

INHIBICION DE LA CORROSION

PARTE C: Descripción y consideraciones prácticas de los inhibidores en fase vapor

Fritz Räuchle y María Isabel Díaz Tang*

INTRODUCCION

Los métodos clásicos de prevención de la corrosión consisten principalmente en una selección de materiales, recubrimiento orgánico o metálico del metal o aleación expuesto y la polarización electroquímica (protecciones catódica y anódica).

Sin embargo, en algunos casos particulares no se puede emplear los métodos citados porque puede ocurrir que, elaborando aleaciones especiales resistentes a la corrosión, no reúnan éstas las condiciones mecánicas exigibles a una herramienta, por ejemplo.

Un equipo electrónico no se puede pintar por dentro para no comprometer la conductividad eléctrica de las diversas partes.

Tampoco conviene recubrir con pintura una pieza metálica con valor histórico expuesta en un museo, por la variación en la apariencia que conllevaría esta operación.

* Dpto. de Ciencias. PUCP

Evidentemente, en estos tres casos tampoco podríamos aplicar protección anódica o catódica por la imposibilidad de cerrar el circuito eléctrico.

Dentro de las elegantes facilidades que nos conceden los inhibidores (INHIBICION DE LA CORROSION, Parte B [1]), disponemos de los denominados "inhibidores en fase vapor", los cuales constituyen un recurso importante y económico en la lucha contra la corrosión atmosférica de piezas metálicas en condiciones de almacenaje.

Después de la Segunda Guerra Mundial, el empleo de los inhibidores en fase vapor (VPI, siglas en inglés) tuvo un auge impresionante; actualmente, con el creciente desarrollo de la electrónica en nuestra industria, las necesidades de protección van aumentando paralelamente.

Estructuras moleculares y propiedades físicas de los VPI

La estructura base de estos inhibidores consiste en bases orgánicas normalmente débiles junto con aniones de ácidos débiles.

Los más conocidos representantes son:

<i>Bases</i>	<i>Acidos correspondientes</i>
ciclohexilamina	ácido carbónico (anión CO_3^{2-})
diclohexilamina	ácido nitroso (anión NO_2^-)
etanolamina	ácidos carboxílicos
guanidina	ácido crómico (anión CrO_4^{2-})

Una segunda clase, minoritaria, abarca compuestos de la familia de los triazoles que se utilizan preferentemente en la protección de metales no-ferrosos.

El mecanismo de acción de los VPI

Las dos etapas que implica la acción de estos inhibidores son:

- 1) Sublimación del inhibidor sólido.
- 2) Adsorción estable del inhibidor, normalmente el catión, sobre la superficie metálica muy ligeramente humectada, con la consecuente hidrólisis de las sales.

Para llegar a la superficie metálica por sublimación, la magnitud física determinante es la presión de vapor a temperatura ambiente y, naturalmente, la distancia a recorrer.

Como la presión de vapor, en primer lugar, está regida por la polaridad de enlaces de la sustancia involucrada y no por el peso molecular, son las sustancias orgánicas las idóneas para asegurar una cierta volatilidad.

Se ha propuesto diferentes mecanismos de transporte a través de los cuales los VPI pueden llegar a la superficie metálica. En el caso de compuestos orgánicos, como las aminas, el inhibidor pasa a fase vapor en forma molecular no disociada. Por ejemplo, para el nitrito de dicitohexilamonio, Rosenfeld [2] ha sugerido una evaporación no disociativa en forma de una amina molecular compleja que contiene dos enlaces de hidrógeno. Sólo después de alcanzar la superficie metálica por difusión y convección reaccionará el compuesto con el agua, liberando los grupos protectores.

En contraste, Baker [3] ha propuesto un mecanismo de transporte disociativo para el mismo inhibidor, basándose en el hecho de que, siendo el nitrito de dicitohexilamonio una sal de ácido y base débiles, la hidrólisis competirá con la disociación. En consecuencia, se libera la amina y ácido nitroso, los que llegan a la superficie metálica independientemente.

Por razones económicas, no debe excederse la presión de vapor para que no exista fuga desmesurada del inhibidor en el sistema a proteger, el cual habitualmente no se encuentra herméticamente cerrado.

El camino a recorrer es otro factor que regula la eficiencia del producto. Por un lado, el movimiento browniano significa una cierta dispersión del inhibidor en su recorrido, pero, por otro lado, no existen partes de la superficie a proteger que sean de difícil acceso.

Esta singularidad es decisiva, pues conocemos la insuficiente protección que proporcionan las pinturas, grasas o aceites por la dificultad que pueda presentar una pieza de geometría complicada.

Un cierto grado de humedad, la cual normalmente favorece la corrosión atmosférica, ayuda a la sublimación de esta clase de compuestos, iniciándose ésta por medio de una disociación hidrolítica. Un carbonato de amonio, p.e., se disocia en CO_2 y NH_3 , y recorre de esta forma el camino hasta el "lugar

de actuación". La conclusión de que la humedad esté ayudando a combatir la corrosión es un hecho sorprendente.

Interacción del inhibidor VPI con la superficie metálica

Como ahora sabemos que una película de agua, condensada o adsorbida, contribuye al funcionamiento de los inhibidores en fase vapor, será entonces un proceso electroquímico el que determine la corrosión y su control.

Los factores individuales que intervienen son:

- valor del pH
- formación de una película adsorbida de especies inhibidoras

El pH ligeramente básico es indispensable para que actúen las aminas como tales. En el caso del empleo de nitritos en ambiente ácido p.e., las moléculas inhibidoras se transforman en nitrosaminas que son completamente inactivas. Trabajando con una formulación adecuada que contenga amortiguadores de pH, se salva el problema.

Sobre la intervención electroquímica de un inhibidor se publicó ya un extenso artículo [4].

Es evidente que la quimisorción de los inhibidores no es tan fuerte como para poder evitar que las moléculas adsorbidas sean expulsadas de la interfase por un medio agresivo. Como este proceso es un equilibrio de desplazamiento, conviene mantener la concentración de los VPI a un cierto nivel de "omnipresencia", dosificándolos en exceso.

En la siguiente Tabla se cita algunos compuestos que pueden ser utilizados como inhibidores volátiles.

Posibles inhibidores volátiles y su presión de sublimación a 22°C

<i>Sustancia</i>	<i>Presión en mm Hg</i>
benzotriazol	0,00001
benzoato de fenilo	0,003
maleato de dimetilo	0,4

antranilato de metilo	0,06
o-nitrobenzoato de etilo	0,003
p-nitrotolueno	0,05
1-nitrotiofeno	0,6
p-nitrobenzaldehído	0,003
2,5-dinitrofenol	0,0006

¿Cómo aplicar los inhibidores?

La regla general de aplicación de los inhibidores VPI es colocarlos dentro de un sistema herméticamente cerrado, aunque en la práctica, esta condición no siempre es factible.

Un contenedor sellado, una caja de madera o simplemente el interior del objeto a proteger, sea un motor sin montar o una máquina de escribir durante el transporte, pueden ser las circunstancias de trabajo.

El inhibidor se encuentra en el interior, a una distancia prudencial de la superficie metálica. En el caso de DICHAN (nitrito de dicitclohexilamonio) la distancia metal-inhibidor es 35 cm y 2 m tratándose de CHC (carbonato de ciclohexilamonio), según la presión de sublimación.

Muchos inhibidores forman polvos y así se aplican, colocándolos en un plato o dentro de una bolsa porosa. También se acostumbra disolver el inhibidor en un alcohol (metanol o etanol) y nebulizarlo sobre el objeto a preservar.

Otra forma de aplicación consiste en impregnar el papel de envoltura con el inhibidor, empaquetar el objeto en él y colocarlo en un contenedor hermético. Absolutamente, es la mejor manera de prevenir la corrosión de objetos durante el transporte o almacenaje. El papel es impregnado por medio de una solución acuosa del inhibidor. Las sales intrínsecas al papel se eliminan previamente y así el inhibidor puede actuar. Normalmente se usa papel de 40 g/m² de bajo contenido en sulfato (0,1%) y cloruro (0,05%), obviamente. El residuo en ceniza oscila alrededor de 1,0%. El lado exterior del papel, una vez aplicado el inhibidor, se recubre con parafina u otros selladores resistentes al agua para evitar la penetración posterior de este electrólito.

La receta de impregnación completa para la fabricación de estos papeles de envoltura garantiza que durante años exista una protección total del objeto

empaquetado. La mezcla de inhibidores es la siguiente: DICHAN con nitrobenzoato de hexametileno y nitrito— y benzoato de sodio. Las sales sódicas, naturalmente, no son volátiles, pero actúan en el momento en que se establece contacto directo entre el metal y el papel. En este instante “fluyen” las sales y se dispersan sobre la superficie metálica.

Pruebas de la eficiencia de los inhibidores en fase vapor

Como ocurre siempre en el campo de investigación de la corrosión, el principal problema consiste en reproducir las condiciones agresivas ambientales lo más auténticamente posible, para poder sacar conclusiones realistas. Por otro lado, si uno espera resultados en tiempos razonables, debe forzar las condiciones corrosivas de tal manera que difieran mucho de las naturales.

Entre estos extremos, condiciones realistas y años de exposición frente a condiciones forzadas y tiempos razonables para obtener resultados confiables, oscila toda una gama de posibilidades.

Actualmente, se emplea tanto los experimentos en cámara de niebla salina con y sin inhibidor [5], como los métodos electroquímicos [6]. Un experimento diferente fue elaborado por A. Wachter [7]. Para evidenciar la volatilidad de cada sustancia, se colocan varios frascos lavadores en serie y se succiona aire a través del sistema, p.e., a 35°C, 120 cm³ y durante 44 horas. Se mide el tiempo de agotamiento de cada inhibidor sobre el papel e introducido en los frascos.

Un método clásico y muy químico fue ideado por E. Kozlova y V. L. Mironov [8]. En una superficie de acero humectado (por ejemplo el interior de un motor) se coloca una gota de una solución de CuSO₄ 0,1 N y se controla el tiempo hasta la aparición de cobre metálico cementado. Se comparan los tiempos obtenidos, con y sin inhibidor.

En el laboratorio de la PUCP se utiliza un método elaborado por C. Fiaud (Laboratorio de Corrosión, París-Francia), que consiste en la medición de la actividad electroquímica de un par galvánico en condiciones de corrosión atmosférica, dentro de un desecador con y sin un VPI. A través de la magnitud de las corrientes medidas en cada experimento, se puede comprobar la eficiencia de la inhibición.

BIBLIOGRAFIA

1. Räuchle, F., Díaz, M.I. (1990) *Rev. Quím. PUCP*, **4**, 57.
2. Rosenfeld, I. L., Persianteva, V. P., Terentief, P. B. (1964) *Corrosion*, **20**: 222t.
3. Baker, H. R. (1954) *Ind. Eng. Chem.*, **46**: 2592.
4. Räuchle, F., Díaz M. I. (1989) *Rev. Quím. PUCP*, **3**, 221.
5. Rosenfeld, I. L. y cols. (1974) *Zashcita Metallow* **10** (4), 339.
6. Rosenfeld, I. L. y cols. (1982) *Zashc. Met.* **18** (3), 484.
7. Wachter, A. y cols. (1951) *Corrosion*, **7**, 284.
8. Kozlova, E. I., Mirondv, V. L. (1984) *Zashc. Met.* **20** (6), 966.