

INHIBICION DE LA CORROSION

Parte A: Aspectos teóricos de los inhibidores de corrosión

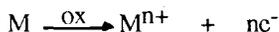
R. Räuohle y M.I. Díaz *

INTRODUCCION

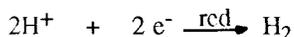
La corrosión de los metales en soluciones acuosas se realiza como reacción electroquímica [1].

Una de las dos reacciones parciales es la disolución anódica del metal, que sólo es posible al mantener una reacción catódica equivalente en electrodos.

Al flujo electrónico causado por la oxidación del metal en el lado anódico de una pila según



corresponde un consumo electrónico en el lado catódico según el caso; p.e., para la corrosión ácida:



Se puede medir el flujo parcial acorde con cada semirreacción de tipo redox.

* PUCP, Departamento de Ciencia, Sección Química.

Matemáticamente se obtiene una expresión exponencial para las dos reacciones [2]; así, la *densidad de corriente parcial para la reacción anódica*, i_a , viene dada por:

$$i_a = i_0 \exp \left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right)$$

y, la expresión equivalente para la reacción catódica, i_c , por:

$$i_c = i_0 \exp \left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right)$$

donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, es decir, es la densidad de corriente que gobierna las reacciones de "ida y vuelta" cuando se establece el equilibrio, lo que implica una corriente externa igual a cero ($i = i_a + i_c = 0$); α es una constante llamada "factor de intercambio" y oscila entre 0 y 1; η es la sobretensión o sobrevoltaje, que en el caso de las reacciones de corrosión recibe el nombre de *polarización* [3].

Las representaciones gráficas de las anteriores expresiones matemáticas son las siguientes (Figs. 1 y 2):

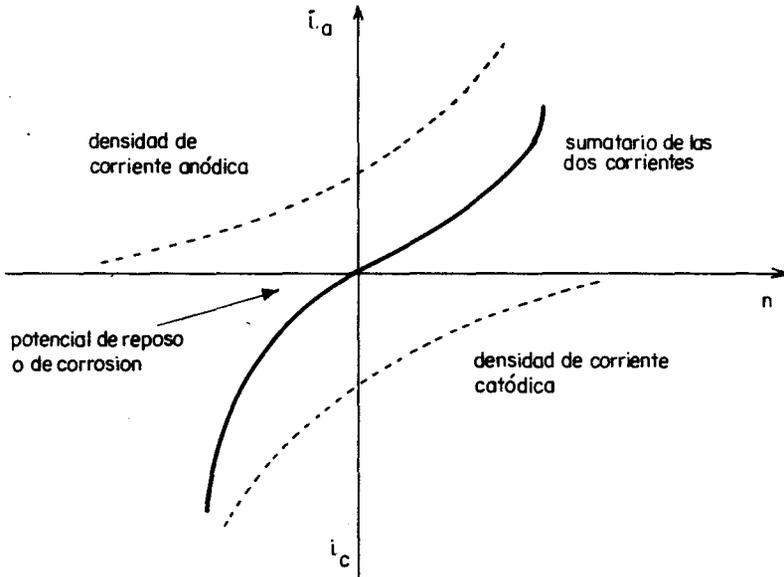


Fig. 1 Representación lineal de las curvas densidad de corriente versus voltaje (i vs. E).

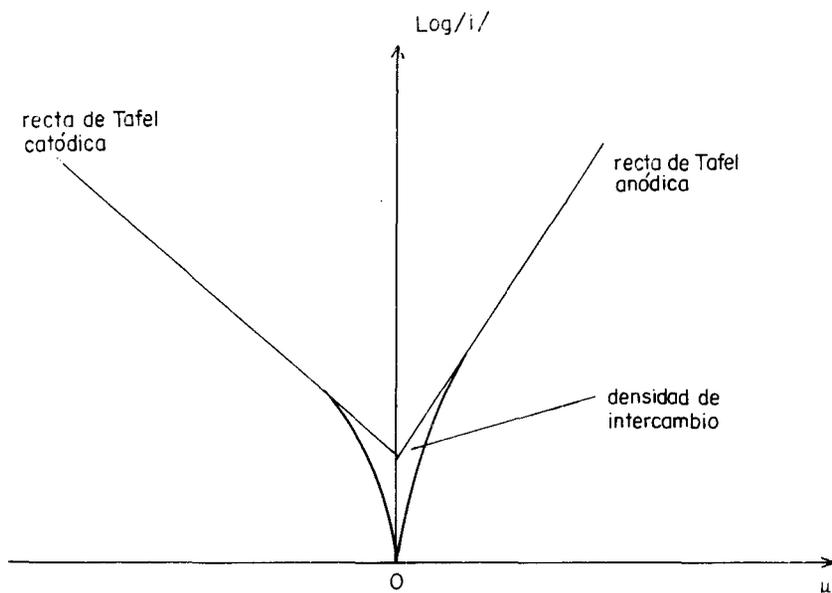


Fig. 2 Representación semilogarítmica de las curvas densidad de corriente versus voltaje: Diagrama de Tafel.

La reacción catódica de corrosión en soluciones aireadas es normalmente la reducción del oxígeno molecular. Bajo estas condiciones, el proceso de corrosión sólo puede proseguir si hay un flujo contante de oxígeno.

Si los productos de corrosión son insolubles en el medio circundante (p.e., la herrumbre), al formarse los productos de precipitación se genera una barrera física que puede impedir la difusión y bloquear o minimizar la corrosión. Sin embargo, las condiciones en que se desarrolla la corrosión pueden empeorar cuando estas "barreras" formadas no son uniformes. Entonces pueden aparecer "celdas de concentración" que causan corrosión localizada [4].

Los inhibidores de corrosión son sustancias que, añadidas al medio agresivo (electrolito), intervienen activamente en el intercambio de masa y electrones. Ellos pueden frenar, y hasta impedir la corrosión.

No obstante, las películas que producen los inhibidores sobre la superficie metálica pueden, bajo condiciones favorables, iniciar también —al igual que otras barreras no uniformes— corrosión localizada.

La aplicación de los inhibidores es un método elegante del cual disponemos en la lucha contra la corrosión, pero que **no debe considerarse en forma aislada**.

Otras herramientas utilizables en la prevención de la corrosión son:

- selección de materiales compatibles
- observación de principios básicos de diseño
- intervención directa en el seno del medio agresivo
- polarización electroquímica del material metálico

TEORIA DE LOS INHIBIDORES DE CORROSION

Un sistema en corrosión puede ser caracterizado por cuatro elementos: *un conductor electrónico* (metal) que está en contacto con un *electrólito* (conductor de iones; fase acuosa, p.e.) y existe sobre el primero un *intercambio de masa y electrones* (reacción química del tipo redox).

En la fase metal/electrólito se forma una llamada "**doble capa**", orientándose las moléculas dipolares del agua según la carga eléctrica de la superficie del metal (Fig. 3).

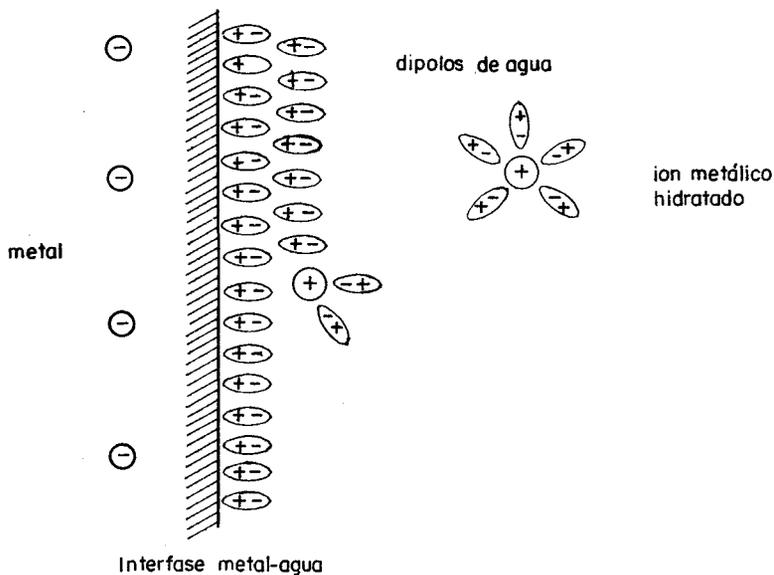


Fig. 3 Estructura de la doble capa electroquímica

El primero en describir la distribución de la carga eléctrica en la interfase fue H. Helmholtz en 1879. G. Gouy y D. Chapman (1910-1914) refinaron la idea y reconocieron la carga espacial adyacente al electrodo. O. Stern en 1924 hizo una síntesis de las ideas anteriores.

Especificando las adsorciones en la superficie metálica, O. Stern y D. Graham añadieron a las teorías previas una segunda capa de adsorción que recibió el nombre de "**capa exterior de Helmholtz**" diferenciando entre capas de aniones y cationes hidratados, los últimos ocupando un espacio mayor que los primeros.

Es importante visualizar las capas como "capas dinámicas" que soportan dos fuerzas antagónicas. Mientras que las fuerzas electrostáticas ejercen una acción orientadora en el sentido de Helmholtz, el movimiento browniano tiende a esparcir las partículas aleatoriamente en el seno del electrolito. Es por ello que los iones que compensan la carga de la superficie metálica no están posicionados en un agrupamiento rígido, sino que su densidad disminuye hacia el interior de la solución.

En vez de un salto brusco del potencial resulta una distribución gradual entre la fase sólida y la acuosa (Figs. 4 y 5).

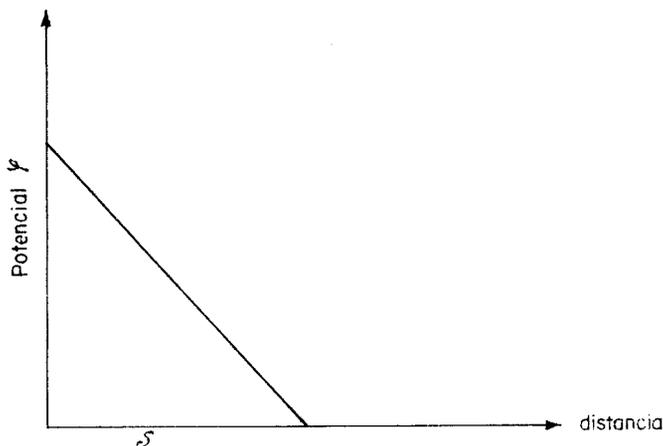


Fig. 4 Espesor de la capa según Helmholtz

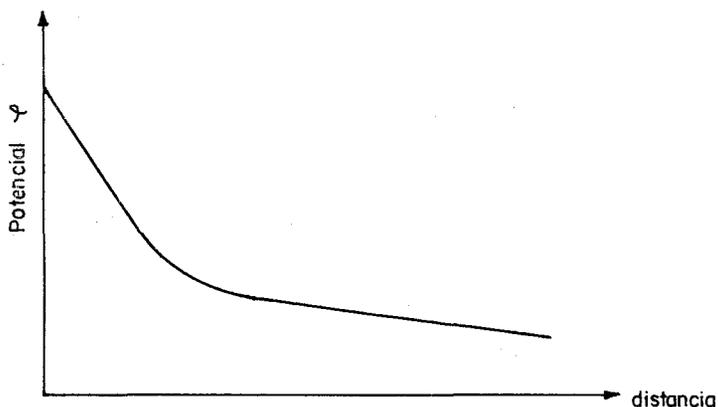


Fig. 5 Curva de potencial según O. Stern y D. Graham.

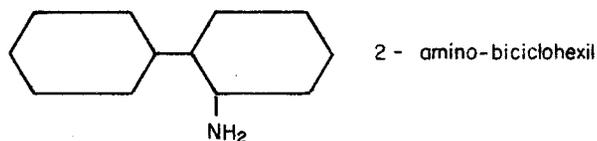
El espesor δ de la capa está en función de la dilución de la fase acuosa.

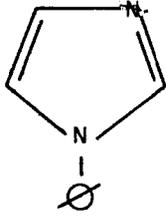
Todas estas consideraciones varían apreciablemente cuando entre estas fases hay intercambio de cargas —proceso de Faraday— y cuando se presenta la adsorción de "intrusos", normalmente aniones, que a pesar de la carga eléctrica opuesta, son adsorbidos en la superficie metálica.

Los inhibidores de corrosión, normalmente moléculas con grupos funcionales polarizables y pares electrónicos disponibles para cualquier interacción, pueden ser adsorbidos entre las dos capas de Helmholtz o directamente sobre el metal con facilidad y formar películas específicas.

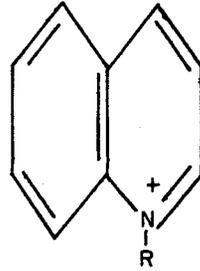
Representantes típicos son: aldehidos, cetonas, aminas, fosfonatos, tio-compuestos y compuestos acetilénicos, entre otros.

He aquí algunos elementos estructurales representativos:

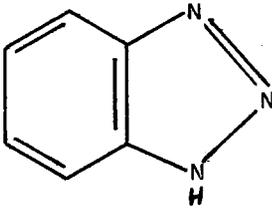




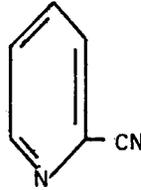
fenilimidazol



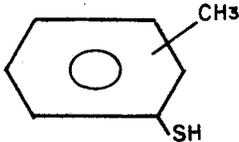
cation
quinolinio



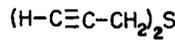
benzotriazol



2-ciano-
piridina



tiocresoles



sulfuro
dipropargilo

Se conoce inhibidores que se adsorben directamente sobre la fase metálica, denominados "**inhibidores de interfase**", que forman capas más o menos unimoleculares. También existen formas de adsorción que intervienen a través de sus dipolos moleculares y que generan formaciones mayores. Resulta una fase condensada tridimensional, y estos inhibidores son llamados "**inhibidores de membrana**".

Estas adsorciones causan un cambio sustancial del gradiente de potencial desde la superficie metálica. El intercambio electrónico (proceso de Faraday) y la cinética de este proceso sufren variaciones de fondo. La carga de la fase metálica puede ser reforzada o neutralizada.

Dentro del "tejido" que forma la capa de los dipolos se encuentran entonces, las moléculas de los inhibidores que son también polares y se adhieren bien a la superficie metálica cargada.

La adsorción puede ser *física* (fisorción) o *química* (quimisorción). La transición entre los dos tipos es gradual, aunque la física es débil (la energía liberada por mol oscila alrededor de 40 kJ) y la química, más acentuada (600

kJ/mol). La primera es regida por fuerzas del tipo van der Waals que actúan bien en ambiente ácido, en los casos en que la superficie se encuentra limpia.

La adsorción química se observa mejor en medios débilmente ácidos, neutros y básicos. Si las moléculas adsorbidas no sufren un cambio químico en su estructura, normalmente debido a una reducción por la presencia de electrones, se habla entonces de *inhibidores primarios*; en el caso contrario, se denominan *inhibidores secundarios*. Los secundarios muestran una adsorción particularmente fuerte sobre la superficie metálica.

Se puede hacer la siguiente distinción:

- | | |
|-----------------------|--|
| inhibidores físicos: | adsorción débil
superficie metálica inalterada (no hay cambio visible, se mantiene el brillo metálico). |
| inhibidores químicos: | adsorción fuerte
superficie metálica alterada (el brillo metálico típico desaparece, y la capa adsorbida no puede ser removida por fricción mediante una franela, por ejemplo). |

De esta manera, los inhibidores intervienen en las capas de Helmholtz o en la capa difusa suprimiendo total o parcialmente la disolución del metal, es decir, la corrosión. Bastan concentraciones de alrededor de 10^{-2} mol L⁻¹ para ser eficaces y bloquear los procesos superficiales expuestos.

EL AGUA COMO INHIBIDOR

El inhibidor más simple es el agua. Los metales en contacto con el agua se disuelven químicamente según las condiciones de pH. O se generan cationes hidratados o se forman hidróxidos metálicos que, por precipitación, de alguna forma se adhieren a la superficie metálica. Deshidratando los hidróxidos, se originan óxidos más o menos compactos que dan lugar al fenómeno de la pasividad [5].

INHIBIDORES ADSORBIDOS EN UNA SUPERFICIE METALICA LIMPIA

La clasificación moderna de los inhibidores se basa más en el **carácter de la superficie metálica** que en el valor de pH del medio agresivo.

Los inhibidores adsorbidos en la fase metálica pueden desplazar el potencial del electrodo en el sentido positivo (catódico; Fig. 6) o negativo (anódico;

Fig. 7). Esta adsorción específica en los dos sentidos causa siempre una disminución de la disolución del metal, la cual se puede medir directamente a través de la corriente generada.

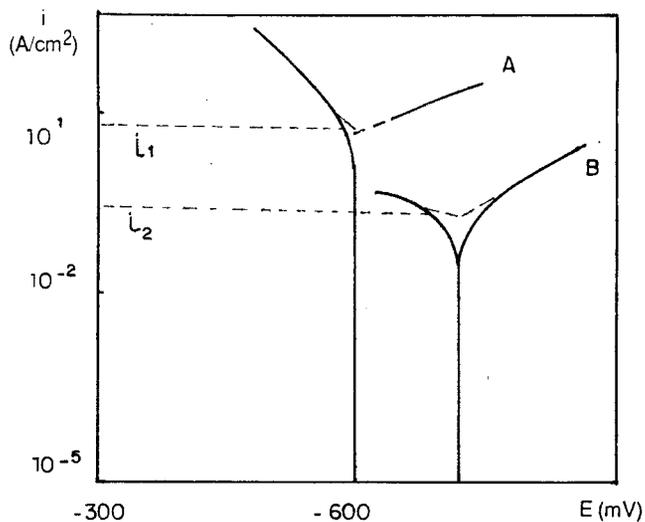


Fig. 6: Inhibición preferentemente catódica.
Ej.: corriente límite impuesta por la lenta difusión del oxígeno
(A: sin inhibidor; B: con inhibidor).

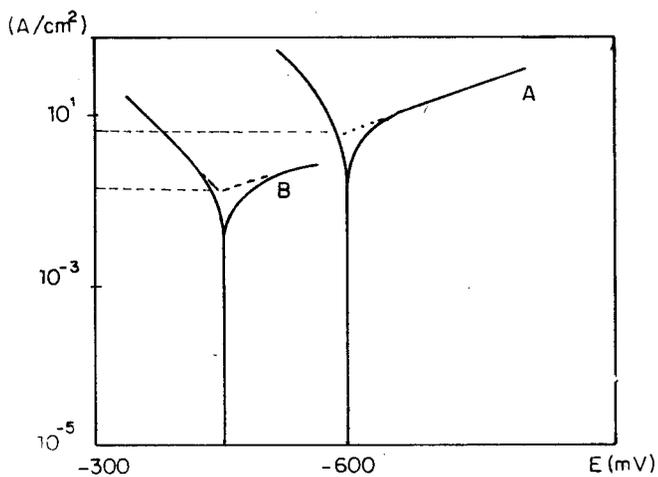


Fig. 7: Inhibición preferentemente anódica

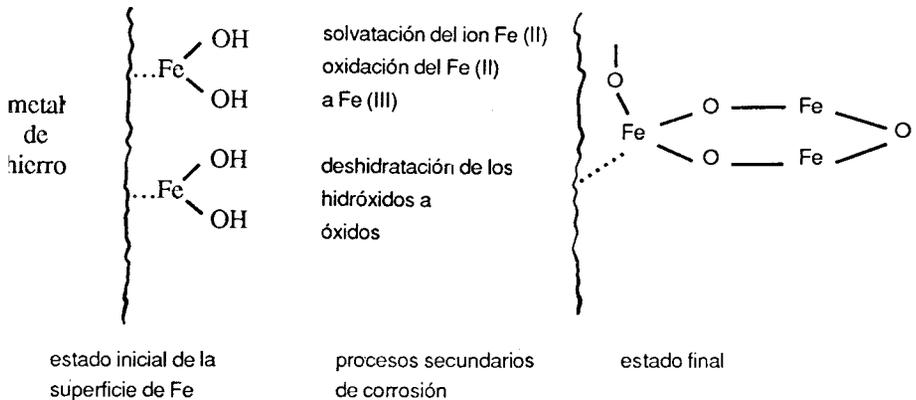
Luego, al resultar un cambio positivo del potencial, p.e., la descarga de los protones se dificulta y se frena la corrosión ácida.

Los llamados **inhibidores catódicos** participan en la reacción catódica y si, por ejemplo, se encuentran en concentraciones insuficientes para suprimir completamente la corrosión, las regiones anódicas siguen intactas y se observa un ataque uniforme del metal, pero lento.

Los **inhibidores anódicos** en concentraciones insuficientes pueden causar corrosión localizada porque al dejar intactos algunos centros anódicos, todo el ataque se centraliza en ellos. Es por eso que al dosificar estos inhibidores de manera deficiente se vuelven peligrosos.

INHIBIDORES ADSORBIDOS EN LA SUPERFICIE METALICA RECUBIERTA POR HIDROXIDOS U OXIDOS

En condiciones cercanas a un pH 7, la reacción catódica de la corrosión es habitualmente la reducción del oxígeno molecular con la consecuente formación de iones hidróxido. Esquemáticamente, podemos visualizar la situación como sigue:

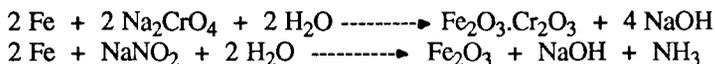


Entre las estructuras oxídicas voluminosas (el aumento de volumen entre el metal y la herrumbre se calcula en 3-4 veces) se entrelazan las moléculas de los inhibidores estabilizando estructuras que tienen cierto espesor por la inclusión de ellos mismos en la capa barrera.

PASIVADORES

Se considera un metal en estado pasivo cuando sus reacciones electroquímicas, o no se realizan, o se realizan a potenciales más nobles de lo acostumbrado [6].

Las capas pasivantes son oxídicas y protegen el metal subyacente del ataque del medio corrosivo. Altos valores de pH y los ambientes oxidantes favorecen la formación de dichas capas. Algunos de los inhibidores que originan estas capas son los cromatos, nitritos, benzoatos, boratos, etc. Las ecuaciones químicas que describen este comportamiento son:



Aunque los boratos y benzoatos no son oxidantes, en presencia del oxígeno del aire, ellos intermedian la formación de las capas pasivantes; sin la presencia del aire no actúan como inhibidores.

Los cloruros son habitualmente los aniones que destruyen localmente las películas. Así, gradualmente se pierde el carácter pasivo de las capas. Los inhibidores pueden subsanar estas imperfecciones locales pero la dosis inicial de aplicación de los inhibidores en presencia de cloruros ha de ser mayor de lo acostumbrado.

La disolución de las películas pasivantes en ambiente marcadamente básico (p.e., debido al carácter anfotero del Zn y del Al) se impide por la adición de partículas con estructuras de polímeros, a saber: polisulfuros, silicatos superiores tridimensionales, polifosfatos y hasta glucosa.

RESUMEN

Un inhibidor bueno debe mostrar su eficiencia abarcando todo el rango de pH, lo cual se logra con una mezcla de inhibidores catódicos y anódicos. Como resultado adicional se espera, en algunos casos, un *efecto sinérgico*.

Las características físicas y químicas de un inhibidor satisfactorio son:

- formación de una barrera de difusión para los reactantes.
- estabilización de las capas oxídicas ya existentes
- disminución de la densidad de corriente de la pila de corrosión polarizándola.

Finalmente, se enumera a continuación los **principales factores que influyen en la eficacia de un inhibidor de corrosión:**

- el tipo de metal presente
- pH del medio
- presencia o no de películas superficiales
- presencia de aniones nocivos
- valor del potencial redox
- medio agresivo estancado o en movimiento

Lo que conduce a la siguiente conclusión: **NO EXISTE UN INHIBIDOR CONSIDERADO UNIVERSALMENTE EFECTIVO;** debe hacerse una análisis cuidadoso de todas las variables a considerar en la selección del inhibidor o mezcla de inhibidores apropiados.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Räu chle, F., Díaz, I., (1987) *Rev. Quím. PUCP*, 1, 24.
- (2) Shreir, L.L., *Corrosión*, Vol. 1 (1979), London.
- (3) Ugaz, A., Díaz, I., (1988) *Rev. Quím. PUCP*, 2, 23.
- (4) Räu chle, F., Díaz, I. (1988) *Rev. Quím. PUCP*, 2, 157.
- (5) Mansfeld F. (1987), *Corrosion Mechanisms*, Maicel Dekker, New York.
- (6) Kaesche, H. *Die Korrosion der Metalle*, 2 Aufl. (1979) Springer-Verlag, Heidelberg.