ESTUDIO SOBRE INHIBIDORES DE CORROSION

DETERMINACION DE LA FUNCION REPRESENTATIVA DE LOS UMBRALES DE PROTECCION

Dr. Vicente Vetere

Dr. Epifanio Rozados

Qca. Olga Susana Eugeni

Serie II, nº 194

En un trabajo anterior (1), se determinaron "umbrales de protección" para los sistemas "cromato-pH" y "cromato-pH-cloruro" frente al metal hierro, es decir, las concentraciones críticas de cromato que aseguran la protección del sistema en función de la concentración de hidrogeniones, en un caso, y de hidrogeniones y cloruros, en el otro. El objeto del presente estudio es deducir una ecuación general que interprete el comportamiento de cada una de las especies de un medio en circunstancias de corrosión. Se indican, además, la metodología de la realización experimental y el mecanismo de resolución de las ecuaciones.

PLANTEO Y DEDUCCION DE LAS ECUACIONES

En primer lugar, debe tenerse en cuenta que el sistema en corrosión está constituido por el metal que sufre el ataque y el medio en el cual se encuentra en contacto. Se estudiarán las modificaciones que experimenta el proceso corrosivo cuando varía la composición del medio.

En general, el medio está formado por especies que tienden a disminuir o a acelerar la velocidad de corrosión, de modo que ésta será tanto menor cuanto mayor sea la concentración de las primeras -especies protectoras-, y tanto mayor cuanto menor sea la concentración de las segundas -especies agresivas-.

Si se define como "constante de protección" a la relación límite entre los diferentes tipos de especies antagónicas, de modo tal que la pieza metálica esté protegida, se puede escribir una ecuación del tipo:

$$k_{prot.} = \frac{\text{conc. límite de especies protectoras}}{\text{conc. límite de especies agresivas}} \qquad (1)$$

la (1) contempla sólo la faz cualitativa del fenómeno. Para lograr una expresión cuantitativa, se deben tener en cuenta los factores que inciden sobre cada especie en particular y de esa forma plantear una expresión general.

La contribución de cada especie, en cuanto a su incidencia en la velocidad de corrosión del sistema del cual forma parte, está condicionada a:

1. La posibilidad de que solamente una fracción de la concentración total (c) contribuya efectivamente al sistema competitivo protección-corrosión. Esto obliga a introducir un coeficiente (α) particular para cada especie de un sistema determinado.

2. La acción específica de cada una de las especies, que puede ser modificada por las otras presentes en un cierto valor constante para cada sistema, y provocaría una variación lineal del efecto de la concentración específica de cada especie. Esto introduce un nuevo parámetro (p), que sumado a la concentración efectiva de cada especie daría el efecto real de cada una: ($\alpha c + p$) sería la concentración resultante. El significado de (p) varía según su signo y depende de la sustancia considerada: si se trata de un inhibidor, un valor de $p > 0$, significa que en el medio existe una cierta tendencia a proteger al metal que se manifiesta aun antes de ser agregado el inhibidor; un valor negativo de (p) indica que el medio tiene tendencia a la corrosión y es necesaria una cierta concentración de inhibidor para alcanzar la protección. Si se trata, en cambio de una especie agresiva, un valor positico de p indica tendencia a la corrosión, en tanto que un valor negativo indica tendencia a la protección.

3. No debe suponerse que el efecto de cada especie sea, necesariamente directamente proporcional a la primera potencia de su concentración efectiva, definida por ($\alpha c + p$). Para obtener una expresión generalizada, se prevee la existencia de una cierta potencia (n), entera o fraccionaria, para cada especie. En consecuencia, cada sustancia contribuiría con $(\alpha c + p)^n$ al efecto competitivo protección-corrosión.

<u>Ejemplo</u>

Supóngase la existencia en un sistema determinado, de 2 especies agresivas, cuyas concentraciones son x e y, y de una sustancia protectora, cuya concentración es z. La "constante de protección" estará dada por la ecuación:

$$k = \frac{(\alpha_z . z + z_o')^{l'}}{(\alpha_x . x + x_o')^{n'} \; (\alpha_y . y + y_o')^{m'}} \tag{2}$$

donde: α_z, α_x y α_y representan los respectivos coeficientes α; z_o', x_o' y y_o' los parámetros p; n', m' y l', las potencias n.

La (2) podría extenderse a cuantas especies se desee; debe señalarse que no es necesario estudiar exhaustivamente todos los parámetros del sistema, pues en las constantes introducidas quedan involucrados todos los factores que se mantienen constantes. A continuación, se indicarán los pasos a seguir para calcular el valor de las constantes, previa transformación de la ecuación a su nivel de resolución experimental:

1. Sacando como factores comunes los coeficientes α:

$$\frac{\alpha_z^{l'} \left(z + \frac{z_o'}{\alpha_z}\right)^{l'}}{\alpha_x^{n'} \left(x + \frac{x_o'}{\alpha_x}\right)^{n'} . \; \alpha_y^{m'} \left(y + \frac{y_o'}{\alpha_y}\right)^{m'}} \tag{2a}$$

2. Pasando los α al 2º miembro y haciendo:

$$\frac{z_o'}{\alpha_z} = z_o \quad ; \quad \frac{x_o'}{\alpha_x} = x_o \quad ; \quad \frac{y_o'}{\alpha_y} = y_o$$

resulta:

$$\frac{(z + z_o)^{l'}}{(x + x_o)^{n'} \; . \; (y + y_o)^{m'}} = k \frac{\alpha_x^{n'} \; . \; \alpha_y^{m'}}{\alpha_z^{l'}} = k' = \text{const} \tag{2b}$$

3. Extrayendo la raíz m' a ambos miembros:

$$\frac{(z + z_o)^{l'/m'}}{(x + x_o)^{n'/m'} \; . \; (y + y_o)} = \sqrt{k'} = k = \text{const} \tag{2c}$$

4. Haciendo $n'/m' = n$ $l'/m' = l$ resulta:

$$\frac{(z + z_0)^l}{(x + x_0)^n (y + y_0)} = k \tag{2d}$$

Con los valores experimentales, se pueden calcular las constantes de la ecuación (2d), pero no las de la (2) puesto que no se tienen los elementos para diferenciarlas. Luego, se resolverá la (2d).

Resolución

Se trata de una ecuación donde intervienen 3 factores (la resolución podría extenderse para casos de n factores).

Se planea una serie de experiencias, de modo tal que uno de ellos permanezca constante, z por ejemplo, y tomando distintos valores de otro dentro del rango conveniente, se determinan los valores correspondientes al tercer factor. A continuación, se toma otro valor fijo de z y se repite lo anterior; y así sucesivamente. Siendo z constante, la (2d) se transforma en:

$$(x + x_0)^n (y + y_0) = k (z + z_0)^l = k' \tag{3}$$

Suponiendo que los parámetros x_0 e y_0 sólo son significativos respecto a x e y cuando éstos son pequeños, se pueden realizar las siguientes simplificaciones:

1. Si y es pequeño, y_0 es significativo; en este caso x es grande y x_0 despreciable. La (3) se transforma en:

$$(y + y_0)\ x^n = k \tag{4a}$$

$$n \lg x + \lg (y + y_0) = \lg k' \tag{4b}$$

2. Si x es pequeño, x_0 es significativo; en este caso, y es grande e y_0 despreciable. Entonces:

$$(x + x_0)^n\ y = k \tag{5a}$$

$$n \lg (x + x_0) + \lg y = \lg k' \qquad (5b)$$

3. En una zona intermedia de la curva, x e y son grandes respecto de x_0 e y_0, respectivamente. Despreciando a estos últimos, la (3) queda:

$$x^n y = k \qquad (6a)$$

$$n \lg x + \lg y = \lg k' \qquad (6b)$$

Resolución: en la fig. 1, se ha trazado la curva correspondiente.

De la zona media de la curva (I) se toman 2 puntos y mediante la (6b) se calculan n y k.

De uno de los extremos de la curva (II), donde $y \rightarrow 0$, se saca un valor medio de y_0 utilizando la (4b).

Del otro extremo de la curva (III), donde $x \rightarrow 0$, se saca un valor medio de x_0 con la (5b).

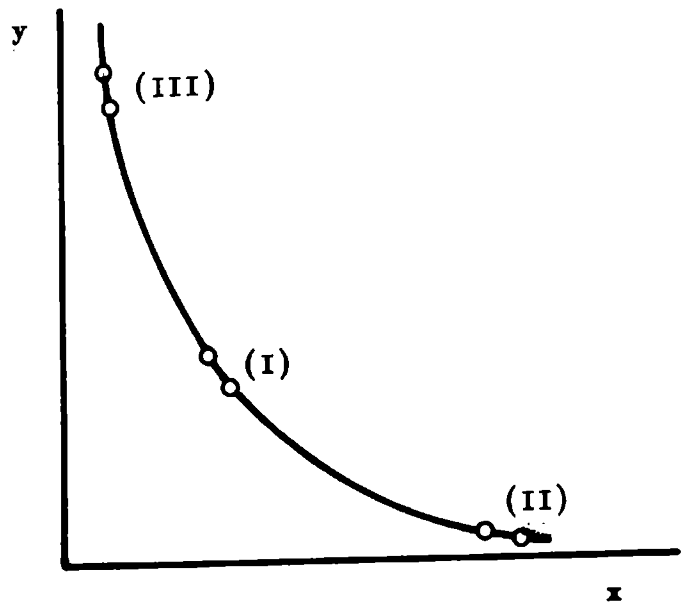

Fig. 1

Con los valores calculados de x_0, y_0 y n y utilizando todos los pares de valores x-y obtenidos experimentalmente, se calcula el lg k' y su desviación media, la que dará idea de la aproximación de la ecuación deducida.

A continuación, se considerará el 2º miembro de la (2d):

$$(x + x_0)^n (y + y_0) = k (z + z_0)^l \qquad (2d)$$

dado que se tienen los valores necesarios para calcular el 1er. miembro, se transforma a éste en una sola variable t, con lo cual la (2d) queda:

$$t = k (z + z_0)^l \qquad (7)$$

Cuando el valor de z es suficientemente grande y suponemos a z_0 despreciable:

$$t = k\ z^l \qquad (8a)$$

$$\lg t = \lg k + l \lg z \qquad (8b)$$

Cuando z es pequeño y z_0 es significativo:

$$t = k (z + z_0)^l$$

$$\lg t = \lg k + l \lg (z + z_0) \qquad (9)$$

Con 2 valores grandes de z, se calculan k y l por medio de la (8b); con valores pequeños de z, se calcula z_0 mediante la (9). Conocidos todos los valores de la (2d), se calcula lg k para todos los datos experimentales de x-y-z. La desviación media del lg k permite apreciar el grado de aproximación de la ecuación deducida.

Consideremos ahora el caso de un sistema constituido por 2 únicas especies, de las cuales una es protectora y la otra agresiva. La ecuación toma la forma:

$$(y + y_0) = k (x + x_0)^n \qquad (10)$$

En este caso, no puede aplicarse íntegramente el razonamiento anterior, dado que x e y crecen o decrecen conjuntamente. Para resolverlo, se planteará los siguientes:

1. Cuando el valor de x es grande, el de y será grande y se supone a x_0 e y_0 despreciables. Entonces:

$$y = k\ x^n \tag{11a}$$

$$\lg y = \lg k + n \lg x \tag{11b}$$

2. Obtención de los valores de x_0 e y_0: para valores pequeños de x e y, tiene validez la ecuación (10); derivando:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} \simeq \frac{dy}{dx} = n\ k\ (x + x_0)^{n-1} \tag{12a}$$

$$\lg (x + x_0) = \frac{1}{n-1} (\lg y' - \lg n - \lg k) \tag{12b}$$

Para fines prácticos, se puede tomar, en lugar de y',

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_n - y_{n+1}}{x_n - x_{n+1}}$$

en lugar de x, un valor medio:

$$\bar{x} = \frac{x_n + x_{n+1}}{2}$$

y en lugar de y:

$$\bar{y} = \frac{y_n + y_{n+1}}{2}$$

Con dos pares de valores de x e y grandes, se calculan n y k de la (11b).

Con valores de $\Delta y/\Delta x$ y $\bar{x}$ (para x e y pequeños) se calcula x_0 de la (12b).

Con el valor de $\bar{y}$ correspondiente se calcula y_0 mediante la (10):

$$\lg (y + y_0) = \lg k + n \lg (x + x_0)$$

Conocidos x_0, y_0 y n, se calcula lg k para todos los datos experimentales de x e y, y también su desviación media.

Como en los sistemas experimentales se expresaron las concentraciones o actividades en forma logarítmica, se grafica también en esa forma y los valores de $\Delta y/\Delta x$, $\bar{x}$ e $\bar{y}$

quedan definidos así:

$$\frac{y}{x} = \frac{\text{antilg } Y_n - \text{antilg } Y_{n+1}}{\text{antilg } X_n - \text{antilg } X_{n+1}}$$

$$\bar{x} = \text{antilg } \left(\frac{X_n + X_{n+1}}{2} \right)$$

$$\bar{y} = \text{antilg } \left(\frac{Y_n + Y_{n+1}}{2} \right)$$

donde X e Y son los logaritmos de x e y, respectivamente.

APLICACIONES

I. Sistema pH - cromato - cloruro.

Los umbrales de protección hallados experimentalmente, se consignan en la siguiente tabla:

	pH	pCl^- $pCrO_4^=$:1	pCl^- $pCrO_4^=$:2	pCl^- $pCrO_4^=$:3
(IIIa)	10,00	2,00	2,75	3,50
(IIIb)	9,00	2,25	3,00	3,75
(Ia)	8,50	2,50	3,25	---
(Ib)	8,25	2,75	3,50	---
(IV)	8,00	3,00	3,75	---
(IIa)	7,75	3,50	---	---
(IIb)	7,50	4,00	---	---

Primeramente, se resolverá con un valor constante de $pCrO_4$; se elige, por ejemplo, $pCrO_4^= = 1$.

Los dos puntos medios son Ia y Ib (ver tabla). Se calculan n y k' de la (6b):

$$\lg y = \lg k' - n \lg x$$

$$- 1,50 = \lg k' + n\, 8,50$$

$$- 2,75 = \lg k' + n\, 8,25$$

Resulta:

$$n = 1$$

$$\lg k' = - 11$$

Para el cálculo de y_0 se eligen los puntos extremos (IIa) y (IIb) (ver tabla). La (4b) puede escribirse:

$$\lg (y + y_0) = \lg k' - n \lg x$$

Para el punto (IIa):

$$\lg y = - 3,50 \qquad\qquad y = 3,16 \cdot 10^{-4}$$

$$\lg x = - 7,75$$

$$\lg \left[(3,16 \cdot 10^{-4}) + y_0\right] = - 11 + 7,75$$

$$y_{o_a} = 2,46 \cdot 10^{-4}$$

Para el punto (IIb):

$$\lg y = - 4 \qquad\qquad y = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$\lg x = - 7,50$$

$$\lg \left[(1 \cdot 10^{-4} + y_0)\right] = - 1,1 + 7,50$$

$$y_{o_b} = 2,16 \cdot 10^{-4}$$

$$\overline{y_0} = \frac{1}{2} (y_{o_a} + y_{o_b}) = \frac{1}{2} (2,46 + 2,16)\, 10^{-4} =$$

$$= 2,31 \cdot 10^{4-}$$

Para el cálculo de x_0 se eligen los puntos (IIIa) y (IIIb). Aplicando la (5b):

$$\lg (x + x_0) = \frac{1}{n} (\lg k' - \lg y)$$

(IIIa):

$$\lg x = -10,00 \qquad x = 1 \,.\, 10^{-10}$$

$$\lg y = -2$$

$$\lg (1 \,.\, 10^{-10} + x_0) = -11 + 2$$

$$x_{0_a} = 0,9 \,.\, 10^{-9}$$

(IIIb):

$$\lg x = -9,00 \qquad x = 1 \,.\, 10^{-9}$$

$$\lg y = -2,25$$

$$\lg (1 \,.\, 10^{-9} + x_0) = -11 + 2,25$$

$$x_{0_b} = 0,78 \,.\, 10^{-9}$$

$$\bar{x}_0 = \frac{1}{2} (x_{0_a} + x_{0_b}) = \frac{1}{2} (0,90 + 0,78)\, 10^{-9} = 0,84 \,.\, 10^{-9}$$

Los valores hallados son:

$$x_0 = 0,84 \,.\, 10^{-9}$$

$$y_0 = 2,31 \,.\, 10^{-4}$$

$$n = 1$$

El cálculo de $\lg \bar{k}'$ (medio) se realiza con la ecuación:

$$(y + y_0)\, (x + x_0)^n = k'$$

$$(y + 2,31.10^{-4})\, (x + 0,84.10^{-9}) = k'$$

Los resultados obtenidos se indican en la tabla de la página siguiente.

Resultados

Punto	lg k'
III_a	- 11,02
III_b	- 10,97
I_a	- 10,87
I_b	- 10,87
IV	- 10,88
II_a	- 10,99
II_b	- 10,97

Valor medio de lg k' = - 10,94 $\pm$ 0,06 = lg $\bar{k}'$

Esto indica que la desviación media entre los valores obtenidos por la función deducida y los experimentales es de 0,06 unidades logarítmicas. Como en las experiencias se trabajó en rangos de 0,25 unidades logarítmicas, el valor puede considerarse satisfactorio.

Cálculo de z_o:

a) Cálculo de k y l: se necesitan dos valores de cromato altos; se tomarán $pCrO_4^{=} = 1$ y $pCrO_4^{=} = 2$, y se eligirán los puntos IIIa. Utilizando la(8b), tenemos:

para $CrO_4^{=} = 1$		para $CrO_4^{=} = 2$	
$\lg z = -1$	$z = 10^{-1}$	$\lg z = -2$	$z = 1.10^{-2}$
$\lg x = -10$	$x = 1.10^{-10}$	$\lg x = -10$	$x = 1.10^{-10}$
$\lg y = -2,0$	$y = 1.10^{-2}$	$\lg y = -2,75$	$y = 1,78.10^{-3}$

Utilizando la (8b):

$$\lg t = \lg k + l \lg z$$

se puede escribir:

$$n \lg (x + x_o) + \lg (y + y_o) = \lg k + l \lg z$$

Reemplazando por los valores numéricos para $pCrO_4^{=} = 1$ y para $pCrO_4^{=} = 2$:

$$\lg (1.10^{-10} + 0{,}84.10^{-9}) + \lg (1.10^{-2} + 2{,}31.10^{-4}) = \\ = \lg k + l\ (-1)$$

$$\lg (1.10^{-10} + 0{,}84.10^{-9}) + \lg (1{,}78.10^{-3} + 2{,}31.10^{-4}) = \\ = \lg k + l\ (-2)$$

resolviendo:

$$\lg k = -\ 10{,}313$$
$$l = \ 0{,}706$$

b) Cálculo de z_0: se elige el punto IIIa para el valor de $pCrO_4^{=} = 3$:

$$\lg z = -\ 3 \qquad z = 10^{-3}$$
$$\lg x = -\ 10 \qquad x = 10^{-10}$$
$$\lg y = -\ 3{,}50 \qquad y = 3{,}16\ .\ 10^{-4}$$

Utilizando la (9b):

$$\lg (z + z_0) = \frac{1}{l} (\lg t - \lg k)$$

Reemplazando:

$$\lg t = \lg (1.10^{-10} + 0{,}84.10^{-9}) + \\ + \lg (3{,}16.10^{-4} + 2{,}31.10^{-4}) = -\ 12{,}290$$

$$\lg (10^{-3} + z_0) = \frac{1}{0{,}706} (-12{,}290 + 10{,}313)$$

Resolviendo:

$$z_0 = 5{,}9\ .\ 10^{-4}$$

<u>Cálculo de lg k medio</u>: utilizando la fórmula general

$$\lg k = n \lg (x + x_0) + \lg (y + y_0) - l \lg (z + z_0)$$

$n = 1$
$l = 0{,}706$
$x_0 = 0{,}84\ .\ 10^{-9}$
$y_0 = 2{,}31\ .\ 10^{-4}$
$z_0 = 5{,}90\ .\ 10^{-4}$

Se aplica con todos los valores hal·lados experimentalmente:

Punto	lg k		
	$pCrO_4^{=} = 1$	$pCrO_4^{=} = 2$	$pCrO_4^{=} = 3$
IIIa	- 10,31	- 10,32	- 10,31
IIIb	- 10,29	- 10,29	- 10,25
Ia	- 10,28	- 10,24	
Ib	- 10,25	- 10,27	
IV	- 10,27	- 10,26	
IIa	- 10,30		
IIb	- 10,28		

Valor medio lg k = - 10,28 $\pm$ 0,02 = lg $\bar{K}$

La dispersión $\pm$ 0,02 indica que la función tiene buena aproximación.

Luego, la función final es:

$$\lg\left[(H^+)+8,40.10^{-10}\right] + \lg\left[(Cl^-)+2,31.10^{-4}\right] =$$
$$= -10,28+0,706 . \lg\left[(CrO_4^{=}) + 5,90 . 10^{-4}\right]$$

Llevándola a una expresión operacional:

$$\lg\left[(H^+) + 8,40 . 10^{-10}\right] + \lg\left[(Cl^-) + 2,31 . 10^{-4}\right] -$$
$$- 0,706 \lg\left[(CrO_4^{=}) + 5,90 . 10^{-4}\right] \geqslant - 10,28$$

(Protección)

y aproximando, tenemos

$$0{,}71\ \lg\left[(CrO_4^{=}) + 5{,}9\ .\ 10^{-4}\right] - \lg\left[(H^+) + 8{,}4\ .\ 10^{-10}\right] -$$
$$- \lg\left[(Cl^-) + 2{,}3\ .\ 10^{-4}\right] \geqslant 10{,}3$$

(Protección)

II. Sistema pH - cromato.

Punto	$pCrO_4^{=}$	pH
1	0	7,25
2	1	7,50
3	2	8,00
4	3	8,75
5	4	--

Cálculo de n y k: aplicando la (11b) a los puntos 1 y 2, y haciendo $x = CrO_4^{=}$ e $y = H^+$:

$$\lg x_1 = 0 \qquad \lg x_2 = -1$$
$$\lg y_1 = -7{,}25 \qquad \lg y_2 = -7{,}50$$

$$-7{,}25 = \lg k + n(0)$$
$$-7{,}50 = \lg k + n(-1)$$

$$\boxed{\begin{array}{r} \lg k = -7{,}25 \\ n = 0{,}25 \end{array}}$$

Cálculo de x_0: Aplicando la (12b) a los puntos 3 y 4:

$$\lg x_3 = -2 \qquad x_3 = 10^{-2} \qquad \lg x_4 = -3 \qquad x_4 = 10^{-3}$$
$$\lg y_3 = -8 \qquad y_3 = 10^{-8} \qquad \lg y_4 = -8{,}75 \qquad y_4\ 1{,}78\ .\ 10^{-9}$$

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = y' = \frac{y_3 - y_4}{x_3 - x_4} = \frac{1{,}00.10^{-8} - 0{,}18.10^{-8}}{1{,}00.10^{-2} - 0{,}10.10^{-2}} = 9{,}10\ .\ 10^{-7}$$

$$\lg y' = -6{,}04$$

$$\bar{x} = \text{antilg}\ \frac{(-2\ -3)}{2} = \text{antilg} - 2,5 = 3,16\ .\ 10^{-3}$$

$$\bar{y} = \text{antilg}\ \frac{(-8,00\ -8,75)}{2} = \text{antilg} - 8,375 = 4,22\ .\ 10^{-9}$$

$$\lg\ (\bar{x} + x_0) = \frac{1}{n-1}\left[\lg\ y' - \lg\ n - \lg\ k\right]$$

$$\lg\ (3,16\ .\ 10^{-3} + x_0) = \frac{1}{0,25-1}\ (-6,04 + 0,602 + 7,25)$$

$$\underline{x_0 = 6,40\ .\ 10^{-4}}$$

Cálculo de y_0: Tomando la (10) en forma logarítmica:

$$\lg\ (y + y_0) = \lg\ k + n\ \lg\ (x + x_0)$$

eligiendo:

$$y = \bar{y} = 4,22\ .\ 10^{-9}$$

$$x = \bar{x} = 3,16\ .\ 10^{-3}$$

$$\lg\ (4,22\ .\ 10^{-9} + y_0) = -7,25 + 0,25\ (3,16.10^{-3} + 6,40.10^{-4})$$

$$\underline{y_0 = 1,02\ .\ 10^{-8}}$$

Cálculo del valor medio de lg k: con los valores hallados de

$$x_0 = 6,40\ .\ 10^{-4}$$

$$yo = 1,02\ .\ 10^{-8}$$

$$n = 0,25$$

aplicando la ecuación $\lg\ (y + y_0) - n\ \lg\ (x + x_0) = \lg\ k$ para todos los valores, se obtienen los siguientes resultados:

Punto	lg k
1	- 7,18
2	- 7,17
3	- 7,20
4	- 7,21

$$\boxed{\lg \bar{k} = -7{,}19 \pm 0{,}02}$$

Esto indica una buena aproximación de la función.

La ecuación final es:

$$\lg\left[(H^{+}) + 1{,}02.10^{-8}\right] - 0{,}25\ \lg\left[(CrO_4^{=}) + 6{,}40.10^{-4}\right] \geqslant -7{,}19$$

(Protección)

Multiplicando por -1, y aproximando:

$$\boxed{0{,}25\ \lg\left[(CrO_4^{=}) + 6{,}4.10^{-4}\right] - \lg\left[(H^{+}) + 1{,}0.10^{-8}\right] \geqslant 7{,}2}$$

REFERENCIAS

1. Vetere, V. y E. Rozados.- Estudio del poder inhibidor de los cromatos por técnicas potenciostáticas y galvanostáticas. Determinación de umbrales de protección. LEMIT, 3-1971, 201-214 (Serie II, nº 193).