

Congreso Latinoamericano de Corrosión Medellín - Colombia Latincorr 2014

Evaluación Termodinámica de la Corrosión del Hierro en Ambientes con Cloruros y Cianuros

Hernán Zapata Gamarra
Perú

RESUMEN

El presente trabajo trata del uso de los diagramas potencial – pH, para la evaluación de la corrosión del hierro en presencia de cianuro a pH entre 10 y 14 y de cloruro a pH entre 0 y 7; las concentraciones a evaluar para el cianuro irán desde 0,26 mg/L hasta 260 mg/L y para el cloruro desde 0,35 mg/L hasta 35,5 mg/L . Para el cianuro se obtuvo que cuando la concentración de éste aumenta, el potencial del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/\text{Fe}$ disminuye, lo que favorece la corrosión del metal por la presencia de éste anión en la solución; para el cloruro se obtuvo que éste cataliza la reacción de corrosión debido a que forma el complejo cloro de hierro (II) y éste al hidrolizarse, además de bajar el pH, libera iones cloruro que estarán disponibles para seguir acomplejando a más hierro, por otro lado al aumentar la concentración de dicho anión, hace que el potencial del par redox $[\text{FeCl}]^+/ \text{Fe}$ disminuya, lo cual favorece a la corrosión, tal cual ocurre en la corrosión por picadura.

Palabras clave : Diagramas potencial – pH, cloruro, cianuro, corrosión del hierro

INTRODUCCIÓN

Los diagramas potencial – pH, también denominados diagramas de Pourbaix, en honor al químico ruso que los elaboró en el año 1938, son una buena herramienta termodinámica para predecir, conociendo los valores de potencial y pH, las zonas de inmunidad, pasividad y corrosión de un material en diversos medios¹.

Se eligió al cloruro debido a que se le encuentra en abundancia en nuestras aguas superficiales desde 10^{-4} M en el agua potable (pH aproximado 6,5) hasta 1 M en el agua de mar (pH aproximado 8)², mientras que al cianuro se le utiliza mucho en la minería para lixiviar oro y plata a pH siempre mayores de 10, debido a que la hidrólisis del cianuro podría provocar la formación de cianuro de hidrógeno, el cual es un veneno muy potente; en este tipo de industria, las concentraciones van desde 10^{-2} M en el proceso mismo, hasta 10^{-5} M en sus aguas residuales³.

Los diagramas potencial – pH, fueron elaborados en el programa termodinámico HSC⁴, el cual además de los valores de pH y potencial antes mencionados, necesita concentraciones de hierro en la solución, para realizar los diagramas de equilibrio; por ello para las soluciones cianuradas se utilizó 10^{-2} a 10^{-4} M Fe, las cuales son en promedio las que se encuentran en la industria minera, mientras que para el ambiente clorurado, las concentraciones utilizadas fueron de 10^{-3} a 10^{-5} M Fe.

La corrosión producida por los aniones en estudio, son de diferente tipo, y ello se obtiene de las figuras 1 y 2. En la figura 1 se aprecia que en presencia de cloruros existe una zona de pasividad, mientras que en la figura 2, ésta no existe, por tanto los cloruros pueden producir una corrosión denominada por picadura⁵, mientras que los cianuros no pueden producir este tipo de corrosión.

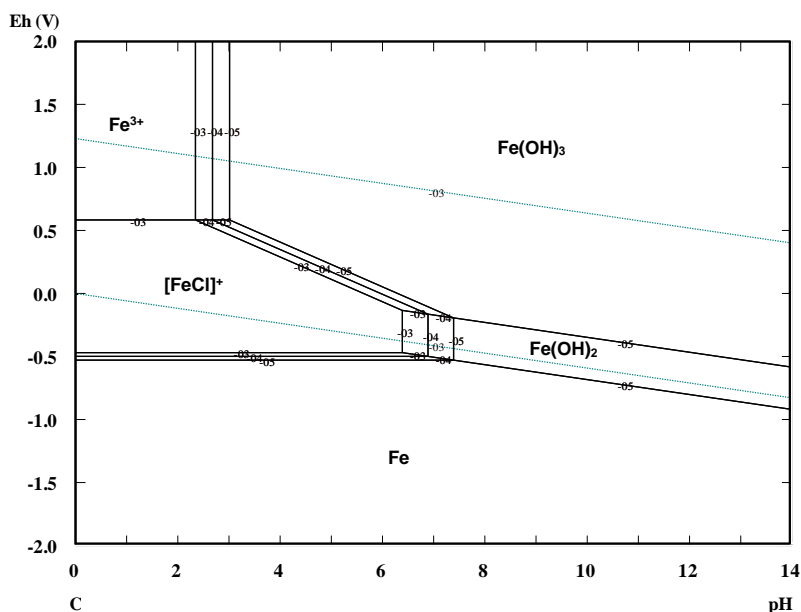


Figura 1 : Diagrama Eh – pH del hierro en ambiente clorurado : 10^{-3} M a 10^{-5} M Fe y 10^{-3} M Cl⁻

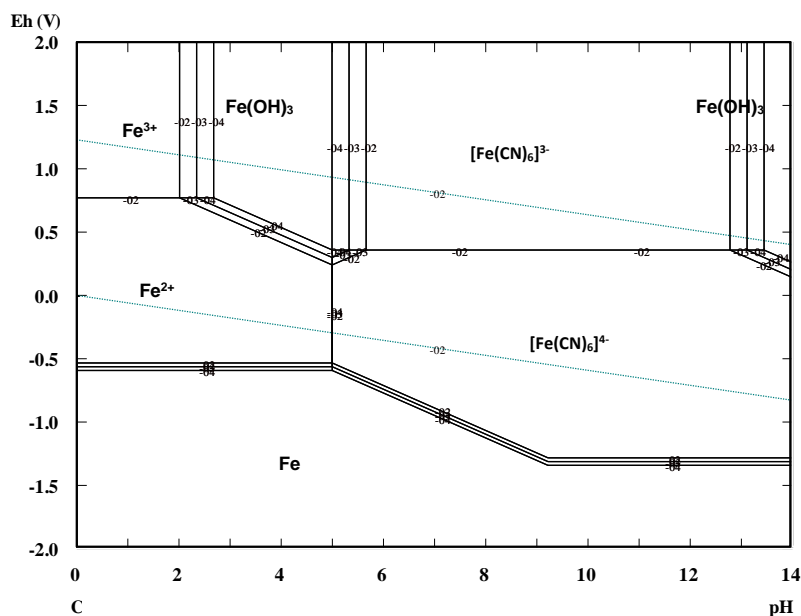
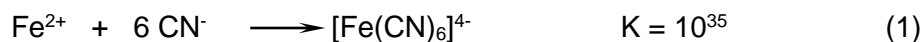


Figura 2 : Diagrama Eh – pH del hierro en ambiente cianurado : de 10^{-2} M a 10^{-4} M Fe y 10^{-3} M CN⁻

Como se aprecia en la figura 3, en ambientes libres de los iones cianuros, se forma una película de pasividad por encima de pH 10, mientras que en presencia de éste anión, dicha película desaparece, debido al acomplejamiento del hierro (figura 2), ello es debido al muy alto valor de la constante de formación para dicho compuesto⁶ :



Lo que sucede en el caso del ión cloruro a pH menores a 7 es que en lugar de formarse el ión ferroso, se forma el complejo cloro de hierro (II), el cual como se aprecia en la figura 1 y 3, no tiene un potencial tan bajo, lo que haría esperar que no tenga mucho efecto sobre la corrosión del hierro, pero como queda demostrado en diversas investigaciones⁷, el potencial de picado en presencia del ión cloruro baja notablemente debido a la mediana estabilidad que presenta dicho complejo formado⁶ :

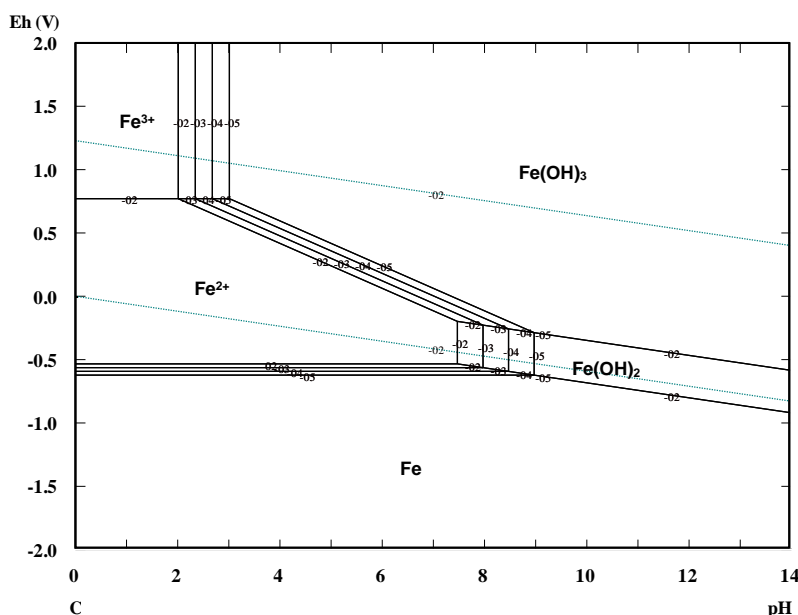
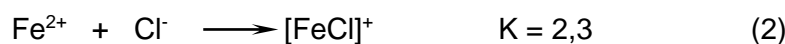


Figura 3 : Diagrama Eh – pH del hierro : 10^{-2} M a 10^{-5} M Fe

Finalmente nos faltaría anotar que el potencial del oxígeno es función también del pH, como se puede apreciar en la figura 3, y con las semireacciones de éste agente oxidante en estos diferentes medios, se puede tener los datos tabulados de los potenciales tal cual se muestran en la tabla 1 :

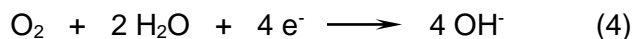
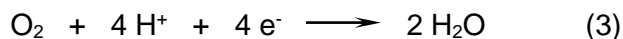


Tabla 1
Potenciales de reducción del oxígeno a diferentes pH

pH	E° para ecuación (3) V
0	1,22
1	1,17
2	1,09
3	1,04
4	0,99
5	0,92
6	0,88
7	0,81

pH	E° para ecuación (4) V
8	0,74
9	0,71
10	0,66
11	0,59
12	0,53
13	0,46
14	0,40

RESULTADOS

Caso 1 : Hierro en ambientes cianurados

Como se aprecia en la figura 2, los potenciales no cambian grandemente con la variación de la concentración del hierro, por ello realizaremos el estudio en la media de las concentraciones mencionadas anteriormente, es decir a 10^{-3} M Fe; para el cianuro, las concentraciones a utilizar fueron desde 10^{-2} hasta 10^{-4} M CN^- y los pH desde 10 hasta 14. Las semireacciones de reducción analizadas son :



En la figura 4 se aprecia que a medida que el pH aumenta, el potencial del hierro disminuye, lo que indica que se hace más propenso a la corrosión, tal como se tabula en la tabla 2 :

Tabla 2
Potenciales de reducción del hierro a diferentes pH

pH	E° para ecuación (5) V
10	- 0,67
11	- 0,74
12	- 0,80
13	- 0,87
14	- 0,93

pero si evaluamos los potenciales de la celda completa, es decir la combinación de las reacciones (4) y (5), obtendremos la reacción (7); los datos para dicha reacción son tabulados en la tabla 3, y estos se obtienen de la combinación de las tablas 1 y 2 :

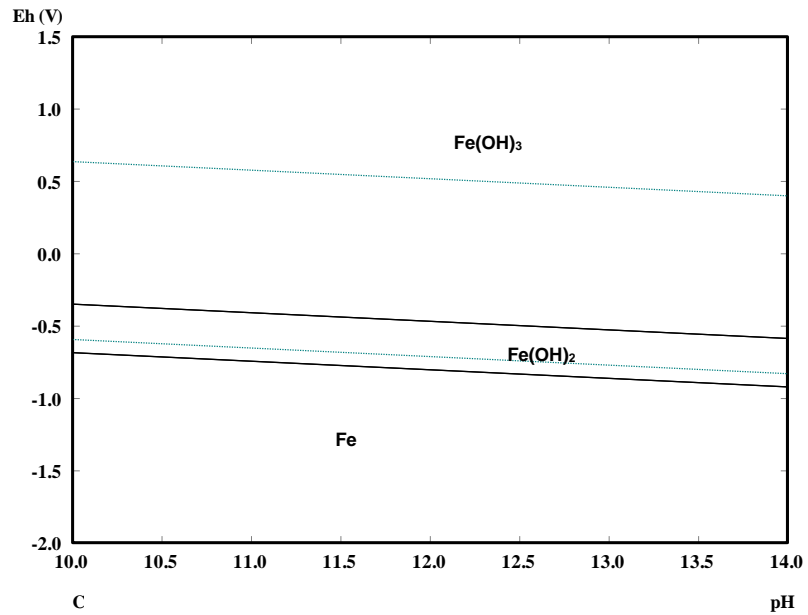
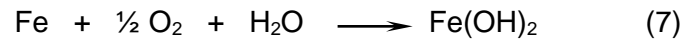


Figura 4 : Diagrama Eh - pH del hierro : 10^{-3} M Fe

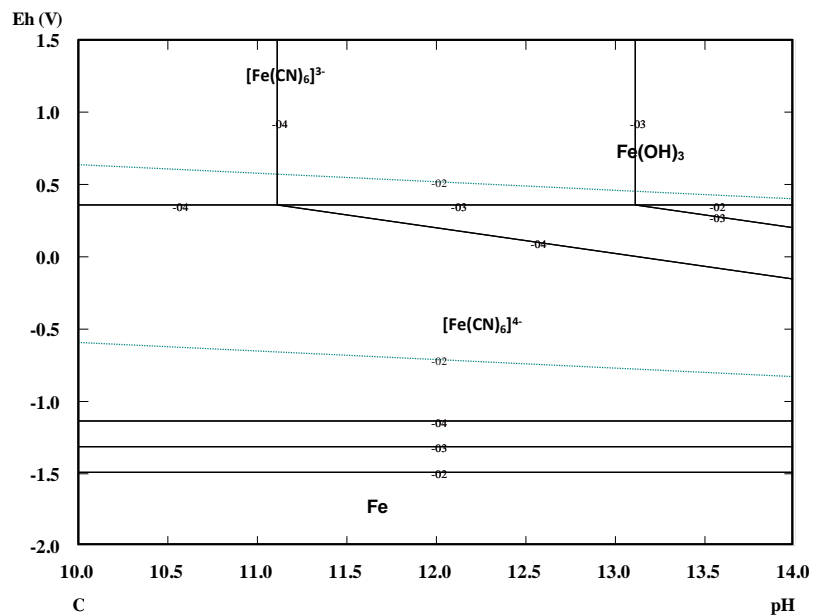


Figura 5 : Diagrama Eh – pH del hierro en ambiente cianurado : de 10^{-2} M a 10^{-4} M CN^- y 10^{-3} M Fe

Tabla 3
Potenciales de la oxidación del hierro por oxígeno a diferentes pH

pH	E° para ecuación (7) V
10	1,33
11	1,33
12	1,33
13	1,33
14	1,33

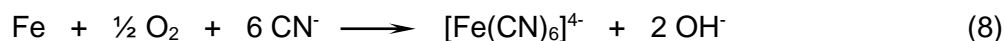
Como podemos apreciar de la tabla 3, el potencial de celda es constante e independiente de la variación del pH.

En la figura 5 se aprecia que a medida que el pH aumenta, el potencial del hierro en presencia de cianuro permanece constante, lo que indicaría una no dependencia a la propensión de corrosión con una elevación del pH, tal como se tabula en la tabla 4 :

Tabla 4
Potenciales de reducción del hierro en medio cianurado a diferentes pH

pH	E° para ecuación (6) V		
	10⁻² M CN⁻	10⁻³ M CN⁻	10⁻⁴ M CN⁻
10 – 14	-1,49	-1,32	-1,15

pero si evaluamos los potenciales de la celda completa, es decir la combinación de las reacciones (4) y (6), obtendremos la reacción (8); los datos para dicha reacción son tabulados en la tabla 5, y estos se obtienen de la combinación de las tablas 1 y 4 :



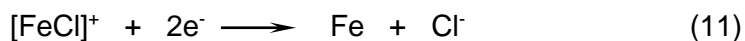
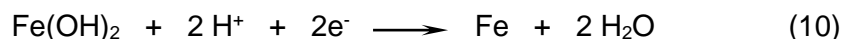
Como podemos apreciar de la tabla 5, el potencial de celda no es constante, y por tanto depende del pH; a pH mas altos, la propensión a la corrosión del hierro disminuye. Además, a medida que la concentración de cianuro aumenta, también aumenta la tendencia del hierro a la corrosión.

Tabla 5
Potenciales de la oxidación del hierro por oxígeno en medio cianurado a diferentes pH

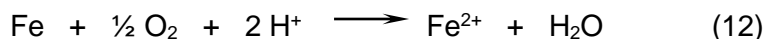
pH	E° para ecuación (8) V		
	10 ⁻² M CN ⁻	10 ⁻³ M CN ⁻	10 ⁻⁴ M CN ⁻
10	2,15	1,98	1,81
11	2,08	1,91	1,74
12	2,02	1,85	1,68
13	1,95	1,78	1,61
14	1,89	1,72	1,55

Caso 2 : Hierro en ambientes clorurados

Como se aprecia en la figura 3, los potenciales no cambian grandemente con la variación de la concentración del hierro, por ello realizaremos el estudio en el medio de las concentraciones mencionadas anteriormente, es decir a 10⁻⁴ M Fe; para el cloruro las concentraciones a utilizar serán desde 10⁻³ hasta 10⁻⁵ M Cl⁻, que es la concentración que encontramos en las aguas superficiales no marinas y finalmente los pH evaluados irán de pH 7 a pH 0. Las semireacciones de reducción analizadas son :



En la figura 6 se aprecia que a medida que el pH disminuye, el potencial de reducción del hierro permanece constante, - 0,59 V, lo que indicaría que la propensión a la a la corrosión, es independiente del pH, pero si evaluamos los potenciales de la celda completa, es decir la combinación de las reacciones (3) y (9), obtendremos la reacción (12); los datos para dicha reacción son tabulados en la tabla 6, y estos se obtienen de la combinación de la tabla 1 y el potencial de reducción antes mencionado :



Como podemos apreciar de la tabla 6, el potencial de celda aumenta, a medida que el pH disminuye.

Tabla 6
Potenciales de la oxidación del hierro por oxígeno a diferentes pH

pH	E° para ecuación (12) V
7	1,40
6	1,47
5	1,51
4	1,58
3	1,63
2	1,68
1	1,76
0	1,81

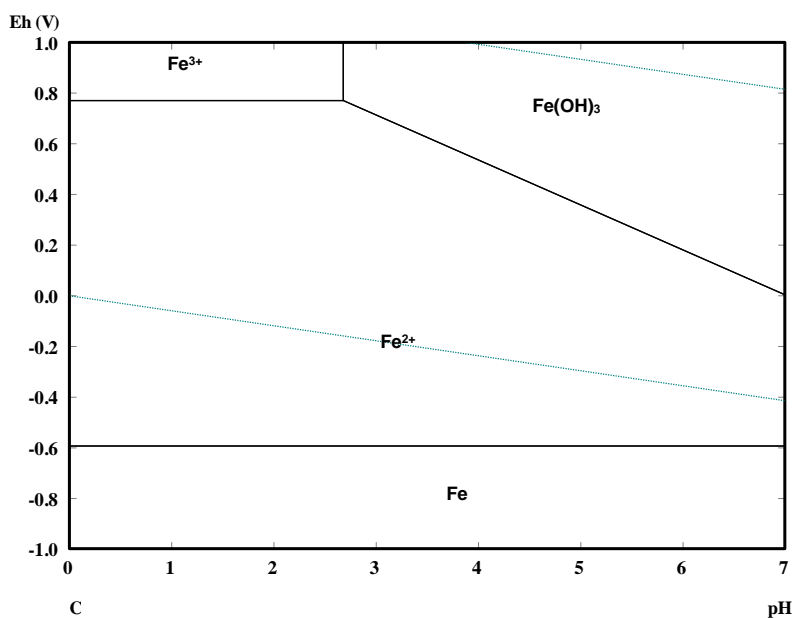


Figura 6 : Diagrama Eh - pH del hierro : 10^{-4} M Fe

En la figura 7 se aprecia que a medida que el pH disminuye, el potencial del hierro con 10^{-3} M Cl⁻ permanece constante; con 10^{-2} M Cl⁻ a pH 7 es -0,51 V y luego aumenta a un potencial constante, y finalmente con 10^{-4} M Cl⁻, a pH 7 y 6 el potencial es -0,51 V y -0,45 V, para luego subir y permanecer constante a pH más ácidos; todo lo anteriormente expuesto haría pensar que a medida que el pH disminuye el hierro es menos propenso a sufrir corrosión en ambientes clorurados. Los datos de potencial se tabulan en las tablas 7 y 8 :

Tabla 7

Potenciales de reducción del hierro en medio clorurado a diferentes pH y para la reacción (10)

pH	E° para ecuación (10) V		
	10^{-3} M Cl^-	10^{-4} M Cl^-	10^{-5} M Cl^-
7		-0,51	-0,51
6			-0,45

Tabla 8

Potenciales de reducción del hierro en medio clorurado a diferentes pH y para la reacción (11)

pH	E° para ecuación (11) V		
	10^{-3} M Cl^-	10^{-4} M Cl^-	10^{-5} M Cl^-
7	-0,51		
6	-0,51	-0,47	
5 – 0	-0,51	-0,47	-0,44

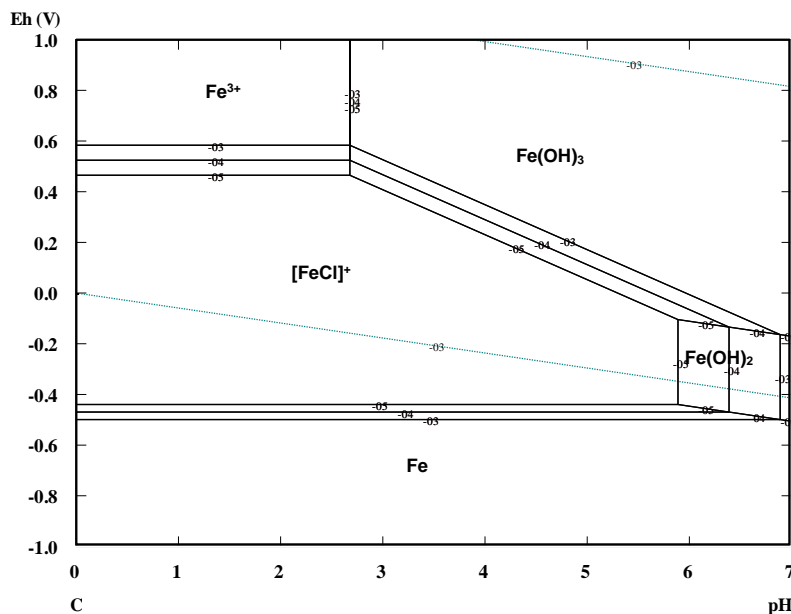


Figura 7 : Diagrama Eh – pH del hierro en ambiente clorurado : de 10^{-3} M a 10^{-5} M Cl^- y 10^{-4} M Fe

pero si evaluamos los potenciales de la celda completa, es decir la combinación de las reacciones (3) con las ecuaciones (10) y (11), obtendremos las reacciones (13) y (14); los datos para dichas reacciones se encuentran tabulados en la tabla 9, y estos se obtienen de la combinación de la tabla 1 con las tablas 7 y 8 :

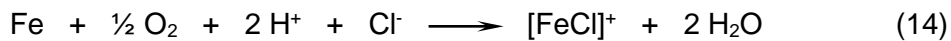
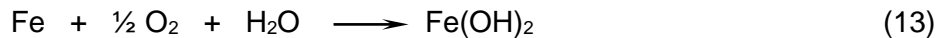
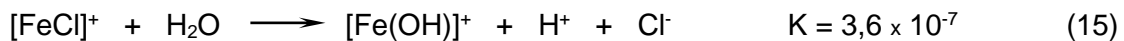


Tabla 9
Potenciales de la oxidación del hierro por oxígeno en medio clorurado a diferentes pH y para la reacción (13) y (14)

pH	E° para las ecuaciones (13) y (14)		
	V		
	10⁻³ M Cl⁻	10⁻⁴ M Cl⁻	10⁻⁵ M Cl⁻
7	1,32	1,32	1,32
6	1,39	1,35	1,33
5	1,43	1,39	1,36
4	1,50	1,46	1,43
3	1,55	1,51	1,48
2	1,60	1,56	1,53
1	1,68	1,64	1,61
0	1,73	1,69	1,66

Como podemos apreciar de la tabla 9, el potencial de celda no es constante, y por tanto depende del pH; a pH mas bajos, la propensión a la corrosión del hierro aumenta. Además, a medida que la concentración de cloruro aumenta, también aumenta la tendencia del hierro a la corrosión, que es justamente lo que ocurre en la llamada corrosión por picadura : al inicio el hierro en medio clorurado se oxida, formando el complejo cloro de hierro (II), según la inversa de la ecuación (11), luego éste complejo se hidroliza siguiendo la siguiente reacción⁶ :



Lo anterior ocasiona que a medida que sucede la hidrólisis, el medio se hace cada vez más ácido y queda ión cloruro libre para que siga acomplejando a mas iones ferroso, pero a medida que el pH baja también aumenta la concentración de iones hidronio, haciendo que la reacción (15) se desplace hacia la izquierda, siguiendo el principio de Le Chatelier, por tanto a pH más ácidos el complejo cloro de hierro (II) se hace más estable, evitando así que el cloruro siga actuando como catalizador, por ello el diagrama Eh – pH quedaría como el de la figura 8; lo anterior también se aplica para el ión cloruro, a medida que éste aumenta, el complejo se hace más estable.

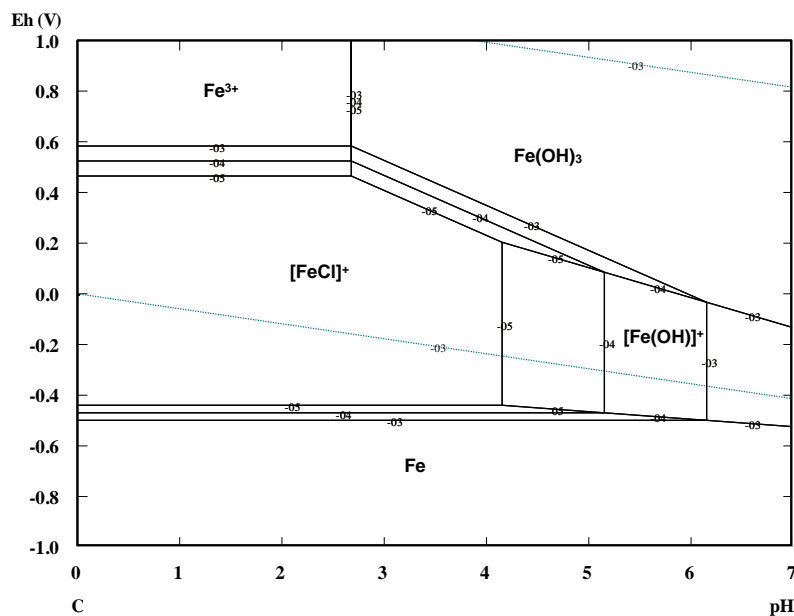


Figura 8 : Diagrama Eh – pH del hierro en ambiente clorurado : de 10^{-3} M a 10^{-5} M Cl^- y 10^{-4} M Fe

CONCLUSIONES

La corrosión del hierro en presencia del ion cianuro, hace que no se forme la película de pasividad, haciendo que se realice una corrosión generalizada del material y además ésta se ve favorecida porque este ion, baja el potencial de reducción del hierro, haciéndolo más propenso a la corrosión. Además el potencial de celda de corrosión se ve favorecido a pH menos alcalinos, por lo cual nos convendría trabajar a pH más altos y también éste potencial de celda aumenta, cuando aumenta la concentración del ion cianuro, lo cual nos favorece cuando una minera realiza el tratamiento de agua de su proceso para eliminar y/o bajar la concentración de éste anión.

En cuanto a la presencia del ion cloruro en la solución, éste actúa como catalizador, porque favorece la formación del complejo cloro hierro (II), el cual es estable. El tipo de corrosión que genera este anión, es por picadura, y dentro de ésta el pH baja debido justamente a la hidrólisis de dicho complejo. Además el potencial de celda de corrosión se ve favorecido no solo a pH ácidos, sino también a la elevación de la concentración del cloruro, lo cual ocasiona que el complejo se haga mucho más estable.

REFERENCIAS

1. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Ed. Pergamon Press. Londres. 1966.
2. Zumdahl S, Zumdahl S. Chemistry. Ed. Assistant Jill Clark. USA. 2009.
3. Smith A., Mudder T. The chemistry and treatment of cyanidation wastes. Mining Journal Books. Londres. 1991.
4. Outokumpu HSC Chemistry for Windows Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database [Programa informático] ver 5.11 [Finland, 2002]

5. Zavaleta N. Corrosión. Ed. Concytec. Perú. 2012.
6. Speinght J. Lange's handbook of chemistry. Ed. Mc Graw-Hill. New York. 2005.
7. Cifuentes G., Simpson J., Vargas C. Fundamentos de corrosión y protección de metales. Ed. Universidad de Santiago. Chile. 2006.