

ESTUDIO SOBRE INHIBIDORES INORGANICOS

EFECTO DE MEZCLAS CROMATO-FOSFATO *

Dr. Epifanio Rozados **

Dr. Vicente F. Vetere ***

Tco. Qco. Ricardo O. Carbonari

- * Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- ** Jefe de División del LEMIT.
- *** Jefe de la Sección Corrosión del LEMIT.

OBJETIVO

Los deterioros por corrosión en sistemas metálicos (generadores de vapor, intercambiadores de calor, tuberías en general) por el lado del agua constituyen un serio problema en nuestras centrales termoeléctricas y en instalaciones industriales de distinto tipo; es una práctica generalizada la utilización de sustancias inhibidoras de la corrosión.

Prosiguiendo el estudio sobre inhibidores de naturaleza inorgánica, se trata de determinar el efecto de la acción conjunta de dos sustancias con cualidades reconocidas como tales, cromatos y fosfatos, que cuando actúan en forma aislada proporcionan un cierto grado de protección al metal (ya se trate de sistemas metálicos ferrosos o aleaciones de base cobre, tales como bronces o latones).

Tanto los cromatos como los fosfatos son considerados como inhibidores anódicos pasivantes, es decir, que actúan obstaculizando la reacción anódica en el proceso electroquímico de la corrosión. Es de hacer notar que algunos polifosfatos (hexametáfosfato de sodio, por ejemplo) en presencia de cationes metálicos tienden a interferir la reacción electroquímica de reducción, esto es, actúan como inhibidores catódicos.

La extensión de la reducción química que se produce por el contacto del inhibidor pasivante con la superficie metálica debe ser, por lo menos, equivalente desde el punto de vista químico a la cantidad de película pasiva que se genera a expensas de esa reducción.

Para que quede establecida una inhibición efectiva, es decir, que se provoque la formación de película pasiva continua en todos los lugares del sistema metálico en contacto con el medio agresivo, la concentración de pasivante debe exceder en todo momento cierto valor crítico por debajo del cual puede accionar como despolarizante catódico generando densidades de corriente muy elevadas en las zonas anódicas residuales que han quedado sin protección, lo cual conduce a la localización del ataque. Puede llegarse así a la perforación del metal sin

que haya un gran consumo del mismo por el proceso electroquímico.

El tratamiento "dianódico" de cromatos y fosfatos actuando en forma conjunta, se supone que es de efecto más que aditivo y reduce significativamente la concentración de cromato para conseguir el "umbral de protección". Se estudiará la acción de ambas sustancias, actuando separadamente y posteriormente en forma simultánea sobre sistemas acuosos exentos de cloruros y luego adicionando cantidades crecientes de este ión.

El plan de trabajo tiene como finalidades las siguientes:

a) Hallar umbrales de protección mediante técnicas electroquímicas (trazado de curvas de polarización por vía potencioestática) para el sistema cromato-cloruro, es decir, determinar las concentraciones críticas de cromato que aseguren la protección del sistema en función de la concentración de iones cloruro, utilizando como metal el hierro.

b) Hallar umbrales de protección para fosfatos, haciendo un estudio previo sobre la acción protectora de los distintos ortofosfatos (mono, di y trisódico), para determinar el rango de pH en el cual el fosfato ejerce una acción protectora más efectiva.

c) Hallar umbrales de protección de mezclas de distintas proporciones de cromatos y fosfatos, por la vía potencioestática.

ESTUDIO SOBRE CROMATOS

Se repitieron parte de las experiencias realizadas en el laboratorio en un estudio anterior (1), trazando las curvas de polarización por la técnica potencioestática. Se utilizaron para las experiencias varillas de hierro trefilado en caliente cuya composición química corresponde a la denominación SAE 1113 del tipo "Free cutting", en trozos de 10 cm

de longitud, siendo el diámetro de la varilla de 6,35 mm. Los bordes fueron redondeados al torno y la superficie metálica fue sometida a pulido especular. El esquema de la probeta-electrodo y sus dimensiones y el sistema electroquímico de trabajo se han indicado en un trabajo anterior (1).

La curva de polarización potencioestática se traza manteniendo en cada paso el potencial constante entre el electrodo de trabajo y el de referencia (electrodo de calomel saturado) fijándose el valor de potencial que se desea mediante un circuito potenciométrico. Como fuente de potencial constante se usó un potencioestado electrónico (según Wenking, Modelo 7996-68 FR1) con alcance de ± 2 V, reproducibilidad de ± 10 mV y tiempo de respuesta de 10^{-6} seg.

Los ensayos se llevaron a cabo sin eliminación de oxígeno para asemejar las condiciones en que operan sistemas aireados. El potencioestado tiene una entrada de alta impedancia que, al recibir la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y el fijado por el circuito potenciométrico, envía una corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo (de platino y en celda separada) que compensa esa diferencia en un tiempo del orden de los microsegundos.

El trazado de la curva se realizó partiendo de -1000 mV hasta 1500 mV, en pasos de 50 mV, y luego se determinó la curva de retorno. Los resultados obtenidos pueden observarse en los gráficos prototípicos I, II y III, de comportamientos diferentes.

El gráfico I muestra una zona pasiva que comienza aproximadamente en los -400 mV y se mantiene hasta los 1000 - 1100 mV; la curva de retorno se verifica por idéntico camino. La observación visual de la probeta-electrodo sometida a la corrida potencioestática muestra la superficie metálica brillante y libre de manchas; se considera que en este caso el metal se halla protegido.

En otros casos, ejemplificados con el gráfico II, la ruptura de la zona pasiva se produce a valores de potencial variables y la curva de retorno (punteada) se sitúa del lado de los potenciales activos; en estos casos, en los que se

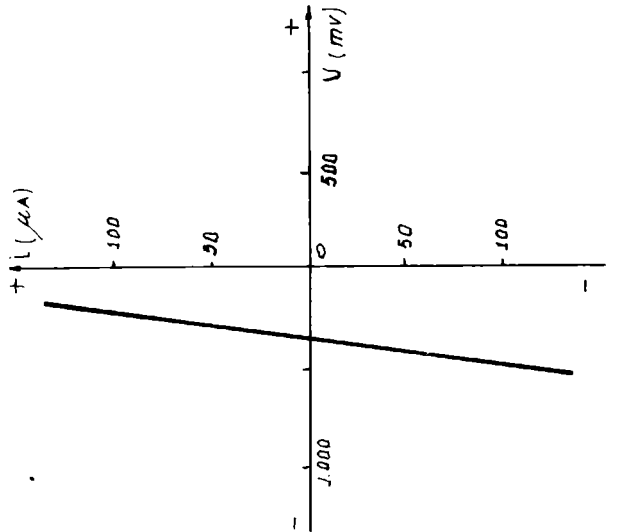


Gráfico I

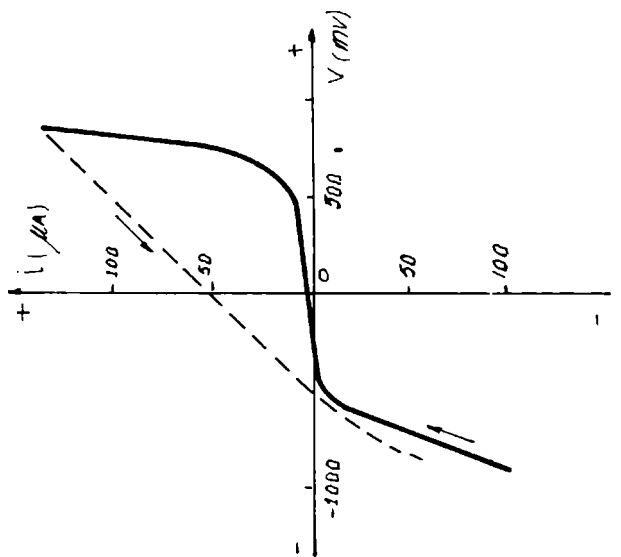


Gráfico II

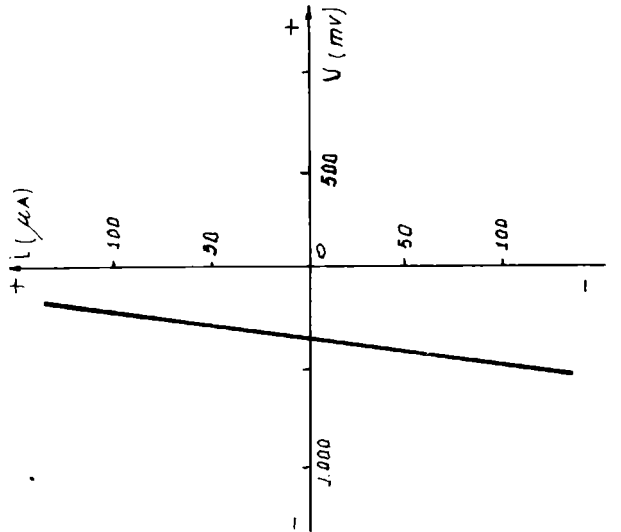


Gráfico III

T A B L A I

SISTEMA CROMATO - pH

$pCrO_4^{-2}$	pH
0	7,25
1	7,50
2	8,00
3	8,75
4	No protege

considera que el metal ha quedado insuficientemente protegido, se observan en la probeta-electrodo algunas manchas de herrumbre.

Por último, el gráfico III se relaciona con el caso de un sistema absolutamente no protegido, no apareciendo en la curva de polarización rango alguno de pasividad.

Los valores hallados experimentalmente de los umbrales de protección para el sistema concentración de cromato-pH (tabla I) y para el sistema cromato-pH-cloruro (tabla II) se obtuvieron mediante medidas en rangos de 0,25 unidades logarítmicas y están consignados como pCl^{-1} , $pCrO_4^{-2}$ y pH, que son la inversa del logaritmo de la concentración de cloruros, de cromatos y de hidrogeniones, respectivamente.

Los umbrales de protección son las concentraciones críticas de CrO_4^{-2} que aseguran la protección del sistema (definida ésta de acuerdo al tipo de curva de polarización hallada) para aquellos sistemas frente al metal hierro en función de la concentración de protones en un caso, y de protones y cloruros en el otro.

El uso de la tabla II debe hacerse de manera siguiente: por ejemplo, para un valor de $pH = 8,00$ y de $pCrO_4^{-2} = 1$, todo valor de pCl^{-1} por debajo de 3,00 significa que el sistema metálico no está suficientemente protegido.

T A B L A IISISTEMA CROMATO - pH - CLORURO

pH	$pCl^{-1} (pCrO_4^{-2} = 1)$	$pCl^{-1} (pCrO_4^{-2} = 2)$	$pCl^{-1} (pCrO_4^{-2} = 3)$
10,00	2,00	2,75	3,50
9,00	2,25	3,00	3,75
8,50	2,50	3,25	-
8,25	2,75	3,50	-
8,00	3,00	3,75	-
7,75	3,50	-	-
7,50	4,00	-	-

Nota.- No se consignan valores de pCl^{-1} superiores a 4.

T A B L A III

pH	(PO_4H_3)	($\text{PO}_4\text{H}_2^{-1}$)	(PO_4H^{-2})	(PO_4^{-3})
0	0,99	0,01	-	-
1	0,92	0,08	-	-
2	0,53	0,47	-	-
3	0,10	0,90	-	-
4	0,01	0,99	-	-
5	-	0,99	0,01	-
6	-	0,93	0,07	-
7	-	0,59	0,41	-
8	-	0,13	0,87	-
9	-	0,01	0,99	-
10	-	-	0,99	0,01
11	-	-	0,96	0,04
12	-	-	0,68	0,32
13	-	-	0,18	0,82
14	-	-	0,02	0,98

ESTUDIO SOBRE FOSFATOS

Previamente a la realización de experiencias que tiendan a comprobar si realmente existe una sinergia en la asociación de cromatos y fosfatos desde el punto de vista de su comportamiento como inhibidores de corrosión de los metales, se hace necesario estudiar el efecto de los fosfatos accionando aisladamente frente al metal hierro.

En primer término, debe establecerse cuáles son los rangos de pH en los cuales el anión PO_4^{-3} ejerce acción protectora sobre la superficie del metal. Para ello se efectuaron una serie de ensayos preliminares con el objeto de determinar por la vía electroquímica (ensayos de polarización por vía potencioestática con el mismo sistema de trabajo utilizado para el estudio sobre cromatos) el comportamiento de soluciones

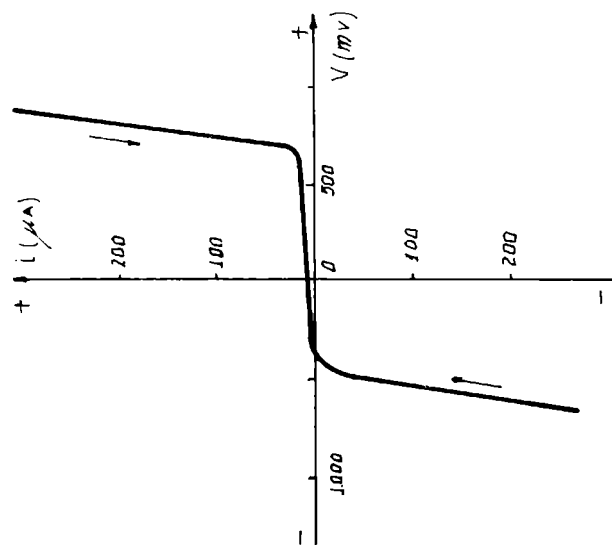


Gráfico IV.- Curva de polarización
potencioestática PO_4Na_3 0,1 M
Potencial de reposo $V_r = -222$ mV (ccs)

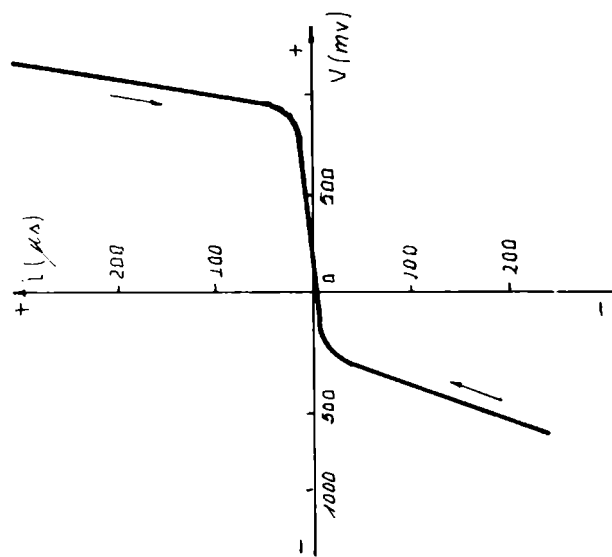


Gráfico V.- Curva de polarización
potencioestática PO_4HNa_2 0,1 M
Potencial de reposo $V_r = -96$ mV (ccs)

T A B L A IV

Sustancia	pH teórico	pH obtenido	(Δ)
PO_4H_3	1,57	1,83	0,26
PO_4H_2Na	4,35	4,80	0,45
PO_4H_2Na	8,55	8,85	0,30
PO_4Na_3	12,60	12,27	0,33
PO_4HNa_2 y PO_4H_2Na	6,70	6,85	0,15

de ácido ortofosfórico, de mono, di y trifosfato sódicos, y de mezclas de ellos.

Se calcularon los valores de distribución de esas especies, que se consignan en la tabla III.

Para la realización de las experiencias electroquímicas, se prepararon soluciones de PO_4Na_3 0,1 M, PO_4HNa_2 0,1 M, PO_4H_2Na 0,1 M, PO_4H_3 0,1 M, y mezcla de PO_4HNa y PO_4H_2Na en partes iguales, de modo de obtener una concentración de la mezcla 0,1 M. Se efectuó la medida del pH de estas soluciones; los valores obtenidos prácticamente están consignados en la tabla IV, junto a los valores teóricos y su desviación en valor absoluto (Δ) entre ambos.

Se trazaron las curvas de polarización por vía potencios-tática utilizando las soluciones descritas, y los resultados obtenidos se muestran en los gráficos IV, V, VI, VII y VIII. En todos los casos, el tiempo de contacto entre la solución respectiva y el electrodo de trabajo fue de 24 horas, para dar lugar a la formación de la película responsable de la acción inhibidora. Se observan zonas netas de pasivación en los gráficos IV, V y VIII, correspondientes a PO_4Na_3 , PO_4HNa_2 y mezcla de PO_4HNa_2 y PO_4H_2Na .

La interpretación del comportamiento electroquímico de las soluciones ensayadas plantea una serie de interrogantes,

T A B L A V

Solución Nº	(CrO ₄ ⁻²) moles/l	(PO ₄ H ⁻²) moles/l	(Cl ⁻¹) moles/l	Resultado
1	0,000	0,000	0,000	No protege
2	0,100	0,100	0,000	Protege
3	0,100	0,100	0,001	Protege
4	0,100	0,100	0,100	Protege
5	0,100	0,001	0,000	Protege
6	0,100	0,001	0,001	Protege
7	0,100	0,001	0,100	No protege
8	0,001	0,100	0,000	Protege
9	0,001	0,100	0,001	Protege
10	0,001	0,100	0,100	Protege
11	-	0,001	0,000	No protege
12	-	0,001	0,001	No protege
13	-	0,001	0,100	No protege
14	-	0,100	0,000	Protege
15	-	0,100	0,001	Protege
16	-	0,100	0,100	Protege
17	0,001	-	0,000	No protege
18	0,001	-	0,001	No protege
19	0,001	-	0,100	No protege
20	0,100	-	0,000	Protege
21	0,100	-	0,001	Protege
22	0,100	-	0,100	No protege
23	0,100	0,010	0,001	Protege
24	0,100	0,010	0,010	Protege
25	0,100	0,010	0,100	No protege

T A B L A V (cont.)

Solución Nº	(CrO ₄ ⁻²) moles/l	(PO ₄ H ⁻²) moles/l	(Cl ⁻¹) moles/l	Resultado
26	0,100	0,100	0,500	No protege
27	0,001	0,010	0,001	No protege
28	0,001	0,010	0,010	No protege
29	0,001	0,010	0,100	No protege
30	-	0,025	0,001	Protege
31	-	0,025	0,005	Protege
32	-	0,025	0,010	No protege
33	-	0,025	0,050	No protege
34	-	0,025	0,100	No protege
35	-	0,050	0,001	Protege
36	-	0,050	0,005	Protege
37	-	0,050	0,010	Protege
38	-	0,050	0,050	No protege
39	-	0,050	0,100	No protege
40	0,001	0,025	0,005	Protege
41	0,001	0,025	0,010	Protege
42	0,100	0,0025	0,005	Protege
43	0,100	0,0025	0,010	Protege
44	0,100	0,0025	0,050	Protege
45	0,100	0,0025	0,100	No protege
46	0,001	0,050	0,010	Protege
47	0,001	0,050	0,050	Protege
48	0,100	0,050	0,010	Protege
49	0,100	0,050	0,050	Protege
50	0,100	0,050	0,100	No protege

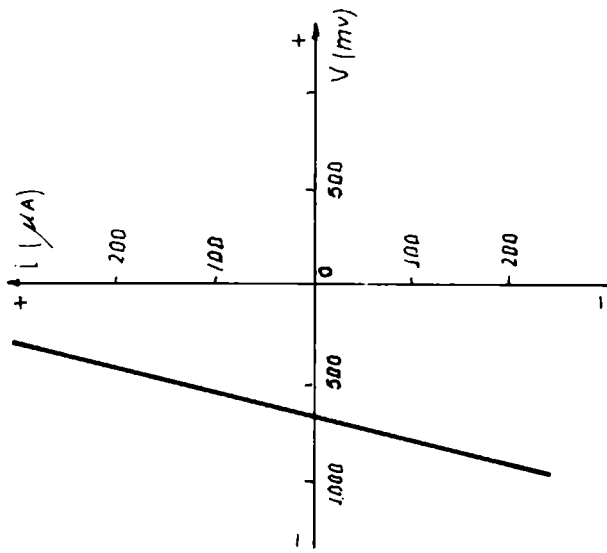


Gráfico VI.- Curva de polarización
 potencioestática $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ 0,1 M
 Potencial de reposo $V_r = -660 \text{ mV (ccs)}$

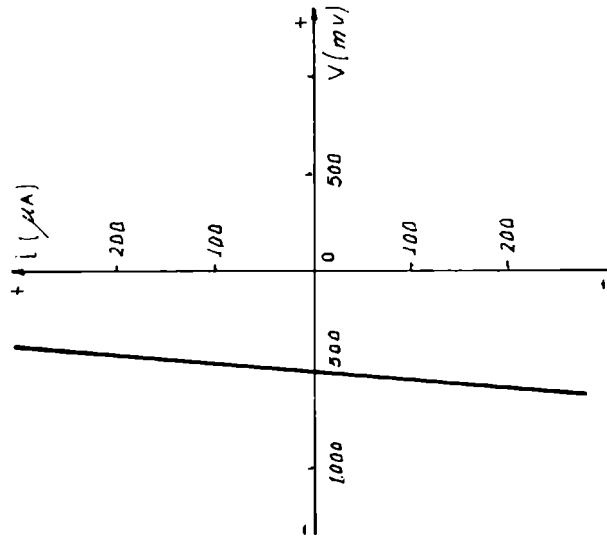


Gráfico VII.- Curva de polarización
 potencioestática PO_4H_3 0,1 M
 Potencial de reposo $V_r = -550 \text{ mV (ccs)}$

tanto desde el punto de vista del mecanismo de reacción que se produce, como de la cinética del proceso electroquímico, que no son considerados en este trabajo, pero que serán estudiados detenidamente en etapas posteriores.

ESTUDIO DE MEZCLAS DE CROMATO-FOSFATO

Teniendo en cuenta el hecho de que en un trabajo anterior se demostró que la protección por medio de cromatos no es posible a pH menor de 7,5 y, de que el agregado de soluciones de cromato de potasio a soluciones de fosfato disódico da como resultado soluciones de pH alrededor de 8, y de que en este trabajo se pretende una aplicación práctica inmediata a circuitos de refrigeración donde el pH del agua circulante es aproximadamente 7, se concluye que la variable pH no será estudiada en los ensayos definitorios, dado que extendería el presente trabajo, sin mejorar el sentido práctico del mismo.

Para establecer los umbrales de protección del cromato de potasio, fosfatos disódico y de mezclas de ambos, se ensayaron en primera aproximación las soluciones que se detallan en la tabla V; en ella se indica también los resultados obtenidos. A partir de dicha tabla, se comenzó a trabajar con las soluciones que figuran en la tabla VI, con la finalidad de estrechar el umbral de protección.

DESARROLLO DE LOS RESULTADOS

1. DEDUCCION DE LAS FUNCIONES DE PROTECCION

Con el fin de tener una idea más cuantitativa de los umbrales de protección es interesante deducir las funciones matemáticas representativas correspondientes.

T A B L A VI

(Cl^{-1})	(CrO_4K_2) (moles/litro)					
	Protege		Umbral		No protege	
0,00000	0,010	0,005	0,003	0,001	0,000	0,000
0,00030	0,025	0,015	0,010	0,005	0,000	0,000
0,00075	0,040	0,035	0,030	0,025	0,020	0,020
0,00100	0,050	0,045	0,040	0,035	0,025	0,025
0,00150	0,100	0,080	0,675	0,070	0,050	0,050
0,00200	0,150	0,020	0,115	0,110	0,100	0,100

(Cl^{-1})	(PO_4HNa_2) (moles/litro)					
	Protege		Umbral		No protege	
0,000	0,050	0,025	0,020	0,015	0,005	0,005
0,005	0,050	0,030	0,025	0,020	0,010	0,010
0,010	0,050	0,036	0,030	0,025	0,010	0,010
0,050	0,075	0,065	0,060	0,055	0,025	0,025
0,100	0,150	0,110	0,100	0,090	0,050	0,050

(Cl^{-1})	$(CrO_4^{-2}) + (PO_4HNa_2)$ (moles/litro)					
	Protege		Umbral		No protege	
0,010	0,001	0,050	0,030	0,025	0,020	0,010
0,100	0,001	0,150	0,110	0,100	0,090	0,050
0,001	0,005	0,025	0,010	0,005	0,000	0,000
0,010	0,005	0,050	0,020	0,015	0,010	0,005
0,100	0,005	0,100	0,090	0,085	0,075	0,050

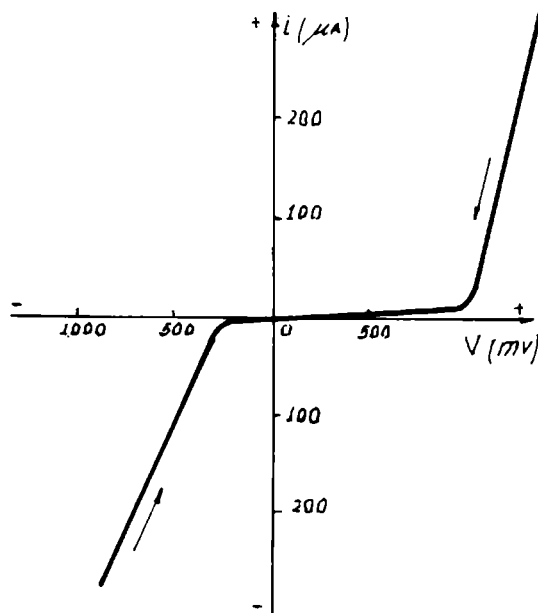


Gráfico VIII.- Curva de polarización potenciostática
 $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ 0,1 M PO_4HNa 0,1 M
 Potencial de reposo $V_r = -28$ mV (ccs)

a) Sistema cromato-cloruro

La forma de la curva (gráfico IX) evidencia una ecuación del tipo:

$$y = a \cdot x^n + b \quad (1)$$

donde:

$$y = (\text{CrO}_4^{-2}) \quad ; \quad x = (\text{Cl}^{-1})$$

En el gráfico IX se observa además que el valor de b (ordenada al origen) es 0,003. Derivando la ecuación (1) se obtiene:

$$\frac{dy}{dx} = y' = a \cdot nx^{n-1}$$

Dividiendo por $(y - b) = a \cdot x^n$ resulta:

$$\frac{y'}{y - b} = \frac{a \cdot nx^{n-1}}{a \cdot x^n} = \frac{n}{x}$$

por lo tanto:

$$n = -\frac{y'}{y - b} \cdot x \quad (2)$$

Considerando ahora que:

$$y' = \frac{dy}{dx} \approx \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

y que además:

$$y \approx \bar{y} = \frac{y_1 + y_2}{2}$$

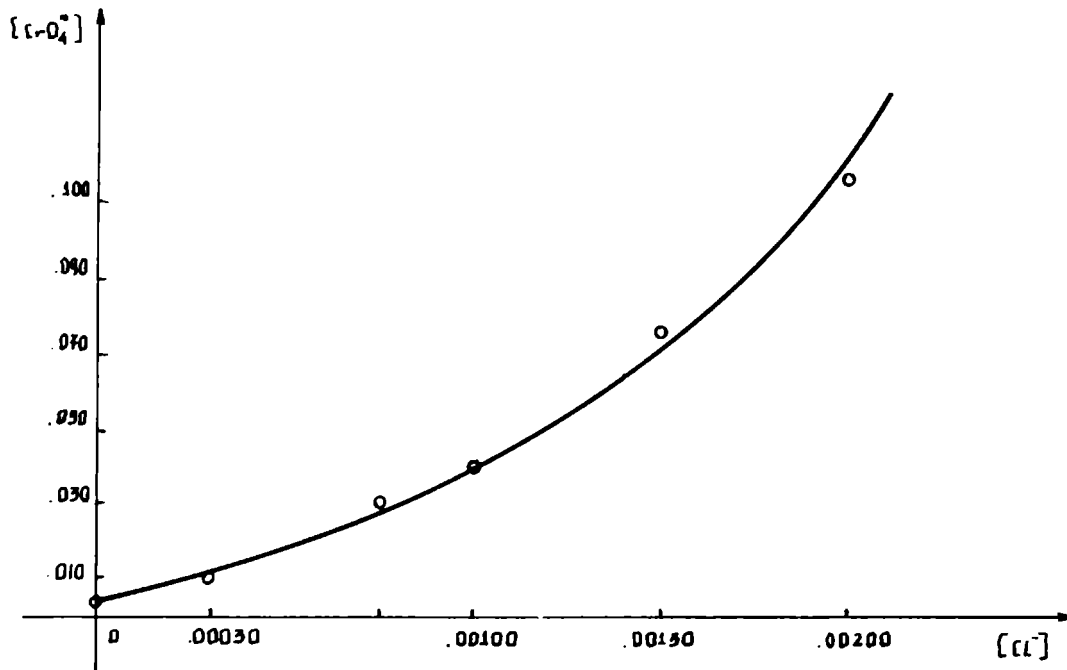


Gráfico IX

y que

$$x \approx \bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

reemplazando en (2) obtenemos:

$$n = \frac{y_2 + y_1}{x_2 + x_1} \cdot \frac{1}{\frac{y_1 + y_2}{2} - b} \cdot \frac{x_1 + x_2}{2}$$

Luego de tomar varios valores de x e y, promediarlos y redondearlos, resulta que:

$$n = 1,5$$

Conocido el valor de n, de la ecuación (1) se despeja y calcula el valor de a, el que promediado y redondeado es:

$$a = 1\,250$$

con lo cual la función representativa para el par cromato-cloruro está dada por:

$$(\text{CrO}_4^{2-}) \gg 1\,250 \cdot (\text{Cl}^{-1})^{1,5} + 0,003 \quad (3)$$

En la tabla V se puede ver la concordancia entre los valores prácticos y los calculados por la ecuación anterior.

b) Sistema fosfato-cloruro

Del gráfico X se desprende que la función es lineal y que por lo tanto tendrá una ecuación del tipo:

$$y = a \cdot x + b$$

Haciendo los calculos resulta:

$$a = 0,8 \quad \text{y} \quad b = 0,02$$

En consecuencia, la función matemática para el par fosfato disódico-cloruro será:

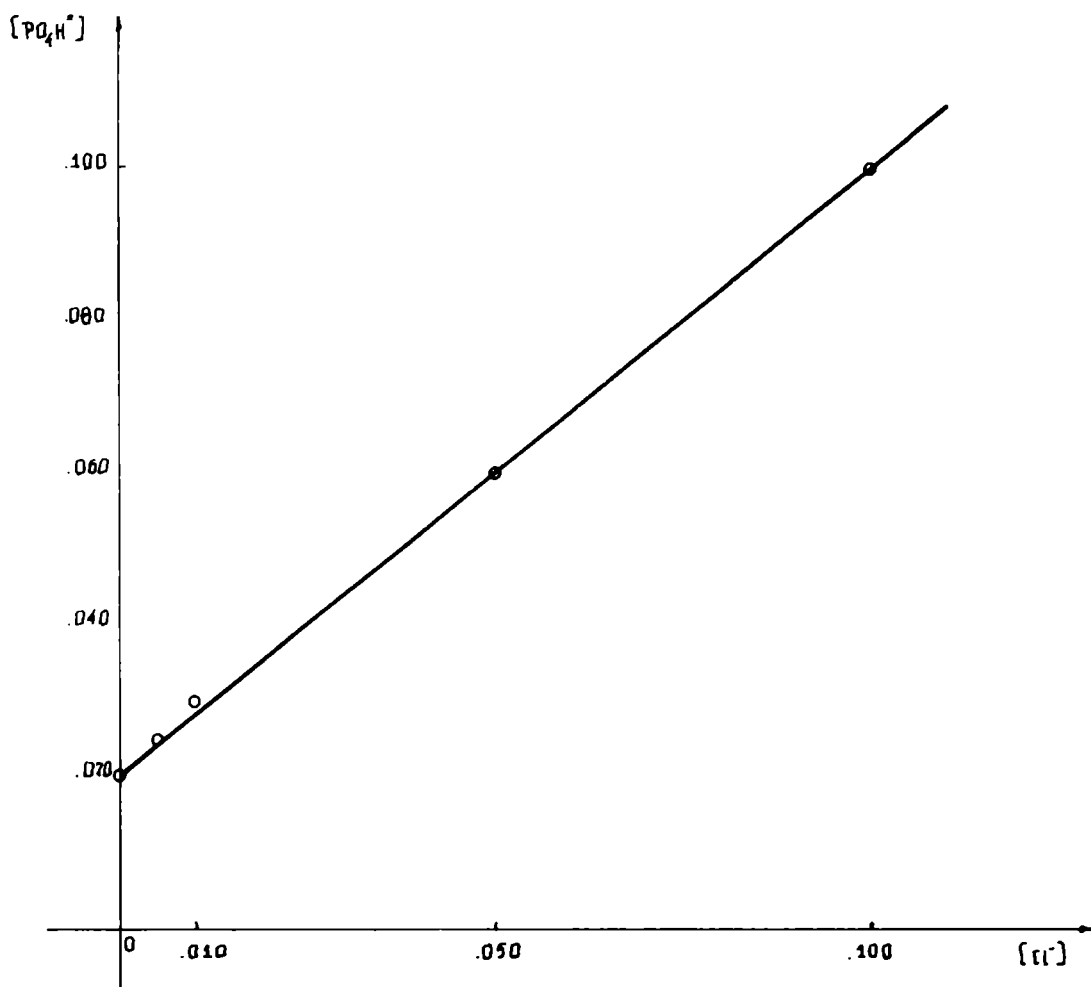


Gráfico X

$$(\text{PO}_4\text{HNa}_2) \approx 0,8 \cdot (\text{Cl}^{-1}) + 0,02 \quad (4)$$

Similarmente al caso anterior, la concordancia entre lo calculado por la ecuación (4) y los resultados prácticos pueden ser observados en la tabla V.

c) Sistema fosfato-cloruro-cromato

Como se aprecia en el gráfico XI la relación entre fosfato-cloruro para una concentración de cromato constante es lineal, variando solamente la ordenada en el origen para distintas concentraciones de cromato.

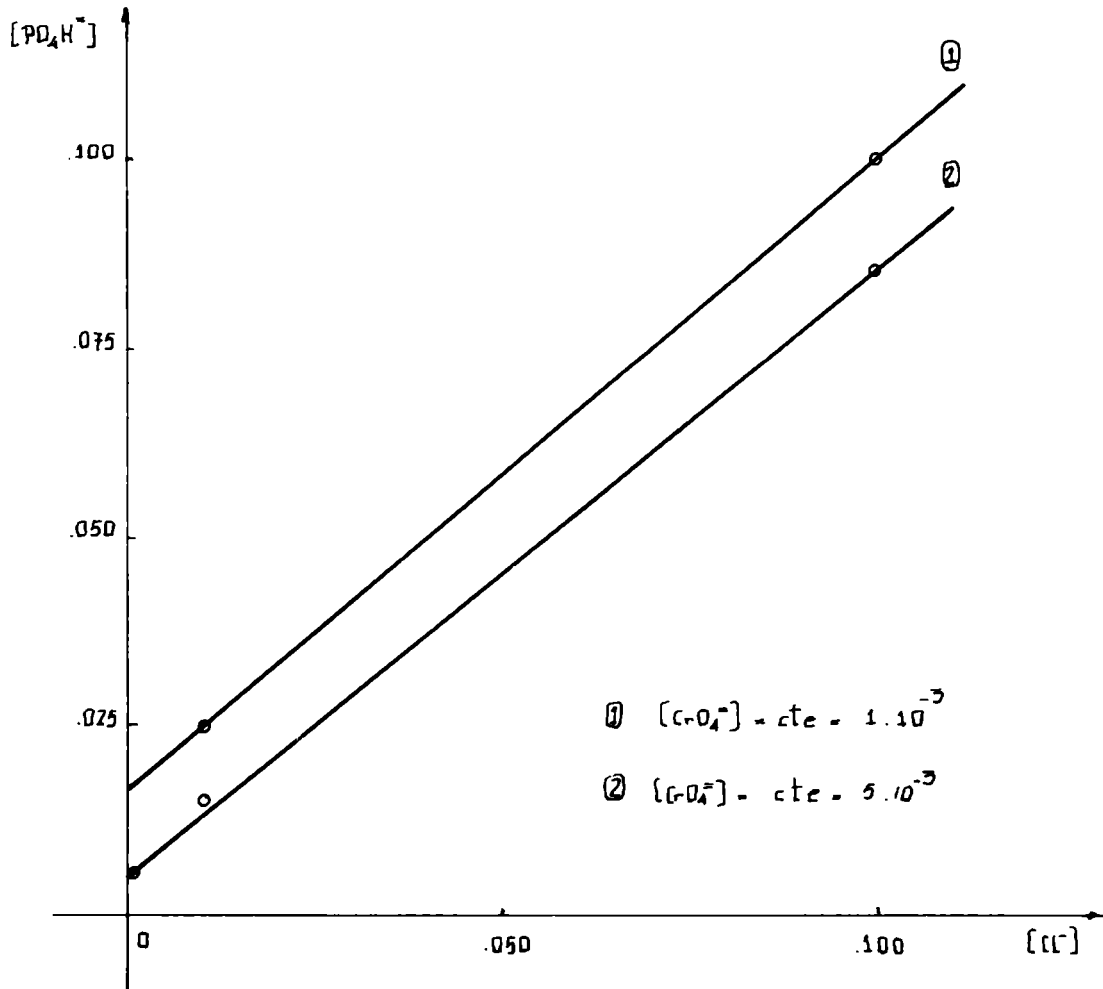


Gráfico XI

Según lo antes dicho la función de protección será del tipo:

$$n \cdot (CrO_4^{-2}) + (PO_4H^{-2}) \gg a \cdot (Cl^{-1}) + b$$

es decir que tendrá la forma:

$$n \cdot k + y = a \cdot x + b$$

donde:

$$k = cte. = (CrO_4^{-2}); \quad y = (PO_4H^{-2}); \quad x = (Cl^{-1})$$

$$y = a \cdot x + b - n \cdot k = a \cdot x + b'$$

Haciendo los cálculos resulta:

$$a = 0,8; \quad b' = b - n \cdot k = 0,005$$

por lo tanto:

$$n = \frac{b - b'}{k} = \frac{0,02 - 0,005}{0,005}$$

$$n = 3$$

luego la función de protección para el sistema fosfato-cloruro-cromato será:

$$3 \cdot (\text{CrO}_4^{-2}) + (\text{PO}_4\text{H}^{-2}) \gg 0,8 \cdot (\text{Cl}^{-1}) + 0,02 \quad (5)$$

También como en el caso anterior la concordancia entre los valores prácticos y los calculados por la ecuación (5) pueden verse en la tabla V.

2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

De las ecuaciones matemáticas que representan las funciones de protección para los distintos casos, es decir:

Sistema cromato-cloruro:

$$(\text{CrO}_4^{-2}) \gg 1250 \cdot (\text{Cl}^{-1})^{-1,5} + 0,003$$

Sistema fosfato-cloruro:

$$(\text{PO}_4\text{H}^{-2}) \gg 0,8 \cdot (\text{Cl}^{-1}) + 0,02$$

Sistema fosfato-cloruro-cromato:

$$3 \cdot (\text{CrO}_4^{-2}) + (\text{PO}_4\text{H}^{-2}) \gg 0,8 \cdot (\text{Cl}^{-1}) + 0,02$$

se desprende que:

a) En el caso de agua destilada se requiere menos cromato-

to que fosfato para lograr protección, en una relación:

$$\frac{(\text{PO}_4\text{H}^{-2})}{(\text{CrO}_4^{-2})} = \frac{0,02}{0,003} = \frac{7}{1}$$

b) En presencia de cloruros, el cromato sólo puede llegar a tolerar aproximadamente 0,002 M de cloruros para una concentración de cromato 0,1 M, mientras que en el caso del fosfato para la misma concentración, tolera hasta aproximadamente 0,1 M de cloruros.

c) Sólo a bajas concentraciones de fosfato se ve un marcado efecto del cromato en la mezcla inhibidora, lo cual sólo tiene interés a los efectos de ver la interacción fosfato-cromato.

CONCLUSIONES

1. Del trabajo realizado se deduce que el fosfato disódico a pH aproximado a 8 tiene un notable efecto protector para el hierro sobre la acción de los cloruros, lo cual es de gran importancia práctica para circuitos abiertos de refrigeración.

2. Las funciones matemáticas correspondientes y el estudio exhaustivo de los umbrales de protección no están registrados en la literatura.

3. No se justifica para fines prácticos la utilización de la mezcla cromato-fosfato o cromato solamente en presencia de cloruros dada la mayor aptitud del fosfato disódico.

BIBLIOGRAFIA

1. Vetere, V., Rozados, E. - Estudio del poder inhibidor de

los cromatos por técnicas potencioestáticas y galvanostáticas. Determinación de umbrales de protección. LEMIT-Anales, 3-1971, 201/214. Corrosión y Protección 2 (5), 23/28, 1972.

2. Vetere, V., Rozados, E., Eugeni, O. S. - Estudio sobre inhibidores de corrosión. Determinación de la función representativa de los umbrales de protección. LEMIT -Anales, 3-1971, 215/232. Corrosión y Protección 2 (6), 25/35, 1972.