



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

INHIBIDORES DE CORROSION PARA ZINC
EN UN MEDIO ACIDO

146

LUIS FRANCISCO FARRERA GAMBOA

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

INHIBIDORES DE CORROSION PARA ZINC
EN UN MEDIO ACIDO

T E S I S
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE:
ING. QUIMICO
PRESENTA
LUIS FRANCISCO FARRERA GAMBOA

1976

Tesis
ABO 1996 145
FEBR
FEBR



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

Presidente	ENRIQUE VILLARREAL DOMINGUEZ
Vocal	ESPERANZA SHROEDER GUTIERREZ
Secretario	SILVIA TEJADA CASTAÑEDA
1er Suplente	MAGDALENA ALVAREZ RUIZ
2o Suplente	TERESA MONTAGUT BOSQUE

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Electroquímica
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México.

NOMBRE DEL SUSTENTANTE:

Luis Francisco Ferrera Gamboa

ASESOR DEL TEMA:

I. Q. Enrique Villarreal Domínguez

DEDICO ESTA TESIS,

A mis padres, con mi eterno agradecimiento
por su confianza y apoyo.

A mis tios Luvia, Guillermo y Noé, quienes
moral y económicamente contribuyeron a la
culminación de mis estudios.

A mis hermanas, Hilda y Luz.

Agradezco al Ing. Enrique Villarreal la
valiosa y desinteresada ayuda que me --
brindó durante el desarrollo de este --
trabajo.

I N D I C E

	Página
<u>INTRODUCCION</u>	1

PARTE TEORICA

<u>CAPITULO I</u>	3
-------------------------	---

CORROSION. FUNDAMENTOS Y GENERALIDADES.

1.- Definición e importancia de la corrosión	3
2.- Causas del fenómeno	4
3.- Formación de óxidos	5
4.- Mecanismo electroquímico	5
5.- Reacciones anódica y catódica	7
6.- Termodinámica del proceso	8
7.- Control de la corrosión	10

<u>CAPITULO II</u>	12
--------------------------	----

FENOMENO DE INHIBICION.

1.- Definición	12
2.- Mecanismo de la inhibición	12
3.- Eficiencia de un inhibidor	13
4.- Teoría del potencial mixto	14
5.- Clasificación de los inhibidores	16
6.- Inhibidores de corrosión para cinc en medio ácido ...	21

PARTE EXPERIMENTAL.

<u>CAPITULO III</u>	23
---------------------------	----

1.- PRUEBAS DE INHIBICION EN SOLUCION ACUOSA DE ACIDO SULFURICO.

1.1.- Objetivos	23
1.2.- Inhibidores usados	23

1.3.- Preparación de los especímenes	24
1.4.- Descripción de la experiencia	25
1.5.- Resultados	25
1.6.- Observaciones	26

2.- PRUEBAS ACUMULATIVAS
EN SERIES DE TIEMPO.

2.1.- Objetivos	28
2.2.- Preparación de las placas	28
2.3.- Descripción de la experiencia	28
2.4.- Resultados	29
2.5.- Observaciones	29

3.- PRUEBAS CONTINUAS EN
SERIES DE TIEMPO.

3.1.- Objetivos	30
3.2.- Pruebas a circuito abierto	30
3.3.- Pruebas en corto circuito	30
3.4.- Resultados	31

CAPITULO IV

CINETICA DE REACCION.

1.- Objetivos	32
2.- Modelo cinético	32
3.- Determinación de los parámetros	34
4.- Aplicación del modelo	35
5.- Aplicación de las ecuaciones	37

<u>ACLARACIONES GENERALES</u>	39
-------------------------------------	----

<u>CONCLUSIONES</u>	40
---------------------------	----

<u>BIBLIOGRAFIA</u>	43
---------------------------	----

I N T R O D U C C I O N .

Al iniciar este trabajo que aborda el tema de inhibidores de corrosión para cinc, una de las metas fijadas fue hacerlo - de una manera introductoria, en virtud de que, el solo hecho - de hablar sobre los inhibidores de corrosión, implica una multiplicidad de temas que por su extensión no podrían ser tratados en forma amplia sin rebasar los objetivos de esta tesis.

Como podrá notarse (parte experimental del trabajo), no se hace énfasis en cuestiones tales como el mecanismo de inhibición, medición de variables que influyan o puedan influir en el fenómeno de inhibición (temperatura, presión, etc.), la posible interacción del inhibidor con los constituyentes de los electrolitos usados, etc., sino más bien en el aspecto cualitativo y cuantitativo de la inhibición de las sustancias utilizadas y su efecto respecto del tiempo bajo ciertas condiciones de trabajo.

Las variables y condiciones no valoradas aquí, serían de suma importancia en trabajos de mayor profundidad sobre el tema. Creemos factible, por tanto, pensar en una continuación -- del estudio de manera que pudieran tomarse en cuenta los factores ya mencionados.

Este estudio surgió con la posible utilización de los inhibidores de corrosión en una pila ácida, para retardar la velocidad de corrosión del cinc en un medio fuertemente ácido y -- prolongar la vida de este metal a circuito abierto, es decir, a aquellas condiciones en que la pila no fuera usada.

Paralelamente al objetivo ya señalado, se esperaba que el inhibidor no produjera ninguna interferencia en la reacción a circuito cerrado, a fin de obtener el mismo resultado que en las condiciones en que no fuera utilizado inhibidor alguno.

Esta forma deseada de funcionamiento del inhibidor, repre-

senta un punto de partida como hipótesis de trabajo, para poder evaluar los resultados prácticos o las condiciones reales obtenidas a través de los experimentos realizados.

La parte experimental del estudio (Cap. III) se efectuó en tres tipos de pruebas definidos: I) aquellas encaminadas a determinar la inhibición o no inhibición de ciertas sustancias en una solución de ácido sulfúrico al 50 % en volumen; II) pruebas en series de tiempo (acumulativas) del inhibidor que mostró -- las mejores propiedades; III) pruebas continuas en series de tiempo del inhibidor en una pila ácida, tanto a circuito abierto como a corto circuito (usando como cátodo una placa de acero inoxidable).

En el capítulo final, con los datos obtenidos en las pruebas del tipo III, se determinaron las velocidades de reacción, entre el ácido sulfúrico y el cinc, para cada una de las condiciones de prueba (circuito abierto y corto circuito), con inhibidor y sin él.

Los resultados se reportan generalmente en forma gráfica o por medio de tablas, en ciertos casos --gráficamente-- representando el porcentaje de disolución, %D (la disolución obtenida cuando se usó el inhibidor, referida a las condiciones en que no se utilizó), contra el número de pruebas realizadas, con el fin de observar el grado de linealidad de la inhibición (reproducibilidad de los resultados); en otros casos, graficando la disolución, D, gramos de cinc disueltos por cm^2 de superficie expuesta contra el tiempo, para observar el comportamiento -- del inhibidor en estas condiciones.

Por último, se hace una evaluación del trabajo para obtener las conclusiones, siempre limitándonos al nivel de profundidad fijado para el estudio.

C A P I T U L O I

CORROSION. FUNDAMENTOS Y GENERALIDADES

1.- DEFINICION E IMPORTANCIA DE LA CORROSION.

Iniciada en la superficie de un metal, la corrosión, es el ataque destructivo del mismo, por reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Otros materiales sufren los procesos de deterioración en forma diferente, ejemplo: los plásticos y cauchos que se agrietan, hinchán o rompen, denominándose envejecimiento este proceso de desgaste; el cemento Portland -sufre ataque químico o se dice que puede lixiviarse, asimismo el granito -en las rocas- se desgasta y a este ataque se le llama erosión, etc. En general, la deterioración por causas físicas se conoce como erosión o abrasión. En el caso especial del hierro (o aleaciones en las que es base) se utilizan los términos aherrumbrado u oxidado para denotar su corrosión, y estos se aplican únicamente para el mencionado metal.

Dependiendo de las condiciones en que se realice la deterioración de un metal, puede ser designada por medio de términos tales como: erosión-corrosión, exfoliación, fatiga por corrosión, corrosión filiforme, etc.

La importancia del fenómeno queda determinada, desde el punto de vista de su investigación, por dos aspectos fundamentales: el económico, en lo que se refiere al esfuerzo dedicado a la reducción de pérdidas de material en tuberías, componentes de máquinas, cascos de buques, etc., y el de la conservación de los recursos naturales, que en el caso de los metales incluye pérdidas de energía y agua como consecuencia de la producción y montaje de estructuras metálicas. En la actualidad -el factor económico es el motivo fundamental del estudio de la corrosión y, de una manera general, podemos dividir las pérdidas económicas en directas e indirectas.

Las pérdidas directas, son aquellos costos debidos a la re-
posición de estructuras y maquinarias corroidas o sus partes -
componentes. Las pérdidas indirectas, aún cuando resultan más
dificiles de clasificar, pueden quedar incluidas, sin detener-
nos a su exámen, en las siguientes tipificaciones: interrupcio-
nes en la producción, pérdidas de producto, de rendimiento, --
contaminación de los productos y sobremedidas en el diseno de
equipo.

2.- CAUSAS DEL FENOMENO.

Las causas de la corrosión son múltiples, empero, pueden -
reducirse a una, (esto es,) la tendencia del metal que se corroe,
a formar una combinación química. Muchos metales se encuentran
en la naturaleza en forma de combinaciones químicas y solamen-
te por el esfuerzo del hombre pasan a su estado elemental. Por
ello, mientras mayor sea la energía o el trabajo gastado para
realizar la transformación, mayor será la tendencia de un me-
tal a regresar a su estado originario. Este último proceso es
el que conocemos por corrosión.

Respecto del origen químico o electroquímico de la corro-
sión. a veces se acostumbra diferenciar el proceso químico ho-
mogéneo de la corrosión heterogénea, aún cuando el mecanismo -
en ambos casos puede ser similar. Se considera que el proceso
es químico, cuando las reacciones ocurren simultáneamente en -
puntos separados por no más de un diámetro atómico. Si ocurren
en puntos separados por una distancia definida, se considera -
un mecanismo electroquímico. Por otro lado, la mayoría de las
reacciones son efectivamente electroquímicas (por lo menos las
que han sido estudiadas) y se puede comprobar de una manera ex-
perimental si el proceso se lleva a cabo en sitios separados.

El regreso de los metales a su estado originario se reali-
za en dos partes, la combinación del metal con el oxígeno del
aire para formar un óxido (lo que en algunos casos lleva a la
pasivación del metal) y, la formación de pilas locales, fenó-

meno este último que se presenta en la mayoría de los procesos corrosivos, sin embargo, la corrosión puede ser causada también, por gases calientes secos y por líquidos no acuosos.

3.- FORMACION DE OXIDOS.

Todos los metales se recubren en el aire con una película de óxido, siendo en algunos casos superficial dicha película y, de hasta unas pocas capas atómicas. En otros, si la superficie expuesta es grande, como en el caso de los polvos metálicos, la oxidación alcanza mayores proporciones.

La formación de capas de óxido en las superficies metálicas, tiene una influencia decisiva en la corrosión y -caso del aluminio- las capas de óxido pueden llegar a proteger al metal de una posterior corrosión, fenómeno que, como se verá más adelante, es conocido con el nombre de pasivación. La película de óxido es tanto más estable cuanto menos noble es el metal. Sin embargo, la acción protectora de los óxidos depende también de la ausencia de poros (en la película) y otras faltas de continuidad; también influye la solubilidad del óxido en el medio corrosivo.

4.- MECANISMO ELECTROQUIMICO.

Fundamentalmente la corrosión, es una acción electroquímica similar a la de una celda voltaica (Fig. 1). La celda está formada por dos metales diferentes, o electrodos, sumergidos en una solución conductora de la electricidad, el electrolito, que puede ser agua, soluciones químicas, etc. Los electrodos están unidos externamente por un conductor metálico. El proceso que se lleva a cabo en la celda se origina con un fenómeno de óxido-reducción, el cual procede en zonas diferentes de la celda e involucra a ambos electrodos. La sola presencia de estos últimos en la solución, establece una diferencia de potencial que produce una corriente cuando el circuito está cerrado. En el ánodo, aquel electrodo en el cual se realiza la reacción de oxidación, se liberan los electrones que llegan hasta el o-

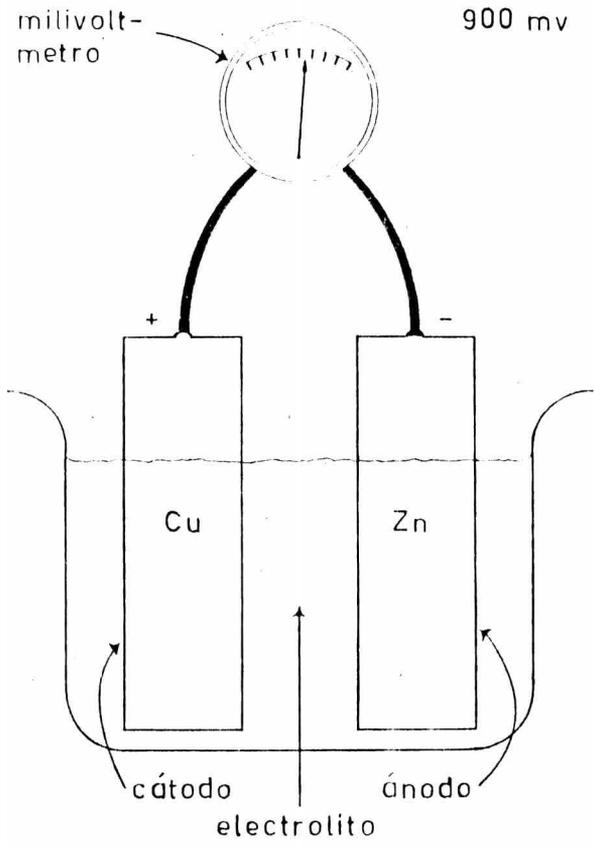


Fig.(1)

tro electrodo, o cátodo, a través del trayecto externo que los comunica. En este electrodo tiene lugar la reacción de reducción, es decir, las especies activas correspondientes captan los electrones liberados en el ánodo. En el electrolito, las especies iónicas se encargan del transporte de carga que completa el circuito de la celda (ver Fig. 4). El proceso depende de los metales, del electrolito, de las áreas relativas de los metales y de la polarización. Este último fenómeno es producido, entre otras causas, por la aglomeración de los productos de corrosión en el ánodo y cátodo, lo cual tiende a efectuar una disminución en la diferencia de potencial entre ambos electrodos. El cambio producido en el voltaje (polarización), queda de manifiesto al graficar los potenciales relativos de los electrodos contra las densidades relativas de corriente -- (Fig. 2). La serie galvánica (Tabla I), nos da la respuesta -- respecto de, cual metal deberá corroerse, de dos que se encuentran acoplados. Pueden presentarse algunas variaciones dependiendo del medio corrosivo y de que tan próximos se encuentren los metales involucrados en la serie galvánica. Así por ejemplo, el estano y el plomo, tienen muy poco efecto galvánico el uno sobre el otro.

✓ Como en la celda voltaica, cuando la corrosión se lleva a cabo en un mismo metal, hay un flujo de electrones entre diferentes zonas de dicho metal (Fig. 3). Estas zonas funcionarán como ánodos o cátodos, según la corriente electrónica parta de ellas o llegue respectivamente. En este caso, también se presenta la polarización, la cual puede ser minimizada en presencia de alguna sustancia que actúe como despolarizante. En el agua, en presencia de aire, el oxígeno disuelto cumple esta función.

4 El fenómeno que se produce en un mismo metal (celdas locales de corrosión), es también con frecuencia el resultado de una acción electroquímica y no de una simple dilución química. Entre las causas de las corrientes de corrosión en estas celdas locales, se pueden mencionar las siguientes conocidas^(4'):

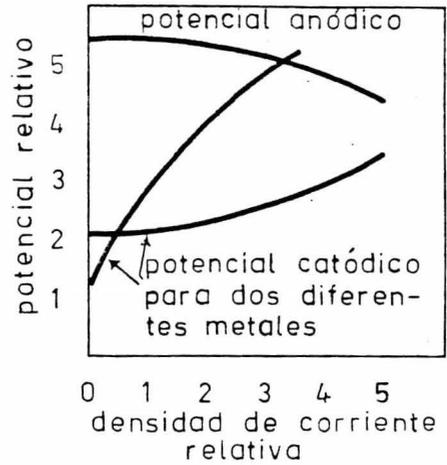
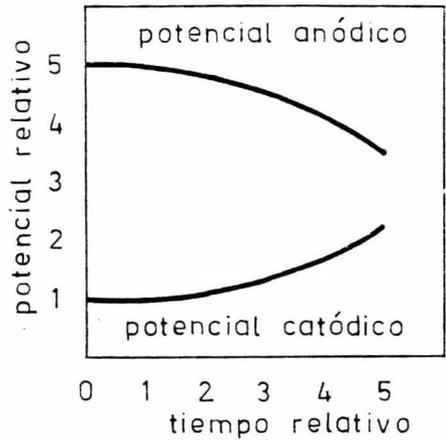


Fig.(2)

T A B L A I
SERIE GALVANICA.

Extremo que se
corroe(Anódico)

Magnesio

Latones

Magnesio(aleaciones)

Cobre

Cinc

Bronces

Aceros dúctiles

Aleaciones de Cobre-Níquel

Aceros aleados

Níquel

Hierro forjado

Inconel

Hierro colado

Aceros inoxidables(pasivos)

Aceros inoxidables(activos)

Hastelloy C

Níquel reforzado

Titanio

Soldaduras blandas

Plata

Plomo

Grafito

Estano

Oro

Metal Muñiz

Platino

Extremo prote-
gido(Catódico)

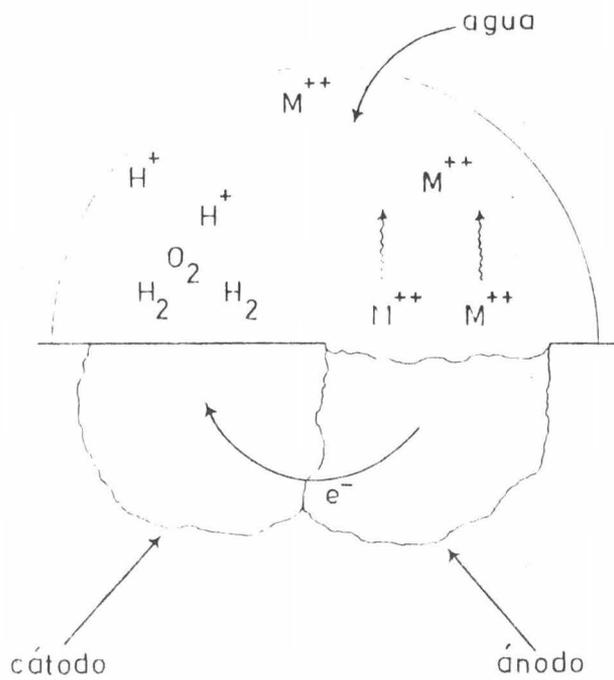


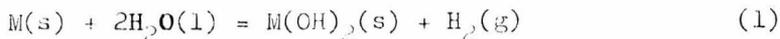
Fig.(3)

(1) presencia de impurezas en el metal; (2) límites de los granos metálicos; (3) orientación de los granos; (4) tamaño diferencial de grano; (5) tratamiento térmico diferencial; (6) rugosidad de la superficie; (7) rayaduras locales o abrasiones; (8) diferencias de forma; (9) esfuerzo diferencial; (10) pre-exposición diferencial al aire u oxígeno; (11) concentración o composición diferencial de la solución de corrosión; (12) aireación diferencial; (13) calentamiento diferencial; (14) iluminación diferencial; (15) agitación diferencial; (16) contacto con metales disimilares; (17) potenciales aplicados externamente y (18) celdas complejas.

✓ En la práctica se ha encontrado que las causas (1), (5), (7), (11) y (12) parecen determinar con mayor frecuencia los sitios locales de ataque.

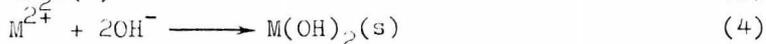
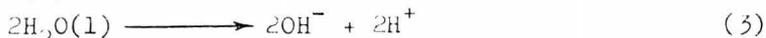
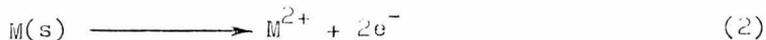
5.- REACCIONES ANODICA Y CATODICA.

Si pensamos en la reacción entre un metal sólido $M(s)$ y el agua, podemos escribir la siguiente ecuación:



Considerando ahora un mecanismo electroquímico, tomando en cuenta los pasos anódico y catódico separados, la reacción (1) puede dividirse en sus componentes:

Anodo:

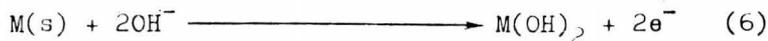


Cátodo:



Cuando se encuentra presente el oxígeno, las reacciones anteriores pueden expresarse de la siguiente manera:

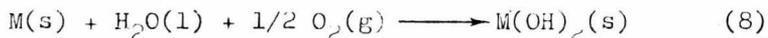
Anodo:



Catodo:



La reacción total será:



En la figura (4) son resumidas, de una manera esquemática, las reacciones de los pasos anódico y catódico separados.

6.- TERMODINAMICA DEL PROCESO.

De acuerdo con la primera ley de la Termodinámica, la energía interna de un sistema puede ser representada por la expresión⁽⁷⁾:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - W \quad (1)$$

donde

ΔU = incremento en la energía interna total.

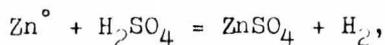
U_A = energía interna en el estado inicial.

U_B = " " " " " " final.

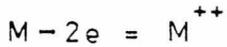
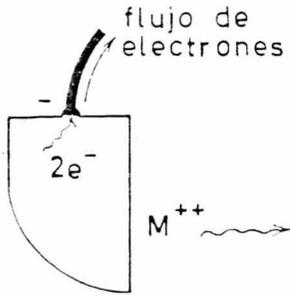
Q = calor absorbido por el sistema.

W = trabajo externo realizado por el sistema.

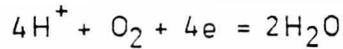
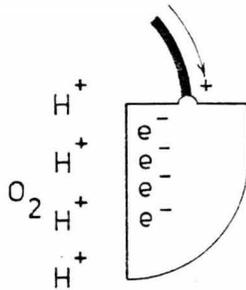
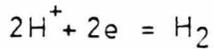
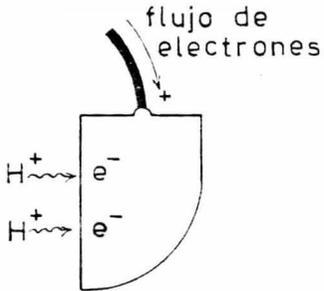
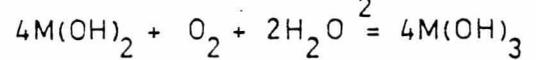
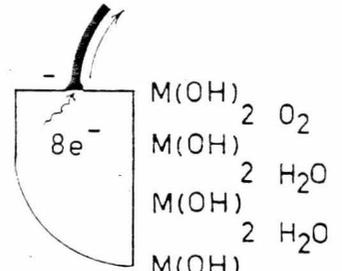
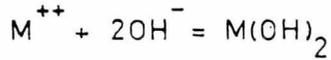
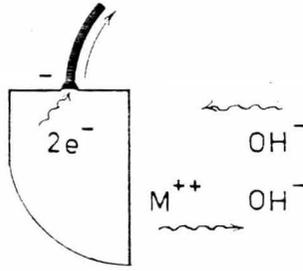
Ahora bien, si consideramos el sistema bajo estudio en el presente trabajo, corrosión del cinc en H_2SO_4 (soluc. acuosa), que puede ser representada por la reacción:



si esta se lleva a cabo en un calorímetro y a presión atmosférica, podemos escribir:



ANODO



CATODO

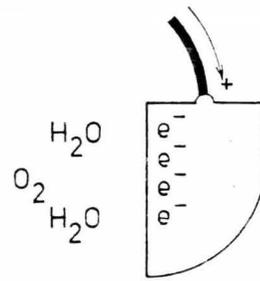


Fig.(4)

$$\Delta U = U_B - U_A = -Q' - W' \quad (2)$$

donde $(-Q')$ es el calor cedido por el sistema y W' es el trabajo realizado por el hidrógeno al presionar el aire en su desprendimiento. En este caso el incremento en la energía interna será negativo.

Sin embargo, como ya sabemos, el trabajo realizado por un sistema no es una propiedad del mismo y, depende, de la trayectoria por la cual se pasa del estado A al B. Por esto, el trabajo W' en la ec. (2), no es el único que puede hacer el sistema y así, en una celda voltaica (ver Fig. 1), la reacción de corrosión del zinc indicada antes, puede utilizarse como fuente de energía eléctrica. La energía interna en tales condiciones vendrá dada por la expresión:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - (W' + W_e) \quad (3)$$

en la cual

W_e = trabajo eléctrico hecho por el sistema.

Q = calor intercambiado por el sistema (diferente a $-Q'$).

Ahora bien, si se obtienen corrientes elevadas, se generará una cantidad mayor de calor a causa de la resistencia en todas las partes del circuito eléctrico. Este efecto disminuirá en la medida en que el proceso se lleve a cabo más lentamente, llegando, teóricamente, cuando se realice a una lentitud infinita (proceso reversible). En estas condiciones la celda operará a su máxima eficiencia y la energía eléctrica entregada por ella será:

$$W_e = \text{energía eléctrica} = nEF \quad (4)$$

donde

n = cambio en el número de unidades de valencia.

E = f.e.m. de la celda.

F = faraday (96 500 coul/eq).

En este caso W_e es el trabajo máximo útil producido por el sistema, precisamente la energía libre de Gibbs dada por la ecuación:

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V \quad (5)$$

en la cual

ΔG = incremento en la energía libre de Gibbs.

ΔF = " " " " " " " Helmholtz.

$P\Delta V$ = trabajo debido a un cambio de volumen (en este caso el trabajo hecho por el hidrógeno).

La expresión (4) puede deducirse de la función:

$$-\Delta F = W_e + P\Delta V \quad (6)$$

por combinación con la ecuación (5):

$$-\Delta G = W_e = nEF \quad (7)$$

es decir, para una celda voltaica, la disminución de la energía libre de Gibbs es igual al trabajo eléctrico (no mecánico, reversible) hecho por el sistema a temperatura y presión constantes.

7.- CONTROL DE LA CORROSION.

Las prevenciones o medios que se usan para controlar la corrosión son variados, e incluyen, desde el método clásico usado por más de un siglo, como es el de protección catódica, hasta la utilización de una enorme cantidad de sustancias como son: inhibidores, formulaciones (que generalmente contienen sustancias orgánicas), resinas que liberan iones inhibidores, etc.

La selección de los materiales apropiados en el diseño y construcción de equipo, es una forma de prevención de la corrosión, la cual hace uso de la experiencia acumulada, acerca de los materiales similares usados para las mismas condiciones. Cuando no se dispone de datos en una situación dada, es necesario recurrir a la ayuda o asesoramiento de especialistas sobre trabajos de corrosión, que se encuentran familiarizados con las características de resistencia química y limitaciones de los materiales de construcción.

En la protección catódica, se utiliza una corriente de polarización para evitar la corrosión de los metales. La corriente se obtiene de una fuente externa al metal que se corroe, y, dicha fuente puede ser un metal diferente que funcione como ánodo, o bien un generador de corriente directa.

Como veremos más adelante, los inhibidores son sustancias que al ser agregadas al medio en pequeñas cantidades, disminuyen la velocidad de corrosión de un metal. Este tema será tratado de manera más amplia, en lo referente al fenómeno de inhibición.

Otro medio para evitar la corrosión consiste en el revestimiento o electrodepósito de un metal, con otro más activo; es un ejemplo de protección catódica. En algunos medios y dependiendo del metal que se quiera proteger, el metal de revestimiento funciona como ánodo de sacrificio.

Los recubrimientos de conversión química se usan en base a la importancia atribuida a la interfase metal-medio corrosivo en la reacción de corrosión. En este caso, esta última se controla por la producción de películas estables por medios químicos y electroquímicos sobre el metal que se va a proteger.

Otro tipo de recubrimientos, son los orgánicos, y funcionan, bien sea aislando al metal de su medio ambiente (creando una barrera mecánica) o cuando contienen algún inhibidor impregnado, liberando en forma controlada los iones inhibidores.

C A P I T U L O I I

FENOMENO DE INHIBICION

1.- DEFINICION.

Se considera la inhibición, como el tratamiento en el mismo sitio de la reacción de un metal, para reducir en una forma efectiva, su velocidad de corrosión en un medio determinado. Como un factor adicional del fenómeno, cuando la inhibición se lleve a cabo por la adición de alguna sustancia al medio corrosivo, se considera que debe ser agregada en pequeñas cantidades, excluyéndose aquel efecto inhibitorio debido a la dilución del medio, por la adición de grandes cantidades de solución.

Se llaman propiamente inhibidores, aquellas sustancias que agregadas al medio corrosivo o al metal, disminuyen la velocidad de corrosión del mismo.

Podemos mencionar en forma complementaria el fenómeno de pasivación, estado que ocasionalmente presentan los metales como el Cr, Fe, Al, etc., comportándose en forma similar a los metales nobles al resistir la corrosión. Como veremos más adelante, este fenómeno se encuentra íntimamente relacionado con la elevación del potencial y es único de los procesos anódicos. Se cree en general que la pasivación se debe a reacciones en el mismo metal, con la consecuente formación de capas protectoras (capas de óxido por ejemplo). Esta última opinión se apoya en que, al rayar la superficie de un metal que presenta pasivación, puede eliminarse el estado pasivo.

2.- MECANISMO DE LA INHIBICION.

Los inhibidores pueden funcionar como tales: "1) formando o causando la formación de un material barrera para el transporte hacia la superficie del metal de las especies reactivas, o, para el transporte de los productos que se alejan de este límite; 2) formando una película, la cual tiene una resistencia eléctrica suficientemente alta para restringir el flujo de electrones entre los sitios de reacción anódico y catódico; y 3) haciendo que el metal llegue a estar menos sujeto a la -
... por anobleciendo... (1)

Puede afirmarse sin embargo, de una manera general, que los inhibidores efectivos, con frecuencia, utilizan más de uno de estos mecanismos de inhibición o los tres, además, los conocidos hasta ahora, presentan aún diversas controversias y están sujetos a una intensa investigación. Algunas de las técnicas usadas hoy día para este fin, incluyen el empleo de trazadores radioactivos, estudios polarográficos, mediciones de potencial y de velocidad, mediciones por resonancia magnética nuclear, etc.

5.- EFICIENCIA DE UN INHIBIDOR.

Desde el punto de vista electroquímico, la velocidad de ataque de un metal es proporcional al flujo de corriente en la celda de corrosión y, la corriente es a su vez, función de la diferencia de potencial del circuito abierto de la celda, la polarización del ánodo y cátodo, y de la resistencia que opone la celda al paso de la corriente. Lo anterior puede resumirse en la siguiente expresión:

$$I = \frac{E - (E_a + E_c)}{R}$$

donde

I = corriente constante de corrosión.

E = potencial del circuito abierto.

E_a = polarización del ánodo.

E_c = " " " " cátodo.

R = resistencia de la celda de corrosión.

Se puede decir entonces que un inhibidor será efectivo si:
1) se incrementa R; 2) se aumenta la polarización del ánodo o cátodo; 3) se disminuye el potencial del circuito abierto.⁽²⁾

Algunos de los factores más importantes que determinan la eficiencia de un inhibidor son estabilidad hacia la oxidación y reducción, solubilidad, tamaño molecular y forma. De la misma manera los factores electrónicos que influyen, son por ejem

plo, la estructura electrónica del metal, energía de ionización del inhibidor, la interacción integral entre el inhibidor y el metal, etc.

En cuanto a la efectividad del inhibidor, también hay que considerar la distribución de la corrosión como resultado de su adición al medio corrosivo. Puede suceder por ejemplo que el inhibidor provoque un mayor ataque, si la disminución de la velocidad aparente de corrosión, se debe más bien al bloqueo de grandes áreas anódicas que a un decremento de la corriente de corrosión, haciéndose con esto, un ataque uniforme en un principio, después severamente diseminado (ver lo referente a pasivadores).

Aquellos inhibidores que disminuyen el potencial de la celda de corrosión a circuito abierto se conocen como pasivadores.

4.- TEORIA DEL POTENCIAL MIXTO.

Para poder interpretar la inhibición, es necesario conocer el mecanismo por el cual se lleva a cabo. Esto último con frecuencia es bastante difícil, pues como ya sabemos, generalmente no se presentan mecanismos puros sino combinaciones de ellos. Sin embargo, se puede utilizar la teoría del potencial mixto, como un medio para el estudio de la inhibición y el control de la corrosión. (1)

Esta teoría, derivada de estudios de cinética electroquímica, se fundamenta en el análisis de curvas o diagramas de polarización obtenidos con la ayuda de la ecuación empírica de Tafel dada por la expresión siguiente:

$$\eta = E_{rev} - E = a + b \log i_c$$

en la cual

η = sobrevoltaje.

E_{rev} = potencial de equilibrio.

E = potencial aplicado para hacer predominar la reacción de electrodepósito.

a, b, = constantes.

i_c = densidad de corriente.

La relación puede aplicarse también a la reacción de disolución del metal.

Por otra parte, si se grafica E vs. $\log i_c$, obtenemos lo que se conoce como diagramas de polarización, útiles en la interpretación de los mecanismos de inhibición.

En el diagrama de la fig. (5), la línea A representa la polarización anódica de un electrodo por la aplicación de una corriente; similarmente la línea C nos representa la polarización catódica. El punto común a ambas líneas nos da la corriente de corrosión, i_c , correspondiente al valor del potencial de corrosión, E_c . Las líneas A' y C' nos muestran desplazamientos debidos a factores de inhibición. Por ejemplo, la curva C' es producida por el desplazamiento de la línea C, hacia potenciales menos nobles, lo cual da como resultado el potencial E'_c . También se presenta una disminución en la corriente de corrosión (i'_c). Este efecto puede ser producido por compuestos con propiedades inhibitorias, que contienen los elementos O, N, S, P y posiblemente, otros de los grupos V y VI. Se cree que el mecanismo probable es la adsorción del inhibidor en los sitios activos del metal, lo cual reduce el área catódica. La curva A' también nos representa un efecto parecido al de la curva C', aunque en este caso, el desplazamiento del potencial es en la dirección más noble.

En los ejemplos anteriores, como puede observarse en la Fig. (5), el desplazamiento de las líneas A' y C' es paralelo a las líneas A y C, respectivamente. Un compuesto que produce una disminución en la pendiente de la línea (la línea catódica C, por ejemplo), también produce inhibición (disminución de i_c) y una variación del potencial hacia la dirección menos noble.

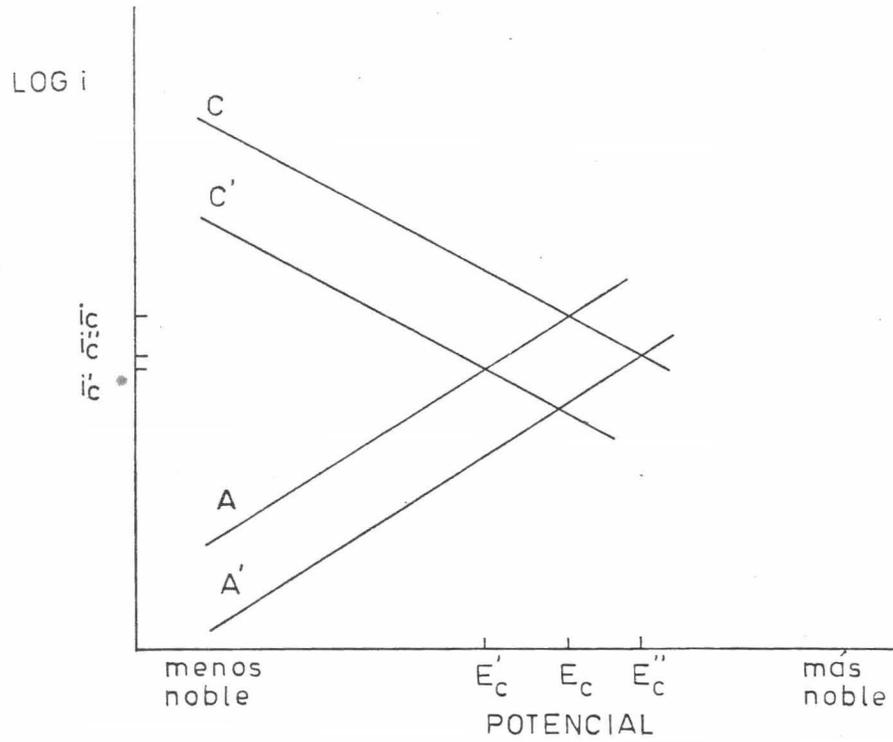


Fig.(5)

5.- CLASIFICACION DE LOS INHIBIDORES.

Pueden clasificarse los inhibidores en tres grupos principales: pasivadores, orgánicos (incluyendo aquellos en forma de pasta y los de decapado) y los inhibidores en fase vapor.

Los primeros son en general, compuestos oxidantes inorgánicos, que desplazan el potencial de corrosión en la dirección más noble, y merecen especial mención, aquellos de fórmula general iónica XO_4^{n-} , en la cual X nos representa los elementos a barcados por los grupos V a VIII del sistema periódico, aunque en realidad no todos presentan propiedades inhibitorias.

Los inhibidores orgánicos comprenden una gran variedad de compuestos, los cuales se aplican dependiendo de una multiplicidad de factores. Usualmente son aminas alifáticas, aminas aromáticas, aminas cromadas, alcoholes simples, dioles, derivados de acetileno, etc.

Inhibidores en fase vapor son los utilizados en situaciones que involucran procesos de vaporización y condensado en forma alternativa, atmósferas marinas, etc.

PASIVADORES.

Actualmente, un metal pasivo puede ser definido en cualquiera de las dos formas siguientes⁽³⁾:

1) "Un metal activo en la serie electroquímica o una aleación compuesta por metales de tal clase, se considera pasivo cuando su comportamiento electroquímico llega a ser el de un metal apreciablemente menos activo o metal noble".

2) "Un metal o aleación es pasivo, si resiste substancialmente a la corrosión, en un medio donde termodinámicamente hay una gran disminución de energía libre, asociado con su paso desde el estado metálico a los apropiados productos de corrosión".

Un pasivador será entonces aquel inhibidor que desplace el potencial de corrosión de un metal hacia la dirección más noble (ver Fig. 5), o, en otra forma, cause una disminución apreciable de la corrosión de un metal, en un medio donde $-\Delta G$ sea

grande (ver apartado 6, CAP. I).

Son estos inhibidores iones como el OsO_4^- , CrO_4^- , TcO_4^- , NO_2^- , etc., y algunos necesitan para inhibir la presencia de gases disueltos en el medio, por ejemplo oxígeno. De los iones citados anteriormente, el ión OsO_4^- es el único que no necesita la presencia del oxígeno para inhibir al hierro en un medio conteniendo ác. sulfúrico.

Usando un criterio similar al del potencial mixto, se puede observar el modo de acción de los iones inhibidores ya mencionados.

En la Fig. (6) se representa la pasivación de un metal por medio de un diagrama de polarización. La curva A (polarización anódica) nos muestra un aumento continuo de la corriente hasta que alcanza un valor máximo, a partir del cual comienza a disminuir y cae por fin bruscamente a un valor crítico del potencial (potencial de Flade), manteniéndose luego constante, en un rango conocido como pasivo. En este rango es obtenido el valor mínimo de la corriente de corrosión (i_p), y en el punto donde interseca con la curva catódica C, se obtiene el valor del potencial de corrosión pasivo (E_p), obtenido como se puede ver, por un desplazamiento hacia la dirección más noble.

No obstante lo anterior, el mecanismo de la pasivación no puede ser explicado a la luz de la teoría del potencial mixto, por ello, se han elaborado varias teorías.

Una de ellas puramente química, se elaboró en base a experimentos de remoción de películas (en acero y hierro), usando FeO_4^- y CrO_4^- . Los análisis mostraron que las películas pasivadoras tenían Fe(III) y, desde un punto de vista lógico, era indicativo de que la inhibición ocurría por la formación de una barrera.

Ahora bien, ya que el tecnecio (TcO_4^-) no oxida al Fe(II) a Fe(III) ni forma compuestos insolubles con él, se pensó en otros mecanismos de inhibición. Así, ciertos estudios realizados al respecto parecen indicar una posible influencia de la -

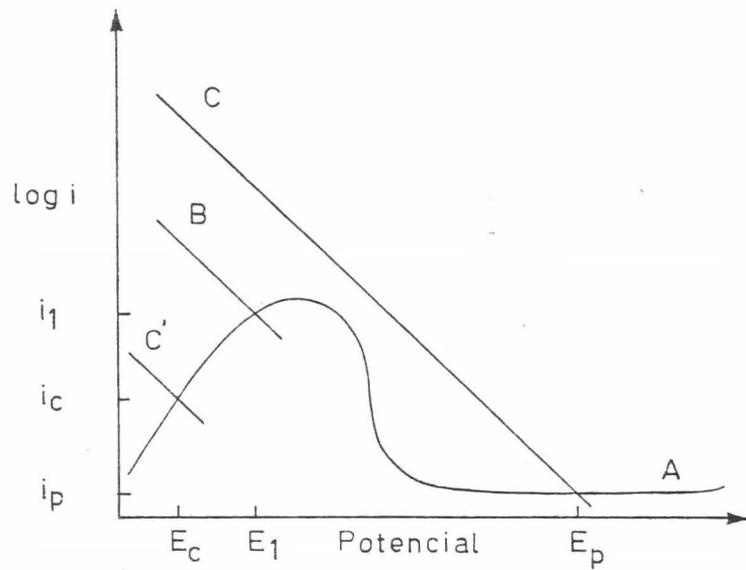


Fig.(6)

polaridad interna de la estructura de los iones anteriormente mencionados. El ión que mostró mejores propiedades inhibitorias fue el TcO_4^- (como se había previsto teóricamente), y el ión ReO_4^- (perreniato), a pesar de tener propiedades muy similares a las del TcO_4^- , no probó tener propiedades inhibitorias. - Esto último se debe, según se cree, a los diferentes grados de polaridad interna de la estructura de los iones.

Por último, factor importante que hay que tomar en cuenta con relación a los pasivadores, es el hecho de que se apliquen los términos "peligrosos" o "potencialmente peligrosos" a este tipo de inhibidores, y esto débese a que en un momento dado, - pueden agregarse a un medio corrosivo en una cantidad inadecuada, lo cual redundaría en un aumento del potencial hacia la dirección más noble, y si lo anterior sucediera antes de alcan--zar el rango pasivo, daría como resultado un ataque más severo. Eso puede apreciarse en la Fig. (6), donde la intersección de la curva B con la A, nos da valores de corriente y de poten--cial más altos que en un principio (valores dados por la intersección de C' con A, en condiciones de no inhibición).

* INHIBIDORES ORGANICOS.

La inmensa mayoría de los inhibidores orgánicos de corro--sión, pueden ser catalogados en dos grupos principales: nitro--genados y sulfonados.

Las características comunes a todos ellos son dos (sobre - todo cuando se habla de inhibidores de uso industrial): son --compuestos de cadena larga ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) y los grupos terminales --son polares (nitrogenados y sulfónicos). La primera caracterís--tica es útil en la medida en que se encuentra muy íntimamente relacionado con la solubilidad del inhibidor en determinados - medios corrosivos, y, la segunda por el hecho de ser una pro--piedad asociada con la formación de enlaces entre el inhibidor y la superficie metálica a proteger.

Los inhibidores sulfonados son por lo general sulfonatos -

de alto peso molecular (arriba de 400) derivados del petróleo. Son conocidos como oleofílicos y tienen la estructura general $(C_nH_{(2n-10)}-SO_3)_x A$; A puede ser un metal o una amina de valencia x.

Entre otros compuestos de azufre, merecen especial mención, como inhibidores de corrosión en ácidos, los derivados de la tiouréa. Tienen la fórmula general $(RNH)_2CS$.

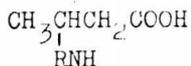
Los inhibidores nitrogenados, por revestir una mayor importancia para nuestro estudio, serán tratados en una forma un poco más amplia.

INHIBIDORES NITROGENADOS.

Puede dividirse este tipo de inhibidores en cuatro categorías: a) derivados de los ácidos grásos alifáticos; b) imidazolidinas y sus derivados; c) compuestos cuaternarios; d) derivados de la "rosina". (1)

La primera categoría puede ser a su vez subdividida en la siguiente manera:

- 1) Monoaminas: RNH_2
- 2) Diaminas: $RNH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$
- 3) Amidas: $RCCNH_2$
- 4) Materiales polietoxilados.
- 5) Compuestos anfotéricos:



De estas últimas tipificaciones, comentaremos brevemente - los cuatro primeras.

Monoaminas.- Estos compuestos, con respecto a su efecto inhibitorio, parecen ser inferiores a las diaminas. Ejemplos de este tipo de aminas son la propilamina, butilamina, n-amilamina y t-butilamina, que han probado inhibir la corrosión del cinc - en H_2SO_4 1N. En las mismas condiciones la fenilamina, dietilfe

nilamina, o- y p-toluidina, inhiben la corrosión tanto del cinc como del cadmio.

Las aminas alifáticas cromadas, combinadas con fosfatos orgánicos acilados, han demostrado buena inhibición en hierro, - al ser usada esta combinación como precubrimiento de superficie para pintura, barnizado y esmaltado. Se requiere un proceso elaborado para preparar el precubrimiento.

Diaminas. - Parecen ser inhibidores efectivos. En general, cuando se habla de inhibidores comerciales de corrosión, por ser éstos derivados de la grasa de sebo, soya o coco por ejemplo, se interponen esos términos en la designación específica así, la n-propilendiamina se llama n-sebo-propilendiamina y es un efectivo inhibidor en forma de sales de los ácidos oléico y nafténico, para la producción de aceite. Las diaminas alifáticas obtenidas del coco se consideran entre los mejores inhibidores de corrosión por inundación de agua.

Amidas. - Entre este tipo de inhibidores, pueden mencionarse -- los compuestos de fórmula general $RCONHR'N(COR''_2 - CO_2H) \text{ ---- } (R'NH)_{n-1}H$, preparados por reacción de una amina que contiene dos o más átomos básicos de nitrógeno y 2 a 20 átomos de carbono, con un ácido carboxílico con contenido de carbono, -- C_{8-40} . Por ejemplo, si se hace reaccionar ácid. oléico y d'ailpropilentriamina, se obtiene un producto que al ser tratado con anhídrido maléico, da lugar a una maleamida N sustituida, la cual se neutraliza con álcalis o aminas; algunos de estos compuestos prueban tener propiedades inhibitorias.

Materiales polietoxilados. - La importancia de los materiales polietoxilados, deriva del hecho de que su solubilidad puede ser "ajustada" para diferentes medios, por variación de la cantidad de óxido de etileno contenido en la molécula inhibidora. Cuando esta propiedad se combina con la efectividad de las diaminas, se produce una variedad de inhibidores efectivos. Un -

ejemplo de aplicación de este tipo de compuestos, es la mezcla que contiene δ -aminopropil-trietoxi-xilano y alcohol etílico - absoluto para ser usada como recubrimiento en cobre, y que prueba efectividad para evitar la oxidación de dicho metal incluso a una temperatura de 250°C. Mezclas similares se usan para recubrir aluminio y plata.

6.- INHIBIDORES DE CORROSION PARA Zn EN MEDIO ACIDO.

En esta sección mencionaremos algunos de los inhibidores - más efectivos para evitar la corrosión del cinc en medios ácidos. Integra, básicamente, lo recopilado por M. N. Desai y otros (5'), sobre los inhibidores de corrosión para cinc en ácidos, complementado con lo encontrado al respecto en una revisión del CHEMICAL ABSTRACT que abarcó 20 años (1954-74), como resultado de la cual se seleccionaron algunos artículos en que se mencionan inhibidores para cinc.

Los cromatos como ya sabemos, actúan generalmente como pasivadores para cinc, pero su acción depende de la concentración ácida del medio. Se usan entre otros: $Na_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$ y además, ácido sulfúrico cuya concentración influye en la formación de la película protectora. Algunas veces se utilizan fosfatos (Na_3PO_4 por ejemplo) como un pretratamiento antes de aplicar los cromatos.

La mayoría de los inhibidores para cinc en medios ácidos - son orgánicos y contienen casi siempre el radical amínico, sulfónico o una combinación de ambos.

Las aminas alifáticas mencionadas antes (clasificación de los inhibidores), son inhibidores efectivos en H_2SO_4 1N: propilamina, butilamina, n-amilamina, tributilamina, fenilamina, fenildietilamina, o- y p-toluidina, y piridina, incluyéndose aquí también, aún cuando no es una amina, el alcohol butílico. - En ácido clorhídrico 1N son efectivos la tributilamina y la fenildietilamina.

Para grandes concentraciones ácidas a altas temperaturas, son buenos inhibidores para cinc las polialquilen-poliaminas,

reportándose que las formas originales contienen al grupo "azi-
ridina", útil en su forma alquilada, siendo más útiles sus po-
límeros o copolímeros que contienen 12 o más átomos de carbono.

Kir'yakov y otros^{(1')(2')} reportan, para prevenir la corro-
sión del cinc en soluciones de sulfato de cinc 1M y H₂SO₄ 1M -
(en presencia de Co y Fe), los siguientes inhibidores deriva-
dos del acetileno: dimetildietil-butinodiol, fenilacetileno, -
dimetilacetinil-carbinol, etil-etinilmetilcarbinol y tetrame-
til-butinodiol; además, rojo neutro, gelatina y uranin. Los --
más efectivos fueron el dimetildietil-butinodiol y fenilaceti-
leno. Los mismos inhibidores (derivados del acetileno) son e-
fectivos para la corrosión del cinc en soluciones que contie-
nen H₂SO₄, ZnSO₄ y CuSO₄ - ó Sb₂(SO₄)₃.

En el artículo ya citado de M. N. Desai y otros, se repor-
tan, además de algunos ya mencionados, los siguientes inhibido-
res: las mezclas de un aldehido (benzaldehido, fenilacetaldehi-
do, naftaldehido, furfuraldehido) y un compuesto nitrogenado -
(uréa, tiouréa, guanidina, biguanida, dicianidiamida, aminas a-
lifáticas), son útiles en la exfoliación del cinc.

La piperazina, Tifen y el CHM (subproductos de la indus-
tria del coque), son inhibidores catiónicos efectivos para Zn
en ácidos.

En ácidos fuertes: acridina, fenantridina, 7,8-benzoquino-
leína, 2-fenilquinoleína, 9-fenilacridina.

En ác. sulfúrico: cloruro mercúrico; KI, KBr, KCl; triben-
cilamina, sulfato de tetrabutilemonio; tiouréa, p-toliltiouréa
y ác. antranílico (menos activos); glicocol, ác. glutámico, -
sudan III, brucina y gelatina (también para ác. clorhídrico).

Otros inhibidores para diferentes medios ácidos: n-etil--
hexil N-ciclohexil lauramida, nitrato de potasio, dicromato de
potasio (junto con molibdatos y tungstenatos).

C A P I T U L O III

1.- PRUEBAS DE INHIBICION EN SOLUCION ACUOSA DE ACIDO SULFURICO.

1.1.- OBJETIVOS.

En esta etapa del trabajo, la experiencia fue encaminada a determinar las propiedades inhibitorias de diversas sustancias en un medio fuertemente ácido (soluc. de H_2SO_4 al 30 % en vol). Esto se realizó probando especímenes de cinc, previamente preparados (como se indica adelante), durante un tiempo fijo (1 h), en 100 ml de solución con y sin inhibidor. Para evaluar -- los resultados, se hicieron pruebas en 100 ml del electrolito solo para tomarse como blancos. Posteriormente se realizaron -- pruebas con la misma cantidad de solución, a la cual unicamente se le agregó el inhibidor en la proporción deseada.

1.2.- INHIBIDORES USADOS.

A pesar de que ciertos inhibidores específicos para cinc -- (los más efectivos), reportados en la literatura, no pudieron ser obtenidos por diferentes causas, se probaron algunos de ellos y, unicamente el 2-dimetilaminoetanol fue probado, tomando como guía el conocimiento de las propiedades que en general presentan las sustancias orgánicas que contienen el radical amínico.

Los inhibidores usados se dan en la siguiente lista:

Sustancias puras:

- Acido glutámico.
- Alcohol butílico.
- Butilamina.
- Dibutilamina.
- 2-Dimetilaminoetanol.
- Piperidina.
- Piridina.

Tiouréa.

Uréa.

Mezclas:

Butilamina-2DAE.

Dibutilamina-2DAE.

Tiouréa-benzaldehido.

Uréa-benzaldehido.

1.3.- PREPARACION DE LOS ESPECIMENES.

Se hicieron pruebas con placas de cinc rectangulares de aproximadamente 2 a 3 cms. de ancho, 8 cms. de altura y 0.1? -- cms. de espesor, procediéndose a la preparación de las placas de la siguiente manera:

Las placas una vez cortadas eran sometidas a un tratamiento de desengrasado introduciéndolas en una solución al 10 % de NaOH, luego se lijaban cuidadosamente (usando lija de agua grado 220), con el propósito de obtener una superficie lo más homogénea posible, repitiéndose este procedimiento en forma alternada (desengrasado y lijado), buscándose con esto, una reproducibilidad de los resultados de la experiencia.

Los especímenes ya tratados, una vez lavados y secos, pesábase en una balanza analítica para saber después de realizada la prueba, la pérdida de peso por diferencia. Se medían también el espesor y la anchura de los especímenes, para determinar al final de la prueba (conociendo la altura de inmersión), el área expuesta al medio corrosivo.

Antes de someter las placas a la prueba, eran introducidas por última vez en la solución de desengrasado, para eliminar cualquier impureza que pudiera haberse adherido (al pesar y medir la placa). Después de extraerse la placa de la solución de sosa, los rastros de esta última eran eliminados con la presión de la llave del agua.

1.4.- DESCRIPCION DE LA EXPERIENCIA.

El procedimiento de la experiencia consistió en la inmersión de las placas ya pesadas y medidas (preparadas como se explicó antes), en 100 ml de la solución de H_2SO_4 al 30 % en volumen, durante una hora, al término de la cual la placa se sacaba, eliminándose los rastros de ácido y cinc disuelto con la presión de la llave del agua, se dejaban secar y se pesaban para obtener la disolución de cinc por diferencia de peso. Así se obtenía el blanco o testigo, contra el cual posteriormente se compararían los resultados obtenidos con el inhibidor.

Para realizar las pruebas con el inhibidor, se procedía de la misma manera, incluyendo en esta ocasión el inhibidor en la solución.

En el experimento se utilizaron vasos de precipitado (de 140 ml) como el de la Fig. (7), a los cuales se fijaban las placas en la forma indicada. Para esto improvisáronse las piezas que sirvieron para sostener la placa en posición completamente vertical, como se puede ver en la Fig. (8). Todas las pruebas se realizaron en forma de corridas.

1.5.- RESULTADOS.

En la Tabla II se observan los resultados obtenidos en una corrida de cuatro especímenes, reportándose como eficacias⁽³⁾ según la relación siguiente:

$$E = \frac{D_2 - D_1}{D_2} 100$$

donde

E = eficacia del inhibidor.

D_1 = g(Zn)dis./cm² (soluc. con inhib.).

D_2 = g(Zn)dis./cm² (soluc. sin inhib.).

De todos los inhibidores usados, unicamente tres de ellos

61060



400282

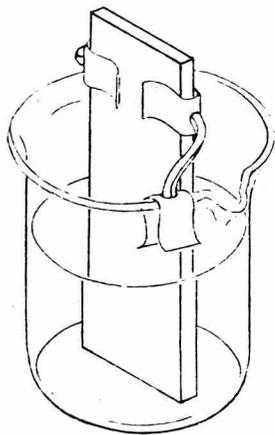


Fig.(7)

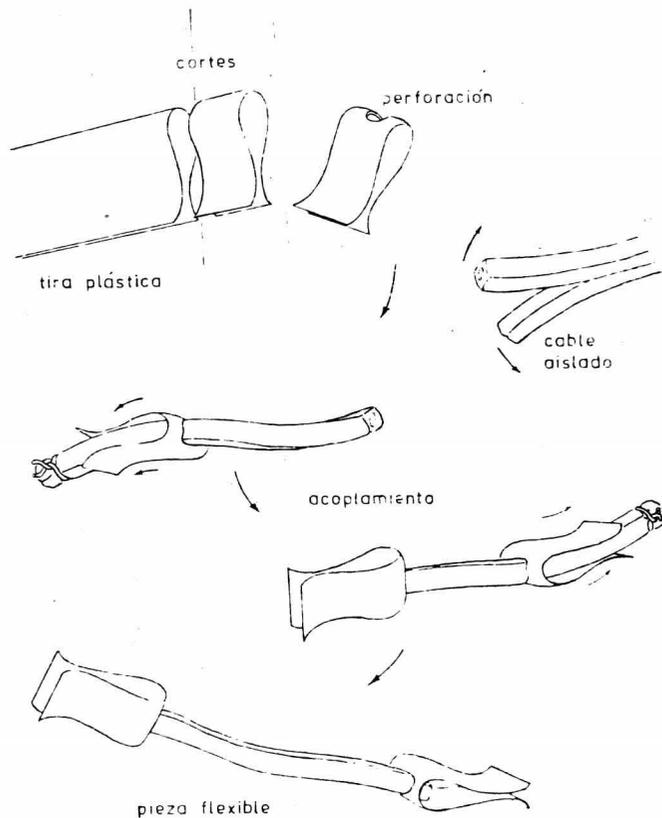


Fig.(8)

T A B L A II
 PRUEBAS DE INHIBICION EN
 SOLUC. H₂SO₄ AL 30 % VOL.

Placa	A	B	C	D
P ₁ (g)	32.6356	29.8820	30.2257	28.4174
P ₂ (g)	32.3496	29.6760	30.0943	28.1319
P ₁ -P ₂ (g)	0.2860	0.2060	0.1314	0.2855
Ancho placa(cm)	2.85	2.63	2.60	2.40
Espesor placa(cm)	0.14	0.12	0.15	0.11
Altura inmer.(cm)	4.1	4.5	4.2	4.2
Area ex- puesta(cm ²)	25.518	23.65	23.10	21.084
Inhi- bidor	----	BuOH	Bu ₂ NH	urée ^a
Cent. inhib.(ml)	----	1.0	1.0	1.0
$\frac{\mu(\text{Zn})\text{dis.}}{\text{cm}^2}$	0.01165	0.0087	0.00569	0.01355
E(%)	----	25.30	51.10	-16.20

^a-soluc. acuosa al 1 % en peso.

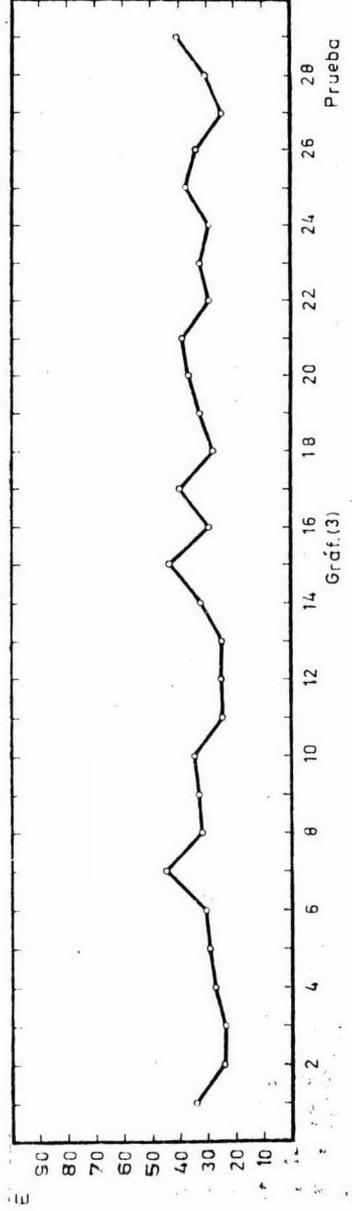
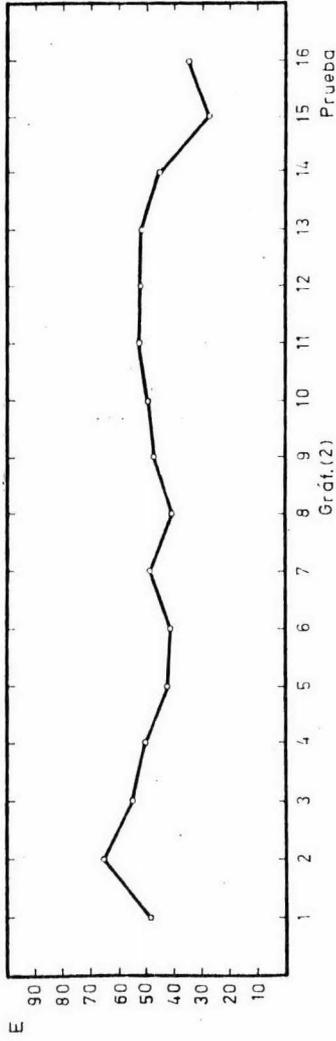
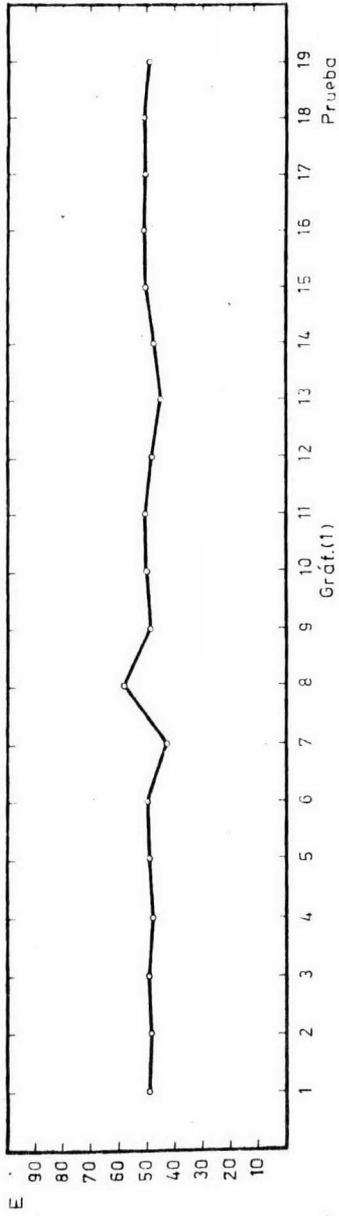
probaron una mayor inhibición, para la concentración usada. -- Estos fueron, la dibutilamina, el alcohol butílico y la mezcla uréa-benzaldehido (disolución acuosa al 1 % en peso). Los resultados obtenidos con estos inhibidores se muestran en la -- Gráf. (1), (2) y (3) (eficacia vs. número de pruebas).

Como puede observarse -Gráf. (1)- , el inhibidor que mostró las mejores propiedades fue la dibutilamina, ya que los resultados se reprodujeron casi linealmente, a un promedio de eficacia de 50 %.

Los otros inhibidores mostraron una mayor dispersión de -- los resultados obtenidos -Gráfs. (2) y (3)-, y aun cuando el alcohol butílico dió también un valor promedio de eficacia relativamente alto (aproximadamente 40 %), el rango de variación de los resultados (10 %), lo hace poco confiable para nuestros propósitos. La mezcla uréa-benzaldehido da relativamente poca inhibición, además de la dispersión de los resultados como puede observarse. Lo anterior hace pensar en la poca utilidad del inhibidor para los fines propuestos.

1.6.- OBSERVACIONES.

Entre los tres inhibidores que mostraron las mejores propiedades, fue seleccionada la dibutilamina, para una segunda fase del trabajo experimental. Las razones por las cuales se prefirió este inhibidor, fueron en base a que la dibutilamina probó propiedades inhibitorias relativamente buenas: eficacia de aproximadamente un 50 %; se disuelve completamente en la solución, posiblemente con formación de alguna sal simple o compleja (al agregarse a la solución se observa un movimiento en la superficie de la misma, con deprendimiento de una sustancia volátil); la superficie de la placa muestra un ataque homogéneo de la solución; la placa al ser retirada del medio corrosivo con inhibidor, una vez lavada, no muestra adherencias (inclusive observada al microscopio), que podría hacer pensar en una mayor interacción del inhibidor con la placa; por último, la concentración usada, 1 ml, es relativamente baja si tomase



en cuenta la agresividad del medio.

Los dos inhibidores descartados, presentan, entre otras, - las siguientes inconveniencias que los hacen poco confiables - para su uso en las condiciones deseadas. En el caso del alcohol butílico, su adsorción sobre la superficie de la placa parece ser un poco más persistente -al aspecto de la placa después de sacada de la solución es algo grasoso, aunque esta condición desaparece después de lavada la placa-, el ataque es en ciertos casos algo diseminado y la eficacia es comparativamente baja e irregular (rango de variación de los datos experimentales). Para la mezcla se tienen más o menos los mismos inconvenientes a los que puede agregarse uno más, el hecho de que el benzaldehído, sea una sustancia muy poco soluble en agua; su evaporación por otro lado es relativamente rápida (esto hace - que se alteren con el tiempo las propiedades de la mezcla), y forma peróxidos por contacto con el aire. La preparación misma de la mezcla presenta el inconveniente de que no siempre - se obtiene una misma concentración.

Los restantes inhibidores mostraron, o demasiada poca inhibición, como en el caso de la piridina, uréa, tiouréa, ác. glutámico y piperidina, o inclusive lo que pareció ser una aceleración de la reacción, como en el caso del 2-dimetilaminoetanol.

Conviene aclarar, finalmente, que se hicieron pruebas a diferentes concentraciones con los diversos inhibidores, obteniéndose en algunos casos, una mayor inhibición. Sin embargo, la concentración seleccionada de 1 ml, misma que fue usada en las restantes pruebas del trabajo, resultó ser la más adecuada, para los fines propuestos en la introducción de esta tesis.

2.- PRUEBAS ACUMULATIVAS EN SERIES DE TIEMPO.

2.1.- OBJETIVOS.

Esta segunda experiencia se enfocó a determinar el comportamiento inhibitorio de la dibutilamina, en un electrolito que tenía la siguiente composición por cada litro de agua:

ZnSO ₄	150 g
Na ₂ SO ₄	50 "
Al ₂ (SO ₄) ₃	75 "
MgSO ₄	20 "
Glucosa (o dextri- na)	30 "
H ₂ SO ₄	300 ml

En esta ocasión, la experimentación se llevó a cabo en series de tiempo (en forma acumulativa), tratándose de determinar también, la influencia de la porosidad de las placas sobre el proceso de inhibición. El rango de tiempo empleado para estas pruebas fue de 12 hs (tiempo máximo acumulado).

2.2.- PREPARACION DE LAS PLACAS.

Los especímenes se sometieron a un pretratamiento (con el mismo electrolito) para hacerlas porosas, antes de iniciar las pruebas. Esto se lograba simplemente introduciéndolas (lijadas y desengrasadas), en 100 ml del electrolito, hasta que mostraban un ataque homogéneo en toda la superficie expuesta. Lo anterior se llevaba a cabo en un lapso de aproximadamente 2 a 3 hs. Después las placas eran lavadas, pesadas (una vez secas) y medidas para iniciar las pruebas.

2.3.- DESCRIPCION DE LA EXPERIENCIA.

Se probaron las placas en 100 ml de electrolito (cada una) durante 1 h, al final de este lapso se sacaba cada placa, se pesaba (ya seca, evitando contaminarla), y se regresaba a su respectivo electrolito de prueba, dejándola nuevamente el mis-

mo intervalo de tiempo, 1 h (2 hs acumuladas). Se repetía el procedimiento para 3, 4, etc., hasta acumular 12 hs.

Las pruebas con el inhibidor se realizaron de igual forma, incluyendo el inhibidor en la proporción de 1 ml/100 ml de electrolito.

2.4.- RESULTADOS.

Los datos obtenidos se reportan como $g(Zn)/cm^2$ (D'), y un ejemplo de estos resultados se dan en la Tabla III. La Gráfica (4) nos muestra los valores (promedios) obtenidos para el intervalo de 12 hs (D' vs. t).

El porcentaje de disolución, viene dado por la expresión:

$$\% D' = \frac{D'_1}{D'_2} 100 = \frac{g(Zn)dis./cm^2 \text{ (elect. con inhib.)}}{g(Zn)dis./cm^2 \text{ (elect. sin inhib.)}} 100$$

Los resultados promedios, en porcentaje de disolución, para las pruebas con inhibidor, se ven en la curva (1) de la Gráfica (5).

2.5.- OBSERVACIONES.

La curva (1) de la Gráf. (4), muestra una tendencia a la disminución en la velocidad de disolución del cinc, que no se observa en las condiciones de inhibición. Esto se debe, posiblemente, a la disminución de la concentración del H_2SO_4 , como resultado de la reacción, lo cual es menos aparente cuando el inhibidor es usado.

La porosidad de las placas no parece afectar la eficiencia del inhibidor, sino por el contrario, según se observa en la curva (1) de la Gráf. (5), hay un ligero aumento de la inhibición, en comparación con los resultados obtenidos en las pruebas continuas -curva (2) de la misma gráfica-, como puede verse (estas últimas pruebas se realizaron con placas no porosas, únicamente lijadas y desengrasadas).

La curva (1) de la Gráf. (5), presenta un mínimo (23 %) a

T A B L A III
PRUEBAS ACUMULATIVAS
EN SERIES DE TIEMPO.

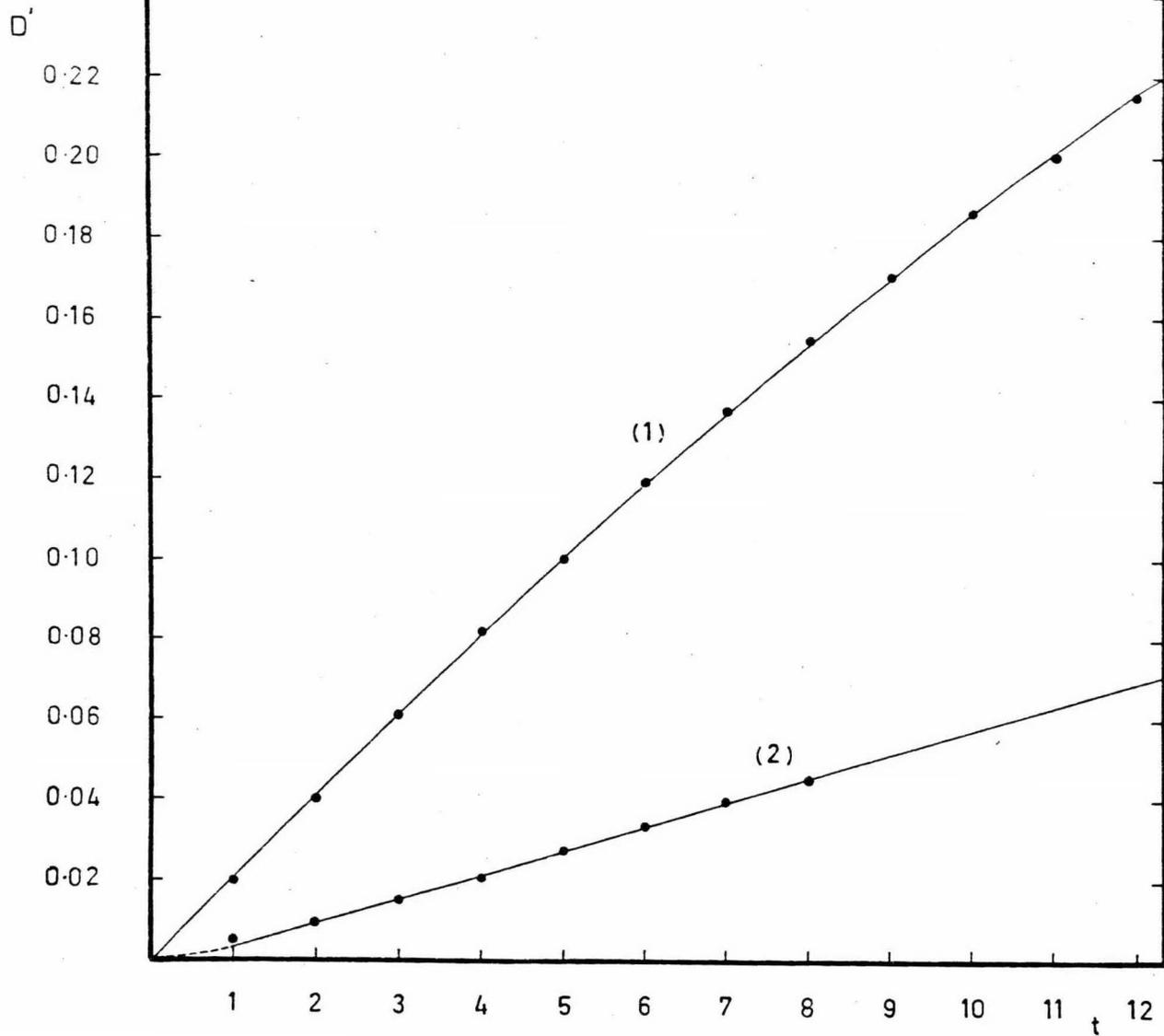
t	1.0	2.0	3.0	4.0
I	---	---	---	---
CI	---	---	---	---
P ₁	22.2730	22.0060	21.6825	21.3880
P ₂	22.0060	21.6825	21.3880	21.0975
P ₁ -P ₂	0.2670	0.3235	0.2945	0.2905
AP	1.60	----	----	1.55
EP	0.15	----	----	0.13
AI	4.15	----	----	4.15
AE	14.525	----	----	14.11
D'	0.01923	0.04058	0.06180	0.08272

NOMENCLATURA:

- t = tiempo (hs).
- I = inhibidor.
- CI = cantidad de inhibidor (ml).
- P₁, P₂ = peso de la placa, antes y después de la prueba (g).
- AP = ancho de la placa (cm).
- EP = espesor de la placa (cm).
- AI = altura de inmersión (cm).
- AE = área expuesta (cm²).
- D' = disolución acumulada g(Zn)/cm².

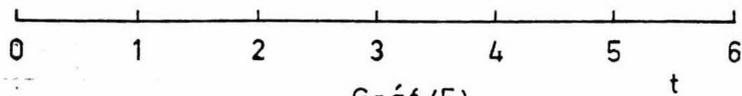
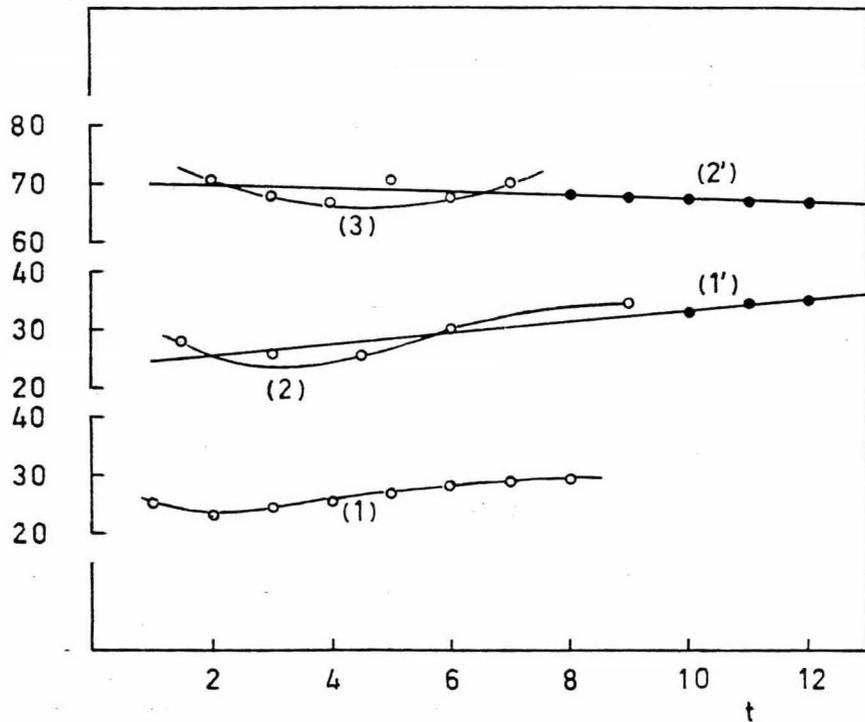
T A B L A III
(C O N T .)

t	1.0	2.0	3.0	4.0
I	Bu ₂ NH	Bu ₂ NH	Bu ₂ NH	Bu ₂ NH
CI	1.0	1.0	1.0	1.0
P ₁	19.3730	19.3005	19.2425	19.1695
P ₂	19.3005	19.2425	19.1695	19.0960
P ₁ -P ₂	0.0725	0.0580	0.0730	0.0735
AP	1.49	----	----	----
EP	0.10	----	----	----
AI	4.20	----	----	----
AE	13.356	----	----	----
D'	0.00544	0.009796	0.01528	0.02048



Gráf.(4)

%D



Gráf.(5)

t = 2hs aproximadamente (máxima inhibición), y va creciendo paulatinamente, con cierta tendencia a mantenerse en un valor constante de 30 % (valor mínimo de inhibición).

3.- PRUEBAS CONTINUAS EN SERIES DE TIEMPO.

3.1.- OBJETIVOS.

En esta última fase, las pruebas se dirigieron a determinar el comportamiento de la dibutilamina, en un proceso continuo de corrosión para un intervalo de 12 hs (pruebas a circuito abierto) y 4 hs (pruebas en corto circuito). Se llevaron a cabo en forma de corridas, haciendo como de costumbre, las pruebas con el electrolito puro (usado en las pruebas del tipo 2) para obtener los blancos, y posteriormente con el inhibidor. Para las pruebas en corto circuito se utilizaron, como cátodos, placas de acero inoxidable. En estas mismas pruebas, se determinó el potencial de la celda antes y después de las pruebas con, y sin inhibidor.

3.2.- PRUEBAS A CIRCUITO ABIERTO.

Los especímenes se prepararon como se describe en el apartado 1.1. Se hacían corridas de 8 especímenes, sometiéndolos al electrolito (en 100 ml), dejando el primero por un tiempo de 1.5 hs, el segundo 3, el siguiente 4.5, etc., hasta completar 12 hs continuas en el último. Al final de la experiencia, una vez secas las placas, se pesaban, medíase la altura de inmersión y se obtenían los datos de disolución, procediéndose de la misma manera para las pruebas con inhibidor.

3.3.- PRUEBAS EN CORTO CIRCUITO.

Para poder realizar estas pruebas, se utilizaron placas de acero inoxidable, con un área aproximadamente igual a las de las placas de cinc. Se usaron los mismos vasos de precipitado (como el mostrado en la Fig. 7), usando cuatro piezas flexibles -ver Fig. (8)-, para sostener las dos placas, manteniéndolas verticales y a una distancia de separación, aproximadamen-

te igual en todas las pruebas.

Las placas se prepararon como de costumbre, incluyendo también las de acero.

El intervalo de tiempo para las pruebas fue de 4 hs como máximo, debido a que las placas de cinc (de 0.17 cm de espesor), se adelgazaban en extremo por el ataque vigoroso del electrolito, al mantenerse en corto circuito con las de acero inoxidable.

3.4.- RESULTADOS.

La Tabla IV muestra los valores de disolución obtenidos (para las pruebas a circuito abierto) en una corrida. En la Gráf. (6) se dan los valores de disolución (promedios), y en la Gráf. (5) -curva (2)-, los de % D' vs. t. La curva (2) es similar a la (1) de la misma Gráfica, y en ella se observa la disolución mínima (25 %), correspondiente a la inhibición máxima, a un tiempo aproximado de 4 hs, y la máxima a 12 hs (inhibición mínima), nuevamente con una cierta tendencia a alcanzar un valor constante (35 %).

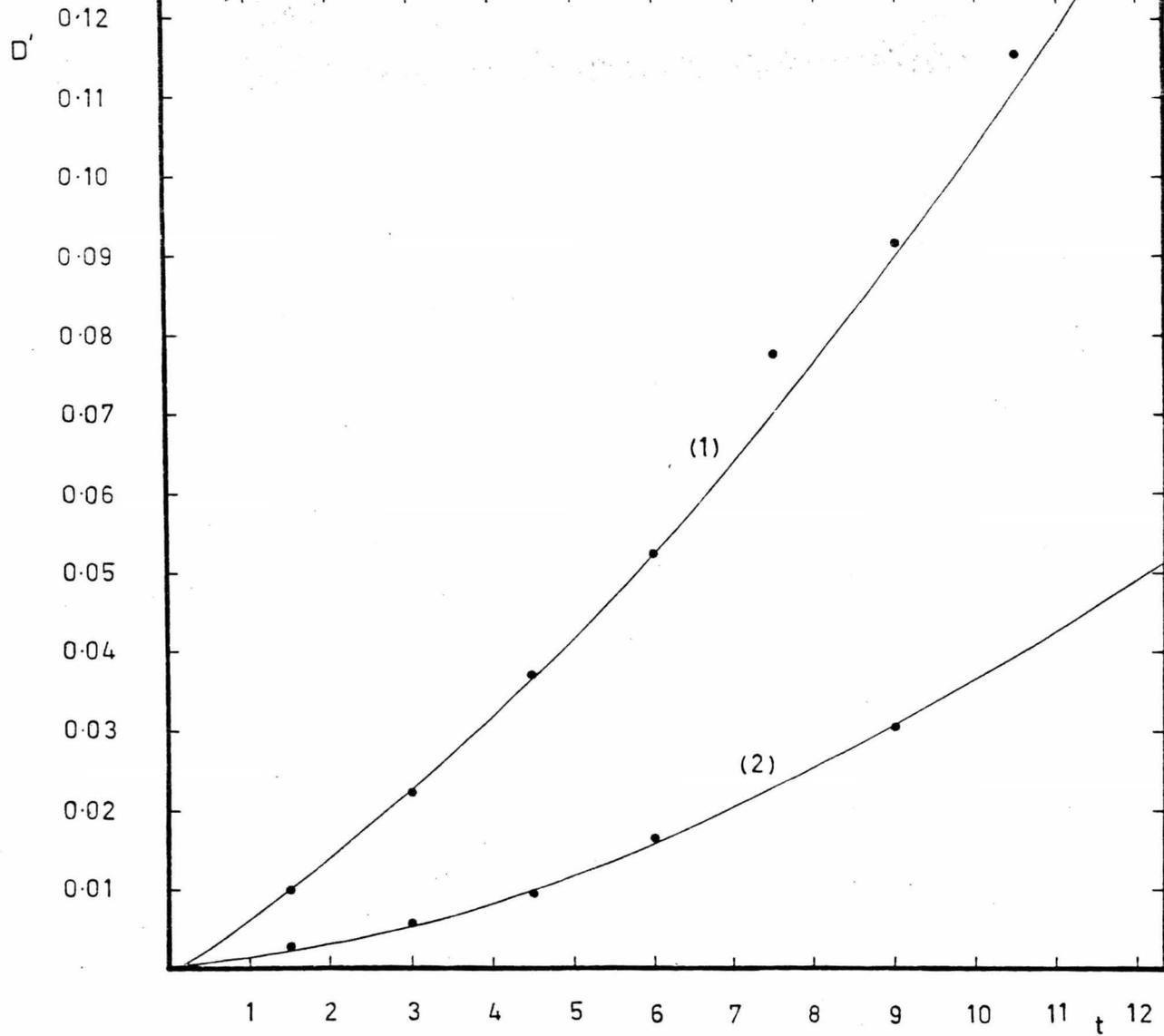
Similarmente, para las pruebas a corto circuito, la Tabla V da los resultados de disolución (promedios) obtenidos, los cuales son representados en la Gráf. (7). Los valores de porcentaje contra t, están representados en la curva (3) de la Gráf. (5). En esta última curva, para poder observar la tendencia, era necesario extrapolar los valores de velocidad de reacción, lo cual se llevó a cabo por medio de las expresiones obtenidas en lo referente a la cinética de reacción en el CAP. - IV. Las rectas (1') y (2'), muestran dichas extrapolaciones - que comentaremos en el último capítulo.

T A B L A IV
 PRUEBAS CONTINUAS A
 CIRCUITO ABIERTO.

t	1.5	3.0	4.5	6.0
I	---	---	---	---
CI	---	---	---	---
P_1	18.2020	19.1245	19.0205	18.3435
P_2	18.0470	18.7690	18.4670	17.6310
$P_1 - P_2$	0.1550	0.3555	0.5535	0.7125
AP	1.20	1.30	1.28	1.25
EP	0.17	0.17	0.17	0.17
AI	5.1	5.1	5.0	5.15
AE	13.974	14.994	14.50	14.626
D'	0.0111	0.02375	0.0382	0.0488

T A B L A IV
(C O N T.).

t	1.5	3.0	4.5	6.0
I	Bu ₂ NH	Bu ₂ NH	Bu ₂ NH	Bu ₂ NH
CI	1.0	1.0	1.0	1.0
P ₁	17.7950	18.2675	17.9405	17.9950
P ₂	17.7565	18.1880	17.7405	17.6540
P ₁ -P ₂	0.0385	0.0885	0.2000	0.3410
AP	1.25	1.21	1.22	1.22
EP	0.17	0.17	0.17	0.17
AI	4.25	4.20	4.25	4.30
AE	12.07	11.592	11.815	11.954
D'	0.003189	0.00763	0.01693	0.02853



Gráf.(6)

T A B L A V

PRUEBAS CONTINUAS EN
CORTO CIRCUITO

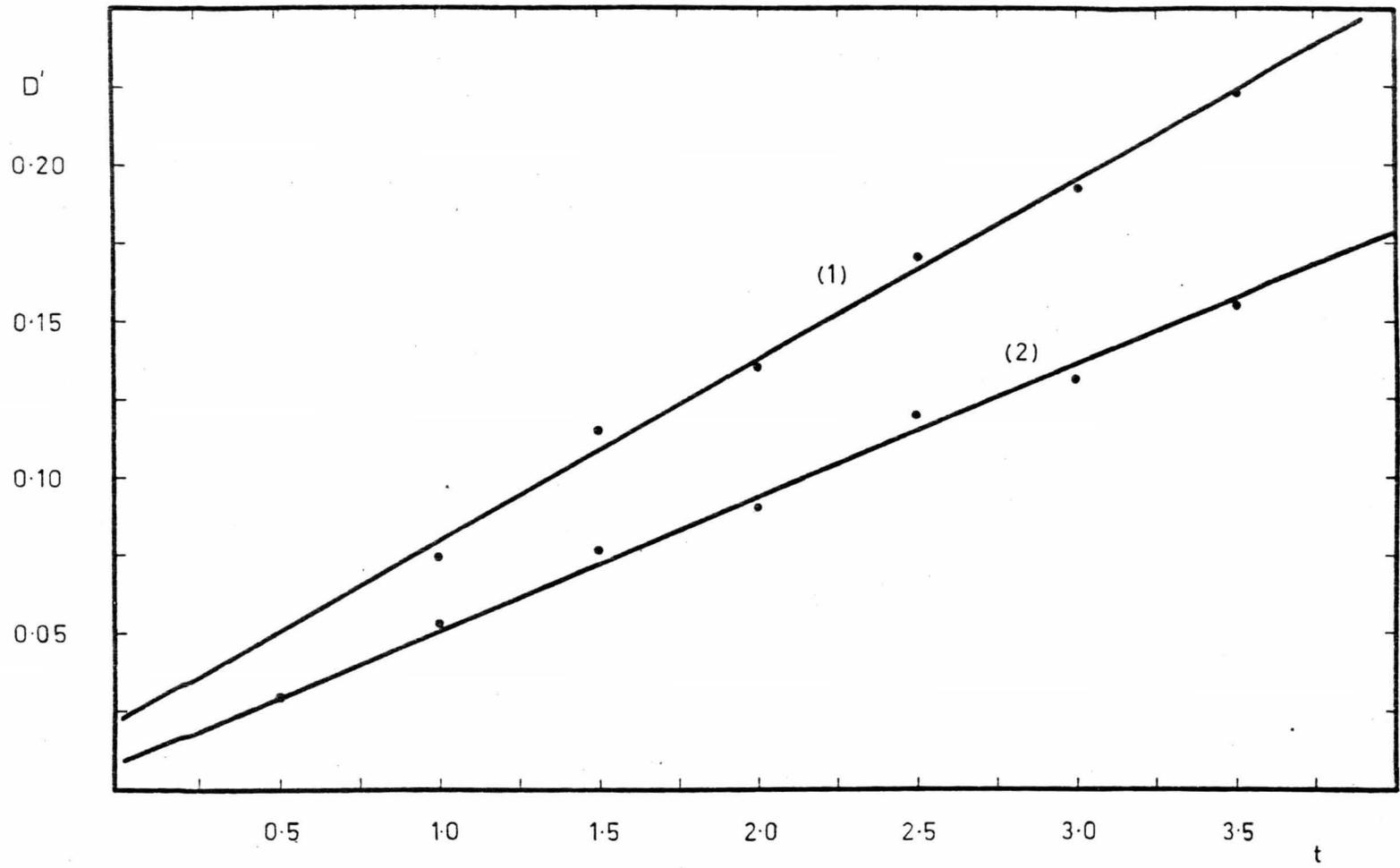
t	1.0	1.5	2.0	2.5
I	---	---	---	---
CI	---	---	---	---
F_1	24.4540	25.2800	25.1125	24.4815
P_2	23.2865	23.5310	22.9785	21.8200
P_1-P_2	01.1675	01.7490	02.1340	02.6615
AP	1.62	1.62	1.67	1.67
EP	0.17	0.17	0.17	0.17
AI	4.35	4.30	4.30	4.25
AE	15.573	15.394	15.824	15.64
D'	0.0750	0.1136	0.1350	0.1701
I_i	0.054	0.0448	0.0505	0.0441
I_f	0.0513	0.0475	0.0448	0.0397
V_i	0.60	0.60	0.60	0.60
V_f	0.60	0.60	0.60	0.60

NOMENCLATURA:

I_i = densidad de corriente inicial (Amp/cm²).
 I_f = " " " " final (" ").
 V_i = voltaje inicial (volts).
 V_f = " " " " final (" ").

T A B L A V
(C O N T.)

t	1.0	1.5	2.0	2.5
I	Bu ₂ NH	Bu ₂ NH	Bu ₂ NH	Bu ₂ NH
CI	1.0	1.0	1.0	1.0
P ₁	24.8215	24.5695	21.0100	21.9995
P ₂	23.9835	23.4270	19.5245	20.1575
P ₁ -P ₂	00.8380	01.1425	01.4855	02.0880
AP	1.66	1.60	1.72	1.61
EP	0.17	0.17	0.17	0.17
AI	4.30	4.20	4.35	4.30
AE	15.738	14.868	16.443	15.308
D'	0.05325	0.07684	0.09034	0.12033
I _i	0.0445	0.0417	0.0383	0.0382
I _f	0.0318	0.0303	0.0304	0.0327
V _i	0.58	0.59	0.59	0.58
V _f	0.58	0.59	0.59	0.58



Gráf.(7)

C A P I T U L O I V

CINETICA DE REACCION.

1.- OBJETIVOS.

En este último capítulo, se intentó explorar el problema cinético de la reacción entre el cinc y el ácido sulfúrico, concretamente para las últimas pruebas (CAP. III, apartado 3) a circuito abierto y a corto circuito, para ambos casos con y sin inhibidor.

Los objetivos principales fueron, observar el efecto de la inhibición sobre las velocidades de reacción (aparentes) y, poder extrapolar los datos experimentales por medio de las expresiones obtenidas.

Se halló una relación simple entre la variación de la velocidad de reacción y el cambio en la concentración del $ZnSO_4$ en el electrolito usado para las últimas pruebas. El mismo modelo fue aplicado en todos los casos, obteniéndose resultados bastante satisfactorios. También se encontró la relación entre el cambio de la concentración del $ZnSO_4$ y la variación del tiempo.

Para la reacción en corto circuito, en vista de que no se hicieron mediciones de potencial de electrodo, únicamente se aplicó el modelo sin relacionar los datos obtenidos, con dicho potencial.

Para ilustrar el procedimiento seguido, se aplicó éste a uno de los casos, reportándose solamente los resultados obtenidos para los restantes.

2.- MODELO CINETICO.

Si consideramos de nuevo la reacción entre el cinc y el ácido sulfúrico (soluc. acuosa):



dicha reacción puede ser identificada con las del tipo general:



y a la cual, podemos suponer aplicable, la ley de velocidad (8):

$$r_A = k C_A^\alpha C_B^\beta \dots \quad (1)$$

donde r_A es la velocidad de reacción con respecto al reactivo A, k es la constante de velocidad, α , β , etc., son exponentes derivados empíricamente y, C_A , C_B , ..., son las concentraciones de los reactivos correspondientes.

Para la reacción bajo estudio, obtenemos la ec. siguiente:

$$r_{H_2SO_4} = k C_{Zn}^\alpha C_{H_2SO_4}^\beta \quad (2)$$

La ecuación (2), puede ser expresada también en términos de la concentración del $ZnSO_4$ producido, como sigue:

$$r_{ZnSO_4} = k' C_{Zn}^\alpha C_{ZnSO_4}^\beta \quad (3)$$

Ahora bien, para reacciones heterogéneas sólido-líquido, - la concentración del reactivo en fase sólida, dentro de la fase fluida, puede postularse igual a 1, por tanto $C_{Zn}^\alpha = 1$ y, $C_{Zn}^\alpha = 1$ también, luego:

$$r_{ZnSO_4} = k_0 C_{ZnSO_4}^\beta \quad (4)$$

Finalmente, simplificando los términos usados para mayor comodidad, tenemos:

$$r = k_0 C^n \quad (5)$$

en la cual, r es la velocidad de formación del $ZnSO_4$, k_0 es la constante de velocidad, C la concentración del $ZnSO_4$ y n el or

don de la reacción con respecto al mismo reactivo.

De acuerdo con los valores experimentales de r obtenidos, y para que la ec. (5) sea dimensionalmente consistente, las unidades para los diferentes términos serán:

$$\begin{aligned} r & (=) \frac{\text{moles}}{\text{cm}^2 \text{ h}} \\ k_0 & (=) \text{cm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ moles}^{1-n} \text{ lit}^n \\ C & (=) \frac{\text{moles}}{\text{lit}} \end{aligned}$$

3.- DETERMINACION DE LOS PARAMETROS.

Si tomamos logaritmos en ambos miembros de la ec. (5), obtenemos la siguiente expresión:

$$\log r = \log k_0 + \log C^n$$

o, lo que es igual:

$$\log r = \log k_0 + n \log C \quad (6)$$

Ahora bien, graficando $\log r$ vs. $\log C$, obtiéndose el valor de n (pendiente de la recta) y el valor de k_0 (ordenada al origen). En nuestro caso, para hacerlo con más precisión, se aplicó un ajuste lineal por mínimos cuadrados para cada conjunto de datos.

Una vez determinados los valores de n y k_0 , se puede hallar la expresión que relaciona la concentración y el tiempo, integrando la siguiente ecuación:

$$\frac{dC}{dt} = k'_0 C^n \quad (7)$$

donde k'_0 es una nueva constante, necesaria para hacer dimensionalmente consistente la ecuación. Esta última constante puede

relacionarse con k_0 , por medio de un factor dimensional de corrección c , de la siguiente forma:

$$k'_0 = c k_0$$

la magnitud y las unidades de este factor, dependerán de los resultados de la integración.

4.- APLICACION DEL MODELO.

Para ilustrar el procedimiento completo, aplicaremos el modelo a los datos obtenidos a circuito abierto, sin inhibidor, mostrados en la Tabla VI.

Del ajuste lineal por mínimos cuadrados, representado en la curva (1) de la Gráf. (3), los valores para n y k_0 obtenidos son:

$$n = 1.78$$
$$k_0 = 2.11 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ moles}^{-0.78} \text{ lit}^{1.78}$$

La ecuación de velocidad será por tanto:

$$r = 2.11 \times 10^{-4} C^{1.78}$$

Para hallar la relación entre la concentración y el tiempo, la ecuación anterior puede expresarse en forma diferencial e integrarse, introduciendo una nueva constante:

$$\frac{dC}{dt} = k'_0 C^{1.78}$$

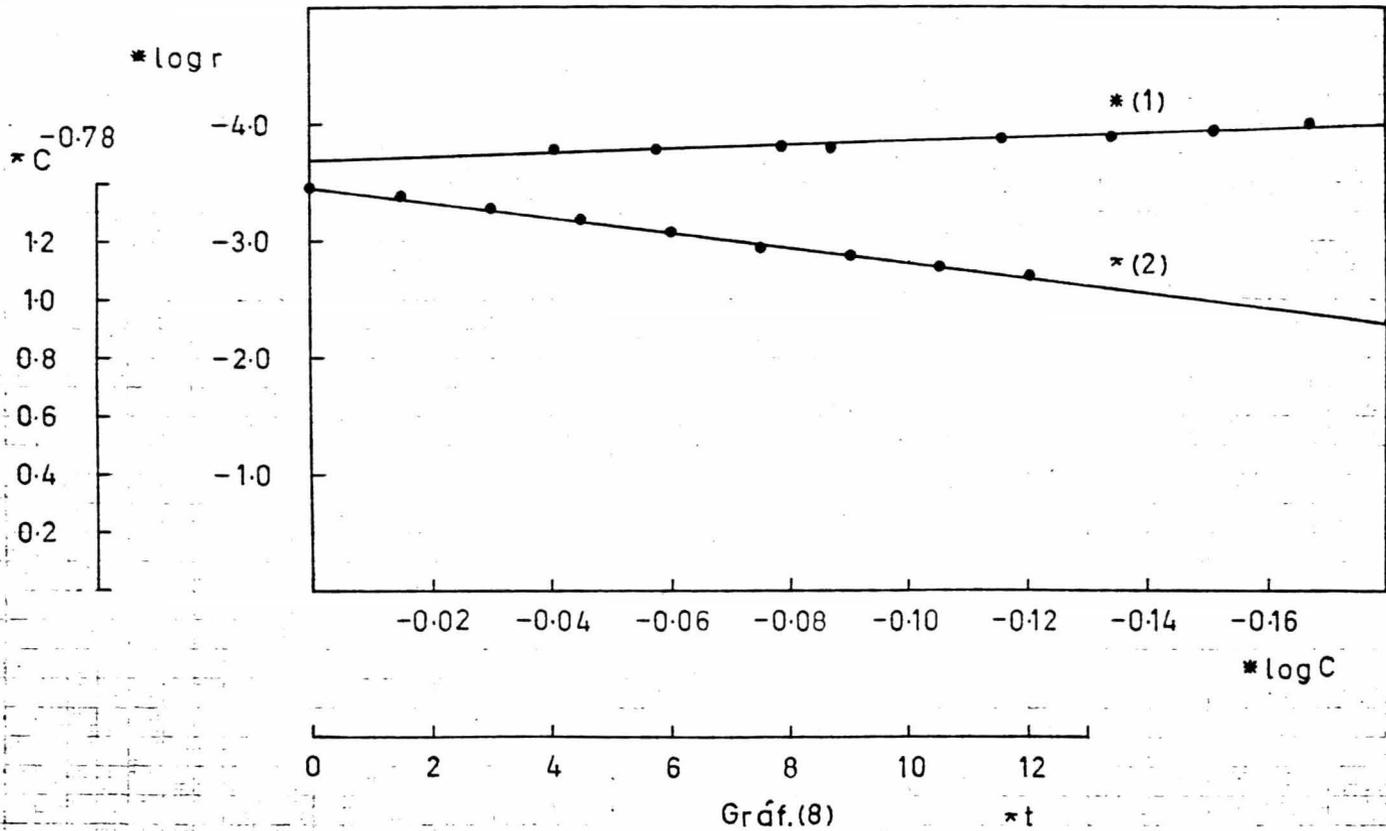
donde $k'_0 = c k_0$.

Separando variables tenemos:

$$\int \frac{dC}{C^{1.78}} = \int k'_0 C^{-1.78} dC = \int k'_0 dt$$

T A B L A VI
 DATOS EXPERIMENTALES DE VELOCIDAD
 (CIRCUITO ABIERTO SIN INHIBIDOR).

t	$r \times 10^4$	C	log r	log C	$C^{-0.78}$
(hs)	$\frac{\text{moles ZnSO}_4}{\text{cm}^2 \text{ h}}$	$\frac{\text{moles ZnSO}_4}{\text{lit}}$	-----	-----	$\frac{\text{moles}^{-0.78}}{\text{lit}^{-0.78}}$
0.0	-----	0.6630	-----	-0.1784	1.378
1.5	1.002	0.6812	-3.9991	-0.1667	1.349
3.0	1.127	0.7059	-3.9480	-0.1512	1.312
4.5	1.260	0.7339	-3.8996	-0.1337	1.271
6.0	1.340	0.7667	-3.8729	-0.1153	1.230
7.5	1.586	0.8190	-3.7997	-0.0867	1.168
9.0	1.545	0.8349	-3.8110	-0.0783	1.151
10.5	1.681	0.8760	-3.7744	-0.0575	1.108
12.0	1.655	0.9105	-3.7812	-0.0407	1.075



tomando los limites apropiados:

$$\int_{C_0}^C C^{-1.78} dC = k'_0 \int_0^t dt$$

luego

$$-\frac{1}{0.78} (C^{-0.78} - C_0^{-0.78}) = k'_0 t$$

$$C^{-0.78} - C_0^{-0.78} = - 0.78 k'_0 t$$

haciendo $0.78 k'_0 = K$ y ordenando:

$$C^{-0.78} = C_0^{-0.78} - K t$$

pero $C_0^{-0.78} = 1.378$ (Tabla VI), por tanto:

$$C^{-0.78} = 1.378 - Kt$$

Para encontrar el valor de K, unicamente hay que graficar los valores de $C^{-0.78}$, encontrados con los datos experimentales (Tabla VI), contra el tiempo. En la curva (2) de la Gráf. (8), se representa el ajuste obtenido.

El valor determinado para K fue:

$$K = 0.0255 \text{ mol}^{-0.78} \text{ lit}^{0.78} \text{ h}^{-1}$$

En la recta (2), K es el valor absoluto de la pendiente.

A partir de K, podemos ahora determinar los valores de k'_0 y C_0 :

$$0.78 k'_0 = K; k'_0 = \frac{K}{0.78}$$

$$k'_0 = \frac{0.0255}{0.78} = 0.0327 \text{ mol}^{-0.78} \text{ lit}^{0.78} \text{ h}^{-1}$$

finalmente para c:

$$k'_0 = c k_0, \text{ de donde } c = k'_0/k_0 ;$$

$$c = \frac{0.0327}{0.000211} = 155 \text{ lit}^{-1} \text{ cm}^2$$

Para los casos restantes, en las gráficas (9), (10) y (11), se ven los ajustes logrados y, en las tablas VII, VIII y IX, - los valores con los cuales se obtuvieron.

Por último, en la Tabla X, se resumen los parámetros obtenidos para las ecuaciones de velocidad, en los cuatro casos -- tratados.

5.- APLICACION DE LAS ECUACIONES.

Las ecuaciones obtenidas fueron empleadas para extrapolar los datos de % D, dados en las curvas (2) y (3) de la Gráf. -- (5). Los puntos sobre las rectas (1') y (2') representan los - valores obtenidos, aplicando la relación general siguiente:

$$\% D = \frac{r_1}{r_2} 100 = \frac{k_{.1} C_1^n}{k_{.2} C_2^n} 100 = \frac{\text{veloc. reac. con inhib.}}{\text{veloc. reac. sin inhib.}} \times 100$$

Para la curva (2) se tiene:

$$\% D = \frac{5.069 \times 10^{-4} C_1^7}{2.11 \times 10^{-4} C_1^{1.78}} 100 = 240.23 \frac{C_1^7}{C_1^{1.78}}$$

similarmente para la curva (3):

$$\% D = \frac{6.99 \times 10^{-4} C^{-0.7}}{1.06 \times 10^{-3} C^{-0.4}} 100 = 69.9 \frac{C^{-0.7}}{C^{-0.4}}$$

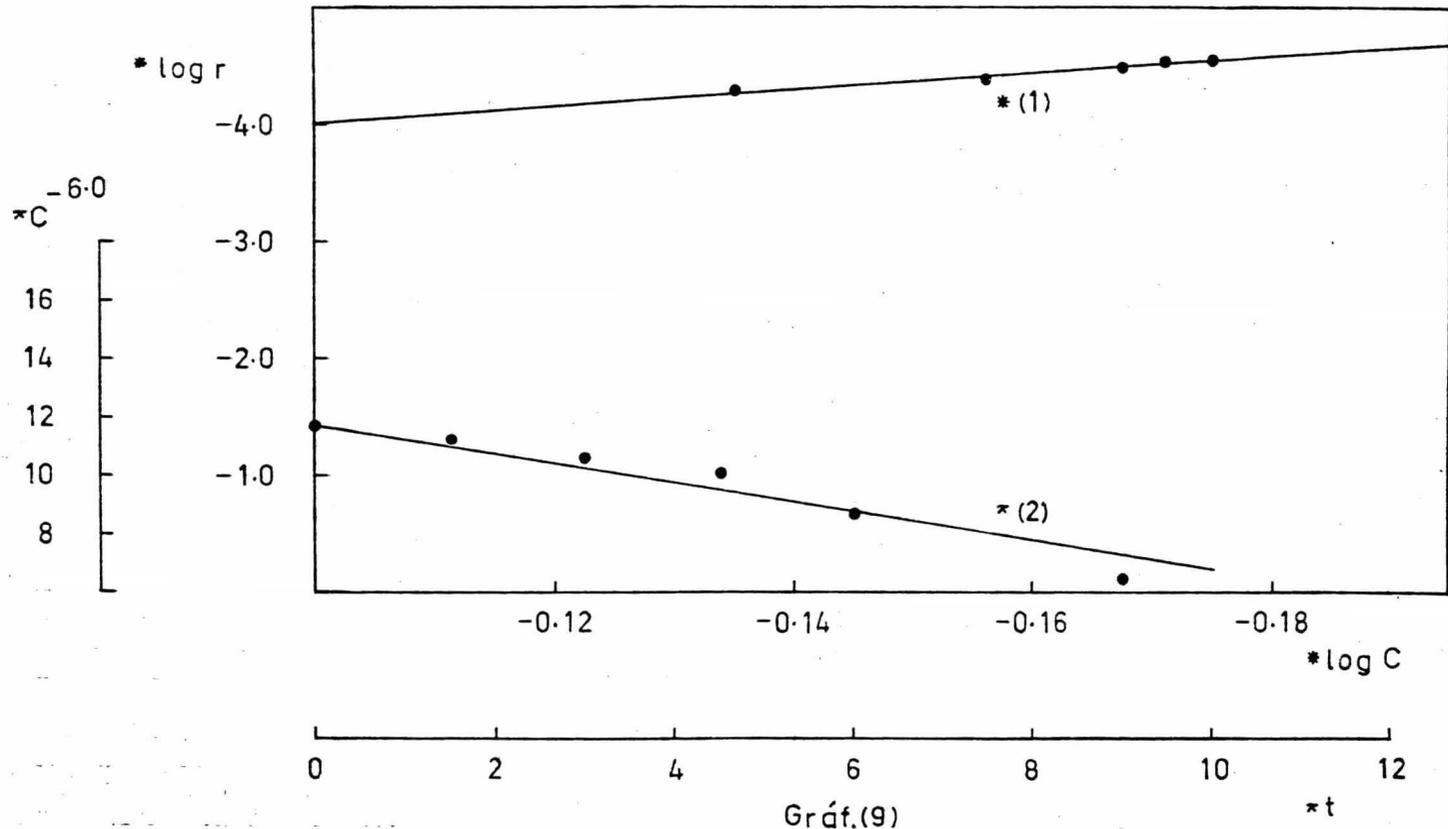
Los resultados, como puede verse en la Gráf. (5), son satisfactorios y, la tendencia que se había observado en un principio en la curva (2)(sección 3.4, CAP. III), no fue confirmada por los valores extrapolados. Según estos últimos datos, la curva antes mencionada presenta un máximo y un mínimo, debido a la dispersión de los datos y no como resultado de la reacción. Lo mismo es válido para las pruebas en corto circuito, curva (3), donde es factible que la forma de esta última, se deba también a la dispersión de los datos. Los valores calculados para la extrapolación se anexan en la Tabla X.

Finalmente, para saber si los valores estimados se ajustan a la realidad, bastaría extender el rango de tiempo de la experimentación, para cada caso.

T A B L A VII
 DATOS EXPERIMENTALES DE VELOCIDAD
 (CIRCUITO ABIERTO CON INHIBIDOR).

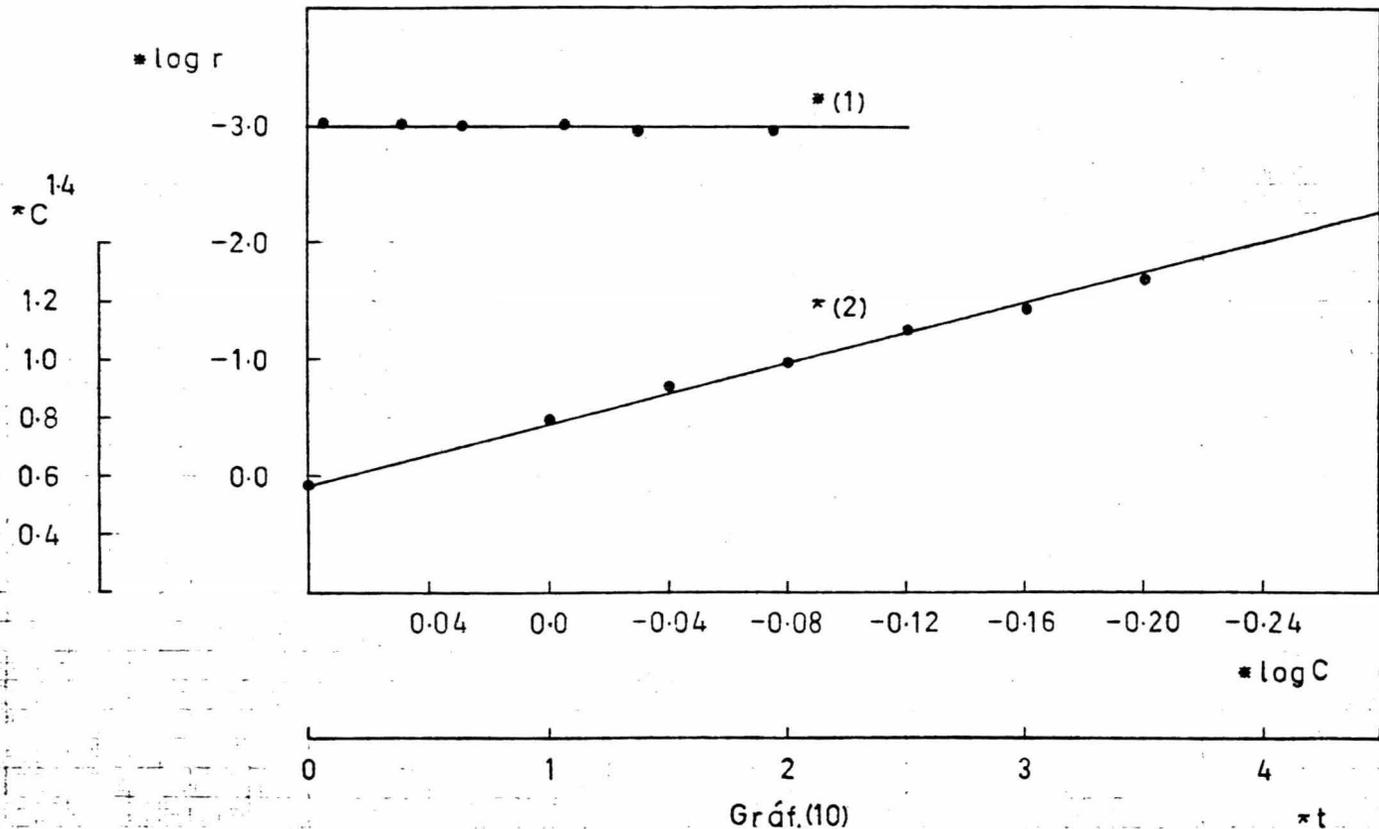
t	C	r x 10 ⁵	log C	log r	C ⁻⁶
(hs)	$\frac{\text{moles ZnSO}_4}{\text{lit}}$	$\frac{\text{moles ZnSO}_4}{\text{cm}^2 \text{ h}}$	-----	-----	$\frac{\text{moles}^{-6}}{\text{lit}^{-6}}$
0.0	0.6630	-----	-0.1784	-----	11.77
1.5	0.6684	2.807	-0.1749	-4.5518	11.21
3.0	0.6741	2.870	-0.1713	-4.5421	10.65
4.5	0.6812	3.200	-0.1667	-4.4948	10.00
6.0	0.6975	4.215	-0.1564	-4.3752	8.68
9.0	0.7324	5.225	-0.1352	-4.2819	6.45





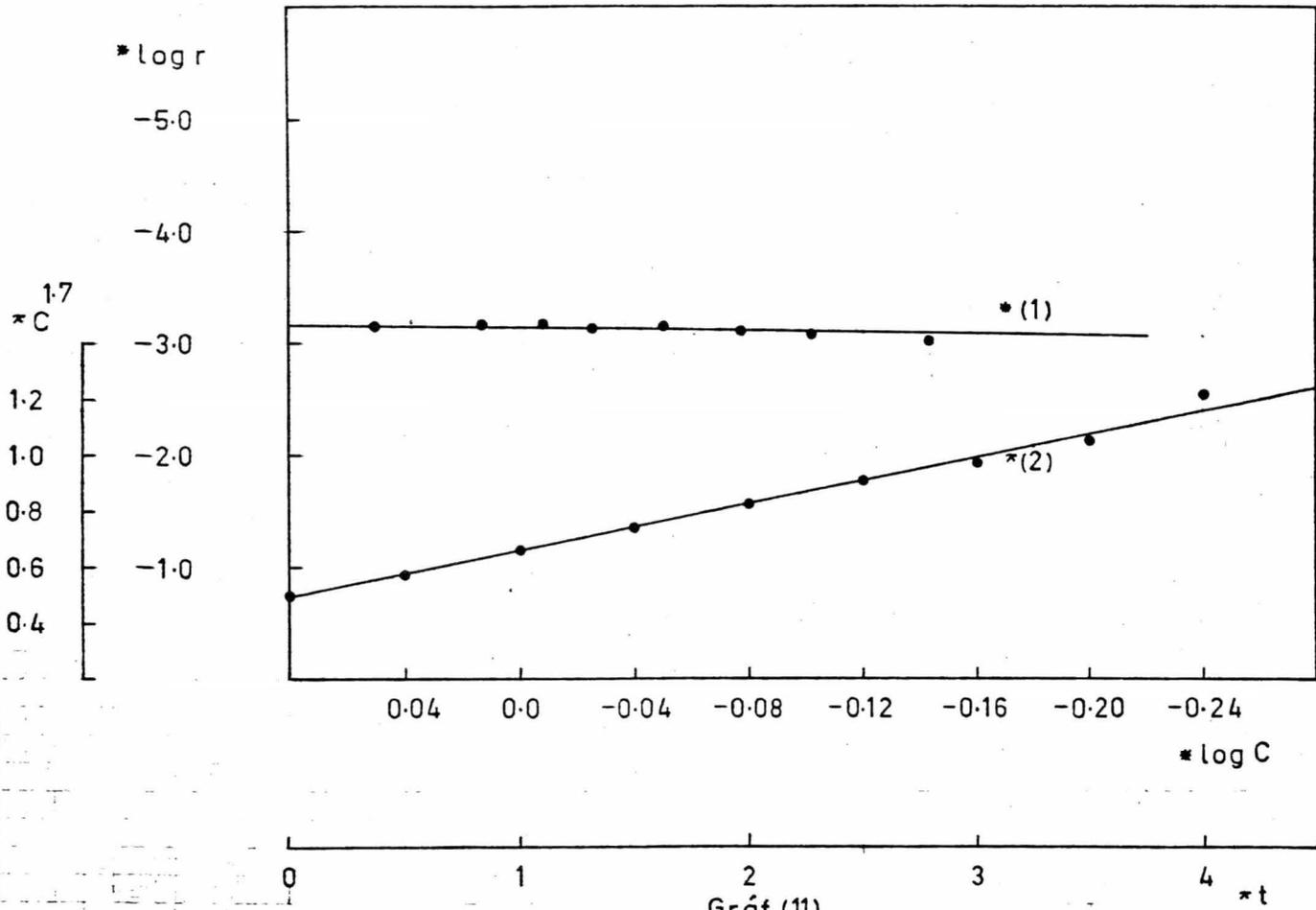
T A B L A VIII
 DATOS EXPERIMENTALES DE VELOCIDAD
 (CORTO CIRCUITO SIN INHIBIDOR).

t	C	r x 10 ⁵	log C	log r	C ^{1.4}
(hs)	<u>moles ZnSO₄</u> lit	<u>moles ZnSO₄</u> cm ² h	-----	-----	<u>moles^{1.4}</u> lit ^{1.4}
0.0	0.6630	-----	-0.1784	-----	0.563
1.0	0.8415	1.1473	-0.0750	-2.9410	0.785
1.5	0.9305	1.1585	-0.0315	-2.9360	0.903
2.0	0.9894	1.0325	-0.0050	-2.9860	0.983
2.5	1.0701	1.0408	0.0290	-2.9785	1.096
3.0	1.1205	0.9798	0.0490	-3.0090	1.173
3.5	1.1871	0.9729	0.0750	-3.0125	1.273



T A B L A IX
 DATOS EXPERIMENTALES DE VELOCIDAD
 (CORTO CIRCUITO CON INHIBIDOR).

t	C	r x 10 ⁴	log C	log r	C ^{1.7}
(hs)	<u>moles ZnSO₄</u> lit	<u>moles ZnSO₄</u> cm ² h	-----	-----	<u>moles^{1.7}</u> lit ^{1.7}
0.0	0.6630	-----	-0.1784	-----	0.4972
0.5	0.7183	9.551	-0.1436	-3.0199	0.5699
1.0	0.7912	8.145	-0.1017	-3.0891	0.6715
1.5	0.8377	7.836	-0.0768	-3.1059	0.7401
2.0	0.8902	6.909	-0.0505	-3.1606	0.8207
2.5	0.9447	7.363	-0.0247	-3.1329	0.9079
3.0	0.9824	6.692	-0.0077	-3.1744	0.9703
3.5	1.0297	6.767	0.0127	-3.1696	1.0510
4.0	1.1216	7.085	0.0498	-3.1497	1.2155



Gráf.(11)

T A B L A X
PARAMETROS DE LAS ECUACIONES
DE VELOCIDAD

n	$k_0 \times 10^4$	K		
	$\frac{\text{moles}^{1-n}}{\text{cm}^2 \text{ h}} \frac{\text{lit}^n}{\text{h}}$	$\frac{\text{moles}^{-n+1}}{\text{lit}^{-n+1} \text{ h}}$	Ec. de ve-	Expresión -
			locidad.	que relacio-
				na C y t.
1.78	2.110	0.0255	$r=2.11 \times 10^{-4} C^{1.78}$	$C^{-0.78} = 1.378 - Kt$
7.00	5.069	0.4970	$r=5.069 \times 10^{-4} C^7$	$C^{-6} = 11.77 - Kt$
-0.40	10.600	0.2117	$r=1.06 \times 10^{-3} C^{-0.4}$	$C^{1.4} = 0.563 + Kt$
-0.70	6.990	0.1650	$r=6.99 \times 10^{-4} C^{-0.7}$	$C^{1.7} = 0.4972 + Kt$

VALORES CALCULADOS
DE %D.

CORTO CIRCUITO		CIRCUITO ABIERTO	
t (hs)	$(r_1/r_2) \times 100$	t (hs)	$(r_1/r_2) \times 100$
4.0	68.48	10	33.00
4.5	67.85	11	34.50
5.0	67.36	12	35.00
5.5	66.92		
6.0	66.55		

ACLARACIONES GENERALES

Antes de entrar a las conclusiones de esta tesis, conviene aclarar brevemente algunos puntos que, por su importancia se - considera indispensable hacer mención específica de ello.

En lo referente a la parte experimental, las pruebas reportadas representan la parte más consistente y organizada del -- trabajo. aun cuando fueron realizadas otras que incluyeron: -- pruebas en corto circuito a diferentes concentraciones de los inhibidores; pruebas con diferentes electrolitos (por lo menos tres), variando por ejemplo la concentración del ácido; prue-- bas usando placas con distintos grados de abrasión, empleándose diversos números de lijas y piedras de esmeril. Lo más rele-- vante de estas pruebas, aunque no se realizaron en forma siste-- mática, es el hecho de que, al agregar el inhibidor en mayores concentraciones, aumenta el efecto inhibitorio a circuito a-- bierto. No obstante lo anterior, dicho efecto persiste a circu-- ito cerrado, lo que no es deseable. En lo que respecta al grado de abrasión, parece no ser determinante en el proceso inhibito-- rio, siempre y cuando las pruebas (con inhibidor y sin él) se realicen con placas en las mismas condiciones de abrasión.

Otro punto, relativo al trabajo experimental también, es - el número de pruebas realizadas, lo cual no fue reportado en - los dos últimos tipos de pruebas. En las acumulativas, se hi-- cieron 6 corridas de 8 pruebas cada una, para ambos casos, con, y sin inhibidor, y 4 de 12 pruebas, también para los dos casos. Para las pruebas llevadas a cabo en forma continua se realiza-- ron 6 corridas (a circuito abierto) en los dos casos y a corto circuito, 4 corridas de 8 pruebas cada una para los blancos, y el mismo número para las pruebas con inhibidor.



CONCLUSIONES

1.- Como se hizo notar en la introducción de esta tesis, es importante tomar en consideración, el enfoque elemental que se pretendió dar al estudio.

El trabajo experimental, pudo haberse tratado desde diferentes puntos de vista y, tomándose en cuenta variadas condiciones. Sin embargo, cuando se acometen problemas científicos, por elementales que sean, siempre debemos comenzar dando a los fenómenos una interpretación lo más simple que sea posible y luego complicar dicha interpretación tanto como se quiera.

En nuestro caso, empezamos simplemente observando el comportamiento inhibitorio de ciertas sustancias (con respecto al tiempo), en forma cualitativa y cuantitativa, para proseguir más adelante haciendo una estimación (para el inhibidor seleccionado), más allá del rango de tiempo utilizado para la experiencia. No obstante, permanece aun el problema de la determinación de la variación de los potenciales de electrodo y de las corrientes de corrosión, para tener una visión más amplia del proceso.

2.- En lo que se refiere a las pruebas hechas con placas porosas, resultaba interesante observar el comportamiento del inhibidor en estas condiciones, en virtud de que en una pila ácida, las placas usadas tendrían en un principio una cierta porosidad, la cual se alteraría como resultado del ataque del electrolito. Desde luego, este efecto sería más evidente en una pila recargable, a causa de las cargas y descargas que se efectuarían en la misma, alternativamente. También son interesantes estas pruebas, por la forma misma en que se realizaron (acumulativamente), dado que se puede observar el efecto del inhibidor al ser la placa extraída e introducida en el electrolito en forma alternada. No hubo consecuencias determinantes en este aspecto, por lo menos para el intervalo de tiempo empleado (12 hs).

3.- Comparando los resultados obtenidos con el electrolito específico a circuito abierto y las realizadas con la solución de H_2SO_4 al 30 % en vol., el aparente aumento de la inhibición del cinc en el electrolito, puede explicarse por el hecho de que la concentración del ácido en este último, es de aproximadamente 35 % en peso, en tanto que la concentración en la solución acuosa de ác. sulfúrico es de aproximadamente 44 %. Sin embargo, las pruebas en la solución acuosa no se llevaron a cabo en series de tiempo para poder concluir algo definitivo respecto a este problema.

A circuito abierto, la eficacia del inhibidor (más o menos 70 %), puede considerarse alta si, se toma en consideración la agresividad del medio. No resulta práctico aumentar la concentración del inhibidor, al menos para nuestro caso, ya que su efecto persiste aun a corto circuito. Esto se aprecia en las pruebas a corto circuito con inhibidor, en las cuales las placas se disolvían aproximadamente un 30 % menos que en las condiciones de no inhibición.

4.- Con relación a las ecuaciones de velocidad, se hace referencia a las velocidades de reacción "aparentes", debido a que no se tomaron en cuenta ciertos factores como son la presencia de los constituyentes del electrolito (aparte de $ZnSO_4$), los valores aproximados de la concentración (a causa de que la concentración inicial no fue determinada con exactitud) y además, el no haber relacionado factores como la temperatura, el mecanismo de adsorción en la reacción (heterogénea sólido-líquido), etc.

Los resultados obtenidos con las ecuaciones de velocidad, son hasta cierto punto satisfactorios, probablemente porque los intervalos de tiempo empleados para las pruebas caen en un rango estrecho (sobre todo para las pruebas en corto circuito) y, porque las concentraciones se mantienen casi inalterables, con excepción de las pruebas en corto circuito. Por otro lado, al utilizar valores relativos para la estimación (%D), se pue-

den eliminar algunos errores que son repetitivos, por ejemplo la inexactitud en la medición de la concentración inicial.

5.- Sobre el funcionamiento del inhibidor, hay indicios de un mecanismo de adsorción, tanto a circuito abierto como a corto circuito (en ambos electrodos para este último caso). Esto se puede prever en la Fig. (5)(sección 4, CAP. II), donde al haber un corrimiento simultáneo en ambas líneas de polarización (anódica y catódica) por el efecto del inhibidor, el potencial de corrosión se mantiene prácticamente inalterable, aun cuando haya una disminución apreciable en la corriente de corrosión. Lo anterior es confirmado por los datos experimentales para el potencial y la corriente de la celda, dados en la Tabla V del CAP. III, al comparar los valores para ambos casos con, y sin inhibidor.

6.- La dibutilamina probó una eficacia de inhibición relativamente buena (para el Zn en las condiciones tratadas), y es de esperarse que a menores concentraciones ácidas llegue a ser más efectiva. En cuanto a su posible utilización en una pila ácida, a reserva de ampliar el ámbito de tiempo de la experiencia (especialmente a corto circuito), podría servir para preservar la vida de la pila a circuito abierto, para aquel caso en que se prefiriera un cierto valor de potencial en vez de un valor de corriente. Lo anterior por supuesto dependería también de las características mismas de la pila y de las condiciones en que fuera usada.

BIBLIOGRAFIA

LIBROS:

- (1) Clifford A. Hampel. ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMISTRY. Reinhold Publishing Corporation. N.Y. 1964.
- (2) Raymond E. Kirk, Donald F. Othmer. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. Interscience Publishers, Inc. N.Y. 1972.
- (3) Herbert H. Uhlig. CORROSION Y CONTROL DE LA CORROSION. Ediciones Urmo. Bilbao, España. 1970.
- (4) Fritz Tödt. CORROSION Y PROTECCION. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid. 1959.
- (5) THORPE'S DICTIONARY OF APPLIED CHEMISTRY. Lonhans, Green & Co. Londres. 1956.
- (6) Enrique Villarreal, Silvia Bello. ELECTROQUIMICA. Parte 1. ANUDES. Editorial Edicol, S.A. México. 1975.
- (7) Duncan A. Mac. Innes. THE PRINCIPLES OF ELECTROCHEMISTRY. Dover Publications, Inc. N.Y. 1961.
- (8) John H. Perry. CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK. McGraw-Hill - Kōgakusha Company, L.T.D.- Tokio. 1963.
- (9) J. M. Smith. CHEMICAL ENGINEERING KINETICS. McGraw-Hill - Kōgakusha Company, L.T.D.- Tokio. 2ª Edición, 1970.
- (10) Murray R. Spiegel. TEORIA Y PROBLEMAS DE ESTADISTICA. McGraw-Hill -Serie Schaum-. Colombia. 1969.

REVISTAS:

- (1') G. Z. Kir'yakov, A. G. Brand. DERIVADOS DEL ACETILENO COMO INHIBIDORES DE CORROSION PARA ZINC. Trudy Instituta Khimicheskikh Nauk, Akademiya, Nauk-Kasskhskoj. U.R.S.S. No. 21, pag. 35, 1969.
- (2') G. Z. Kir'yakov, F. K. Bainietova, T. T. Baikenova. CORROSION DEL ZINC EN SOLUCIONES DE SULFATOS, EN PRESENCIA DE -

IONES DE COBALTO Y FIERRO, Y ADITIVOS ACTIVOS EN LA SUPERFICIE. Trudy Institute Khimicheskikh Nauk, Akademiya Nauk Kazakhskoi. U.R.S.S. No. 24, pag. 50, 1969.

- (3') M. N. Desai, S. S. Rana, M. H. Ghendhi. CORROSION INHIBITORS FOR CINC. Anticorrosion. pag. 3, Dic. 1973.
- (4') R. B. Mears, R. H. Brown. CAUSES OF CORROSION CURRENTS. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 33, No. 8, pag. - 1001, Agosto 1941.
- (5') Tyler Hicks. CORROSION -WHY METALS CORRODE-. Power. pag. - 321, Dic. 1956.
- (6') Dr. Henry Leidheiser, Jr. CORROSION SOMETIMES GOOD, IS REALLY MOSTLY BAD. Chemical & Engineering News. pag. 78, A--bril 5, 1965.