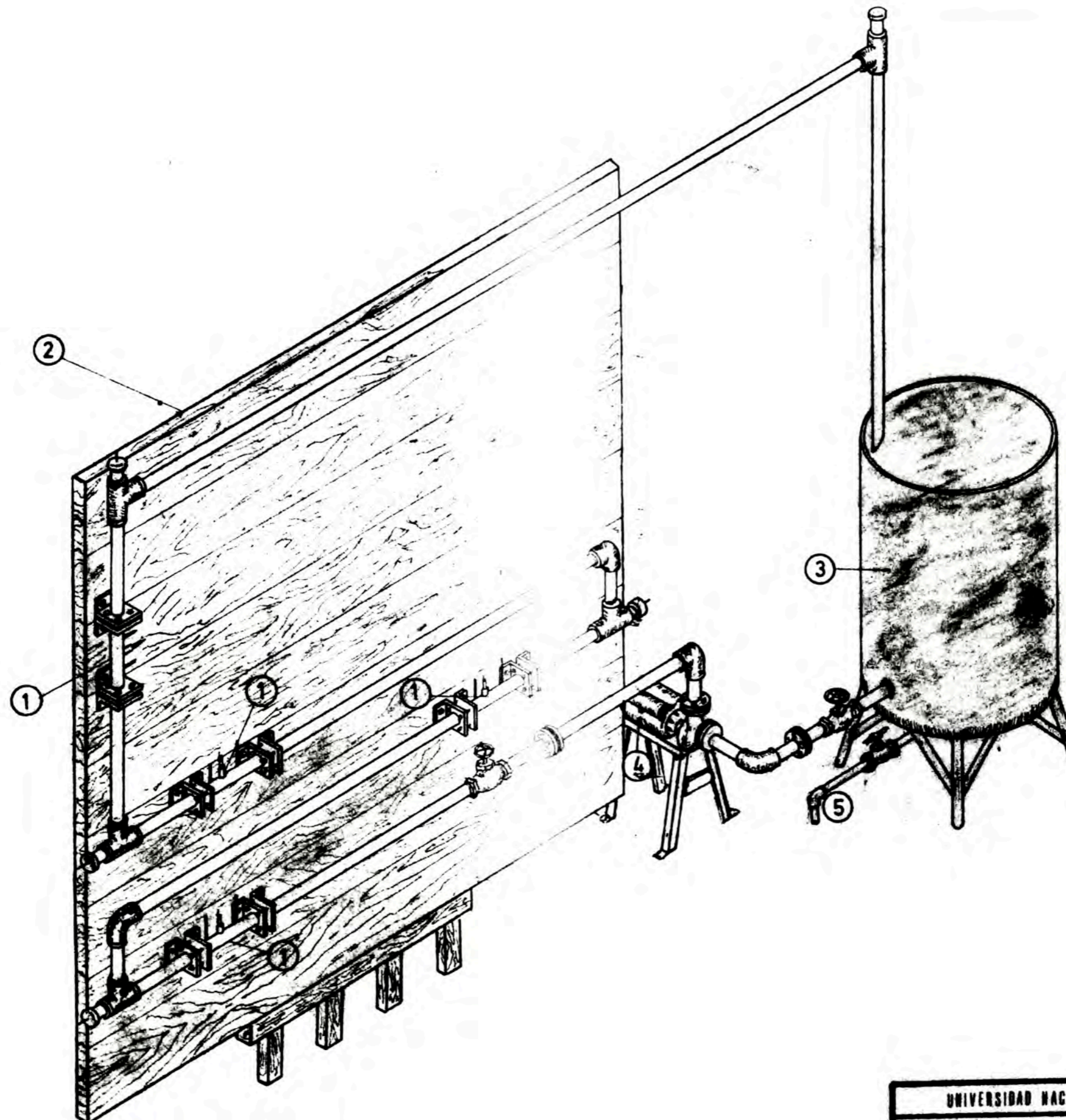
Drenaje



CORTE A-A

NOTA: Las medidas en centímetros

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA	DIS. POR: P.P. E.M. J.Z.
PLANTA PILOTO PARA LA EVALUACION DE INHIBIDORES DE CORROSION	DIB. POR: A.H.S.
	REV. APROR. NÚM. P. 1/1981



- ① Probeta
- ② Soporte vertical de madera
- ③ Tanque para agua de enfriamiento
- ④ Bomba
- ⑤ Drenaje

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA		DIB. POR: P.P. E.M. J.Z.	
PLANTA PILOTO PARA EVALUACION DE INHIBIDORES DE CORROSION		DIB. POR: A.N.S.	
ISOMETRICO DEL SISTEMA		REV. APROB.: ING° P. PIZARRO	
FECHA: 15.7.88	ESCALA: 1:20	FIRMA:	

A N E X O V I I I

## ANALISIS DE LAS AGUAS DE ENFRIAMIENTO UTILIZADAS

Para el análisis del grado de corrosividad o de formación de depósitos (incrustaciones) del agua , se utiliza el Índice de Estabilidad de Ryznar .

### Para los datos del agua de pozo

STD :	645 mg/l
T :	25 °C
pH :	7.3
Ca (como CaCO <sub>3</sub> )	430 mg/l

Alcalinidad M (como CaCO<sub>3</sub>) 384 mg/l

De estos datos pHs = 6.7

y IER = 6.1

Conclusión : Es un agua que tiende más a formar depósitos

### Para los datos del agua blanda

STD :	718 mg/l
T :	25 °C
pH :	8.4
Ca (como CaCO <sub>3</sub> )	55 mg/l

Alcalinidad M ( como CaCO<sub>3</sub>) 240 mg/l

De estos datos pHs = 7.8

y IER = 7.2

Conclusión : Es un agua que tiende más a ser corrosiva



## ANALISIS QUIMICO DEL AGUA DE ENFRIAMIENTO

Muestra: Un litro de agua proveniente del pozo existente en la Universidad Nacional de Ingeniería.

Hierro (Fe) .....	3 mg/l
Calcio (Ca) .....	172 mg/l
Magnesio (Mg) .....	7 mg/l
Sodio (Na) .....	26 mg/l
Bicarbonato ( $\text{HCO}_3$ )	234 mg/l
Carbonato ( $\text{CO}_3$ )...	0 mg/l
Hidróxido ( $\text{OH}$ )...	0 mg/l
Sulfato ( $\text{SO}_4$ ).....	179 mg/l
Nitrato ( $\text{NO}_3$ ).....	47 mg/l
Cloruros ( $\text{Cl}$ ).....	81 mg/l
Silice ( $\text{SiO}_2$ )	7 mg/l
Sólidos totales disueltos .....	645 mg/l
Alcalinidad p ( $\text{CaCO}_3$ )	0 ppm
Alcalinidad m ( $\text{CaCO}_3$ )	384 ppm
pH (25°C) .....	7.3

## ANALISIS QUIMICO DEL AGUA DE ENFRIAMIENTO

Muestra : Agua blanda utilizada en Lab. de Ing. Química de  
la UNI

Hierro (Fe) .....	0.5 mg/l
Calcio (Ca) .....	22.0 mg/l
Magnesio (Mg) .....	2.0 mg/l
Sodio (Na) .....	220.0 mg/l
Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> )	293.0 mg/l
Carbonato (CO <sub>3</sub> )...	8.0 mg/l
Hidróxido (OH <sub>3</sub> )....	0 mg/l
Sulfato (SO <sub>4</sub> ).....	156.0 mg/l
Nitrato (NO <sub>3</sub> ).....	--
Cloruros (Cl <sub>3</sub> ).....	99.0 mg/l
Silice (SiO <sub>2</sub> )	31.0 mg/l
Sólidos totales di- sueitos .....	718.0 mg/l
Alcalinidad p (CaCO <sub>3</sub> )	13.0 ppm
Alcalinidad m (CaCO <sub>3</sub> )	240.0 ppm
pH (25°C) .....	8.4

A N E X O IX

Anexo IX A

EVALUACION DE INHIBIDORES EN PLANTA PILOTO  
 MEDIDAS DE POTENCIAL DE REPOSO Y TEMPERATURA  
 PRUEBA N<sup>o</sup> 4A  
 FECHA: 23-08-88 AL 27-08-88  
 AGUA DE ENFIAMIENTO: AGUA BLANDA + 200 PPM DE INHIBIDOR

FECHA	HORA	TIEMPO (HORAS)	POTENCIAL (mV)	TEMP (°C)	pH	CONDUCTIVIDAD (μS/CM)
23-08-88	4:50	0.000	-525.9	21		
	4:55	0.083	-526.5	21		
	4:55	0.083	-482.8	21		
	4:56	0.100	-427.0	21		
	4:57	0.117	-392.0	21		
	4:58	0.133	-369.0	21		
	4:59	0.150	-357.0	21		
	5:00	0.167	-346.0	21		
	5:01	0.183	-340.1	21		
	5:02	0.200	-334.5	21		
	5:03	0.217	-330.0	21		
	5:05	0.250	-320.0	21		
	5:06	0.267	-318.5	21		
	5:07	0.283	-316.5	21		
	5:08	0.300	-314.5	21		
5:13	0.383	-302.0	21			
24-08-88	3:00	22.167	-274.6	31	8.96	1193
25-08-88	2:00	45.167	-261.6	31	9	1148
26-08-88	11:00	66.167	-253.3	32	8.96	1192
27-08-88	12:00	91.167	-242.3	32		

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE LA VELOCIDAD DE CORROSION  
 PRUEBA N° 4A  
 FECHA: 23-08-88 AL 27-08-88  
 AGUA DE ENFRIAMIENTO: AGUA BLANDA +200 PPM DE INHIBIDOR

CUPON OPERACION	TIEMPO (MINUTOS)	I PESO GRAMOS	II PESO GRAMOS	III PESO GRAMOS
PESO INICIAL		39.9561	42.3511	42.6602
SIN LIMPIEZA		39.9569	42.3523	42.6617
LAVADO				
RASCADO				
ACIDO + RASCADO	1	39.9501	42.3445	42.6517
ACIDO + RASCADO	2	39.9473	42.3420	42.6488
ACIDO + RASCADO	3	39.9458	42.3409	42.6473

CUPON	I		II		III	
	TIEMPO (MINUTO)	PESO GRAMOS	PESO GRAMOS	PESO GRAMOS	PESO GRAMOS	PESO GRAMOS
0	39.9561	0.0000	42.3511	0.0000	42.6602	0.0000
1	39.9501	0.0060	42.3445	0.0066	42.6517	0.0085
2	39.9473	0.0088	42.3420	0.0091	42.6488	0.0114
3	39.9458	0.0103	42.3409	0.0102	42.6473	0.0129

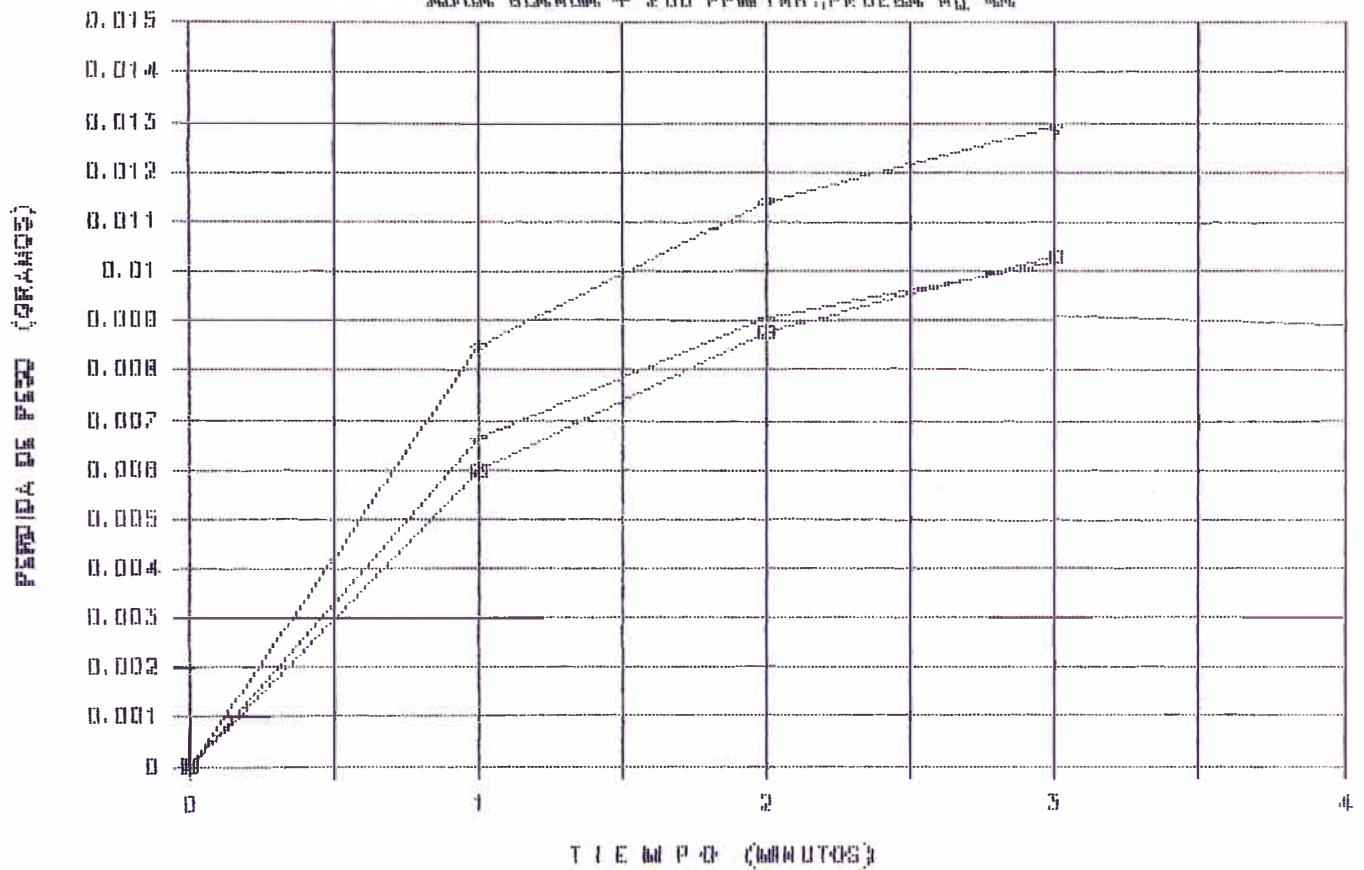
---

VARIABLE	UNIDAD	CUPON I	CUPON II	CUPON III
PESO INICIAL	(GRAMOS)	39.9561	42.3511	42.6602
PESO FINAL	(GRAMOS)	39.9638	42.3592	42.6703
PERDIDA DE PESO	(GRAMOS)	0.0077	0.0081	0.0101
TIEMPO	(HORAS)	98.166	98.166	98.166
AREA DEL CUPON	(CM <sup>2</sup> )	44.36	44.24	44.02
VEL. DE CORROSION	(MPY)	0.77	0.82	1.02
PROMEDIO VEL CORR	(MPY)			0.87
AREA DEL TUBO	(CM <sup>2</sup> )			462.00
RESIST. POLARIZ.	(OHM)			15.07
B (GRAVIM.)	(MV)			13.26

---

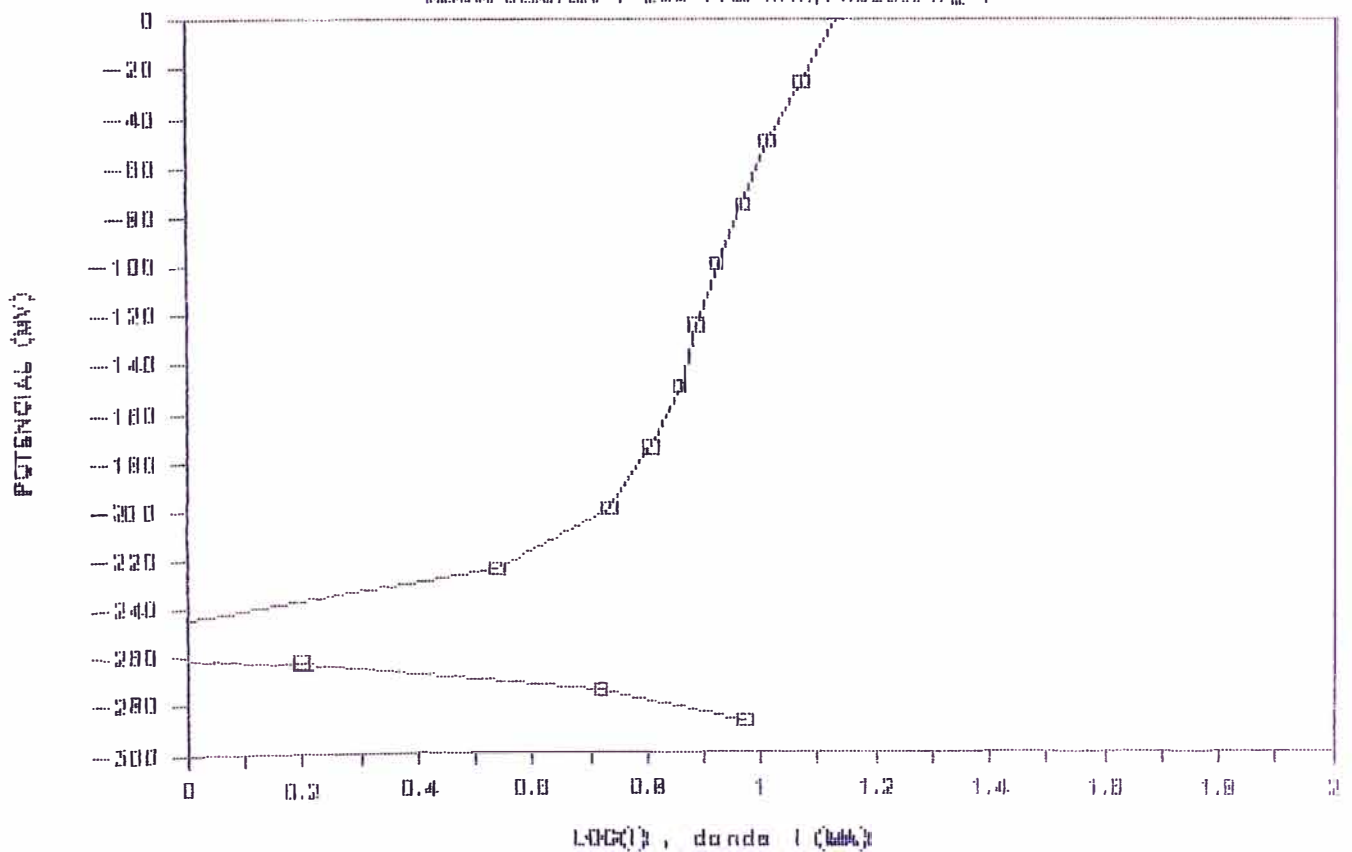
# DET. GRAV. DE VELOCIDAD DE CORROSION

AGUA BLANDA + 200 PPM Cl<sup>-</sup>, PRUEBA No. 46



# GRAFICO POTENCIAL VS LOG. DE CORRIENTE

AGUA BLANDA + 200 PPM Cl<sup>-</sup>, PRUEBA No. 46



MEDIDAS DE RESISTENCIA DE POLARIZACION

PRUEBA N° 4A

FECHA: 23-08-88 AL 27-08-88

AGUA DE ENFRIAMIENTO: AGUA BLANDA + 200 PPM DE INHIBIDOR

MIERCOLES 24-08-88

15:00 HORAS

DIF E (mv)	I (amp)	Rp (ohm)			
-2	0.352	5.688			
2	0.332	6.019	5.853		
-4	0.604	6.626			6.436
-10	1.430	6.995	6.887		
4	0.560	7.148			
10	1.352	7.395	7.195	6.645	6.854

JUEVES 25-08-88

14:00 HORAS

DIF E (mv)	I (amp)	Rp (ohm)			
-2	0.246	8.130			
2	0.224	8.949	8.539		
-4	0.379	10.554			9.545
-10	1.005	9.950	10.287		
4	0.399	10.020			
10	1.004	9.957	9.954	9.593	9.642

VIERNES 26-08-88

11:00 HORAS

DIF E (mv)	I (amp)	Rp (ohm)			
-2	0.187	10.712			
2	0.206	9.709	10.211		
-4	0.339	11.796			11.433
-10	0.848	11.791	13.457		
4	0.265	15.117			
10	0.880	11.364	11.577	11.748	12.063

SABADO 27-08-88

12:00 HORAS

DIF E (mv)	I (amp)	Rp (ohm)			
-2	0.250	8.003			
2	0.032	63.291	35.647		
-4	0.312	12.816			11.523
-10	0.727	13.749	15.262		
4	0.226	17.707			

10 0.626 15.987 14.868 21.926 32.328

FECHA	Rp	Rp	Rp	Rp
	(OHM) (2)	(OHM) (4)	(OHM) (10)	(OHM) (PROM)
24-08-88	5.853	6.887	7.195	6.645
25-08-88	8.539	10.287	9.954	9.593
26-08-88	10.211	13.457	11.577	11.748
27-08-88	35.647	15.262	14.868	15.065



ANEXO IX B

CUADRO DE LAS CONDICIONES DEL SISTEMA

	SIN INHIB.	50	100	200
POTENCIAL DE REPOSO (MV) (CON FLUJO AL ULTIMO DIA DE PRUEBA)	-416.7	-368.7	-272.3	-255.0
TEMPERATURA (DESPUES DE LA PRUEBA)	32	34	34	32
PH (ANTES DE LA PRUEBA)	7.7	8.2	7.9	-
PH (DESPUES DE LA PRUEBA)	9.06	8.9	8.9	8.96
CONDUCTIVIDAD ( S/cm) (ANTES DE LA PRUEBA)	1000	920	1100	-
CONDUCTIVIDAD ( S/cm) (DESPUES DE LA PRUEBA)	1272	1050	-	1192

Anexo IX C

RESUMEN DE DATOS POR DIA DE RESISTENCIA DE POLARIZACION

PRUEBA DEL Nº 1A AL Nº 4A

FECHA : DEL 07-06-88 AL 15-09-88

AGUA DE ENFRIAMIENTO : AGUA BLANDA + ( 0, 50, 100, 200 )

VALORES DE Rp EN OHMS PPM DE INHIBIDOR

SIN INHIBIDOR

	V (MV)					
	-2	2	-4	4	-10	10
DIA 2			5.128	1.600	3.861	2.000
DIA 3			4.651	1.611	3.778	1.966
DIA 4			5.330	1.580	4.080	1.950
DIA 5			4.106	1.585	3.947	2.016

50 PPM DE INHIBIDOR

	V (MV)					
	-2	2	-4	4	-10	10
DIA 2	4.741	2.829	4.141	3.115	3.830	3.250
DIA 3	2.957	2.390	3.856	2.753	3.510	2.899
DIA 4	2.856	2.644	3.239	2.896	3.298	2.952
DIA 5	2.581	2.936	3.272	3.187	3.157	3.152
	2.604	3.114				
	2.744	3.118				
DIA 6	2.744	2.610	2.881	2.594	3.018	2.764
	2.782	2.340	3.018			
	2.740	2.450				

100 PPM DE INHIBIDOR

	V (MV)					
	-2	2	-6	6	-10	10
DIA 2						
DIA 3	6.150	7.130	6.872	7.753	7.387	7.482
DIA 4			2.929	4.839	1.900	6.050
DIA 5		6.810	9.572	9.691	8.949	9.543
DIA 6	7.404	10.535	8.022			

200 PPM DE INHIBIDOR

	V (MV)					
	-2	2	-4	4	-10	10
DIA 2	5.688	6.019	6.625	7.148	6.995	7.395
DIA 3	8.132	8.950	10.555	10.019	9.950	9.957
DIA 4	10.709	9.708	11.794	15.113	11.791	11.364
DIA 5	8.004	63.096	12.814	17.710	13.750	15.987

## ANEXO IX D

## CUADRO DE EVALUACION DE DATOS

VARIABLES	CONCENTRACION DEL ION MOLIBDATO (PPM )			
	0	50	100	200
PESO INICIAL (gramos )	43.7155	52.6854	39.9530	39.9561
	39.9844	51.6989	43.1525	42.3511
	43.8262	48.5377	41.7389	42.6602
PERDIDA DE PESO (gramos )	0.871	0.206	0.0458	0.0077
	0.813	0.117	0.0566	0.0081
	0.866	0.147	0.0400	0.0101
AREA DEL CUPON (cm <sup>3</sup> )	38.84	44.54	38.39	44.36
	36.55	45.32	37.00	44.24
	39.30	43.12	37.80	44.02
TIEMPO (hora)	118.0	115	145.85	98.16
VELOCIDAD DE CORROSION (GRAVIMETRICO) (MPY)	82.57	11.41	3.79	1.02
AREA DEL TUBO (cm <sup>2</sup> )	462	462	462	462
RESISTENCIA DE POLARIZACION (ohm)	2.91	2.74	8.87	21.93
VELOCIDAD DE CORROSION (METODO DEL RPL) (MPY)	17.7	9.4	2.9	1.17
B (mv) (GRAVIMETRICO)	242.8	31.59	33.9	22.6

Icorr (MPY) (METODO DE LA INTERSECCION)	18.85	12.45	-	1.97
B (MV) (METODO DE LA INTERSECCION)	55.44	34.35	-	43.66
ba (mv)	246	270	-	138.5
bc (mv)	242	249	-	47.50
B (MV) (PENDIENTES DE TAFEL)	52.97	56	-	15.4
Icorr (MPY) (PENDIENTES DE TAFEL)	18.01	20.30	-	0.69

ANEXO IX E

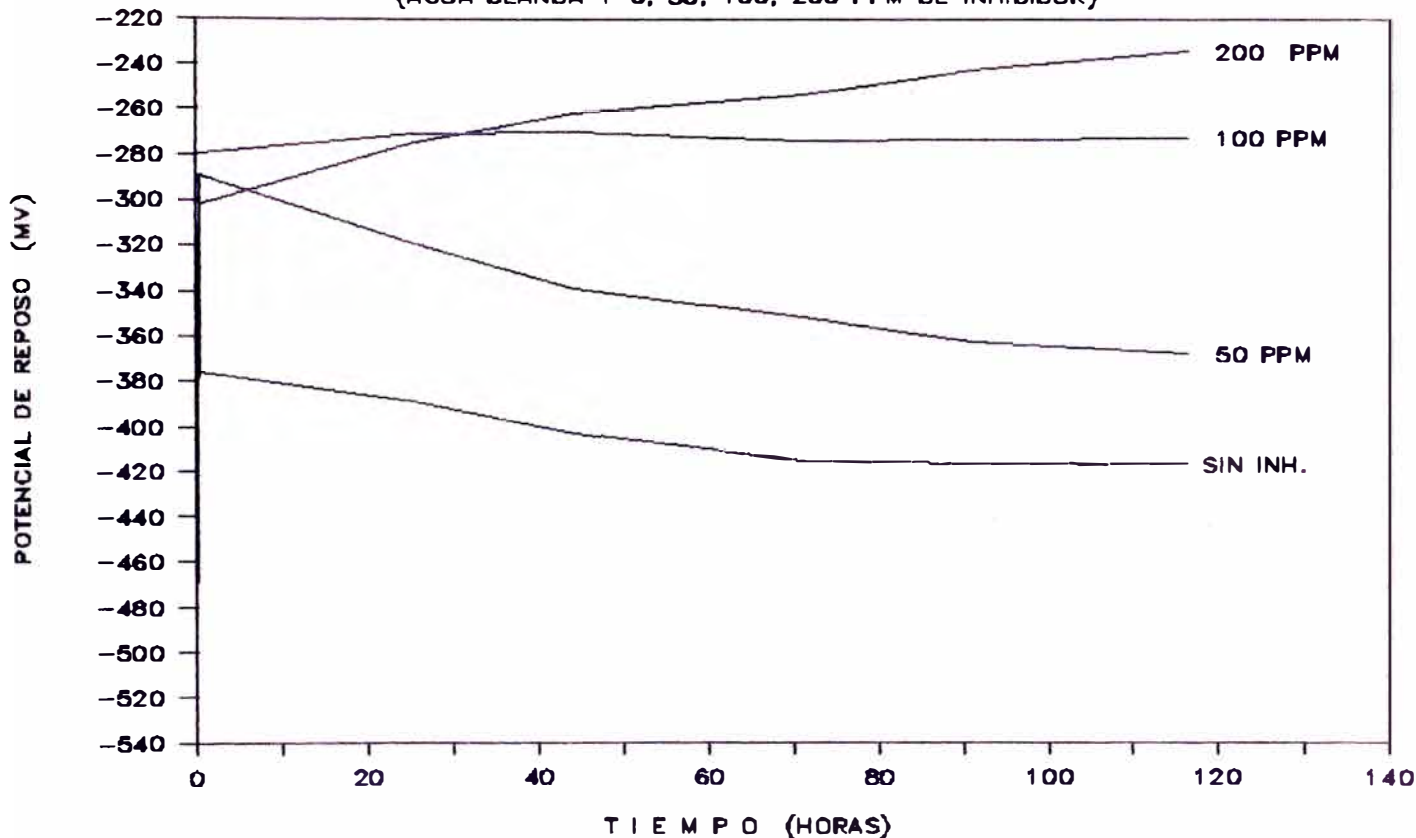
EVALUACION PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE  
CORROSION POR DIA , POR EL METODO GRAVIMETRICO

PESO INICIAL (gramos)	53.0990 51.7522 44.2972	43.7155 39.9844 43.8262
PERDIDA DE PESO (gramos)	0.4829 0.7012 0.7714	0.8710 0.8129 0.8657
AREA DEL CUPON (cm <sup>2</sup> )	45.18 38.49 44.82	38.84 36.55 44.82
PERDIDA DE PESO CON RESPECTO AL 1er CUPON	0.4829 0.8231 0.7776	1.044
DIFERENCIA DE PESO CON RESPECTO A LA MEDIDA ANTERIOR	0.4829 0.3402 -0.0455	0.1813
TIEMPO TRANSCURRIDO CON RESPECTO A LA MEDIDA ANTERIOR (HORA)	44.25 26.90	45.13
VELOCIDAD DE CORROSION GRAVIMETRICO POR DIA (MPY)	105.85 122.85	38.96
RESISTENCIA DE POLARIZACION (ohm)	3.15 3.00 3.24	2.91
B (MV) (GRAVIMETRICO)	336.5 371.3	114.6

A N E X O X

# POTENCIAL DE REPOSO VS TIEMPO

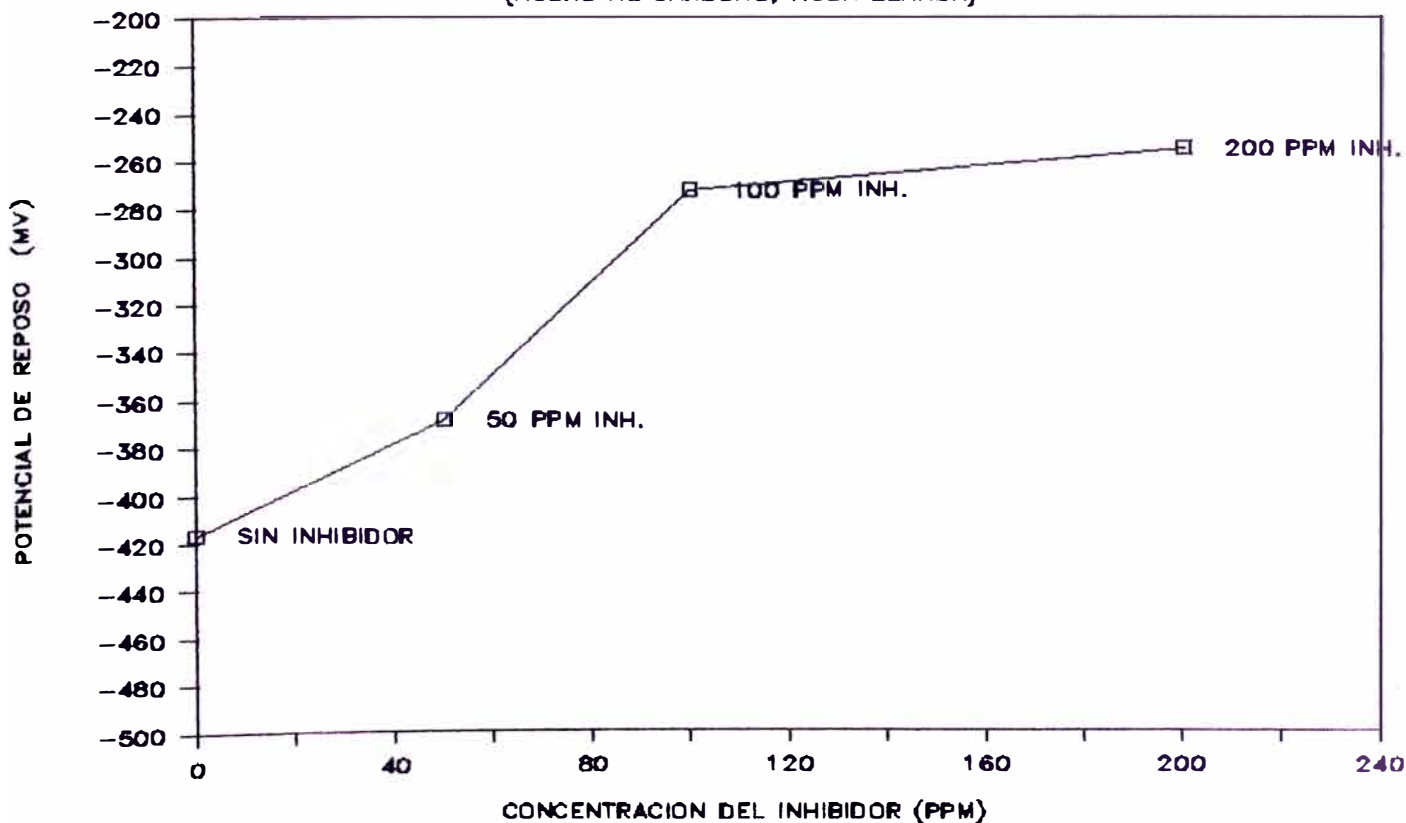
(AGUA BLANDA + 0, 50, 100, 200 PPM DE INHIBIDOR)



GRAFICA N<sup>o</sup> 1

# POTENCIAL DE REPOSO VS PPM DEL INHIBIDOR

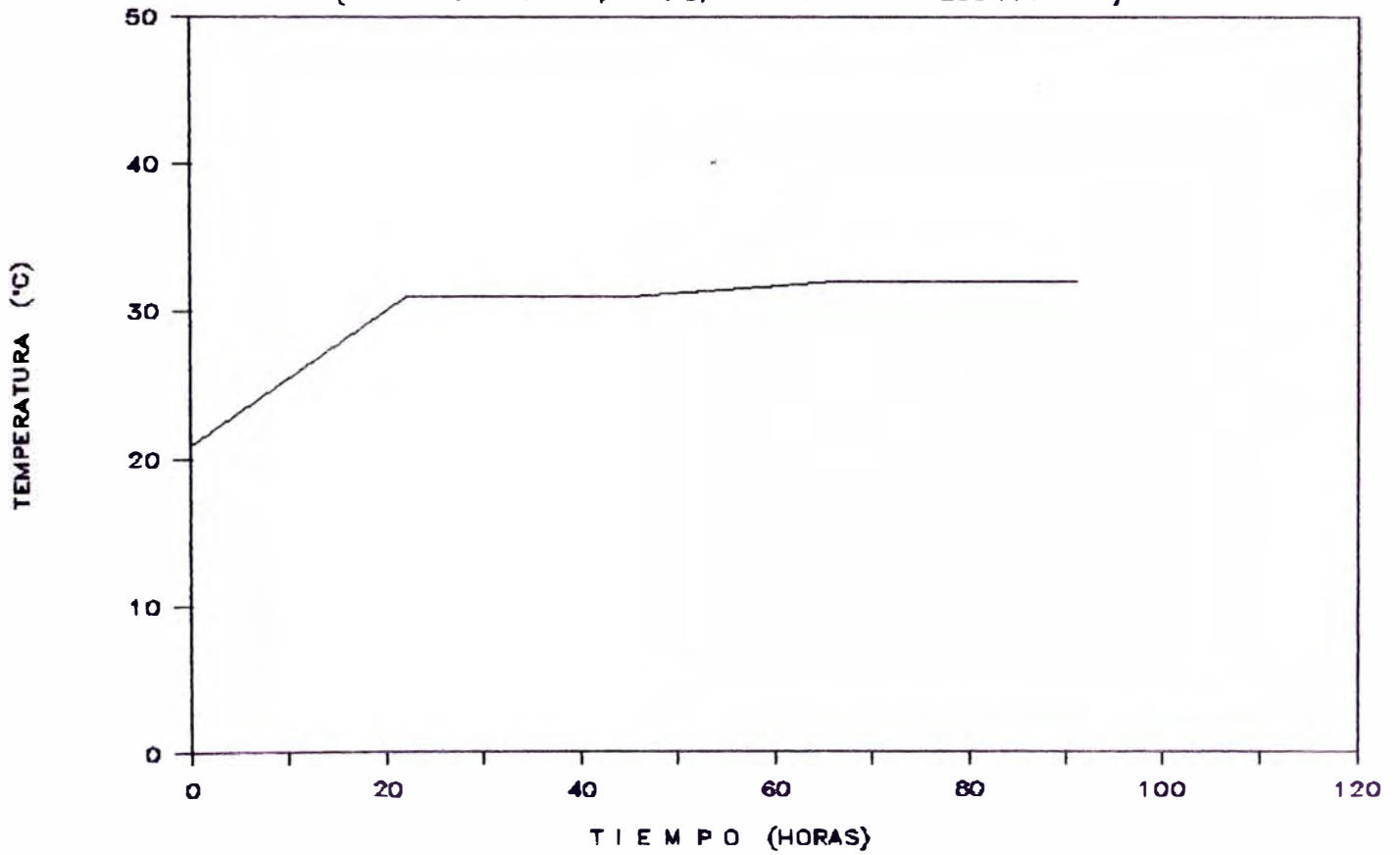
(ACERO AL CARBONO, AGUA BLANDA)



GRAFICA N<sup>o</sup> 2

# TEMPERATURA VS TIEMPO

(ACERO AL CARBONO, 1 M/S, AGUA BLANDA + 200 PPM INH.)

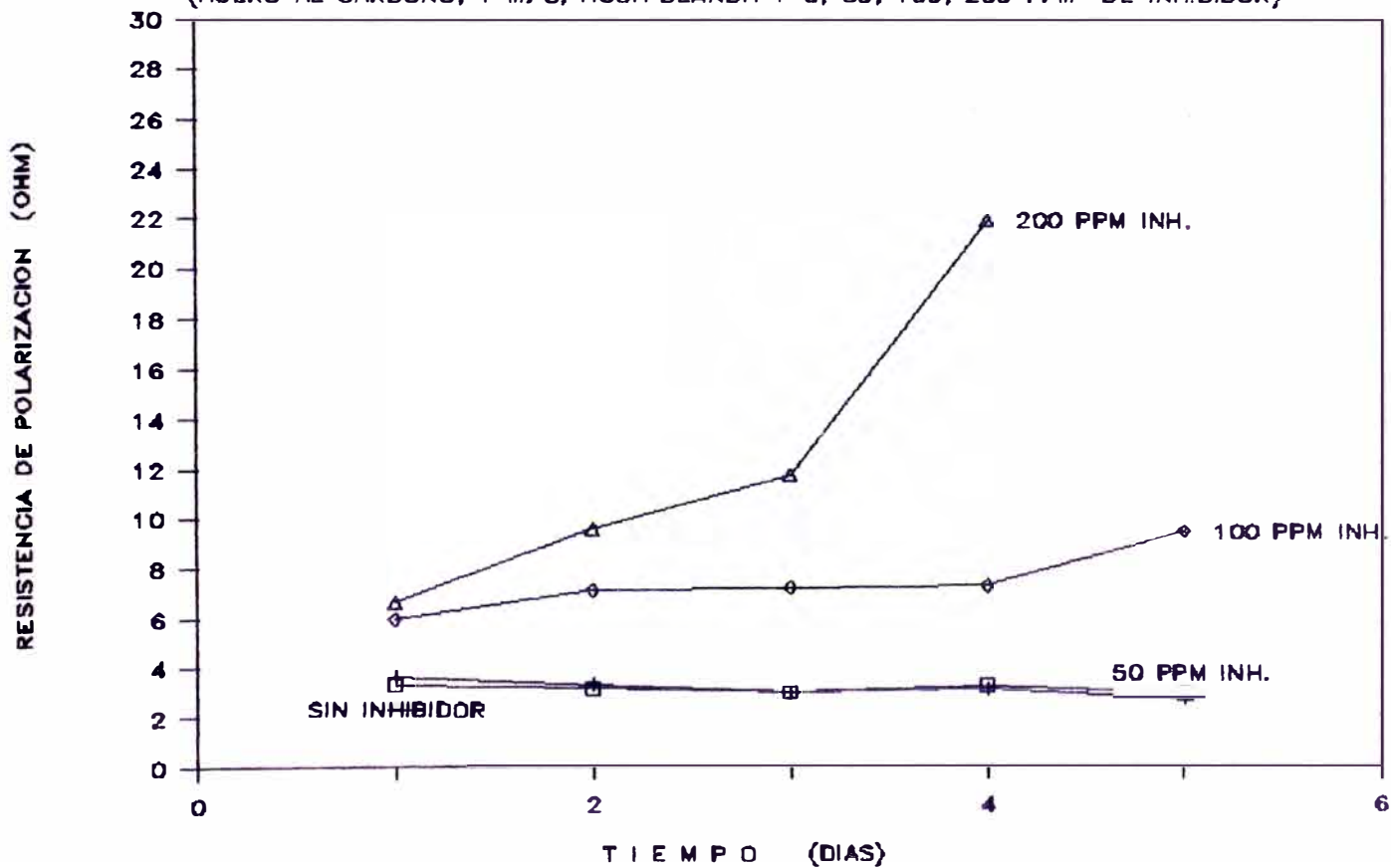


GRAFICA N<sup>o</sup> 3



# RESISTENCIA DE POLARIZACION VS TIEMPO

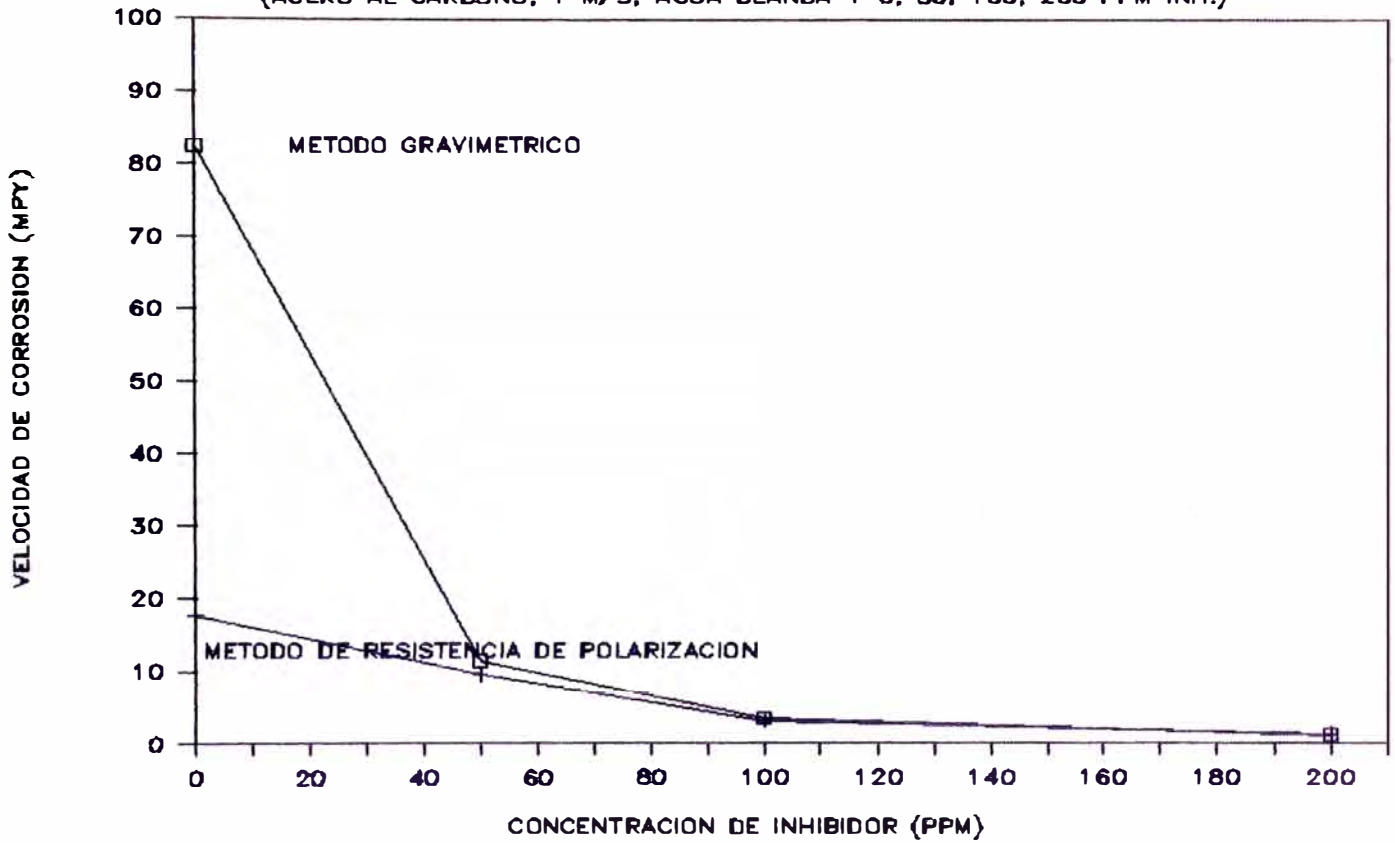
(ACERO AL CARBONO, 1 M/S, AGUA BLANDA + 0, 50, 100, 200 PPM DE INHIBIDOR)



GRAFICA N<sup>o</sup> 4

# VELOCIDAD DE CORROSION VS PPM DEL INHIBIDOR

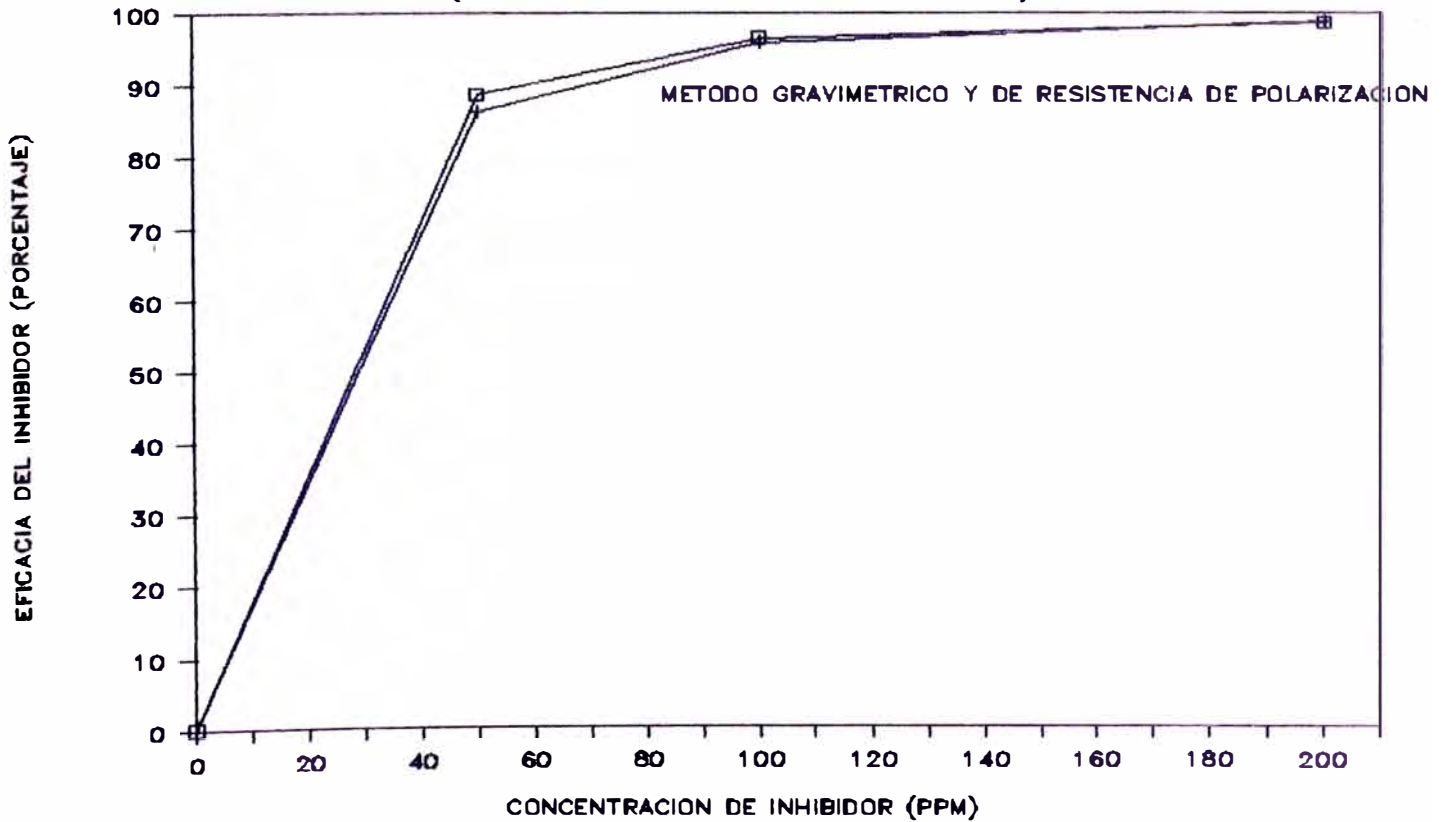
(ACERO AL CARBONO, 1 M/S, AGUA BLANDA + O, 50, 100, 200 PPM INH.)



GRAFICA N<sup>o</sup> 5

# EFICACIA DEL INHIBIDOR

(ACERO AL CARBONO, 1 M/S, AGUA BLANDA)



GRAFICA N<sup>o</sup> 6

## BIBLIOGRAFIA

1. Francisco Vergara Yayon. Tratamientos de Aguas Industriales, Kavi Editores S.A. Lima-Perú pags. 318, 328-333. 1985
2. Primer Congreso Nacional de Corrosión y Protección CONCORR-85. Exposición, Corrosión en Siderurgia, Selección de inhibidores en sistenas semi-abiertos para moldes de colada continua. (1985)
3. Lineal Publishing Company, Revista Industria Internacional, Volumen 16, Nº 6 pag. 40. (1987)
4. Manual del Agua, Nalco Chemical Company. Editorial Mac Graw Hill 1982 pags 4-1b,4-14.
5. George B,Hatch, Inhibition of Cooling Water. Corrosion Inhibitors Edited by Nathan. NACE pags. 131-132 (1978).
6. G.O. Bengough and R. May. Seventh Report to the Corrosion Research Committee. I. Metals (Brit), 32, 81 (1924)
7. D.B. Bird and K.L. Moore. Brackish Cooling Waters vs. Refinery Heat Exchangers, Mat Pro, 1, 71-77 (1962).
8. C.W. Regutti and T.H. Power. Cooling Tower Preservation by Steam Sterization and Chemical Distillation- A Progress Report, Inter. Water Conf.Proc. (W. Penna Engrs. Soc. ) 22, 27-34 (1961)

9. Norman E. Hammer. Scope and Importance of Inhibitor Technology. Corrosion Inhibitors Edited by F.C. Nathan. Nace. pag 1-5 (1978)
10. O. Hollander, Betz Laboratories. A Review of Non-Chromate Inhibitors. Mechanism and Experimental Methods Recent Developments. Cooling Water Corrosion Technology. NACE. pag 1-11 (1982)
11. Bennett P. Boffardi. Corrosion control of industrial cooling water systems. Recent Developments Cooling Water Corrosion Technology. NACE pags 179-182. (1982)
12. Vermilyea, D. A. Ann. Rev. Material Science, Vol. 1 pag 373 (1971)
13. Heusler, K. E. Proc. 5th Congress on Metallic Corrosion, Tokyo, pag 94 (1972)
14. Marcel Pourbaix Lectures on Electrochemical Corrosion Segunda Edición - Abril 1975 Publicación de Cebelcor Brussels pags. 170-173, 216-221, 234-237, 284-287
15. Dr. Jose Antonio Gonzales. Apuntes de Corrosion Electroquímica. Curso de oxidación y corrosión. Cuzco-Perú. (1987) pags 591-648
16. Metalurgia, Nuffield Foundation, Editorial Reverte. 1975
17. M. Cohen and A. F. Beck, Z. Electro, Chem, Vol. 62 pag 969 (1958)
18. G. B. Hatch, Influence of Inhibitors on differential Aeration Attack on Steel II. Dichromate and Orthophosphate NACE Annual Conference, March 1964.

19. J. F. Corroby and T. M. Swain, *Materials Protection*, Vol. 6, No 4, pag 55 (1967)
20. Thornhill, R. S. *Ind. Eng. Chem.*, 37, pag 706 (1945)
21. M. Cohen *Corrosion*, Vol. 32, No 12, pag 461 (1976)
22. Lizlovs, E. A. , *Molydates as Corrosion Inhibitors in the presence of chlorides. Corrosion.*, Vol 32, No 7, July 1976 pag 263-266
23. M. S. Vukasovich and D. R. Robitaille. *Corrosion Inhibition by Sodium Molydate. Chimax Molybdenum Company of Michigan a Subsidiary of AMAX INC, Ann Arbor, Michigan, USA pag 225-229.*
24. M. S. Vukasovich and J. P. G. Farr, *Molydate in Corrosion Inhibition-A review. Materials Performance. NACE May 1986 pag 9-18*
25. M. Pourbaix *Atlas of Electrochemical Equilibrio in Aqueous Solutions Second Ed., NACE, Houston, TX, pag 275 and 313, (1974).*
26. E. A. Lislovs, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 114 pag 1015, (1967)
27. J. F. Brophy, V, G, Fitzsimmons, J. G. O'Rear, T. R. Price. W. A. Zisman, *Ind. Eng. Chem.*, Vol 43, pag 888, (1951)
28. R. C. Mc Cune, R. L. Shilts, S. M. Ferguson, *Corr, Sci.*, Vol. 100, pag 203 (1953)
29. S, Kirahara, T. Ohskima, *US Patent 4,385, 940; (1983).*

30. M. J. Pryor, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., Vol 100, pag. 203, (1953)
31. H. H. Ulich, Corrosión, URMO, S.A. de ediciones Espartero, 10. BILBAO 1975.
32. M. A. Stramick, CORROSION 185, Paper Nº 380, NACE. Houston, TX, 1985
33. R. C. Mc Cune, R. L. Shilts, S. M. Ferguson, Corr. Sci., Vol 22, pag. 1049, 1982
34. D. Bijimi, D. R. Gabe, Br. Corros. J., Vol. 18. pag 88. (1983)
35. W. J. Lorenz, Y. Yamaoko, H. Fischer, Ber, Busenges., Vol 67, pag 932, 1963
36. T. E. POou, O. J. Murphy, v. Young. J. O'M. Bockris, Ibid., Vol. 131, pag 1243. (1984)
37. Mogollon, E. Nalco Chemical Company, Seminario Internacional sobre corrosión, mayo 1981.
38. NACE Publication 3D170 (1984 Revisión), Electrical and Electrochemical Methods for Determining Corrosion Rates. pags 1-10, 1984
39. Grauer, R. and Moreland, P. J., A Literature Review of Polarisation Resistance Constant (B) Values For The Measurement of Corrosion Rate NACE, pags 1-13, (1982)
40. Ammar, I. A.; Darwish, S. and KHALILL, M. W.; Calibration Curves for Rapid Monitoring of Corrosion Rates, Verlag Chemie. GmbH (1982)

41. E. J. Simmons, Corrosion, Vol. 11, No 6, pag 255 (1955)
42. R. A. Legault, M. S. Walker, Corrosion, Vol 19, No 6, pag. 2221. (1963)
43. M. G. Fontana, N. D. Greene, Corrosion Engineering, Mc Graw Hill pag 345 (1967)
44. E. Heitz, W. Schwenk, Br. Corros. J. 11 (1974) 391
45. J. O. M. Bockris E. C. Potter, J. Electrochem. Soc. 99 (1952)
46. J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry Vol. II, Plenum Press pag. 1242 (1970)
47. R. E. Meyer, J, Electrochem. Soc. 107 (1960) 847  
110 (1963) 167.
48. N. J. Thomas, K. Nobe, J. Electrochem. Soc. 116 (1969)  
117 (1970) 622.
49. F. Mansfeld Polarization Resistance Measurements  
Experimental Procedure and Evaluation of Test Data.  
Electrochemical Techniques for Corrosion Editor - R.  
Baboian. pag. 18-26, March / 1976.
50. A. L. Bayer, US Patent 2, 147, 395 1939
51. H. Lamprey, US Patent 2, 147, 409 ;1939
52. E. C. Renzo, E. Kaleita, P. G. Heytler, J. J. Oleson  
B. L. Hotchings, J. H. Willians, Srch. Biochem,  
Byophie, vol. 45, pag 247, 1953.
53. M. G. Kolomiitseva, M. N. Polonskaya G. K. Osipov, M,  
Kroden, Jel. Khoz. Med, vol, 4 pag. 183, 1968.

54. D. A. Richert, W. W. Westerfield, J. Bio. Chem., vol. 203. pag 915, 1953
55. R.C. Bray, J. C. Sarahn, Structure and Bonding, vol. 11, pag. 107 1972
56. "Mineral Tolerance of Domestic Animals" Subcommittee on Mineral Toxicity in Animals, National Research Council. National Academy of Sciences, 1980
57. H. J. Ashenead J. Appl. Nutrition vol.24 pag 8, 1972.
58. N. I. Sax, "Dangerous Properties of Industrial Materials" Sta. Fd. Reinhold publishing. New York.NY, pag 836, 1979.
59. A. J. Anderson, J. Austral, Inst. Agric. SC., Pag 873 1942.
60. M. Neenam, Proc. Soil Scientists Soc. Florida, vol. 13, pag. 178, 1953.
61. J. Augustynski, "Passivity of Metals", R. P. Frankenthal, J. Kruger. Eds Electrochemical Society, Princeton, NJ. Pag. 989, 1978.
62. L. P. Kazansky, I. L. Rosenfeld. Vide, les couches minces, vol. 201. pag. 460, 1980.
63. K. M. El. Sobki, A.A. Ismail, S. Ashour, A.A. Khedr, L.A. Shalaby, Corrosion Prevention Control, vol.28, pag.7 1981.
64. M. A. Stranich. CORROSION/85. Paper No 380, NACE. Houston, Tx, 1985.
65. D. Bijimi, D.R. Gabe, Ibid, vol.18 pag. 93, 1983.
66. D. Bijimi, D.R. Gabe, vol. 18 pag. 138, 1983.



67. G. D. Wilcox, D.R. Gabe Ibid, vol. 19, pag 196, 1984.
68. R. S. Glass, Corrosion, vol. 41. pag. 89 1985.
69. S. Kirihana, T. Ohskima. US. Patent. 4385, 940, 1983
70. M. J. Pryor. M. Cohen. J. Electrochemical. Soc. vol. 18, pag 203, 1953.
71. M. A. Stranick, Corrosion, vol. 40. Nº 6, pag 296, 1984
72. G. H. Cartledge, R. F. Sympson, J. Phys. Chem., vol 61 pag. 973, 1957.
73. R. F. Sympson, G. H. Cartledge, J. Phys. Chem., vol. 60, pag. 1037, 1956.
74. H. H. Uhlig, P. F. King. J. Electrochem. Soc. vol.106, pag. 1, 1956.
- 75 A. J. Anderson , J. Austral. Inst. Agricola. Sci. pag 673., 1942.
76. J. M. Kelpatrick, Oil and Gas Journal, vol. 62, pag. 155, 1964.
77. G. A. Marsh, Proceedings of the 2nd Internacional Congress on Metallic Corrosion. New York, pag. 936. National Association of C. E. 1963.