

ESTUDIO DE LOS DERIVADOS SÓLIDOS OBTENIDOS DE LA ELECTROCOAGULACIÓN DEL MOSTO DE LAS DESTILERÍAS COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DEL COBRE EN SOLUCIONES AMONIACALES A TEMPERATURAS ELEVADAS

MSc. Roger Matos-Tamayo, rmatos@fiq.uo.edu.cu, Ing. Fátima Vera-Preval
Universidad de Oriente, Cuba

El presente trabajo forma parte de una de las líneas de investigación que realiza la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Oriente, en la búsqueda de soluciones que permitan de forma económica disminuir la corrosión de los equipos y materiales metálicos. El objetivo principal, es el análisis de las variables que influyen en la velocidad de corrosión del cobre técnico en soluciones amoniacaes y la eficiencia de inhibidores ecológicos obtenidos a partir de la vinaza o mosto de las destilerías alcohólicas. El sólido utilizado como inhibidor en este trabajo se obtiene de la electrocoagulación del mosto de la destilería Combinado Argeo Martínez en la provincia de Guantánamo

Se realizaron experimentos de corrosión, en blanco o sea sin la presencia del inhibidor, y con inhibidores y mezclas de éstos utilizando el método gravimétrico. Los inhibidores de la corrosión utilizados para el cobre en soluciones amoniacaes a temperaturas elevadas, fueron los productos obtenidos de la electrocoagulación de la vinaza, producto residual obtenido de la destilación alcohólica: el lodo y la espuma.

El análisis de la influencia de las variables en la velocidad de corrosión del latón en las soluciones amoniacaes, se desarrolló mediante una regresión no lineal obtenida en el programa profesional STATGRAPHICS 5.1, considerando como variables independientes: la temperatura y la concentración del inhibidor a un valor fijo de pH con el fin de obtener las combinaciones óptimas de estas variables que permitan mayor eficiencia de inhibición de la corrosión y del ataque del cobre por las soluciones amoniacaes.

Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, ya que el uso de las sustancias inhibidoras arrojó que los valores de velocidad de corrosión tuvieron una disminución significativa para el rango de temperatura comprendido entre 30 – 50 °C, independientemente de que previnieron la fuerte disolución del cobre en las soluciones amoniacaes según la concentración del inhibidor hasta alcanzar una velocidad estable.

Palabras clave: *corrosión, cobre, soluciones amoniacaes*

This work is part of one of the research conducted by the Faculty of Chemical Engineering at the Universidad de Oriente, in the search for solutions to economically reduce corrosion of metal equipment and materials. The main objective is the analysis of variables influencing the corrosion rate of technical copper in ammonia solutions and efficiency of organic inhibitors derived from the vinaza or rectified alcohol distilleries. The solid used as an inhibitor in this study were obtained from the electrocoagulation of distillery vinaza obtained in Combined Argeo Martinez in the province of Guantánamo

Corrosion experiments were conducted in blank or without the presence of inhibitor, and inhibitors and mixtures thereof using the gravimetric method. The corrosion inhibitors used for copper in ammonia solutions at elevated temperatures, were the products obtained from the electrocoagulation of the vinaza, a waste product of the distillation alcohol: the sludge and scum.

The analysis of the influence of variables on the corrosion rate common brass in ammonia solutions, was developed through a nonlinear regression obtained in the professional program STATGRAPHICS 5.1, considering as independent variables: temperature and inhibitor concentration at a fixed pH value to obtain optimal combinations of these variables to ensure more efficient inhibition of corrosion and attack of copper by ammonia solutions.

The results were satisfactory, since the use of inhibitory substances showed that the values of corrosion rate had a significant decrease in the temperature range between 30 - 50 °C, regardless of which prevented the strong dissolution of copper in ammonia solutions as the inhibitor concentration to reach a stable corrosion rate.

Key words: *corrosion, copper, ammonia solutions*

Introducción

En la vida diaria con frecuencia se considera la corrosión de los metales como un problema industrial importante que se debe prevenir, y de esta forma evitar desechar los materiales metálicos o bien tener que limpiarlos, repararlos o sino aplicar algún método de protección para que puedan alargar su vida útil.

Los metales, en especial el cobre se usa en varias ramas productivas de la sociedad por lo que hay que tener en cuenta el fenómeno de la corrosión por su efecto perjudicial tanto económico como medioambiental y buscar las vías de detener la misma o aminorar sus efectos.

Uno de los métodos fundamentales utilizados para la prevención de la corrosión es la utilización de inhibidores, que son productos químicos que reaccionan con una superficie metálica, dando a la misma un cierto nivel de protección. Los inhibidores a menudo trabajan fijándose por adsorción en la superficie del metal, protegiéndola a través de la formación de película.

Algunos tipos de residuales contienen elementos que por sus propiedades inhibitorias pueden ser usados para combatir este problema que afecta a nivel mundial. El uso de residuales industriales resulta una alternativa atractiva, que permite el tratamiento adecuado, el aprovechamiento de los mismos y que a la vez disminuya la contaminación medioambiental. De esta forma se puede obtener productos valiosos y lo que era un desecho pasa a ser una materia prima cuyo empleo resulta económicamente ventajoso.

Teniendo en cuenta todos los aspectos anteriores, se llevan a cabo investigaciones sobre la utilización del derivado líquidos obtenidos de la electrocoagulación del mosto como un inhibidor de la corrosión del cobre en soluciones amoniacales, resolviéndose así dos problemas de gran importancia para la sociedad, la contaminación medioambiental y la corrosión.

Objetivo general

El objetivo general de este trabajo consistió en realizar un estudio del comportamiento corrosivo

de las soluciones amoniacales respecto al cobre técnico a temperaturas moderadamente elevadas en ensayos de 4 h y estudiar el efecto de algunas sustancias inhibitorias, obtenidas a partir de la electrocoagulación del mosto de las destilerías alcohólicas como inhibidores de la corrosión, con el fin de comprobar si estas sustancias pueden inhibir la elevada corrosión del cobre en este medio. Se trabajó a concentraciones del inhibidor iguales a 1, 2 y 3 g/L y a las temperaturas de 30, 40 y 50 °C.

Fundamentación teórica/1,3,5,9,10,12,16,18/

Se define como corrosión el ataque químico o electroquímico que experimentan los materiales por acción del medio ambiente, siempre y cuando esto conlleve a un deterioro de dicho material. La corrosión puede ocurrir de forma lenta pero siempre tiene carácter continuo.

Son varias las formas existentes de expresar la velocidad de los procesos de corrosión. Esto mayormente se debe a la diversidad de formas en que se presenta la corrosión, lo cual obliga a buscar la manera más adecuada de reflejar la intensidad del ataque.

La velocidad de corrosión suele expresarse generalmente como pérdida o ganancia de masa del material metálico por unidad de superficie y por unidad de tiempo.

Se acostumbra a calcularla por la siguiente expresión:

$$DP = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (1)$$

donde:

DP: Velocidad de corrosión como pérdida o ganancia de masa por unidad de tiempo y superficie.

S: Superficie de la pieza.

Δm : pérdida o ganancia de masa de la pieza.

t: Tiempo de ataque a la pieza por el medio oxidante.

Las unidades más empleadas para DP son: g/m² día, kg/m² año, mg/dm² día (mdd).

Otra forma muy usada para evaluar la velocidad de corrosión es mediante la disminución de

espesor que experimenta el material en la unidad de tiempo. Esta forma tiene mayor aplicación práctica que la anterior (DP) porque brinda una idea aproximada del espesor óptimo que debe tener un material metálico para que dure el tiempo señalado. La velocidad de corrosión hallada de esta manera se representa por DE y es conocida como índice de penetración o disminución del espesor (DE), siendo una de las expresiones utilizadas la siguiente:

$$DE = 8,76 DP/\rho \quad (2)$$

donde:

ρ : Densidad del metal en g/cm³

DP: Velocidad de corrosión en g/m².h

La constante 8,76 es un factor de conversión de unidades que permite obtener el DE en mm/año a partir del DP expresado en g/m².h. Otras unidades empleadas para el DE son, en el sistema inglés, la pg/año, (ipy) y la milésima de pulgada por año, mpy.

El índice de penetración permite establecer la estabilidad de un metal en el medio agresivo. Los criterios de corrosión utilizados para la resistencia a la corrosión se deben a Fontana y aparecen en la siguiente tabla:

Tabla 1
Criterios de estabilidad para medir la resistencia a la corrosión, según Fontana

Resistencia a la corrosión relativa	Velocidades de corrosión	
	mpy	mm/año
Sobresaliente	< 1	< 0,02
Excelente	1 - 5	0,02 - 0,1
Buena	5 - 20	0,1 - 0,5
Regular	20 - 50	0,5 - 1,0
Pobre	50 - 200	1,0 - 5
Inaceptable	> 200	> 5

Inhibidores de corrosión /1,2,3,5,6,13,14,19,20,21/

Se define como inhibidor de la corrosión a aquellas sustancias químicas que, adicionadas al medio corrosivo en pequeñas cantidades, producen una disminución sensible de la velocidad de la corrosión, siempre que la acción de los inhibidores se realice en la interfase metal-solución, quedando excluidas de esta definición las sustancias que alteran la concentración de los agentes oxidantes o de otros agentes agresivos del medio.

Los inhibidores, en su acción superficial, varían la velocidad de las reacciones de oxidación-reducción entre el metal y el medio oxidante. La forma en que esto se realiza puede variar en dependencia de la naturaleza del inhibidor, sus propiedades químicas, las características del metal y del medio corrosivo. Es por eso que los inhibidores pueden clasificarse desde muchos puntos de vista.

Por su naturaleza química pueden ser inorgánicos y orgánicos. Las sustancias aquí utilizadas caen dentro del campo de los inhibidores orgánicos.

La efectividad de un inhibidor depende de múltiples factores, tales como concentración del inhibidor, del material metálico, del tipo y concentración de la solución, la temperatura, la presencia de otros agentes tensoactivos, etcétera. Hay productos que disminuye su efectividad con el aumento de la temperatura y otros que la aumentan.

La forma más usual de expresar la efectividad de un inhibidor es:

$$\eta = \left(1 - \frac{DP_{ci}}{DP_{si}} \right) * 100 = \left(1 - \frac{DE_{ci}}{DE_{si}} \right) * 100 \quad (3)$$

donde:

η : Eficiencia del inhibidor en %.

DP_{ci}, DP_{si}: Velocidad de corrosión con y sin inhibidor, respectivamente.

Algunas generalidades sobre el cobre

El cobre no es un metal abundante (55 ppm) pero se encuentra ampliamente distribuido en los sulfuros, arseniuros, cloruros y carbonatos. El mineral más común es la calcopirita, CuFeS_2 . El cobre se extrae por combustión oxidativa y fundición, o por lixiviación ayudada por microorganismos, seguida por electrodeposición a partir de las soluciones de sulfato.



Esto trae como consecuencia que el cobre se disuelva en soluciones amoniacales para formar el catión complejo tetraminocúprico, de color azul intenso.

Materiales y métodos

Como ya se ha dicho el material metálico empleado fue el cobre técnico. El inhibidor sólido de la corrosión utilizado en este trabajo se obtiene de la electrocoagulación de la vinaza, que es un residual del proceso de la destilación alcohólica, a partir de las mieles finales de la caña de azúcar, del Combinado Argeo Martínez en la provincia de Guantánamo.

Después de obtener el derivado sólido de la electrocoagulación del mosto, se logra dos tipos de sólidos diferentes, uno de la espuma y el otro del lodo, con condiciones variadas tales como el amperaje, tiempo de residencia y temperatura. Para la realización de los experimentos nada más se tuvo en cuenta el uso del sólido proveniente del líquido.

Se utilizó además un baño de agua regulable, ácido sulfúrico concentrado como agente limpia-

El cobre se utiliza en aleaciones como el latón y es completamente miscible con el oro. Se oxida lentamente de modo muy superficial en el aire húmedo formándose a veces un recubrimiento verde de hidroxicarbonato e hidroxisulfato (a partir del SO_2 de la atmósfera).

El cobre se disuelve fácilmente en los ácidos nítrico y sulfúrico en presencia de oxígeno. En presencia de este mismo elemento también se solubiliza en las soluciones de KCN o amoniacales, como indican los potenciales.

Se utilizaron, tubos de ensayo, una balanza analítica y las soluciones amoniacales preparadas a partir de la solución madre de hidróxido de amonio concentrado con un pH aproximado de 13. El método utilizado fue el método gravimétrico que consiste en medir, limpiar y pesar bien las piezas, someterlas a las soluciones amoniacales durante 4 h, limpiar las muestras, secarlas y pesarlas de nuevo. Se calcularon las velocidades de corrosión por las expresiones típicas de este método.

Resultados experimentales

En la tabla 2 aparecen los resultados experimentales obtenidos para los sólidos obtenidos a partir de la centrifugación del líquido, y en la tabla 3, los resultados obtenidos a partir de una mezcla al 50 % y a la concentración de 1 g/L de una mezcla de los sólidos obtenidos a partir de la centrifugación de la solución y de la espuma, formados durante el proceso de electrocoagulación del mosto. Aparecen también debajo de cada tabla las gráficas relativas a la eficiencia de inhibición (η) en función de la temperatura y concentración del inhibidor, todas para un valor de $\text{pH} = 12$.

Tabla 2
 Resultados experimentales para los sólidos obtenidos a partir de la centrifugación del líquido, a temperaturas de 30, 40 y 50 °C con el inhibidor a pH = 12

DE	T	C(g/L)	η (%)
0,207 3	30	0	0
0,194 3	30	1	6,91
0,173	30	2	20,67
0,132 5	30	3	36,08
0,271 5	40	0	0
0,266 3	40	1	6,27
0,229 3	40	2	16,55
0,208 7	40	3	32,75
0,316 9	50	0	0
0,295	50	1	1,92
0,251 4	50	2	15,54
0,218 1	50	3	23,13

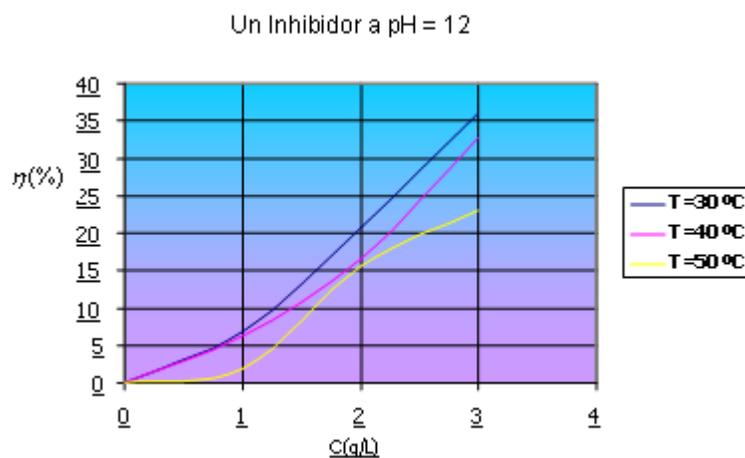


Fig. 1 Gráficas de eficiencia de inhibición en función de la temperatura y concentración para un inhibidor a pH igual a 12.

Tabla 3
Resultados experimentales para la corrosión del cobre en soluciones amoniacaes a pH = 12, con una mezcla de inhibidores al 50 % temperaturas de 30, 40 y 50 °C

DE	T	C(g/L)	η (%)
0,207 3	30	0	0
0,192 5	30	1	7,19
0,156 3	30	2	29,25
0,129	30	3	32,41
0,271 5	40	0	0
0,265 4	40	1	7,14
0,208 2	40	2	24,6
0,195 1	40	3	29,67
0,316 9	50	0	0
0,294 1	50	1	2,23
0,224 2	50	2	23,31
0,214 2	50	3	28,14

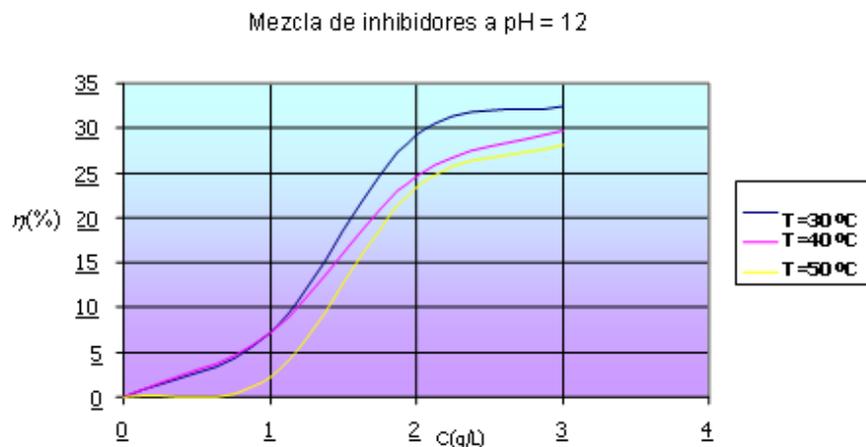


Fig. 2 Gráficas de eficiencia de inhibición en función de la temperatura y concentración para una mezcla de inhibidores al 50 % a pH igual a 12.

Tratamiento estadístico de los resultados

Modelo matemático para los datos de la velocidad de corrosión con un inhibidor

Mediante el programa profesional STATGRAPHICS PLUS 5.1 se ajustaron los datos a una regresión múltiple obteniéndose los siguientes resultados:

La salida muestra los resultados del ajuste a un modelo de regresión no lineal para describir la relación entre las variables independientes DE con la temperatura y la concentración del inhibidor. La ecuación del modelo ajustado es

$$DE = 0,0554735 + 0,005386 * T - 0,00817674 * C - 0,000471498 * T * C$$

En la realización del ajuste, el proceso de estimación terminó satisfactoriamente después

de 5 repeticiones a que punto que la suma residual de cuadrados parece acercarse a un mínimo.

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica 94,363 8 % de la variabilidad en DE. El estadístico R-cuadrado ajustado más conveniente para comparar modelos con números diferentes de variables independientes es 92,250 2 %. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 0,014 638 1.

Modelo matemático para los datos de la velocidad de corrosión de la mezcla de inhibidores.

Utilizando el mismo programa, la salida muestra un modelo similar al anterior con el uso de un inhibidor. La ecuación del modelo ajustado para la mezcla de inhibidores es:

$$DE = 0,055\ 446\ 8 + 0,005\ 355\ 5 \cdot T - 0,009\ 803\ 41 \cdot C - 0,000\ 534\ 498 \cdot T \cdot C$$

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo así ajustado explica 93,744 9 % de la variabilidad en DE. El estadístico R-cuadrado ajustado más conveniente para comparar modelos con números diferentes de variables independientes es 91,399 2 %. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos para ser 0,016 198 9.

Conclusiones

- 1 Las variables independientes que ejercen mayor influencia sobre la velocidad de corrosión son la temperatura y la concentración del inhibidor.
- 2 El modelo matemático que predice el comportamiento de la velocidad de corrosión con respecto a las principales variables que inciden en la misma para un inhibidor es:

$$DE = 0,055\ 473\ 5 + 0,005\ 386 \cdot T - 0,008\ 176\ 74 \cdot C - 0,000\ 471\ 498 \cdot T \cdot C$$

La ecuación que predice el comportamiento de la velocidad de corrosión para una mezcla al 50 % de inhibidores es:

$$DE = 0,055\ 446\ 8 + 0,005\ 355\ 5 \cdot T - 0,009\ 803\ 41 \cdot C - 0,000\ 534\ 498 \cdot T \cdot C$$

Todos los modelos son válidos dentro de los límites estudiados y con un nivel de confiabilidad de 95 %, para un 5 % de error permisible.

3. Las velocidades de corrosión oscilan entre los valores de 0,207 3 y 0,316 9 mm/año para la solución amoniacal a pH = 12 sin inhibidor, entre 0,132 5 y 0,295 0 mm/año con el inhibidor (espuma), y con la mezcla de inhibidores al 50 % de espuma y 50 % de sólido, entre 0,129 0 y 0,294 1 mm/año, todos a las temperaturas comprendidas entre 30 y 50 °C.
4. Las variaciones de las eficiencias estarán comprendidas desde 1,92 hasta 36,08 % con el inhibidor; para la mezclas de inhibidores la eficiencia se encuentra entre 2,23 y 32,41 %.
5. Con los experimentos realizados los máximos valores de la eficiencia se lograron con los niveles más bajos de temperatura: 30 °C y con el nivel máximo de concentración: 3 g/L.
6. Con los experimentos realizados, se pudo observar que el cobre técnico tiene una buena resistencia a la corrosión de acuerdo a los criterios de Fontana, y tanto el inhibidor como las mezclas de inhibidores con los que se experimentó, inhiben la corrosión del cobre en soluciones amoniacales mejorando sensiblemente la resistencia de este material, llegando a adquirir en algunos casos la categoría de buena a excelente, en el caso de un valor de pH = 10.
7. Es efecto sinérgico observado es pequeño en los dos casos estudiados y no debe tenerse en consideración.
8. Es posible concluir que el lodo, así como la mezcla del lodo y la espuma producto de la electrocoagulación de la vinaza son excelentes inhibidores de la corrosión para el cobre en soluciones amoniacales dentro del rango de temperaturas considerado.

Recomendaciones

En base a todo lo expuesto y analizado a lo largo de esta investigación, podemos sugerir las siguientes recomendaciones:

- Que los inhibidores utilizados en los ensayos realizados en el laboratorio para el cobre, pueden ser utilizados a escala industrial en aquellos casos que se utilizan equipos de intercambio de calor que pudieran estar en contacto con soluciones amoniacales, aunque la práctica común es evitar el uso del cobre en contacto con estas soluciones, prefiriéndose el uso de acero galvanizado. Sin embargo, estos inhibidores son muy buenos a valores de pH iguales o menores que 10 para las soluciones amoniacales.

También tendrían un impacto positivo sobre el medio ambiente: de ser puesta en práctica esta investigación la cantidad de desechos producidos por la Destilería de Alcohol, luego de la electrocoagulación serían mínimas, por lo que los contaminantes que se verterían al medio serían en pequeñas cantidades, en comparación con las producidas de no usar estos desechos con ningún otro propósito.

- Probar el efecto inhibitorio de estos derivados sólidos y mezclas en aleaciones de cobre de uso común como los latones corrientes y el cuproníquel.

Nomenclatura

C: concentración del inhibidor (g/L)

D: diámetro de la pieza (cm)

DE: velocidad de corrosión (mm/año)

DE_{ci}: velocidad de corrosión con inhibidor (mm/año)

DE_{si}: velocidad de corrosión sin inhibidor (mm/año)

DP: velocidad de corrosión como pérdida o ganancia de masa por unidad de tiempo y superficie (g/m²h)

G.l: grados de libertad

Δm: pérdida o ganancia de masa en la pieza (g)

S: superficie de la pieza (m²)

t: tiempo de ataque a la pieza por el medio oxidante (h)

T: temperatura (°C)

ρ: densidad del metal (g/cm³)

η: eficiencia del inhibidor (%)

α: nivel de significación escogido (0,05)

8,76: factor de conversión de unidades para la velocidad de corrosión.

M_i, M_f: masas inicial y final de la pieza (g)

pH: índice de acidez.

Bibliografía

1. *Comportamiento del cobre en soluciones amoniacales*. Extraído de la red_ pág. Mazinger.sisib.uchile.Cl/repositorio/ 2006.
2. HUNG, Meyvy. *Estudio de los derivados sólidos obtenidos a partir del líquido de la electrocoagulación del mosto de las destilerías como inhibidor de la corrosión de los latones en agua de mar a altas temperaturas*. Trabajo de diploma, Universidad de Oriente, 2009.
3. DOMÍNGUEZ J, MATOS R, R. HING *Introducción a la corrosión y protección de los metales*. Ediciones ENPES, La Habana, 1987.
4. Enciclopedia Encarta 2007.
5. FONTANA, M. G. and N. D. GREENE. *Corrosion Engineering*. Mc. Graw Hill, 1978.
6. HING R. *Obtención de un inhibidor de la corrosión ácida a partir del mosto de la destilería de alcoholético*. Revista *Tecnología Química*. Año 1, No 1, Universidad de Oriente, 1980.
7. [html.rincondelvago.com/aleaciones de cobre](http://html.rincondelvago.com/aleaciones%20de%20cobre)
8. [html.rincondelvago.com/aleaciones industriales](http://html.rincondelvago.com/aleaciones%20industriales)
9. html.rincondelvago.com/corrosion-de-materiales.html. *Corrosión de materiales*. 2004.
10. <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/html/quimica.html>. 2005
11. <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volume2/ciencia/3/079/htm>; *Corrosión electroquímica*. 2005.
12. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Corros%C3%A3o>
13. <http://WWW.arquitectura-técnica.Com./CORROSION-PROTEC.htm>. *Corrosión y Protección*.
14. <http://www.invd.es.com.mx/html/corrosion.html>. *Corrosión y control de la corrosión*.
15. PERRY, Robert M y CHILTON, Cecil M. *Chemical Engineers Handbook*. 6a edición. Publicaciones del Ministerio de Educación.
16. TOMASHOV, N. D. *Theory of Corrosion and Protection of Metals*. Edición Revolucionaria, La Habana, 1971
17. UHLIG H. *Corrosion and Corrosion Control*. Edición Revolucionaria, La Habana, 1966.