

## EVALUACIÓN DEL USO DE INHIBIDORES DE CORROSIÓN EN EL DECAPADO ÁCIDO DE UNA PLANTA GALVÁNICA

### Evaluation of the use of corrosion inhibitors in the acid pickling of a galvanic plant

 Héctor Eduardo Sánchez Vargas<sup>1</sup>  Martha Faustina Nápoles García<sup>2</sup>

 María de Lourdes de la Cruz Aragonese<sup>1</sup>  Fernando Castillo Picón<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad de Camagüey, Cuba

<sup>2</sup>Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo. Huaraz, Perú.

#### Correspondencia:

Dr. Héctor Eduardo Sánchez Vargas

hector.sanchez@reduc.edu.cu

### RESUMEN

La protección por recubrimientos constituye el método más empleado de combate anticorrosivo, dado por su efectividad, economía, universalidad y facilidad de aplicación. Sin embargo, la utilización de estos recubrimientos a nivel industrial conlleva un elevado consumo de energía y productos químicos, así como un marcado impacto ambiental. Una de las vías para minimizar los efectos negativos en este tipo de proceso es el uso de inhibidores de corrosión. Este trabajo se propuso el objetivo de mostrar los resultados de una investigación en la cual se realizó una evaluación para la introducción de inhibidores de corrosión en la operación de decapado ácido de un taller galvánico. Como métodos y técnicas de investigación se emplearon la revisión documental, observación, estudios experimentales, además se aplicaron técnicas de modelación matemática y optimización de procesos. Se obtuvieron como principales resultados: la demostración de la factibilidad del uso de formaldehído y la urotropina para las condiciones del taller; se determinó la concentración óptima del inhibidor en la solución ácida del decapado; se concluyó que las combinaciones de ambos inhibidores con el ácido sulfúrico resultan ser las mejores, con el menor costo de decapado para las condiciones óptimas comparada con el resto de las combinaciones ácido- inhibidor.

**Palabras clave:** evaluación de inhibidores de corrosión, inhibidores de corrosión, uso de inhibidores de corrosión en el decapado ácido

### ABSTRACT

The protection by coatings constitutes the most used method of anticorrosive combat, given its effectiveness, economy, universality and ease of application. However, the use of these coatings at an industrial level entails a high consumption of energy and chemical products, as well as a marked environmental impact. One of the ways to minimize the negative effects in this type of process is the use of corrosion inhibitors. This work had the objective of showing the results of an investigation in which an

evaluation was carried out for the introduction of corrosion inhibitors in the acid pickling operation of a galvanic workshop. As research methods and techniques, documentary review, observation, experimental studies were used, in addition, mathematical modeling techniques and process optimization were applied. The main results were: the demonstration of the feasibility of the use of formaldehyde and urotropin for the conditions of the workshop; The optimum concentration of the inhibitor in the acid pickling solution was determined; It was concluded that the combinations of both inhibitors with sulfuric acid turn out to be the best, with the lowest pickling cost for optimal conditions compared to the rest of the acid-inhibitor combinations.

**Keywords:** evaluation of corrosion inhibitors, corrosion inhibitors, use of corrosion inhibitors in acid pickling

## INTRODUCCIÓN

Las características de Cuba como país tropical y el hecho de que el mismo sea una isla larga y estrecha con importantes ciudades costeras, propician un ambiente con elevada agresividad desde el punto de vista corrosivo. Aparejado a esto, el desarrollo económico y social de los últimos años, evidenciado por diferentes programas e inversiones en sectores tan importantes como la minería y el turismo, ha incrementado el uso de sistemas y equipos con marcada proporción de metales dentro de su composición. Estas condiciones actuales requieren de métodos de protección cada vez más eficientes, entre los cuales, los recubrimientos son los más generalizados (Domínguez, Castro, Matos, y Hing, 1987).

Los procesos de recubrimiento a metales han sido tradicionalmente altos consumidores de energía y productos químicos, así como fuente importante de residuos de alta agresividad (Carrillo, 2014). Este trabajo ha sido realizado en una de las empresas metalmecánicas del país, la cual cuenta con un taller de galvanía que presta servicios de recubrimiento superficial. Los procesos de recubrimientos que desarrolla el referido taller de galvanía son Fosfatado, Oxidación Alcalina, Cincado y Cromado. Todos ellos, incluyen como una de sus etapas el decapado químico ácido.

En un diagnóstico realizado previamente en la empresa se detecta que el decapado ácido en los procesos de preparación superficial afecta las dimensiones de las piezas en proceso, trayendo consigo un incremento en las producciones

defectuosas y un aumento importante en el consumo de productos químicos y energía. La problemática anterior condujo al objetivo de este trabajo, dirigido a evaluar la introducción de inhibidores de corrosión en el decapado ácido empleando técnicas de análisis de procesos para elevar la efectividad del proceso de recubrimiento.

Se denomina inhibidor a cualquier constituyente de una fase cuya presencia no es esencial para que suceda un proceso electroquímico, pero que produce un retardo del mismo, al modificar el estado superficial del material metálico (Uhlig y Revie, 2008). En cierto sentido, un inhibidor puede considerarse como lo opuesto a un catalizador (Buralla, 2012). Por su referido uso como inhibidor en los procesos de decapado ácido (Camejo y Domínguez, 2015) y su disponibilidad, se seleccionaron el formaldehído y la urotropina como inhibidores a evaluar. El comportamiento de un inhibidor se cuantifica normalmente a través de su eficiencia, que se define como el porcentaje de disminución de la velocidad de corrosión por efecto del agregado de una determinada cantidad de inhibidor (Pizarro, 2006).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la evaluación de los inhibidores formaldehído y urotropina se procedió a determinar la efectividad de los mismos utilizando como referencia la norma cubana NC. 12-04-39. 1987. Inhibidores de corrosión ácida. Métodos de determinación de la capacidad protectora

durante el decapado ácido de los metales (CEN, 1987).

Los indicadores de la capacidad protectora que refiere la norma son la eficiencia inhibidora ( $\eta$ ) y el coeficiente de protección ( $\rho$ ).

$$\text{Eficiencia inhibidora } \eta: \quad \eta = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100 \text{ (\%)} \quad (1)$$

$$\text{El Coeficiente de protección } \rho: \quad \rho = \frac{V_0}{V} \quad (2)$$

donde:

$V_0$  y  $V$  - Velocidades de corrosión sin inhibidor y con inhibidor respectivamente, todas expresadas en las mismas unidades de medida.

Para determinar experimentalmente la velocidad de corrosión fue seleccionado el método gravimétrico, siendo:

$$\text{Velocidad de corrosión: (V ó } V_0) = DP = \frac{P_i - P_f}{A \cdot t_e} \quad (3)$$

Al aplicar el método gravimétrico, la velocidad de corrosión (DP) se expresa comúnmente en g/m<sup>2</sup>h. Esta velocidad de corrosión también se puede expresar en mm/año, llamado comúnmente como índice de penetración (Uhlig y Revie, 2008):

Índice de penetración:

$$\text{(DE) - } DE = \frac{8,76 \cdot DP_{prom}}{\rho_{metal}} \quad (4)$$

donde:

$P_i$  - Peso de la pieza antes de someterla al decapado (g).

$P_f$  - Peso de la pieza después de someterla al decapado (g).

$A$  - Área de la muestra para determinar la velocidad de corrosión (m<sup>2</sup>).

$t_e$  - Tiempo de exposición de la pieza al decapado (h).

$DP$  - Velocidad de corrosión de las muestras de acero (g/ m<sup>2</sup>h).

$\rho_{metal}$  - Densidad del metal sometido al decapado (kg/L).

Las piezas probetas fueron preparadas superficialmente mediante desengrase, decapado o pulido de acuerdo a la necesidad, se midieron y se realizó una pesada inicial ( $P_i$ ). Luego se sometieron al medio corrosivo durante

el tiempo seleccionado. Posteriormente se extrajeron del baño, se limpiaron superficialmente con una solución de carbonato de sodio para su neutralización y se eliminaron los productos de la corrosión. Después se colocaron en la estufa durante 2 horas a una temperatura entre 140 y 150°C y posteriormente fueron colocadas en una desecadora, para luego proceder a pesarlas nuevamente ( $P_f$ ). Con los valores iniciales y finales de peso se obtuvo la diferencia de peso y se calculó la velocidad de corrosión según la ecuación 3.

La evaluación de los inhibidores se realizó utilizando para el proceso de decapado tres de los ácidos más empleados para este fin (Prado, 2015), los ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfórico. Igualmente, el acero empleado es un acero de aplicación universal como el SAE 1045, uno de los más empleados en la empresa.

El plan experimental contempló primeramente la determinación de la velocidad de corrosión del referido acero en los tres ácidos sin el uso de inhibidor alguno, luego con cada uno de los ácidos y cuatro niveles de concentración de los inhibidores seleccionados, calculando la eficiencia inhibidora y el coeficiente de protección para cada caso. Con los datos obtenidos se ajustó un modelo matemático y posteriormente se obtuvo el valor óptimo de concentración del inhibidor. Finalmente se comprueba si la aplicación de la mejor combinación ácido - inhibidor afecta los requisitos de calidad de los cuatro tipos de recubrimiento que se aplican en el taller (fosfatado, oxidación alcalina, cincado y cromado).

El tiempo de exposición de las piezas en el baño de decapado se estableció en ½ hora, tiempo cercano al empleado en la práctica productiva.

Para llevar a cabo el plan experimental se planificaron los tres experimentos que se describen a continuación:

Determinación de la velocidad de corrosión del acero SAE 1045, sin el uso de inhibidor, en HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

La concentración de los ácidos y la temperatura del baño se ajustaron según las recomendaciones de la norma cubana NC. 12 03 01: 1981. Sistema de normas para la protección contra la corrosión.

Preparación de las superficies metálicas para la aplicación de los recubrimientos. Requisitos generales (CEN, 1981), o sea, una concentración de 200 g/L para los tres ácidos y temperaturas de 30 °C para el HCl y 80 °C para los ácidos sulfúrico y fosfórico.

Cada tratamiento se realizó con tres réplicas para un total de nueve muestras. Para el experimento se utilizan tres cubas de acero inoxidable, todas con un volumen de trabajo de 5 litros.

La velocidad de corrosión sin inhibidor ( $V_0$ ) se determinó por la ecuación 3.

Determinación de la velocidad de corrosión del acero SAE 1045 en HCl,  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$ , con el uso de dos inhibidores (formaldehído y urotropina) a cuatro concentraciones diferentes.

Las condiciones del experimento son las mismas del anterior.

Definiendo como variable respuesta la velocidad de corrosión y como factores, el tipo de ácido, el tipo de inhibidor y la concentración del inhibidor, se plantea el siguiente diseño factorial, donde se calcula el número de muestras a utilizar como:

$$Nm = n_1^{x_1} n_2^{x_2} n_3^{x_3} = 3^1 2^1 4^1 = 24$$

donde:

Factores:  $x_1$  - tipo de ácido,  $x_2$  - tipo de inhibidor,  $x_3$  - concentración del inhibidor.

Niveles:  $n_1$  - 3 (HCl,  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$ ),  $n_2$  - 2 (formaldehído y urotropina),  $n_3$  - 4 (1, 2, 3 y 4 g/L)

Utilizando tres réplicas por tratamiento, el número total de muestras que se utiliza en el experimento es de 72 piezas. Para la preparación y tratamiento posterior de las piezas se procedió de igual forma que el experimento anterior.

Las velocidades de corrosión con inhibidor ( $V$ ) se

determinaron por la ecuación 3 y se promediaron los resultados de las tres réplicas de cada muestra. Para cada caso se determinó la eficiencia inhibidora y el coeficiente de protección según las ecuaciones 1 y 2.

Evaluación de la influencia de la introducción de los inhibidores en los requisitos de calidad de los recubrimientos que se aplican en el taller.

Este experimento se realizó con las mismas condiciones de los anteriores en cuanto a la etapa de decapado. El tratamiento anterior y posterior de las piezas siguió la tecnología correspondiente a cada tipo de recubrimiento.

Se definieron como variables respuestas a cada uno de los requisitos de calidad de los recubrimientos que se aplican en el taller y como factores, la composición del baño para la concentración de inhibidor óptima determinada (combinación ácido - inhibidor) y el tipo de proceso de recubrimiento, se plantea el siguiente diseño factorial, donde se calcula el número de muestras a utilizar como:

$$Nm = n_1^{x_1} n_2^{x_2} = 5^1 * 4^1 = 20$$

donde:

Factores:  $x_1$  - composición del baño a la concentración óptima del inhibidor,  $x_2$  - tipo de proceso de recubrimiento.

Niveles:

$n_1$  - 5 (HCl - formaldehído, HCl - urotropina,  $H_2SO_4$  - formaldehído,  $H_2SO_4$  - urotropina y  $H_3PO_4$  - formaldehído).  $n_2$  - 4 (fosfatado, oxidación, cromado y cincado).

La combinación del  $H_3PO_4$  con la urotropina fue desechada ya que para la misma no fue posible ajustar un modelo matemático fiable y por tanto no se pudo determinar la concentración óptima de inhibidor.

Utilizando tres réplicas por tratamiento, el número total de muestras que se utiliza en el experimento es de 60 piezas.

**Modelación matemática del proceso de decapado ácido**

La determinación de las velocidades de corrosión (V0 y V) resultó ser la base para la construcción de un modelo económico del proceso de decapado ácido y la determinación de la concentración óptima del inhibidor para costo mínimo de cada combinación ácido-inhibidor.

El modelo matemático para el costo del decapado (CD) está determinado por los consumos de ácido, inhibidor y vapor de calentamiento en la operación de decapado y por el de hidróxido de sodio en la neutralización del ácido en la planta de tratamiento de residuales de la empresa. El resto de los costos asociados al proceso no se tuvieron en cuenta al ser comunes para cada uno de los tratamientos, resultandos irrelevantes en el presente estudio.

$$C_D = C_{AC} + C_{INH} + C_V + C_{NaOH} \quad (5)$$

donde:

- C<sub>AC</sub>- Costo por consumo de ácido
- C<sub>INH</sub>- Costo por consumo de inhibidor
- C<sub>V</sub>- Costo por consumo de vapor
- C<sub>NaOH</sub>- Costo por consumo de hidróxido de sodio en la neutralización del ácido

**Costo por consumo de ácido**

El gasto anual de ácido en el proceso de decapado incluye el consumido durante la reacción química con el metal, el que se vierte como ácido agotado luego de la pérdida de actividad del baño y el arrastrado por las piezas tratadas. Esto se expresa matemáticamente como:

$$G_{AC} = G_{ACR} + G_{ACV} + G_{ACA} \quad (6)$$

donde:

- G<sub>AC</sub> – Gasto anual de ácido (kg/ año).
- G<sub>ACR</sub> – Gasto anual de ácido por su reacción con el metal (kg/ año).
- G<sub>ACV</sub> – Gasto anual de ácido por el vertido de la cuba (kg/ año).
- G<sub>ACA</sub> – Gasto anual de ácido por arrastres de las piezas (kg/ año).

El consumo de ácido por la reacción química se determina como:

$$G_{ACR} = m_{ACR} \cdot C_{PD} \cdot N_D \cdot C_{cd} \cdot D_{TA} \quad (7)$$

donde:

- m<sub>ACR</sub>- Masa de la solución ácida consumida durante el decapado de una pieza (kg/ pieza).
- C<sub>PD</sub>- Cantidad de piezas por dispositivos (piezas/ dispositivos).
- N<sub>D</sub>- Número de dispositivos que caben en una cuba en cada ciclo (dispositivos/ ciclo).
- C<sub>cd</sub>- Cantidad de ciclos de producción diarios (ciclos/ días).
- D<sub>TA</sub> – Días de trabajo al año (días/ año).

Para determinar la cantidad de ácido que se consume durante el decapado de una pieza y luego de haber determinado experimentalmente las velocidades de corrosión para los tres tipos de ácido a diferentes concentraciones de inhibidor, se plantea un balance de masa con reacción química en el sistema. Para este caso, tomando como factor de capacidad el área superficial de la pieza (S), el planteamiento de dicho balance para determinar la variación de la masa del metal con el tiempo es el siguiente:

$$\frac{dm_{Me}}{dt} = G_e - G_s + S \cdot r_{ME} - S \cdot r_{ME} \quad (8)$$

Como el sistema es cerrado y el metal se consume en la reacción, queda como:

$$\frac{dm_{Me}}{dt} = -S \cdot r_{ME} \quad (9)$$

Después de integrar y haciendo los arreglos correspondientes, la cantidad de solución ácida gastada durante la inmersión de una pieza en el baño se determina como:

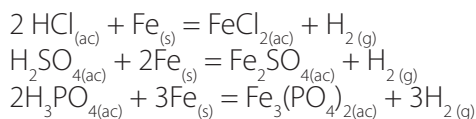
$$m_{ACR} = \frac{S \cdot r_{ME} \cdot MM_{Ac} \cdot t_d}{MM_{Me} \cdot \frac{ne_{Me}}{ne_{Ac}} \cdot fp_{Ac} \cdot 1000} \quad (10)$$

donde:

- S – Área superficial de la pieza crítica (m<sup>2</sup>).
- r<sub>Me</sub> - Velocidad de corrosión del metal (g/ m<sup>2</sup> h).
- MM<sub>Ac</sub> – Masa molar del ácido en (g/ mol).
- MM<sub>Me</sub> – Masa molar del metal en (g/ mol).
- t<sub>d</sub> - Tiempo de decapado (h).
- D<sub>TA</sub> – Días de trabajo al año.
- ne<sub>Me</sub> – Moles estequiométricos del metal en la reacción de corrosión (mol Me).
- ne<sub>Ac</sub> – Moles estequiométricos del ácido en la reacción de corrosión (mol Ac).

$fp_{AC}$  – Fracción peso del ácido en la solución.

Los moles estequiométricos se deducen en dependencia del tipo de ácido y su reacción con el metal. Para el caso del acero, cuyo componente fundamental es el hierro sería:



El gasto anual de ácido por el vertido de la cuba depende de la frecuencia anual de cambio de baño y esta se determina por una relación directa con la velocidad de reacción, la cual depende de la presencia y concentración del inhibidor. De esta forma se determina la frecuencia anual de cambio de baño como:

$$F_C = \frac{F_{Co} \cdot r_{MEiinh}}{r_{MEio}} \quad (11)$$

donde:

$F_{Co}$  – Frecuencia anual de cambio sin inhibidor (veces/ año).

$r_{MEio}$  – Velocidad de corrosión del metal sin inhibidor (g/ m<sup>2</sup>h).

$r_{MEiinh}$  - Velocidad de corrosión del metal con inhibidor (g/ m<sup>2</sup>h).

El gasto anual de ácido por vertido de la cuba se determina como:

$$G_{ACv} = \frac{V_c \cdot C_{sln} \cdot F_C}{fp_{AC}} \quad (12)$$

donde:

$V_c$  – Volumen de la cuba (m<sup>3</sup>).

$C_{sln}$  – Concentración de la solución ácida en la cuba a verter (g/L).

El gasto anual de ácido por arrastres de solución en las piezas se determina utilizando el volumen específico de arrastre 0,06 L/ m<sup>2</sup> (g), valor recomendado por la norma rusa GOST 9.402-80, dadas la ubicación de la pieza (Vertical) y la configuración de la misma (compleja).

$$G_{ACA} = m_{ACA} \cdot C_{PD} \cdot N_D \cdot C_d \cdot D_{TA} \quad (13)$$

donde  $m_{ACA}$  es la masa de ácido que arrastra una pieza.

$$m_{ACA} = \frac{g \cdot S \cdot C_{sln}}{1000 \cdot fp_{AC}} \quad (14)$$

De esta forma, el costo anual por concepto de gasto de ácido se determina como:

$$C_{AC} = \left( \frac{S \cdot r_{sl} \cdot MM_{Ac} \cdot t_d \cdot C_{PD} \cdot N_D \cdot C_d \cdot D_{TA}}{MM_{Me} \cdot ne_{Ac} \cdot fp_{AC} \cdot 1000} + \frac{V_c \cdot C_{sln} \cdot F_C \cdot r_{MEinh}}{fp_{AC} \cdot r_{MEinh}} + \frac{g \cdot S \cdot C_{sln} \cdot C_{PD} \cdot N_D \cdot C_d \cdot D_{TA}}{1000 \cdot fp_{AC}} \right) \cdot P_{AC} \quad (15)$$

donde:

$P_{AC}$  – Precio del ácido (\$/Kg).

### Costo por consumo de inhibidor

Como teóricamente el inhibidor no se consume en la reacción y solo se gasta por arrastre y con el vertimiento del baño, el gasto anual del mismo se determina como:

$$G_{INH} = G_{INHV} + G_{INHA} \quad (16)$$

El gasto de inhibidor por el vertido del baño se determina como:

$$G_{INHV} = \frac{V_c \cdot C_{inh} \cdot F_C}{fp_{INH}} \quad (17)$$

$fp_{INH}$  – Fracción peso del inhibidor en la solución de formaldehído o en la urotropina.

$C_{inh}$  – Concentración de inhibidor en el baño (g/ L).

$V_c$  – Volumen de la cuba de decapado (L)

El gasto de inhibidor por arrastre de las piezas se determina como:

$$G_{INHA} = m_{INHA} \cdot C_{PD} \cdot N_D \cdot C_d \cdot D_{TA} \quad (18)$$

donde:

$m_{INHA}$  - Masa de inhibidor que arrastra una pieza (Kg).

$$m_{INHA} = \frac{g \cdot S \cdot C_{inh}}{1000 \cdot fp_{INH}} \quad (19)$$

De esta forma el costo anual por concepto de gasto de inhibidor se determina como:

$$C_{AINH} = \left( \frac{V_c \cdot C_{inh} \cdot F_C \cdot r_{MEinh}}{fp_{INH} \cdot r_{MEinh}} + \frac{g \cdot S \cdot C_{inh} \cdot C_{PD} \cdot N_D \cdot C_d \cdot D_{TA}}{1000 \cdot fp_{INH}} \right) \cdot P_{INH} \quad (20)$$



donde  $P_{INH}$  es el precio del inhibidor (\$/Kg).

**Costo por consumo de hidróxido de sodio**

El gasto de hidróxido de sodio en la neutralización del ácido en la planta de tratamiento de residuales líquidos industriales de la empresa se puede determinar a partir de los gastos de ácido anuales como:

$$G_{NaOH} = \frac{G_{AC} \cdot MM_{NaOH} \cdot ne_{NaOH}}{MM_{AC} \cdot ne_{AC}} \quad (21)$$

donde:

$MM_{NaOH}$  – Masa molar del hidróxido de sodio (g/mol).

$ne_{NaOH}$  – Moles estequiométricos del hidróxido en la reacción de neutralización (mol NaOH).

$ne_{AC}$  – Moles estequiométricos del ácido en la reacción de neutralización (mol ácido).

Calculándose el costo por consumo de hidróxido

$$C_{NaOH} = G_{NaOH} \cdot P_{NaOH} \quad (22)$$

donde  $P_{NaOH}$  es el precio del hidróxido de sodio

**Costo por consumo de vapor**

Teniendo en cuenta que el vapor llega saturado al área galvánica y que el mismo pudiera condensar totalmente con la instalación de trampas y sistemas de condensado, la energía que entrega será solo por su calor latente de cambio de fase. El balance de energía para determinar la masa de vapor consumido con un 15 % de pérdidas, según refiere la literatura para sistemas como este, resulta:

$$Q_G = 0,85 * Q_c \quad (23)$$

donde:

$Q_G$  – Calor ganado por la solución de trabajo (en el baño de decapado)

$Q_c$  - Calor cedido por el vapor

$$m_s \cdot Cp_{sol} \cdot (T_t - T_a) = 0,85 * m_v * \Delta H_f \quad (23)$$

$$m_s = \rho_{sol} \cdot V_c \quad (24)$$

donde:

$m_s$  – masa de solución de trabajo (kg).

$\rho_{sol}$  - Densidad de la solución de trabajo (kg/ L).

$V_c$  – Volumen de la cuba (L).

$Cp_{sol}$  – Capacidad calorífica de la solución de trabajo (kcal/ kg°C).

$T_t$  – Temperatura de trabajo (°C).

$T_a$  – Temperatura ambiente (°C).

$\Delta H_f$  – Entalpía de cambio de fase del vapor (KJ/ Kg).

$m_v$  – Masa de vapor (kg).

Teniendo como requisito técnico productivo del proceso que el calentamiento del baño hasta la temperatura de trabajo ocurra en una hora, el consumo de vapor en ese tiempo será determinado como:

$$m_v = \frac{m_s \cdot Cp_{sol}(T_t - T_a)}{0,85 \cdot \Delta H_f} \quad (26)$$

Para calcular el consumo de vapor anual teniendo en cuenta que en las siete horas restantes del turno se consume el 25 % del consumido en la primera hora (para el mantenimiento de la temperatura del baño), y trabajando  $D_{TA}$  días al año se llega a la siguiente expresión.

$$m_v = \left( \left( \frac{m_s \cdot Cp_{sol}(T_t - T_a)}{0,85 \cdot \Delta H_f} \right) + 0,25 \cdot 7 \left( \frac{m_s \cdot Cp_{sol}(T_t - T_a)}{0,85 \cdot \Delta H_f} \right) \right) D_{TA} \quad (27)$$

El costo anual del vapor se determina:

$$C_{vap} = m_v \cdot P_v \quad (28)$$

donde  $P_v$  es el precio del vapor (\$/kg)

**Determinación de la concentración óptima del inhibidor**

Los datos de velocidades de corrosión obtenidos para cada ácido y concentración de inhibidor se procesaron en una hoja de cálculo de Excel y se obtuvo para cada caso un gráfico que relaciona el costo del decapado con la concentración de inhibidor, luego se ajustó para cada caso un modelo representado por una ecuación polinomial de segundo orden. Este polinomio resultó ser la función objetivo utilizada para la minimización del costo del proceso de decapado. Al aplicar el método analítico de optimización para un problema unidimensional (Boizán, 1988) el mismo se derivó e igualó a cero para

obtener la concentración óptima de inhibidor a usar en el proceso. Al evaluar la función objetivo para la concentración óptima del inhibidor se obtiene el costo mínimo del decapado ácido por concepto de los gastos concebidos en el modelo económico (Ecuación 5).

## RESULTADOS

Los resultados del experimento dirigido a determinar las velocidades de corrosión sin el uso de inhibidores, se muestran en la tabla 1. Los resultados del segundo experimento, dirigido a determinar las velocidades de corrosión en el decapado ácido usando inhibidores, se muestran en la tabla 2. Los valores de DP, DE,  $\eta$  y  $\gamma$  representan los valores promedios calculados para las tres réplicas utilizadas para cada tratamiento.

Los resultados de la optimización se muestran en la figura 1. En los modelos polinomiales que se observan en esta figura, la letra "x" (variable independiente) representa la concentración del inhibidor y la letra "y" representa la variable respuesta que es el costo del proceso de decapado ( $C_p$ ).

La ejecución del tercer experimento se realizó luego de determinada la concentración óptima de inhibidor. Como resultado de este experimento se pudo comprobar que para cada una de las combinaciones ácido - inhibidor a la concentración óptima probada como solución decapante en los procesos de recubrimientos del taller, se cumplieron los requisitos de calidad establecidos para cada uno de los tipos de recubrimientos.

**Tabla 1**  
**Comportamiento de la velocidad de corrosión sin inhibidor**

Ácido	Nº de muestra	P <sub>i</sub> (g)	P <sub>f</sub> (g)	DP (g/m <sup>2</sup> h)	DP <sub>prom</sub> (g/m <sup>2</sup> h)	DE <sub>prom</sub> (mm/año)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1	7,118	4,989	1517,557	1531,575	1742,416
	2	7,110	4,801	1645,861		
	3	7,294	5,286	1431,308		
HCl	4	7,056	6,997	42,055	45,619	51,899
	5	7,014	6,947	47,758		
	6	7,225	7,156	49,183		
	7	6,925	3,822	2211,827		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8	6,880	3,570	2359,377	2363,654	2689,040
	9	7,155	3,620	2519,758		



**Tabla 2**  
**Comportamiento de la velocidad de corrosión con inhibidor**

Concen. de inhibidor (g/L)	DP (g/m <sup>2</sup> h)	DE (mm/año)	η (%)	γ	DP (g/m <sup>2</sup> h)	DE (mm/año)	η (%)	γ	DP (g/m <sup>2</sup> h)	DE (mm/año)	η (%)	γ
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – Formaldehído				HCl – Formaldehído				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – Formaldehído				
1	1062,789	1209,095	30,608	1,441	29,225	33,248	35,938	1,561	1379,390	1569,280	41,642	1,714
2	932,702	1061,100	39,102	1,642	26,136	29,734	42,708	1,745	1132,057	1287,898	52,106	2,088
3	847,285	963,924	44,679	1,808	17,107	19,462	62,500	2,667	822,282	935,479	65,211	2,875
4	1049,246	1193,687	31,492	1,460	18,824	21,416	58,728	2,423	438,712	499,107	81,439	5,388
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> – Urotropina				HCl – Urotropina				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – Urotropina				
1	1530,387	1741,064	0,078	1,001	16,394	18,651	64,062	2,783	575,489	654,712	72,301	3,610
2	943,751	1073,670	38,380	1,623	22,810	25,950	50,000	2,000	646,310	735,283	68,892	3,215
3	1227,090	1396,014	19,881	1,248	18,533	21,084	59,375	2,461	507,236	577,063	75,586	4,096
4	1103,775	1255,723	27,932	1,388	20,315	23,111	55,469	2,246	355,998	405,005	84,938	6,639

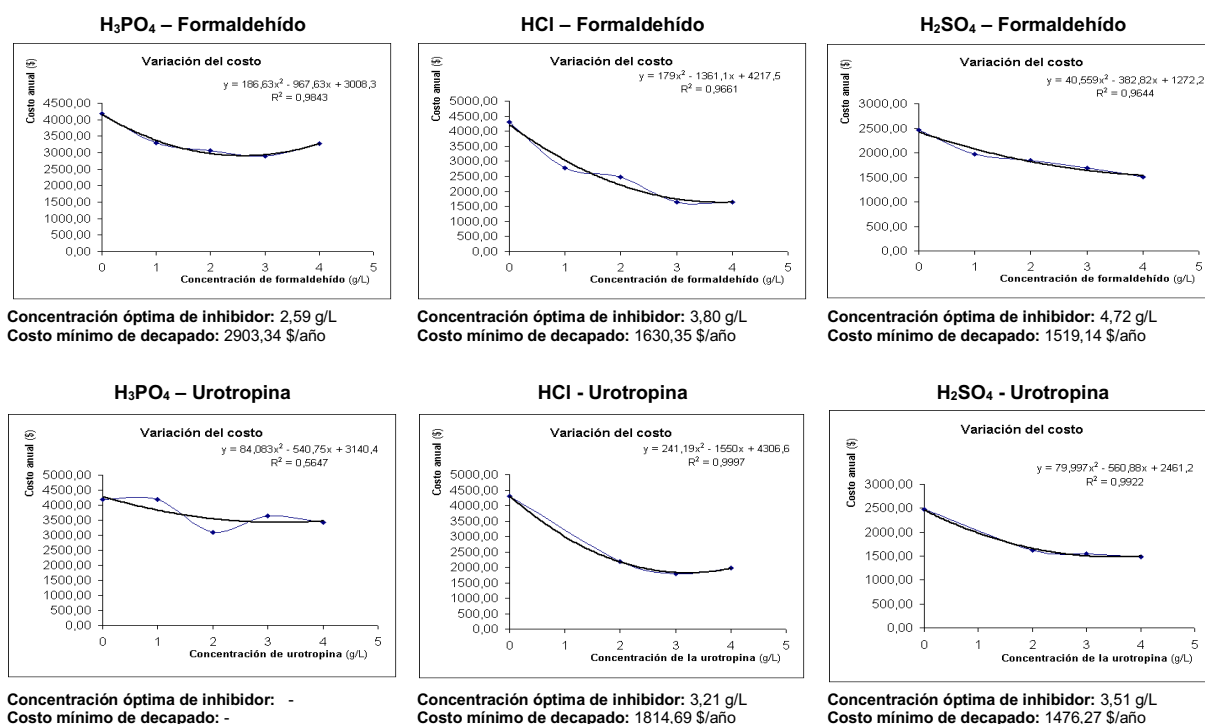


Figura 1. Resultados de la optimización

## DISCUSIÓN

Nótese que para el caso del ácido fosfórico con la urotropina hubo mucha dispersión en los resultados y el coeficiente de correlación del polinomio obtenido fue muy pequeño, por lo que este resultado no se utilizó en el experimento dirigido a comprobar el efecto del uso del inhibidor en la calidad de los recubrimientos

Como resultados del desarrollo experimental en la evaluación de inhibidores de corrosión en el decapado ácido se demostró el efecto inhibitor del formaldehído y la urotropina para los tres ácidos probados en las condiciones de operación del decapado que se realiza en el taller objeto de estudio.

Combinando el HCl y el formaldehído, para las cuatro concentraciones de inhibidor evaluadas, la mejor combinación resultó ser 3 g/L, con la que se redujo en 2,66 veces la velocidad de corrosión desde un valor de 51,89 mm/año hasta 19,46 mm/año, con una eficiencia inhibidora del 62,5 %, siendo esta mayor que la alcanzada con urotropina a 3 g/L que resultó ser 59,37 %, disminuyendo la velocidad de corrosión 2,46 veces, desde un valor de 51,89 mm/año hasta 21,08 mm/año.

Las velocidades de ataque a la superficie metálica con los ácidos fosfórico y sulfúrico son mucho más grandes que con el ácido clorhídrico ya que estos fueron evaluados a 80 °C como recomienda la norma NC 12-03-01: 1981 y no a temperatura ambiente como el caso del HCl.

El  $H_2SO_4$  combinado con formaldehído disminuye 5,38 veces la velocidad de corrosión para la mejor combinación probada a 4 g/L, desde 2689,04 mm/año hasta 499,10 mm/año, con una eficiencia inhibidora de 81,43 %. La urotropina con este mismo ácido y a la misma concentración de inhibidor ofrece un coeficiente de protección de 6,64, con una disminución de la velocidad de corrosión desde 2689,04 mm/año hasta 405,00 mm/año, reportando una eficiencia inhibidora del 84,93 %.

El  $H_3PO_4$  combinado con formaldehído arroja una eficiencia inhibidora muy baja con un valor de 44 % para la mejor combinación probada a 3 g/L de inhibidor, y una disminución de la velocidad de corrosión solo de 1,808 veces, desde 1742,41 mm/año hasta 963,92 mm/año. Con la urotropina no se aprecia efecto inhibidor significativo e igualmente no se observa una disminución de la velocidad proporcional al aumento de la concentración del inhibidor, esto lo demuestra el comportamiento de las curvas de costo contra concentración del inhibidor, que mientras que para las otras combinaciones el modelo se ajustó a un polinomio de segundo orden con coeficientes de regresión mayores de 0,95, para este caso no se encontró ninguna línea de tendencia ajustable (ver la Figura 1).

Con el análisis de estas curvas y de los resultados obtenidos de velocidad de corrosión, eficiencia inhibidora y coeficiente de protección, se comprobó que el inhibidor mejora su efecto a medida que aumenta su concentración hasta un valor óptimo, ya que después de este valor, aunque se aumente su concentración, no continúa disminuyendo la velocidad de corrosión e incluso, puede revertir su efecto convirtiéndose en un catalizador, llegando a ser perjudicial en el proceso como es el caso del HCl con la Urotropina y del  $H_3PO_4$  con Formaldehído.

Al introducir a escala industrial el uso del HCl,  $H_3PO_4$  y  $H_2SO_4$  con la combinación de sus respectivos inhibidores a la concentración óptima, se comprobó que la utilización de estas sustancias no provoca ninguna afectación en la calidad de los recubrimientos, ya que los mismos cumplen con las normas, parámetros y exigencias técnicas del proceso, lo cual fue avalado por los especialistas de control de calidad del taller.

Los resultados indican que la combinación del ácido sulfúrico con cualquiera de los inhibidores es más ventajosa que los decapados con los otros ácidos, a pesar del alto costo del vapor en la entidad y el empleo de este ácido a 80 °C, esto está dado por el mayor precio de los otros ácidos y por la baja relación molar respecto al metal en la reacción de corrosión para el sulfúrico. Dado que la evaluación de los inhibidores se ha realizado solamente para un tipo de acero (SAE 1045), debe resultar necesario realizar evaluaciones similares para otros tipos de acero y otros metales y aleaciones. Para esos casos, pudiera aplicarse la metodología aplicada en este trabajo.

## CONCLUSIONES

La introducción del formaldehído y la urotropina como inhibidores de corrosión en la operación de decapado ácido es factible en las condiciones del taller y atendiendo a las recomendaciones de las normas técnicas vigentes sobre los procesos de decapado, resultando mejor la combinación del ácido sulfúrico con cualquiera de los dos inhibidores. En cada uno de estos casos el costo del proceso de decapado ácido es menor que

para los otros ácidos empleados en este estudio. Desde el punto de vista medio ambiental, la introducción de los inhibidores y los resultados de esta investigación traerá consigo una disminución sensible de las emisiones de gases (fundamentalmente de hidrógeno) en la zona de trabajo, dado por el menor ataque que sufren las piezas. Esto disminuye también el volumen de residual líquido ácido que se genera, al prolongar el periodo de cambio de baños agotados y, al proteger las piezas, reduce la posibilidad de la pérdida de vida útil de las mismas con el ahorro de metal.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Boizán, M. A. (1988). Optimización (M. G. Ascanio Ed.).
- Buralla, E. (2012). Estudio del efecto de los inhibidores de armaduras del hormigón. (Master), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/17809/ESTUDIO%20DEL%20EFECTO%20DE%20LOS%20INHIBIDORES%20DE%20LA%20CORROSI%3%93N%20EN%20ARMADURAS%20DEL%20HORMIG%3%93N.pdf?sequence=1>
- Camejo, J. J., y Domínguez, J. A. (2015). Métodos químico-tecnológicos de protección contra la corrosión. In. Disponible en: [https://www.researchgate.net/profile/Juan-Camejo-Giniebra/publication/323176272\\_Metodos\\_quimico-tecnologicos\\_de\\_proteccion\\_contra\\_la\\_corrosion/links/5a88be28a6fdcc6b1a3f8889/Metodos-quimico-tecnologicos-de-proteccion-contra-la-corrosion.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Juan-Camejo-Giniebra/publication/323176272_Metodos_quimico-tecnologicos_de_proteccion_contra_la_corrosion/links/5a88be28a6fdcc6b1a3f8889/Metodos-quimico-tecnologicos-de-proteccion-contra-la-corrosion.pdf)
- Carrillo, J. (2014). Estudio de la recuperación del zinc presente en los baños agotados de decapado procedentes de las industrias de galvanizado de zinc en caliente mediante técnicas electroquímicas. (Doctorado), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. Disponible: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/39370/Carrillo%20-%20Estudio%20de%20la%20recuperaci%F3n%20del%20zinc%20presente%20en%20los%20ba%F1os%20agota>
- CEN. (1981). NC. 12-03-01.1981. SISTEMA DE NORMAS PARA LA PROTECCION CONTRA LA CORROSION. Preparacion de las superficies metalicas para la aplicacion de los recubrimientos. Requisitos generales. In (pp. 20). La Habana: Unidad poligráfica CEN.
- CEN. (1987). NC. 12-04-39.1987. INHIBIDORES DE CORROSION ACIDA. Métodos de determinación de la capacidad protectora durante el decapado ácido de metales. In (pp. 14). La Habana: Unidad poligráfica CEN.
- Domínguez, J. A., Castro, D. M., Matos, R., y Hing, R. (1987). Introducción a la corrosión y protección de metales. Habana: Ministerio de Educación Superior.
- Pizarro, R. (2006). Protección contra la corrosión mediante el empleo de inhibidores. Revista peruana de química e ingeniería química, 9(1), 25-32. Disponible en: <https://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/view/4043/3220>
- Prado, D. R. (2015). Productos naturales con efectos anticorrosivos y generadores de copolímeros. (Ingeniería), Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador. Disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/3770>
- Uhlig, H. H., y Revie, R. W. (2008). Corrosion And Corrosion Control. An Introduction To Corrosion Science And Engineering (E. J. W. a. Sons Ed. Fourth Edition ed.). Hoboken New Jersey