



INHIBICIÓN E INHIBIDORES EN SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN

Fritz Räuchle y Halter García

*Pontificia Universidad Católica del Perú. Instituto de Corrosión y
Protección (ICP-PUCP)*

INTRODUCCIÓN

Refrigeración e intercambio calórico son procesos fundamentales cuyas instalaciones correspondientes forman buena parte de la industria nacional.

Como medios de enfriamiento o transmisión de calor hay una diversidad muy grande de líquidos (en pocas ocasiones gases como aire). Los más usados son el agua y el glicol (en los automóviles) y entre los menos frecuentes figura el sodio líquido que se utiliza en plantas nucleares.

Este artículo se limita al agua como medio más extendido en los procesos de refrigeración.

Las interrupciones en estos procesos se deben muchas veces a la corrosión de las instalaciones metálicas, siendo éstas las más frecuentes en la práctica industrial. Problemas mecánicos por la deposición de sólidos en estas instalaciones causan problemas en los procesos de fabricación.

Suprimir o aminorar la corrosión, o inhibirla como se expresan los expertos, es el tema de este trabajo, que mayormente resume la problemática desde el punto de vista de un químico.

1.1 *¿Qué es la corrosión?*

La corrosión necesita para su aparición siempre de un “sistema de corrosión” que consiste en un material metálico, un medio agresivo y todas las variables de estos dos componentes. Sin este binomio no puede haber corrosión.

La corrosión en sí está definida como cambio del material debido a su reacción, muchas veces química, con el medio circundante. Formalmente la corrosión es una reacción del tipo redox en la cual la parte metálica sufre una oxidación (lo que equivale a una pérdida de electrones del elemento metálico) y el medio sufre la reducción correspondiente (lo que equivale a una aceptación de electrones). Es el oxígeno que habitualmente desempeña el papel de aceptor de electrones.

Aparte de los dos parámetros material y medio se debe incluir un tercero y cuarto que es la forma de la construcción del material (instalaciones) y los requerimientos tecnológicos (condiciones operacionales) a las cuales está expuesto.

Las condiciones más favorables para el desarrollo de la corrosión y la deposición de sólidos (causantes directos de la corrosión) se presentan en los circuitos abiertos de refrigeración por los siguientes fenómenos:

- saturación del medio con oxígeno (acceso del aire ilimitado)
- aumento de la concentración de las sustancias presentes en el medio, normalmente sales (por la evaporación del agua)

La deposición del carbonato de calcio está favorecida por la pérdida de CO_2 en el agua de refrigeración.

El circuito menos problemático referente a la corrosión es aquel que está herméticamente cerrado, lo que significa la ausencia (o imposibilidad de acceso) de oxígeno.

2. PROBLEMAS EN LOS CIRCUITOS ABIERTOS

Entendemos bajo circuito abierto un sistema de refrigeración el cual posee un reservorio abierto de agua (por ejemplo) que es suministrador y receptor del líquido circulante, según la representación esquemática que a continuación se muestra:

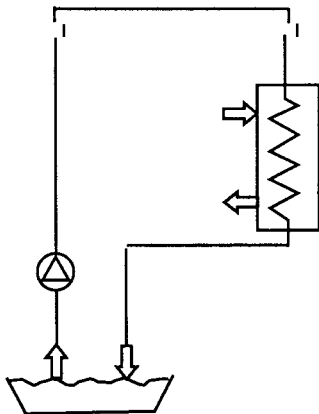


Figura 1. Sistema de refrigeración con circuito abierto

El efecto de refrigeración se debe en parte al contacto del intercambiador con el aire, pero en mayor escala a la evaporación parcial del agua, un proceso que requiere bastante energía. **Como referencia podemos mencionar que cuando evapora el 1% de la cantidad del agua en circulación, esta evaporación hace reducir la subida de la temperatura en 6-8 °C.** Esta pérdida continua del agua se restituye mediante "agua de aporte".

Esta adición continua de agua fresca significa un aumento continuo de las concentraciones salinas. **En la práctica se observa que, por ejemplo, en el caso del ion cloruro una concentración tres veces mayor que la que se encuentra en el agua original (pero no más de 600 mg/L, según normas internas de la empresa Bayer Leverkusen).**

Este aumento de la concentración salina, cloruros y sulfatos, lleva consigo un aumento de corrosividad, a su vez la deposición de carbonatos y muy eventualmente de sulfatos. Se debe controlar bien el equilibrio entre agua de aporte "nueva" y la masa del agua circulante.

Otro factor importante de los circuitos abiertos es la posibilidad alta de crecimiento de microorganismos (bacterias, hongos, algas) que producen las visibles “deposiciones biológicas”.

2.1 *Deposiciones biológicas e inorgánicas*

Existen varias razones por las cuales las deposiciones o incrustaciones estorban el proceso de producción industrial:

- las deposiciones dificultan directamente el intercambio calórico
- las deposiciones dificultan el flujo del refrigerante y por consiguiente, indirectamente el intercambio calórico
- los costes de bombeo aumentan lógicamente
- las deposiciones inician la llamada “corrosión por aireación diferencial”
- cloruros en concentraciones altas dan lugar a “picaduras”
- las deposiciones favorecen el crecimiento selectivo de bacterias anaerobias, que a su vez albergan las temibles bacterias sulfatorreductoras

¿De dónde provienen las incrustaciones inorgánicas?

Hay dos factores principales:

- a) fuentes internas: productos de corrosión (óxidos de hierro) y de calcio (por la dureza del agua natural)
- b) fuentes externas: polvo, arena, polen, insectos, microorganismos

Los “sólidos” formados dentro del circuito forman por un lado las incrustaciones (de carácter más estable) hasta pétreas y bio-películas (de aspecto gelatinoso).

2.1.1. *¿Cómo evitar las incrustaciones?*

- el agua de aporte se filtra
- los sólidos formados se filtran en tuberías paralela (*by-pass*) (como referencia se recomienda el 10% del volumen, mediante filtros de grava)

- el reservorio sirve de cuba de sedimentación (a partir de aquí se decanta)
- la adición de dispersantes evita la deposición de sólidos (o puede ser contraproducente al punto anterior)
- la agregación de inhibidores de corrosión y de carbonato de calcio (pH)
- la adición de biocidas

Medidas constructivas evitan la sedimentación de sólidos en “instalaciones críticas” eliminando ángulos agudos y tramos muertos.

La regla general en el mantenimiento de los circuitos de refrigeración es “limpieza sobre todo”, una regla que siempre da resultados convincentes en la lucha contra la corrosión.

3. TRATAMIENTO DEL AGUA DE REFRIGERACIÓN

3.1 Generalidades

Un material metálico puede resistir el ataque de un medio por dos razones:

- es químicamente inerte frente al medio (por ejemplo, acero inoxidable frente a agua potable)
- el material reacciona con el medio formándose “capas protectoras” superficiales que protegen de un ataque posterior. Estas capas son de carácter oxídico por la presencia del aire y exhiben un espesor de 10 nm hasta 100 nm. Estas capas se forman de forma natural (espontánea) o mediante la adición de inhibidores, constituidas de compuestos orgánicos o inorgánicos.

Por supuesto, estas capas deben ser adherentes y no porosas para que aislen el material de medio agresivo.

El control sobre el estado del sistema de refrigeración es muy fácil mediante análisis químicos. Se analiza el agua de entrada del sistema, el agua de aporte (que algunas veces proviene de una fuente distinta) y el agua circulante. Al detectar iones metálicos adicionales (“extraños”) se investiga su procedencia.

La solución radica en aplicar inhibidores de corrosión o en la instalación sólo de materiales inertes a las condiciones corrosivas reinantes.

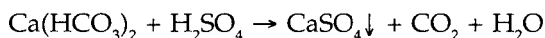
Materiales usuales para intercambiadores de calor son: acero, acero inoxidable, cobre, latón, aluminio entre otros.

El agua circulante no es agua clara sino turbia por el ahorro monetario que significa la recirculación frente al sistema de una sola pasada lo que no es nada ecológico.

El contenido en sólidos sedimentables es de unos 5 mg/L (normas internas de la empresa Bayer Leverkusen).

3.1.1 *Decarboxilación del agua (expulsión del CO₂)*

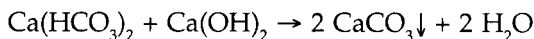
La expulsión del dióxido de carbono se puede realizar mediante la susodicha "vacunación con ácido sulfúrico" es un método bastante barato y eficaz. El casi siempre presente Ca(HCO₃)₂ bastante soluble en agua, (hasta 1620 mg/L a 0 °C) (quiere decir unas cien veces más que el carbonato de calcio) reacciona con ácido sulfúrico, según:



De esta forma podemos eliminar el calcio. **La solubilidad restante del sulfato en agua a 20°C es de 2,4 g/L o sea relativamente alta, pero en presencia de un exceso de sulfato proveniente del ácido empleado disminuye mucho, según la ley de acción de masas.**

Trabajando con ácido sulfúrico no se aumenta la concentración original del ion cloruro, muy nocivo por el fenómeno de la corrosión. Esa es la razón de no utilizar el ácido clorhídrico para la decarboxilación.

La eliminación del Ca(HCO₃)₂ también es posible con la agregación de cal, Ca(OH)₂ pero menos económico. **Sin embargo, la legislación moderna ecológica ya no permite el tratamiento con ácido sulfúrico, sólo el tratamiento con cal.**



Ultimamente se usan ácidos fosfónicos para estabilizar el contenido en calcio en el agua de recirculación. El método tradicional con polifosfatos tampoco lo permiten los aspectos ecológicos modernos porque dan lugar al fenómeno eutroficación (efecto de abonamiento del ion fosfato estimulando el crecimiento desmesurado de algas).

Los ácidos fosfónicos tienen la ventaja de estabilizar el calcio en solución y además actúan de inhibidores de corrosión.

3.1.2 *Tratamiento con biocidas*

En los circuitos abiertos es inevitable el crecimiento de microorganismos.

La vitalidad de estos organismos es sorprendentemente grande. ¡Hemos observado el crecimiento de algas hasta en agua destilada por un lado y en soluciones acuosas de NaCl al 10% por el otro!

A escala industrial se usa el cloro como biocida aunque comienza en los últimos tiempos el uso de bromo (equivale a cloro en presencia de bromuro) que evita la formación de compuestos cancerígenos.

Otra opción es el uso de ozono, aunque caro en estos momentos, igual que la utilización del glutaraldehído.

De todas formas es importante contar periódicamente el número de gérmenes en estos circuitos como medida preventiva de cualquier crecimiento de microorganismos. Los compuestos orgánicos dentro del circuito se pueden detectar indirectamente mediante el conteo de gérmenes presentes.

Un número anormalmente alto siempre es un indicio de la presencia de sustancias que favorecen el crecimiento de bacterias.

Como medida preventiva se realiza un tratamiento de choque con cloro 2-3 veces por semana de 1-2 horas de duración, según la legislación ambiental vigente.

4. PROCESOS MICROBIOLÓGICOS

Los microorganismos bacterias, algas, líquenes y hongos intervienen en la corrosión del material metálico por su mera existencia (causante de lugares de muy diferente aireación) y por sus productos metabólicos que pueden ser ácidos y hasta acomplejantes para iones metálicos favoreciendo la corrosión.

Algunos de estos organismos obtienen su energía vital por oxidación de sulfuros, del ion amonio, hidrógeno (materia orgánica) y Fe (II). Con la energía ganada algunos reducen CO_2 y forman su material celular (crecimiento).

En las partes con incidencia solar se fijan algas que promueven la fotosíntesis. Los electrones sobrantes del proceso inicial ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) que liberan los átomos de hierro reducen el oxígeno dando iones OH^- . En el caso de que falta oxígeno se reducen componentes como NO_3^- y SO_4^{2-} dando nitrógeno y sulfuros, hasta se observa metano, como producto de reducción final de productos orgánicos, pasando la reducción por ácidos orgánicos simples.

Considerando las “bacterias extremas” se puede afirmar que el rango vital de pH de ellas se extiende entre 0,5 hasta 12 (!) y el de temperatura entre -5 hasta 115°C (!). Esta vitalidad es una vez más muy sorprendente.

Los hongos (levadura, por ejemplo) necesitan materia orgánica para su metabolismo, oxidando los compuestos orgánicos. En el caso de condiciones anaerobias inician procesos de fermentación.

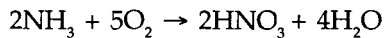
Las algas “sólo” viven a través de la fotosíntesis, limitándose sus lugares de fijación a sitios iluminados.

Entre todos los organismos mencionados simultáneamente presentes se forma un “tejido” llamado biopelícula.

4.1 Daños inducidos los microorganismos

- 1) El intercambio calórico entre producto y medio refrigerante está disminuido por el aislamiento del intercambiador similar al que

- ejerce una deposición inorgánica (carbonatos) aunque un “*biofilm*” aísla diez veces menos que los compuestos inorgánicos.
- 2) El ataque microbiológico puede causar tanto la corrosión de los metales presentes como la degradación de materiales orgánicos (recubrimientos, pinturas) e inhibidores presentes. La corrosión se manifiesta en forma de tubérculos cuyo interior se caracteriza por su déficit en oxígeno y pH bajo. En la superficie del acero p.ej. se reduce el ion nitrato a amoníaco, pasando por el ion nitrito, mientras el ion sulfato sólo se reduce en el interior (!) de las bacterias.
 - 3) Si por los mecanismos mencionados aparecen ácidos (sean orgánicos o ácido sulfhídrico), estos reaccionan con el acero dando hidrógeno que a su vez sirve de fuente de energía para los microorganismos. Se forma sulfuro de hierro, FeS, el cual por su estructura deficitaria en iones Fe (defectos de tipo Schottky) es un conductor de electrones. Un flujo fácil de electrones favorece el mecanismo de corrosión.
 - 4) Por el otro lado, si el oxígeno está presente (condiciones aerobias) se forma ácido sulfúrico y empieza la llamada corrosión ácida en el cual el móvil protón acelera la corrosión.
 - 5) Los materiales minerales (concreto, mortero) los degradan los microorganismos por medio de la oxidación biógena del amoníaco presente por la descomposición de proteínas:



El concreto (consistente de alumosilicatos básicos de calcio) sufre un ataque fácil por ácidos (pH 5)

Además estas bacterias catalizan la oxidación del SO_2 al ácido sulfúrico, lo cual potencia el ataque inicial.

Finalmente, los microorganismos degradan los biocidas utilizados por su exterminación, incorporándoles en lo posible en su materia celular[1].

5. INHIBICIÓN E INHIBIDORES EN SISTEMAS ABIERTOS DE REFRIGERACIÓN

5.1 Generalidades

Al tratar la corrosión como un sistema entre el material metálico y la concurrencia de un medio agresivo queda muy claro que por lo menos un método de reducir/evitar la corrosión consiste en separar los dos involucrados.

Estas “capas de separación” pueden ser de índole muy diversa.

Hay la posibilidad de producir capas artificiales metálicas (mediante el galvanizado “en caliente”), mediante fusiones (esmalte, metales), mediante pinturas (recubrimientos orgánicos), mediante la adición de inhibidores (recubrimientos mayormente orgánicos delgadísimos), mediante la formación de capas pasivantes por vía natural (de forma espontánea) o artificial (vía un potencial de reducción).

La siguiente figura visualiza las diversas posibilidades de aplicar recubrimientos con sus espesores correspondientes:

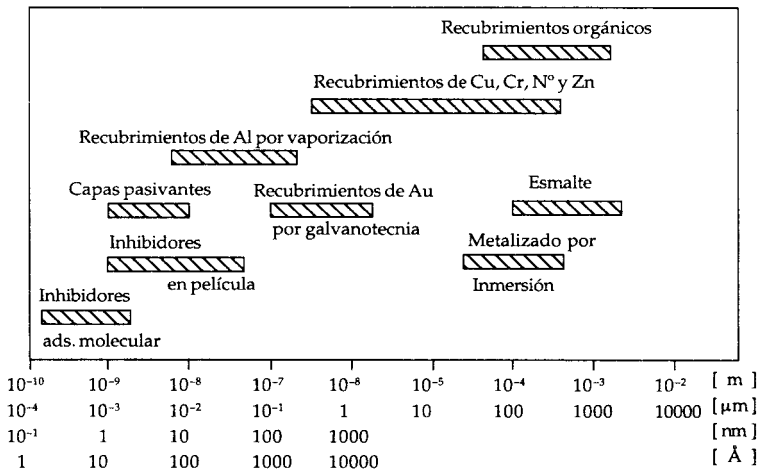


Figura 2. Espesores de recubrimientos habituales en la lucha contra la corrosión

Todas las capas interpuestas dificultan la interacción entre el medio y el material metálico.

A pesar de la delgadez de las capas formadas por los inhibidores, ellas son sumamente eficaces. No intervienen directamente en el fenómeno de corrosión pero pueden perder su eficacia por efectos secundarios como degradaciones química o biológica.

Es justamente esta independencia de una posible estequiometría que distingue los inhibidores de los capturadores de oxígeno (sulfito e hidracina) que se emplean en cantidades estequiométricas.

Lo mismo lo observamos con los alteradores de pH que también se usan en cantidades correspondientes al cambio de pH deseado.

Los inhibidores pueden actuar anódica o catódicamente (ver libros de corrosión) quiere decir que los inhibidores bloquean las reacciones anódica y/o catódica, sobre todo en medios ácidos lo que asegura una superficie metálica limpia.

En medios neutros y alcalinos el metal lleva en su superficie una capa de productos muy poco solubles, pasivantes, que dificultan de por sí el avance de la corrosión.

Los inhibidores pueden introducirse en estas capas y aumentar de esta forma el impedimento de la reacción de corrosión: actúan entonces perfeccionando el impedimento estructural de las capas pasivantes.

5.2 Inhibición en los circuitos de refrigeración de automóviles

Los refrigerantes modernos se producen a base de etandiol que se usan entre -40 hasta $+120$ °C. La complejidad metálica del circuito que comprende hierro fundido, acero, aluminio, cobre, latón y aleaciones de soldadura con contenidos en plomo determina la composición final del refrigerante.

Hoy en día el problema de inhibición está resuelto a base de fosfato de trietanolamina [TEP] (se obtiene con suma facilidad neutralizando trietanolamina con ácido fosfórico a pH 7) y

mercaptobenzotiazol (NaMBT). El TEP se usa en una concentración de un 1%. Como él acelera la corrosión del cobre (y los productos de corrosión, que son los Cu^{2+} , favorecen a su vez la corrosión del aluminio) hace falta la presencia del NaMBT, un inhibidor específico del cobre.

Una segunda formulación parte del benzoato de sodio, en presencia de nitrito sódico. El benzoato protege al acero, al cobre, a las aleaciones de aluminio y al material de aporte de soldadura, pero no al hierro fundido. Es justamente el nitrito mencionado que suple este inconveniente.

Concentraciones en benzoato de 1,0 – 1,5% y de nitrito de 0,1% son muy eficaces.

Un tercer tipo de inhibición se basa en bórax (tetraborato de sodio) que se agrega al etandiol en un 3%. Su alto valor de pH puede dañar al aluminio (el Al muestra anfoterismo), es por eso que se agrega nitrato.

El último avance en este sector de la inhibición metálica es la sal sódica del ácido sebacínico ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$) que protege satisfactoriamente acero, hierro fundido, material de soldadura y el aluminio, menos el cobre.

Los problemas de corrosión por cavitación se controlan aceptablemente con una adición de 2,metilpiridina [2].

5.3 Sistema abierto de refrigeración

Los mayores problemas de refrigeración en estos sistemas consisten en la deposición de sólidos y la actividad (crecimiento) biológica que dificultan la acción de inhibidores eficaces, dirigidas como ya se sabe, a la superficie metálica.

La presencia, en el medio refrigerante, de sólidos que podrían cubrir parcialmente la superficie metálica y aminorar el efecto de los inhibidores adicionados se controla mediante dispersantes, a base de poliacrilatos.

5.3.1 Inhibición de corrosión e inhibición de la deposición de capas

Productos como nitrito y cromato, por razones ecológicas, ya no se usan en instalaciones grandes. Tampoco los fosfatos que pueden cau-

sar eutroficación y hacer precipitar el calcio como $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ aunque polifosfatos sirven de estabilizadores del calcio mediante complejos salvando así el problema de la dureza.

La estabilización de la dureza calcárea (CaCO_3 y eventualmente CaSO_4) merece unos comentarios más extensos.

¡Uno de los productos de mayor efecto estabilizador es el ácido 1-hidroxietanodifosfónico, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})=(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$; además, es inhibidor de la corrosión! Mientras el polifosfato de sodio, o sal de Graham, $(\text{NaPO}_3)_x$ con $x = 3$ hasta 10^6 (!) tiene un valor relativo estabilizante de 1, el ácido difosfónico mencionado exhibe un valor de 3.

La presencia de gluconatos, completamente biodegradables, potencia aún más este efecto (sinérgico).

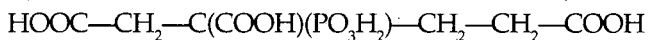
¡La presencia maciza de cloruros (100 mg/L) y sulfatos (400 mg/L) no influye en la eficacia del compuesto fosfónico!

Cuando más calcio está presente en el agua de refrigeración menos inhibidor se necesita. Se reporta en la bibliografía como valor importante 43 mg/L de Ca. Por debajo de esta concentración, las aguas se vuelven muy corrosivas, pero la inhibición con el ácido difosfónico más gluconato de sodio es muy eficaz, las concentraciones que se usan en la práctica 4,5 mg/L (como fofonato de sodio) y 80 mg/L de gluconato de sodio, mostrando el acero común una velocidad de corrosión de 0,02 g/m² h.

En aguas extremas con una concentración de cloruros de unos 600 mg/L y sulfatos de unos 1200mg/L el efecto inhibidor se pierde completamente.

¡De todas formas no se puede generalizar estos valores porque cada agua posee su "química particular" y se deben realizar pruebas electroquímicas en el laboratorio con el agua original antes de copiar "a ciegas" resultados obtenidos en otras realidades!

Para los lectores químicos de este artículo es interesante que el último avance en el campo de los ácidos fosfónicos es el ácido 2, fosfonobutano, 1,2,4 tricarboxílico (PBTC), cuya fórmula es:



El homólogo (con un grupo metilénico más) **no** muestra ningún efecto estabilizador de dureza. Parece que la distancia estructural de las cargas negativas fosfónica y carboxílicas determinan o no el impedimento del crecimiento de los cristalitas de calcita/aragonita sobre la superficie metálica.

Otra ventaja que posee el PBTC es su resistencia frente al cloro y bromo, lo que significa que se puede utilizar los dos halógenos como biocida en presencia del PBTC.

Hay que tener presente que los fosfonatos en concentraciones bajas estabilizan la dureza bloqueando los gérmenes de crecimiento/cristalización. En concentraciones intermedias forman sales poco solubles (!) con calcio (esta región de concentración se conoce como "región de turbidez"). En concentraciones más altas los fosfonatos actúan acomplejando las sales precipitadas, disolviéndolas nuevamente. Este efecto de **los tres pasos** es muy característico.

El proceso científico de la dilucidación del efecto estabilizador del ácido fosfónico está más o menos terminado. Los fosfonatos forman una película sobre la superficie metálica como ancla con **hierro trivalente** que aún está unido vía puentes de oxígeno con el acero. Como el ácido fosfónico mantiene limpia la superficie del acero (por el pH que ejerce) el anclaje en sí no presenta problemas. Las cargas negativas entre carboxílicos y fosfonato "envuelven" el calcio que así no puede formar CaCO_3 . Por otro lado, este escudo de cargas negativas no permite la difusión del cloruro negativo hacia la superficie metálica y previene de esta forma la aparición de posibles picaduras. Los iones cloruro también solubilizan bajo condiciones normales los iones hierro. Como las cargas negativas del ácido fosfónico no permite el acercamiento del ion cloruro el efecto solubilizador tiende a cero [3].

En la figura 3, se visualiza el efecto estérico del ácido fosfónico en cuestión.

La ecología de los fosfonatos está de acuerdo con los requerimientos biológicos actuales. Aunque no son biodegradables en las plantas depuradoras en tiempos convencionales, los fosfonatos son precipitables

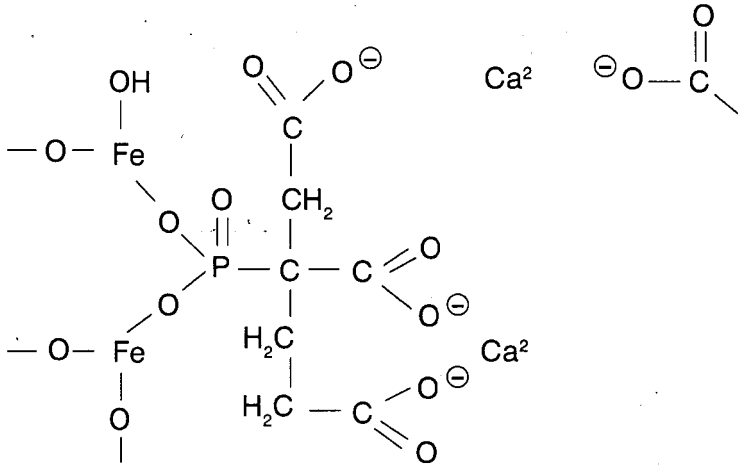


Figura 3. Estructura idealizada de la actuación estérica del ácido PBTC

por floculación, mediante AlCl_3 o FeCl_3 o sus sulfatos respectivos.

Se adsorben a superficies inorgánicas y la luz solar los degrada abióticamente. Es justo el hierro que cataliza esta degradación por la luz [4]. En 3 horas aproximadamente el 95% del PBTC está descompuesto.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. Dexter (Ed): Biologically Induced Corrosion; (1986), NACE, Houston.
2. J. Weber, "Inhibition of the Corrosion of Industrial Cooling Systems", *Brit. Corr. Journal*. 14 (2) (1979), pp. 66 -77.
3. R.H. Ashcraft, G. Bohnsack, R. Kleinstück y S. Storp, NACE, *Corrosión* 86, Paper Nr. 401.
4. A. Grohmann, B. Horstmann, Abschlussbericht des UBA-FE - Vorhabens Wasser 102 06 322/ Phosphorverbindungen, Institut für Wasser, Boden und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, 1988.
5. Korrosion in Kühlkreisläufen, Arbeitsgemeinschaft Korrosion e.V. Günther Schmitt (Hrsg.), 1990.

