

inhibición de la corrosión de cobre en soluciones de ácido sulfúrico y cloruro de sodio mediante BTA y BIA*

J.L. Gautier y J. Ortiz**

RESUMEN: Se estudió el efecto del BTA y BIA en la corrosión del cobre en soluciones de ácido sulfúrico y cloruro de sodio a diferentes concentraciones de inhibidor.

Se observó que el BTA es un eficiente inhibidor de la corrosión entre pH 1 a 4 y en medio salino. La concentración que ofrece buenas cualidades pasivantes es $1 \cdot 10^{-3}$ M. Se postula que la acción del inhibidor es por adsorción física.

SUMMARY: Polarization of copper in sulphuric acid and sodium chloride solutions in the presence of BTA and BIA has been studied at various inhibitor concentrations. It was established that BTA has a better inhibition efficiency than BIA between pH 1 at 4 and saline medium. The best concentration was $1 \cdot 10^{-3}$ M. The inhibitor action by means of physic adsorption is suggested.

* Manuscrito revisado y aprobado en forma definitiva en mayo de 1982.

** Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad de Santiago de Chile (ex-Universidad Técnica del Estado).

INTRODUCCION

El cobre es uno de los metales no ferrosos de mayor importancia en la industria. Como consecuencia de sus particulares propiedades físicas y mecánicas, además del precio comparativamente bajo, ocupa una posición próxima a la del hierro y acero en importancia comercial. A pesar de que este material es utilizado en tuberías y cañerías, es susceptible de corroerse en agua potable, atmósferas salinas y soluciones fuertemente ácidas.¹ El deterioro observado en atmósferas marinas, perjudica la trefilación posterior del cobre industrial.

Con el fin de disminuir el efecto corrosivo, se han utilizado inhibidores orgánicos²⁻⁴ e inorgánicos,⁵ cuya acción protectora es a través de adsorción o por formación de compuestos insolubles sobre su superficie. La literatura ha señalado que de la serie de triazoles, el BTA es un efectivo inhibidor para aceros en soluciones acuosas y en ácidos minerales.^{6,7} Los estudios en cobre con este compuesto, se han centrado fundamentalmente en soluciones neutras o ligeramente ácidas,^{8,9} y en la actualidad su rol es controvertido, ya que se ha justificado su acción mediante la formación de quelatos,¹⁰⁻¹² existencia de un film polimérico⁹ a través de una adsorción química^{8,13,14} o física.¹⁵

En este trabajo, se estudia el efecto del benzotriazol (BTA) y benzimidazol (BIA) en la corrosión del cobre en soluciones acuosas de H_2SO_4 y NaCl.

PARTE EXPERIMENTAL

Se obtuvieron curvas de polarización potenciocinéticas anódicas y catódicas de cobre electrolítico en medio aireado y saturado en nitrógeno purificado, a concentraciones de inhibidor entre 0,1 y 0,001 M y a pH comprendidos entre 1 y 4. El sistema experimental constó de un potenciostato Tacussel PTR 20-2X, piloto Servovit 12 A e inscriptor EPL 2 de la misma marca. La celda electrolítica de tres electrodos, se termostató a 25°C. Los potenciales fueron medidos con respecto al ECS corregidos por la caída óhmica, y como contraelectrodo se empleó una malla de platino de 100 cm² de área.

Los electrodos de trabajo, consistieron en cobre de 1 cm² de área, montados sobre resina Transoptic Bühler, los cuales se pulieron mecánicamente con alúmina de granulometría decreciente hasta brillo especular. El desengrase se realizó con alcohol, seguido de una inmersión durante algunos segundos en solución de HNO₃ 10/o y, posteriormente, fueron lavados en una mezcla alcohol-agua y secados bajo aire.

Los inhibidores BTA y BIA utilizados fueron de calidad Merck p.a. Las soluciones electrolíticas de H₂SO₄ y NaCl fueron preparadas con agua bidestilada.

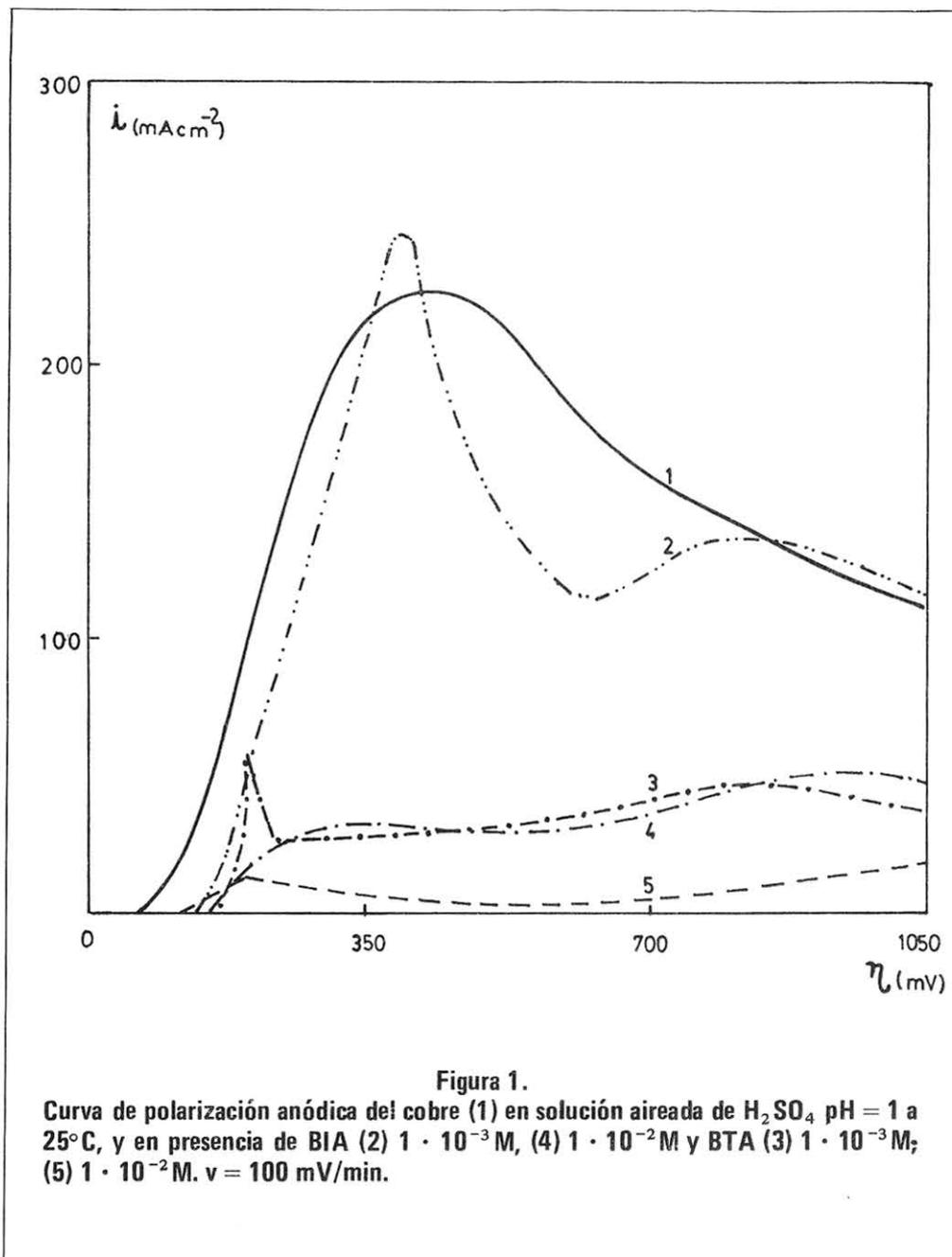
Los estudios de adsorción se realizaron mediante preinhibición en solución alcohólica al 10/o de BTA a 25, 45 y 60°C para tiempos comprendidos entre 1 y 20 minutos. Los electrodos pretratados se polarizaron anódicamente en solución acuosa al 50/o en peso de NaCl, en medio aireado a 25°C, hasta alcanzar una corriente de 1 mA. Para los estudios de desorción, la preinhibición se realizó durante 10 minutos a 25°C, tratándose posteriormente en mufla a 150 y 200°C para tiempos de 1 a 10 minutos. Las temperaturas seleccionadas correspondieron al proceso de desorción determinado por ATD.¹⁶

RESULTADOS Y DISCUSION:

1. Comportamiento electroquímico en medio ácido.

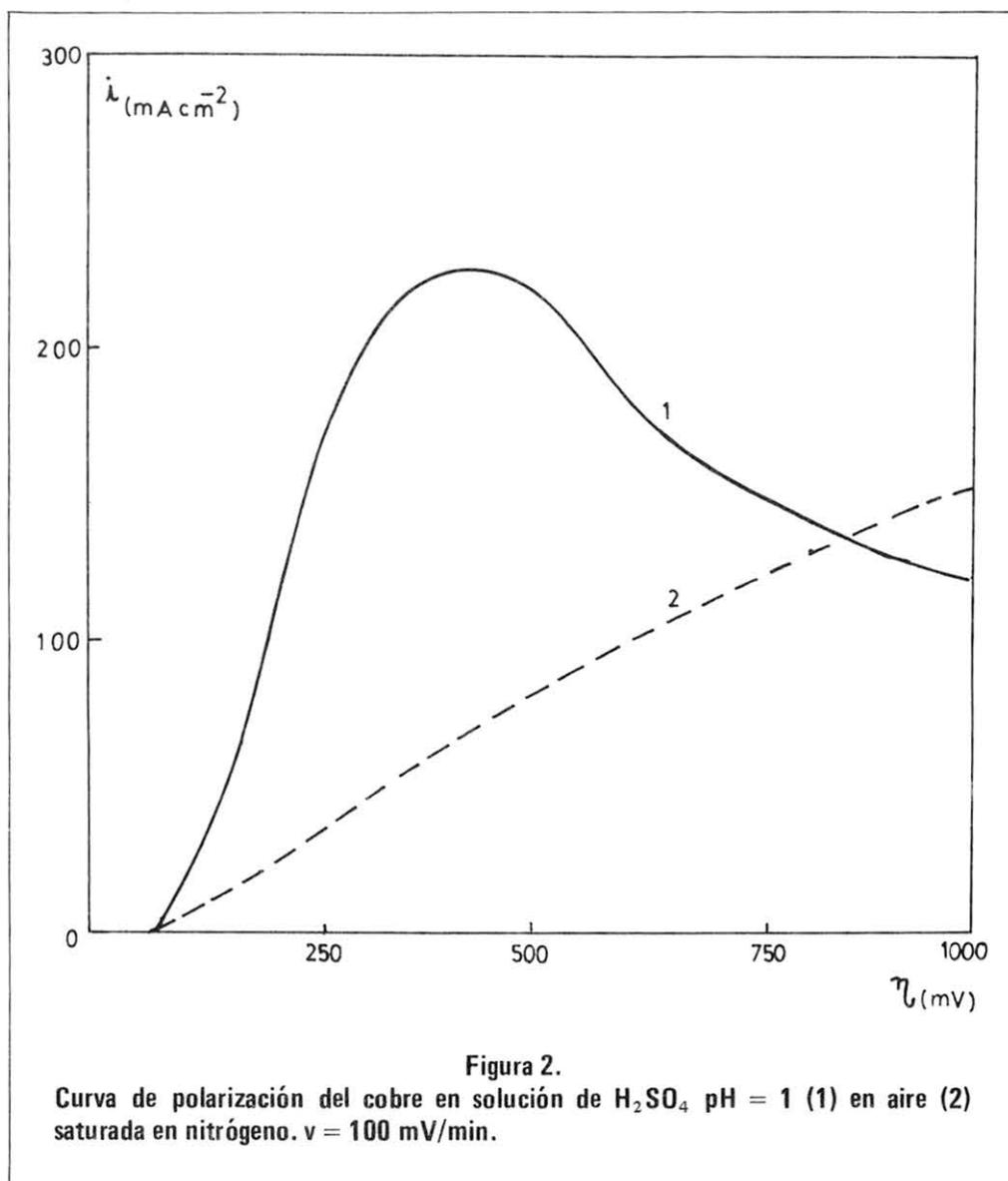
La figura 1 muestra la curva de polarización anódica del cobre en medio aireado a pH = 1 y el efecto del agregado de los aditivos BTA y BIA. La curva de polarización del cobre puede asimilarse a las descritas por Tomashov,¹⁷ donde existe una primera zona de activación tipo Tafel, seguida de una disminución de la densidad de corriente por formación de óxidos pasivantes. Se alcanza una densidad de corriente crítica de 220 mA/cm², para quedar limitado el proceso de corrosión por una corriente límite de 110 mA/cm², donde se produciría un engrosamiento de la película conductora de Cu₂O. Según la literatura, estudios por difracción de rayos X han mostrado que la capa protectora correspondería a un film de Cu₂O¹⁸ seguido de una capa de óxidos no estequiométricos de fórmula 6CuO · Cu₂O.^{5,19}

La adición de concentraciones variables de BTA desplaza el potencial en circuito abierto a valores anódicos, 29 y 43 mV/ECS para $1 \cdot 10^{-3}$ y $1 \cdot 10^{-2}$ M respectivamente, disminuyendo en un 59% la corriente límite de pasivación, lo que indicaría un efecto inhibitor cooperativo con la capa de óxidos. En el caso del BIA, se observa también un efecto de inhibición, pero sólo a concentraciones de $1 \cdot 10^{-2}$ M. Concentraciones inferiores (p. ej. $1 \cdot 10^{-3}$ M) no ejercen un efecto inhibitor como se aprecia en la figura 1.



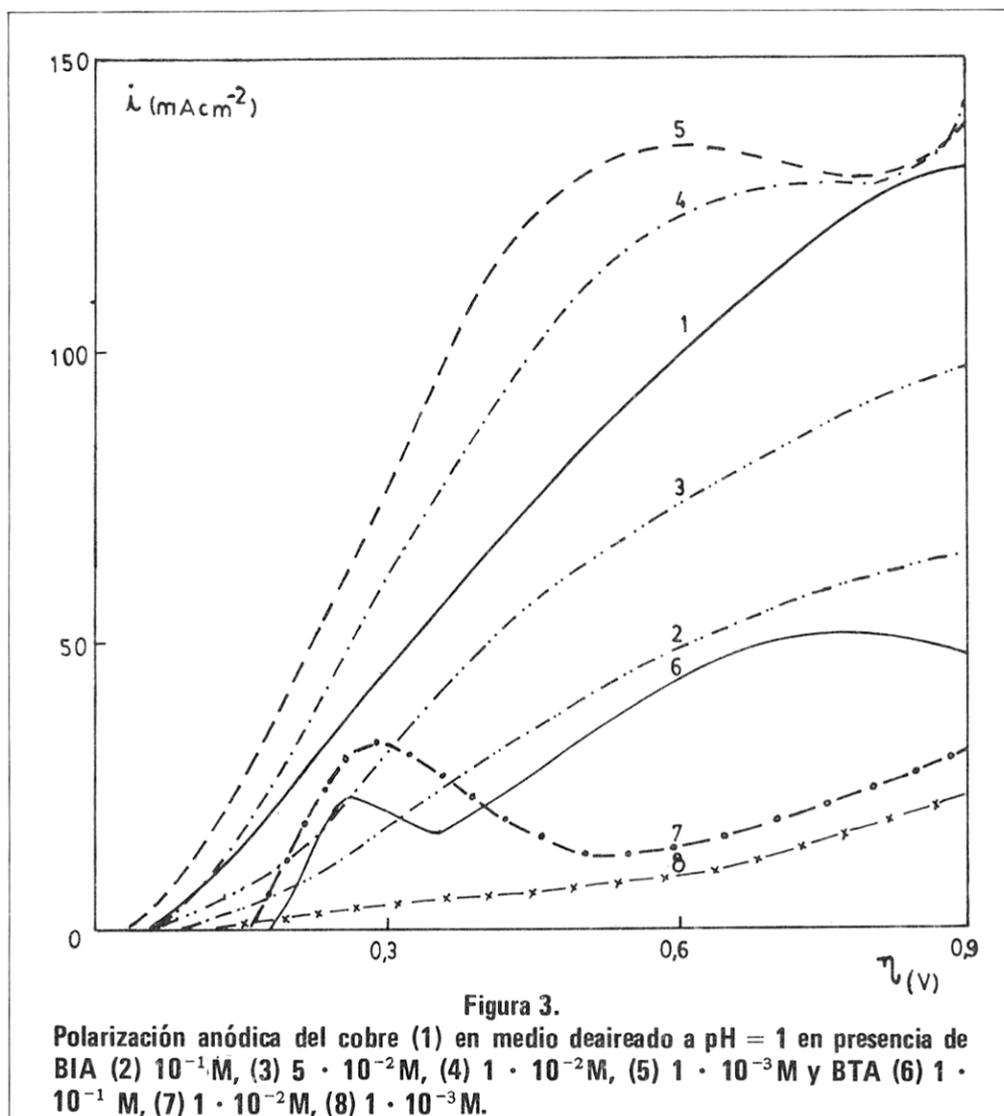
Las curvas de polarización anódica del cobre, tanto en medio ácido saturado en nitrógeno, como en medio aireado hasta un máximo de 1 voltio de sobrepotencial, se presentan en la figura 2. Se observa que en medio deaireado, la reacción de transferencia de carga ocurre con pendientes de Tafel inferiores que en soluciones con oxígeno, alcanzándose una densi-

dad de corriente aparente, máxima de 140 mA/cm^2 , notablemente inferior en comparación a la que muestra la curva 1. En ambos medios la curva anódica presentó la misma forma, donde la corriente límite de difusión correspondiente a la reacción del oxígeno, tiene por efecto desplazar el potencial a valores superiores de sobretensión.



La figura 3 muestra el efecto del BTA y BIA en medio deaireado, en la corrosión del cobre a pH = 1. Se observa un marcado efecto inhibitor con concentraciones de BTA comprendidas entre 0,1 a 0,001 M. Por el contrario, el efecto del BIA es inferior y sólo interesante a concentraciones altas (0,1 M). Concentraciones menores (10^{-2} y 10^{-3} M) tienen por efecto promover la corrosión del metal, debido posiblemente a un cubrimiento insuficiente del compuesto violáceo insoluble $\text{Cu}(\text{BIA})_2$ que se forma sobre la superficie, cuya existencia ha sido señalada en la literatura en medios ligeramente ácidos.¹¹

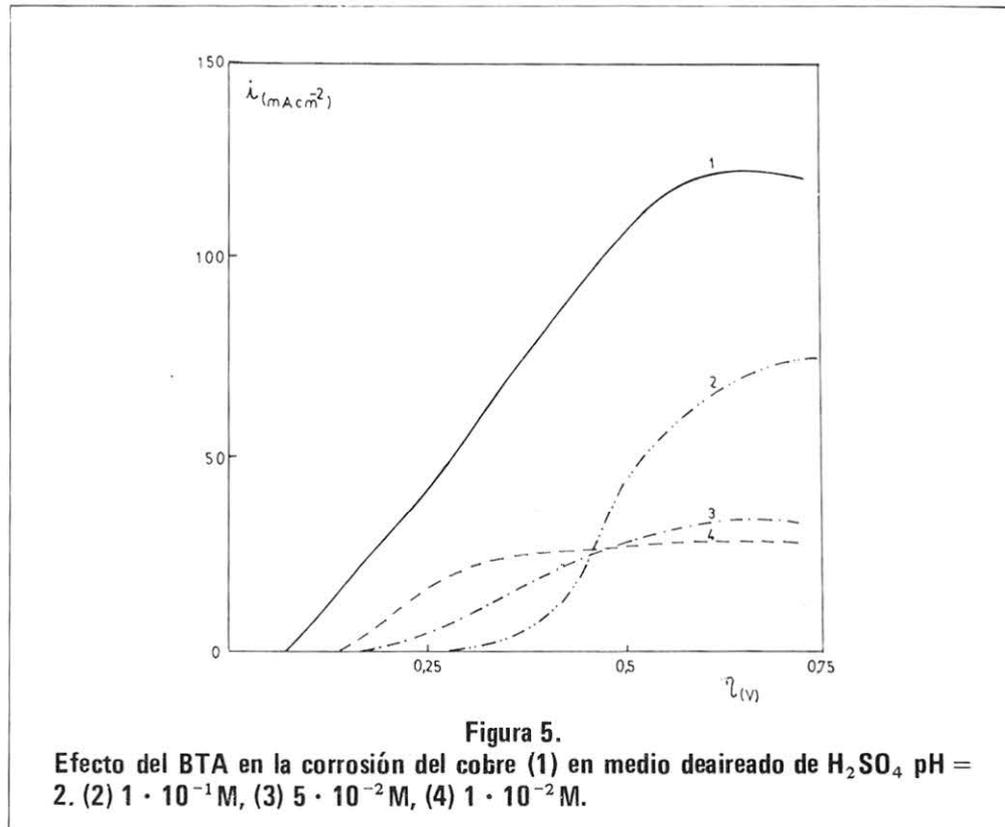
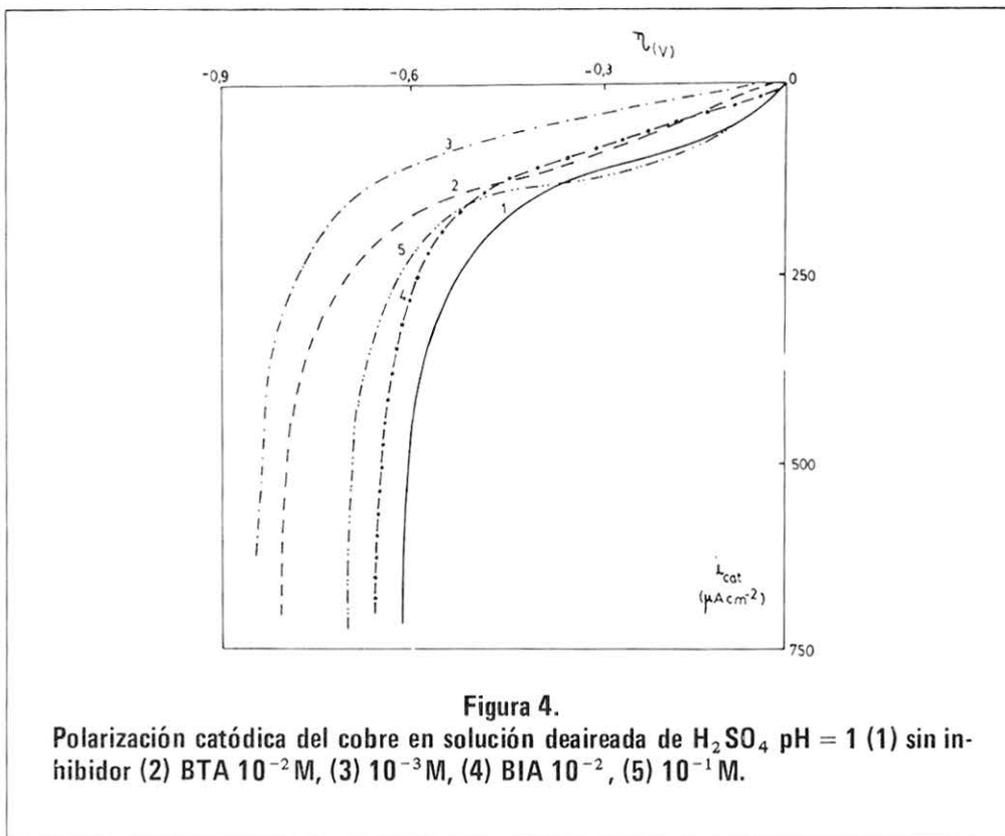
El BIA a pH ≥ 2 es sólo ligeramente soluble a temperatura ambiente, obteniéndose dos fases claramente diferenciadas y la inhibición no es importante.

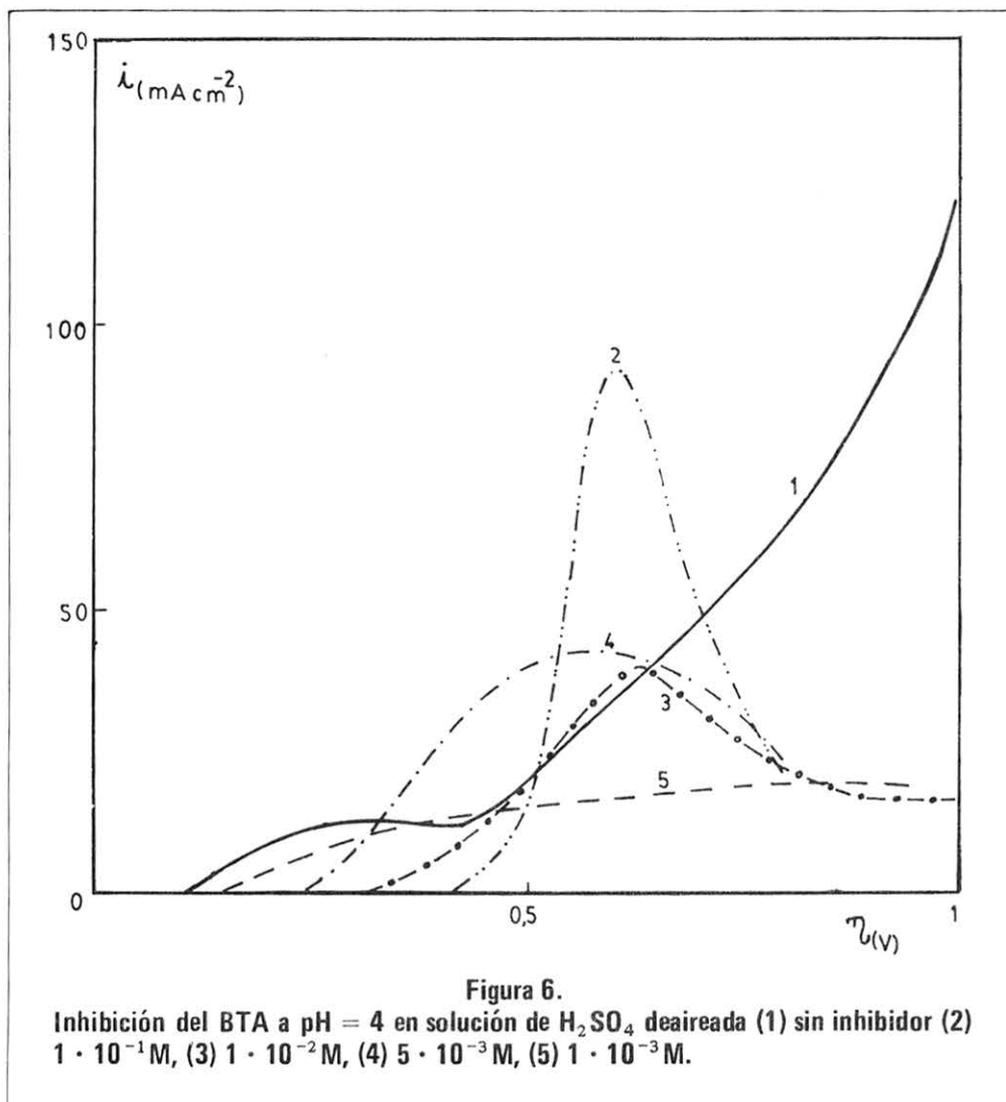


La reacción catódica de evolución de hidrógeno es desplazada a sobrepotenciales más catódicos por el agregado de BTA y BIA con respecto a soluciones exentas de inhibidor (figura 4), y donde la acción del BTA es más significativa.

Las figuras 5 y 6 muestran el efecto del BTA en la disolución anódica del cobre a pH = 2 y 4, respectivamente. Se observa un notable efecto del pH para soluciones exentas de inhibidor. El desplazamiento de la curva de polarización del metal en ausencia de inhibidor, a medida que aumenta el pH, indicaría que se ve favorecida la existencia de óxidos de cobre protectores, especialmente Cu_2O sobre la superficie, cuya acción es adecuada hasta un sobrepotencial de 0,5 voltios (figura 6). La adición de BTA a concentraciones $1 \cdot 10^{-3}$ M, extiende este rango de pasividad, lo que muestra el efecto cooperativo protector del inhibidor a la capa de óxidos.

La acción del BTA es dependiente del pH del electrolito ácido. A pH = 2 se observa un orden correlativo en el comportamiento a medida que disminuye la concentración del aditivo. Para soluciones de pH = 4 no se constató este orden correlativo, a pesar de que se mantiene la máxima inhibición para concentraciones $1 \cdot 10^{-3}$ M como en los casos anteriores. Sin embargo, a este pH se destaca que para soluciones 0,1 M ocurre un marcado proceso de activación seguido de una disminución de la corriente a medida que se aumenta el





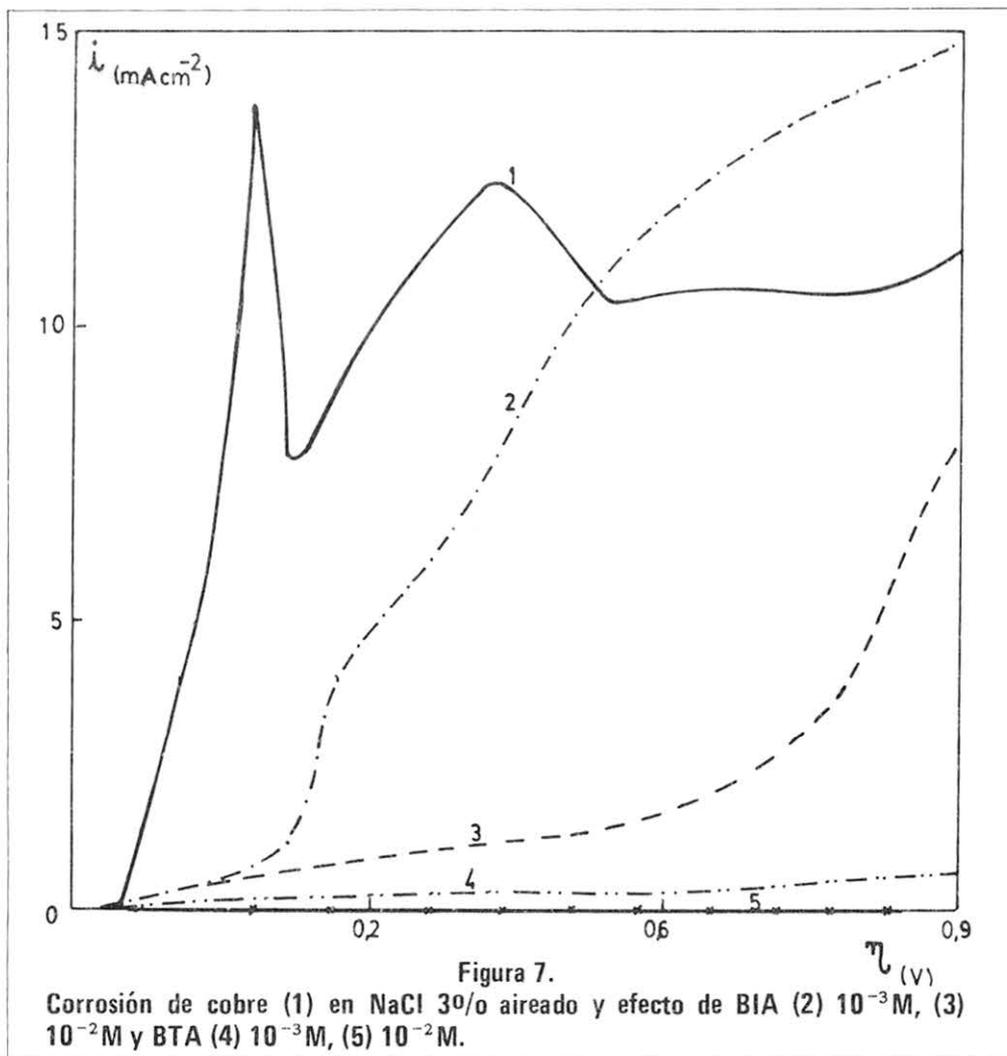
sobrepotencial. Este comportamiento puede justificarse de la siguiente manera: el BTA tiene un $pK = 8,2$ y a $pH = 4$, la concentración de BTA^- sería $6,3 \cdot 10^{-6}$ M. Como el potencial de equilibrio es $0,324$ V/ENH, según el diagrama de Pourbaix²⁰ se estaría en la zona de equilibrio entre Cu_2O y Cu^{2+} , y la concentración de estos últimos iones disponibles es $1 \cdot 10^{-2}$ M. Si se acepta la formación de un complejo 1 : 1 entre BTA^- y los iones cobre, la concentración de inhibidor sería insuficiente para ejercer una pasivación mediante la formación de quelatos. Por el contrario, para cantidades de 10^{-3} M de BTA, la concentración de BTA^- libre sería $6,3 \cdot 10^{-8}$ M y el efecto pasivante debería producirse por adsorción de la molécula de inhibidor, bloqueando los poros del film de Cu_2O . A este pH, el hecho que no se observe un efecto correlativo con las concentraciones utilizadas, se explicaría por una posible competencia entre la inhibición por adsorción y por formación de quelatos.

Es necesario señalar que los potenciales en circuito abierto se desplazan a valores cada vez más anódicos, a medida que la concentración del inhibidor aumenta.

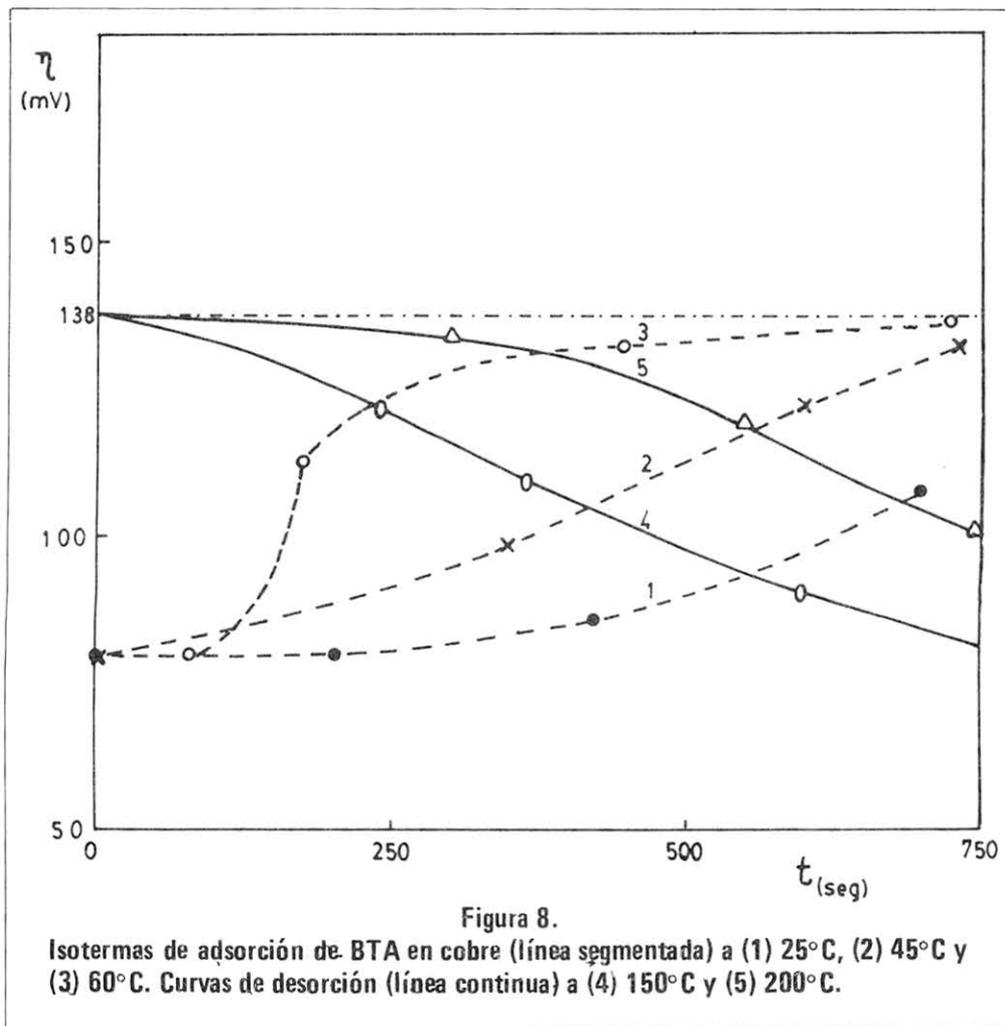
Para todos los casos estudiados, de la evolución de las curvas de polarización, parece poco probable que la acción sólo fuera a través de la formación de un complejo Cu - BTA sobre la matriz de Cu_2O , como ha sido postulado.¹² Debería aceptarse simultáneamente la existencia de adsorción del inhibidor no disociado, la cual sería preponderante a pH fuertemente ácidos.²¹

2. Efecto del BTA y BIA en medio clorurado.

La polarización anódica del cobre en solución aireada de NaCl al 30/o, muestra que el fenómeno de corrosión en esta solución, no es tan notable como en medio ácido. La corriente de inicio de pasivación es sólo 14 mA/cm², proceso que se encuentra desplazado a sobrepotenciales menos nobles (figura 7). Se constata un fenómeno de transpasividad producto del efecto del ion cloruro. La pasivación que se obtiene a $\eta > 600$ mV (con baja corriente residual 10 mA/cm²), indica una mejor estabilidad de la capa porosa de óxidos pasivantes en este medio. A pesar de que la velocidad de corrosión es del orden de 16 veces inferior a pH = 6,5 que a pH = 1, se observó la existencia de corrosión por picaduras, a diferencia de las soluciones sulfúricas donde se presenta homogéneamente, debido al distinto comportamiento de los iones Cl⁻ y HSO₄⁻. El agregado de BTA produce un notable efecto pasivante dentro de todo el rango de sobrepotenciales explorados (figura 7). La inhibición con (BTA) = 10⁻² M es prácticamente total, lo que indicaría un elevado cubrimiento de la superficie por adsorción o mediante la formación de un film de un compuesto de coordinación, donde los átomos de cobre estarían ligados al triazol y al cloruro como ha sido señalado.¹¹ Sin embargo, no podría descartarse la posibilidad de una adsorción física, ya que el BTA es una molécula asimétrica, de elevado momento dipolar.¹⁵ Por el contrario, el BIA muestra un débil efecto inhibitor seguido de transpasividad, lo que se aprecia por la elevada corriente residual de pasivación.



Estudios de adsorción-desorción realizados con el fin de discriminar sobre el rol del BTA en la inhibición, permitieron obtener energías libres de adsorción de 3920 cal/mol y de desorción de 4210 cal/mol. La figura 8 muestra las isothermas correspondientes. Sobre la base de estos resultados, podría aceptarse que el BTA se adsorbería físicamente sobre la superficie del metal, presentando adecuada adherencia, que le otorga propiedades inhibitoras importantes en medio salino.



CONCLUSIONES

Los compuestos BTA y BIA se comportan como inhibidores de la corrosión del cobre en medio neutro clorurado y en soluciones de ácido sulfúrico. Ambos aditivos corresponden al tipo mixto, ya que desplazan los procesos de disolución metálica y evolución de H₂ a sobrepotenciales más elevados. En ambos medios aireados, se requieren concentraciones menores de BTA con respecto al BIA, para obtener efectos similares.

Parece razonable pensar que la inhibición del BTA en medio salino, es a través de una acción simultánea que contempla adsorción física y formación de un quelato insoluble sobre la superficie metálica. En el caso de soluciones sulfúricas, el efecto sería sólo por adsorción del tipo físico, ya que el BTA presenta una constante de disociación muy baja ($K_d = 6,3 \cdot 10^{-9}$) que haría improbable la formación de complejos entre BTA⁻ y Cu²⁺ o Cu⁺. Estudios por voltametría cíclica de latones en presencia de BTA a pH = 0,35 estarían de acuerdo en considerar el efecto inhibitor por adsorción física.²¹

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de DIPLAN II - DICYT de la Universidad de Santiago de Chile, para la realización del trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. DESAI, M.N., RANA, S.S. y GANDHI, M.H., *Anticorrosion*, June, 17, (1970).
2. PATEL, A.B., PATEL, N.K. y VORA, J.C., *Corros. Sc.*, 4, 233, (1974).
3. DESAI, M.N. y SHA, V.K., *Corros. Sc.*, 12, 725, (1972).
4. BYALLOZOR, S.G., *Soviet Electrochem.*, 2, 527, (1966).
5. GAUTIER, J.L., III Reunión Lat. Electroquímica y Corrosión *Anales Ed. INIFTA* 180 (1977).
6. SATHIANANDHAN, B., BALAKRISHNAM, K. y SUBRAMANYAN, N., *Br. Corros. J.*, 5, 270, (1970).
7. WALKER, R., *Corrosion*, 31, 97, (1975).
8. COTTON, J.B. y SCHOLE, K., *Brit. Corros. J.* 2, 1, (1967).
9. POLING, G.W., *Corros. Sc.* 10, 359, (1970).
10. WALL, K.H. y DAVIES, I., *J. Appl. Chem.* 15, 389, (1965).
11. THIBAUT, S., *Corros. Sc.*, 17, 701, (1977).
12. FOX, P.G., LEWIS, G. y BADEN, P.J., *Corros. Sc.* 19, 457, (1979).
13. POLING, G.W., NOTOYA, T., *Denki Kagaku*, 45, 49, (1977).
14. ANGELY, L., BONNEMAY, M., BRONÖEL, G. y PESLERBE, G., *Metaux Corrosión Industrie*, 46, 409, (1971).
15. JOSEPH, G. y PERRET, R., 7th International Congress on Metallic Corrosion, Brazil, October (1978).
16. HIRIGOYEN, C.J., Tesis Ingeniero Civil, U.Ch., (1978).
17. TOMASHOV, N.D. y CHERNOVA, G.P., "Passivity and Protection of Metals Against Corrosion", Ed. Plenum Press, (1967).
18. VALUV, A. SH., PETROV, G.I. y BIKMUKHAMETOV, R.V., *Soviet Electrochem.* 6, 652, (1970).
19. YUN', A.A., MURASHOVA, J.B. y PONCOV, A.V., *Soviet Electrochem.* 9, 443, (1973).
20. POURBAIX, M., "Atlas d'Equilibres Electrochimiques", Ed. Gauthier Villards, París, (1963).
21. FUENTEALBA F., RUBEN, Tesis Magister, USACH, (1982).