



**UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA**  
“Calidad, Pertinencia y Calidez”  
**UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD**  
**CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL  
TÍTULO DE INGENIERA QUÍMICA**

**TEMA:**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES  
EN ACERO EN MEDIOS CIANURADOS Y DE TIUREA  
SUCEPTIBLES AL DETERIORO UTILIZANDO TÉCNICAS  
ELECTROQUÍMICAS EN LA EMPRESA MINERA FRANROMEC,  
UBICADA EN EL CANTÓN CAMILO PONCE ENRÍQUEZ,  
PROVINCIA DEL AZUAY, 2015.**

**AUTORA:**

**DIANA CAROLINA TELLO ROMÁN**

**TUTOR:**

**DR. HUGO ROMERO BONILLA, MG. SC.**

**MACHALA - EL ORO - ECUADOR  
2015**

## **CERTIFICACIÓN**

El presente trabajo de Titulación “ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES EN ACERO EN MEDIOS CIANURADOS Y DE TIOUREA SUCEPTIBLES AL DETERIORO UTILIZANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN LA EMPRESA MINERA FRANROMEC, UBICADA EN EL CANTÓN CAMILO PONCE ENRÍQUEZ, PROVINCIA DEL AZUAY, 2015.”, realizado por el autor Srta. Diana Carolina Tello Román, egresada de la Carrera de Ingeniería Química, ha sido prolijamente dirigida y revisada, por lo tanto autorizo su presentación previa a la obtención del título de Ingeniera Química.

Dr. Hugo Ítalo Romero Bonilla, Mg. Sc.

**TUTOR**

## **CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORIA**

Yo Diana Carolina Tello Román , con cédula de ciudadanía 070602360-3, egresada de la Carrera de Ingeniería Química de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud, de la Universidad Técnica de Machala, responsable del Presente Trabajo de Titulación titulado “ESTUDIO COMPARATIVO DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES EN ACERO EN MEDIOS CIANURADOS Y DE TIOUREA SUCEPTIBLES AL DETERIORO UTILIZANDO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN LA EMPRESA MINERA FRANROMEC, UBICADA EN EL CANTÓN CAMILO PONCE ENRÍQUEZ, PROVINCIA DEL AZUAY, 2015”, Certifico que la responsabilidad de la investigación, resultados y conclusiones del presente trabajo pertenecen exclusivamente a mi autoría; una vez que ha sido aprobada por mi Tribunal de Sustentación autorizando su presentación. Deslindo a la Universidad Técnica de Machala de cualquier delito de plagio y cedo mis derechos de Autor a la Universidad Técnica de Machala para ella proceda a darle el uso que crea conveniente.

---

Diana Tello Román  
C.I. 0706023603  
AUTORA

## **RESPONSABILIDAD**

El presente trabajo de titulación: resultados, conclusiones y recomendaciones son de responsabilidad única y exclusiva del autor.

Diana Tello Román  
C.I. 0706023603-3

## **DEDICATORIA**

A Dios, por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a valorarlo cada día más.

A mis padres, Kleber Tello y Rita Román, por ser el pilar más importante y demostrarme siempre su cariño y apoyo incondicional sin importar nuestras diferencias de opiniones, porque con sus consejos han sabido guiarme para culminar mi carrera profesional.

A mis hermanos por ser mis grandes y mejores amigos, que junto a sus ideas hemos pasado momentos inolvidables, siempre los llevo en mi corazón y en mi mente.

A mis tíos/as y primos, por su apoyo y por demostrarme la gran fe que tienen en mí.

A mis amigas Lucinda y Dévora por haber logrado nuestro gran objetivo con mucha perseverancia. A Betsy y Juliza por demostrarme que podemos ser grandes amigas y colegas en un futuro.

A Alexander Rendón, por estar y por ser incondicional a cada momento y porque juntos lograremos grandes logros.

---

Diana Tello Román  
**AUTORA**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco principalmente a Dios, a mis padres y a toda mi querida familia, por haberme permitido y ayudado a desarrollar el presente trabajo de investigación.

Mi sincero agradecimiento a la UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA y en especial a la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud que me ha formado como profesional, a nuestros profesores por entregarnos sus conocimientos, paciencia y comprensión que forjaron un espíritu de esfuerzo motivándome a alcanzar la meta propuesta.

A mi asesor de tesis el Dr. Hugo Romero Bonilla, por la orientación y ayuda que me brindó para la realización de esta tesis, por su apoyo y amistad que me permitieron aprender mucho más.

Al Dr. PhD Claudio Suarez por su ardua enseñanza y experiencia compartida a través de este estudio.

Al Dr. Patricio Carrera G. por brindarme la oportunidad de trabajar en su laboratorio.

## **LA AUTORA**

## ÍNDICE

|   |       |
|---|-------|
| CERTIFICACIÓN .....   | ii    |
| CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORIA .....   | iii   |
| RESPONSABILIDAD .....   | iv    |
| DEDICATORIA .....   | v     |
| AGRADECIMIENTOS .....   | vi    |
| RESÚMEN .....   | xiii  |
| INTRODUCCIÓN .....  | xv    |
| JUSTIFICACIÓN. ....   | xvi   |
| PROBLEMA.....   | xvii  |
| OBJETIVOS. ....   | xviii |
| Objetivo General .....  | xviii |
| Objetivos Específicos.....  | xviii |
| PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN. ....  | xviii |
| HIPÓTESIS. ....   | xviii |
| VARIABLES. ....   | xix   |
| Variables Independiente.....  | xix   |
| Variable Dependiente.....   | xix   |
| 1. MARCO TEÓRICO.....   | 1     |
| 1.1. MINERÍA.....   | 1     |
| 1.2. MINERÍA EN EL ECUADOR.....   | 1     |
| 1.2.1 Minería en la región sur del Ecuador.....                                       | 2     |
| 1.2.2 Minería en la provincia del Azuay.....  | 3     |
| 1.2.3 Producción minera en Camilo Ponce Enriquez, Provincia del Azuay. ....           | 4     |
| 1.3. COMPAÑÍA MINERA FRANROMEC – PLANTA DE BENEFICIOS METALURGICOS “PAZ- BORJA” ..... | 5     |
| 1.3.1 Datos generales.....  | 5     |
| 1.3.2 Sustancias de minerales a procesar.....   | 7     |
| 1.4. PROCESO DE LIXIVIACIÓN.....  | 10    |
| 1.4.1 Lixiviación natural.....  | 10    |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 1.4.2   | Lixiviación química minera.....  | 10 |
| 1.4.3   | Lixiviación con cianuro.....   | 11 |
| 1.4.4   | Lixiviación por tiourea.....   | 11 |
| 1.4.5   | Insumos del proceso de Lixiviación.....  | 12 |
| 1.4.5.1 | <i>Mineral</i> .....   | 12 |
| 1.4.5.2 | <i>Agua</i> .....  | 12 |
| 1.4.5.3 | <i>Cianuro</i> .....   | 12 |
| 1.4.5.4 | <i>Tiourea</i> .....   | 13 |
| 1.4.5.5 | <i>Óxido de calcio</i> .....   | 13 |
| 1.5.    | AGENTES DE LIXIVIACIÓN DE ORO.....   | 14 |
| 1.5.1   | Cianuro como agente lixivante.....   | 14 |
| 1.5.2   | Tiourea como agente lixivante.....   | 15 |
| 1.6.    | ACERO.....   | 16 |
| 1.6.1   | ACEROS AL CARBONO.....   | 16 |
| 1.6.2   | CLASIFICACION DE ACEROS.....   | 16 |
| 1.6.2.1 | <i>Aceros estructurales</i> .....  | 16 |
| 1.6.2.2 | <i>Aceros aleados</i> .....  | 17 |
| 1.6.2.3 | <i>Aleaciones de acero</i> .....   | 18 |
| 1.6.2.4 | <i>Aceros inoxidable</i> .....   | 19 |
| 1.6.2.5 | <i>Aceros anticorrosivos</i> .....   | 19 |
| 1.7.    | FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN.....                                      | 20 |
| 1.7.1   | Corrosión en acero.....  | 20 |
| 1.7.1.1 | <i>Oxidación directa</i> .....   | 20 |
| 1.7.2   | Corrosión de los metales.....  | 21 |
| 1.7.3   | Productos de la corrosión del hierro en medio cianurado y en medio de tiourea. ... | 23 |
| 1.7.4   | Corrosión en las industrias.....   | 24 |
| 1.7.5   | Formas de corrosión.....   | 25 |
| 1.7.6   | Corrosión electroquímica.....  | 26 |
| 1.7.7   | Tipos de corrosión.....  | 27 |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| 1.7.6.1  | <i>Corrosión Uniforme.</i>   | 27 |
| 1.7.6.2  | <i>Corrosión por picadura.</i>   | 28 |
| 1.7.6.3  | <i>Corrosión por Cavitación.</i>   | 28 |
| 1.7.6.4  | <i>Corrosión Intergranular.</i>  | 28 |
| 1.7.6.5  | <i>Corrosión Galvánica.</i>  | 29 |
| 1.7.6.6  | <i>Corrosión por Fatiga.</i>   | 29 |
| 1.7.6.7  | <i>Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.</i>                                 | 29 |
| 1.7.6.8  | <i>Corrosión por hendidura.</i>  | 29 |
| 1.7.8    | Cinética de corrosión.   | 30 |
| 1.7.7.1  | <i>Polarización.</i>   | 30 |
| 1.7.7.2  | <i>Pasivación</i>  | 31 |
| 1.8.     | MÉTODOS DE EVALUACIÓN CORROSIÓN.   | 32 |
| 1.8.1    | Voltametría cíclica.   | 32 |
| 1.8.2    | Curvas de polarización.  | 33 |
| 1.8.3    | Curvas transiente- Open Circuit Potencial (OCP).                                   | 34 |
| 1.8.4    | Curvas estacionarias de polarización.  | 35 |
| 1.8.5    | Potenciostato.   | 36 |
| 1.8.5.1  | <i>Celdas electroquímicas.</i>   | 38 |
| 1.8.6    | Microestructura del acero a través de la microscopia electrónica de barrido (SEM). | 38 |
| 1.8.6.1  | <i>Microscopía Electrónica de Barrido, uso de Microscopio Phenom Pro</i>           | 39 |
| 1.8.6.2  | <i>Microscopía electrónica de barrido SEM- EDX.</i>                                | 40 |
| 2.       | METODOLOGÍA.   | 41 |
| 2.1      | LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN   | 41 |
| 2.1.1.   | Tipo de Investigación  | 42 |
| 2.1.1.1. | <i>Descriptiva</i>   | 42 |
| 2.1.1.2. | <i>Experimental</i>  | 42 |
| 2.2      | UNIVERSO Y MUESTRA.  | 42 |
| 2.3      | DISEÑO DE EXPERIMENTOS.  | 42 |
| 2.4      | MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS.  | 43 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.4.1 | Materiales de seguridad.....  | 43 |
| 2.4.2 | Reactivos.....  | 43 |
| 2.4.3 | Equipos.....  | 44 |
| 2.4.4 | Material de vidrio.....   | 44 |
| 2.4.5 | Otros materiales.....   | 45 |
| 2.5   | PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....  | 45 |
| 2.5.1 | CORTE DE LAS PROBETAS.....  | 45 |
| 2.6   | EMPOTRADO DE LAS MUESTRAS A LA CELDA ELECTROQUÍMICA.....                                  | 46 |
| 2.7   | DESCRIPCIÓN DE LOS MEDIOS CORROSIVOS.....   | 47 |
| 2.7.1 | Preparación de los medios corrosivos.....   | 47 |
| 2.8   | LIMPIEZA DE ELECTRODOS DE TRABAJO.....  | 48 |
| 2.8.1 | Pulido del acero.....   | 48 |
| 2.9   | ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS PARA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....              | 49 |
| 2.9.1 | Curvas de resistencia a la polarización.....  | 50 |
| 2.9.2 | Velocidad de corrosión.....   | 51 |
| 2.10  | MORFOLOGÍA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON ANÁLISIS DISPERSIVO DE RAYOS X..... | 53 |
| 3.    | RESULTADOS Y DISCUSIONES.....   | 56 |
| 3.1   | ENSAYOS ACELERADOS DE LABORATORIO.....  | 56 |
| 3.1.1 | Curvas de Potencial Circuito Abierto.....   | 56 |
| 3.1.2 | Curvas de polarización de Tafel.....  | 57 |
| 3.1.3 | Cálculos de la velocidad de corrosión.....  | 62 |
| 3.1.4 | Ensayo de corrosión por gravimetría (pérdida de peso del acero).....                      | 63 |
| 3.1.5 | Análisis de la composición química del acero.....   | 67 |
| 3.1.6 | Análisis rayos X.....   | 67 |
| 4.    | CONCLUSIONES.....   | 72 |
| 5.    | RECOMENDACIONES.....  | 74 |
| 6.    | BIBLIOGRAFÍA.....   | 75 |
|       | ANEXOS.....   | 78 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Proyectos mineros actuales en el Ecuador.   | 3  |
| Figura 2. Compañía minera Franromec, planta de beneficio de minerales.  | 5  |
| Figura 3. Diagrama General del Proceso de Recuperación del Oro, en la Compañía Minera Franromec.  | 8  |
| Figura 4. Tipos de corrosión de metales y aleaciones.   | 22 |
| Figura 5. Diagrama de las formas más frecuentes de corrosión.   | 26 |
| Figura 6. Curvas de polarización para acero a285 en contacto con il y nacl 1m. Potenciales medidos con electrodo de referencia de ag/ agcl.                           | 31 |
| Figura 7. Perfil voltamétrico de 1,5-bis-(2-tienil)-1,4-pentadien-3-ona. Interface: pt/0,025m 1,5-bis-(2-tienil)-1,4-pentadien-3-ona + 0,1m tbapf6 en acn. 100 mvs-1. | 33 |
| Figura 8. Curvas de polarización para acero a285 en contacto con il y nacl 1m. Potenciales medidos con electrodo de referencia de ag/ agcl.                           | 34 |
| Figura 9. Potencial de corrosión en función del tiempo para al nv-5083, aleaciones base al y zn en agua de mar.   | 35 |
| Figura 10. Curvas de polarización Tafel para las muestras de acero 4140 sin recubrimiento y con al-nb-n con diferentes voltajes bias.                                 | 36 |
| Figura 11. Potenciostato marca PARSTAT MC   | 37 |
| Figura 12. Montaje experimental para la realización de las medidas electroquímicas  | 38 |
| Figura 13. Microscopio electrónico de escáner 20 - 100 000x phenom prox   | 39 |
| Figura 14. Soporte de muestra para microscopio electrónico de barrido / metalográfico / sem   | 40 |
| Figura 15. Análisis de energía dispersa de rayos x / (edx) de acero.  | 40 |
| Figura 16. Fotografía satelital de la universidad técnica de machala  | 41 |
| Figura 17. Muestra de acero cortada para análisis electroquímicos   | 46 |
| Figura 18. Celda electroquímica utilizada para estudios electroquímicos de corrosión.   | 46 |
| Figura 19. Medios corrosivos preparados a distintas concentraciones de cianuro y tiourea para someter las muestras de acero.  | 47 |
| Figura 20. Kit de pulido especial para electrodos.  | 48 |
| Figura 21. Equipo potenciostato y la celda electroquímica empleados en este estudio.  | 49 |
| Figura 22. Muestras metálicas sometidas al análisis morfológico después de las pruebas electroquímicas.   | 53 |
| Figura 23. Accesorio del microscopio electrónico de barrido donde se colocaron las muestras de acero al carbono.  | 54 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 24. Morfología de la muestra metálica sometida a solución de cianuro 0,80 g/l   | 54 |
| Figura 25. Análisis elemental de la muestra metálica expuesta a la solución cianuro a 0,62 g/l   | 55 |
| Figura 26. Potencial de corrosión de las muestras metálicas a concentraciones bajas en función del tiempo de un acero al carbono sometido al ataque electroquímico a través de un potencióstato parstat mc.                    | 56 |
| Figura 27. Potencial de corrosión de acero al carbono a concentraciones de 0,80 g/l de cianuro y 1,24 g/l de tiourea en función del tiempo.  | 57 |
| Figura 28. Curvas de polarización por el método de tafel para muestras de acero sometidas a cianuro a concentraciones de 0,62 g/l para cianuro y 0,96 g/l para tiourea.  | 58 |
| Figura 29. Curvas de polarización por el método de tafel y sus pendientes anódicas y catódicas para muestras de acero sometidas a soluciones de 0,62 g/l para cianuro y 0,96 g/l para tiourea.                                 | 59 |
| Figura 30. Curvas de polarización por el método de tafel para muestras metálicas a concentraciones de 0,80 g/l de solución cianuro y 1,24 g/l de solución de tiourea.  | 60 |
| Figura 31. Curvas de polarización por el método de Tafel y sus pendientes anódicas y catódicas para las muestras metálicas sometidas a solución de cianuro y tiourea a concentraciones de 0,80 g/l y 1,24 g/l respectivamente. | 61 |
| Figura 32. Histograma de pérdida de peso en muestras de acero al carbono sometido a distintas concentraciones de cianuro y de tiourea en 30 días de exposición.  | 64 |
| Figura 33. Gráfica de corrosión por pérdida de peso.   | 65 |
| Figura 34. Velocidad de corrosión del acero al carbono a distintas concentraciones de tiourea y cianuro obtenidas en los ensayos de inmersión.   | 66 |
| Figura 35. Muestra la microscopía electrónica realizada a la muestra de acero luego de haber sido sometida a ataque electroquímico en solución de cianuro 0,80 g/l.  | 68 |
| Figura 36. Profundidad de ciertos puntos de picaduras del acero luego del ataque electroquímico en solución de 0,80 g/l de cianuro.  | 68 |
| Figura 37. Muestra la microscopía electrónica realizada a la muestra de acero luego de haber sido sometido a ataque electroquímico en solución de tiourea 1,24 g/l.  | 70 |
| Figura 38. Morfología del acero luego del ataque electroquímico en solución de 1,24 g/l de tiourea.  | 71 |

## RESÚMEN

La presente investigación consistió en evaluar la corrosión de muestras de acero al carbono utilizado en la planta de beneficio “Paz- Borja”. Material del cual están contruidos los tanques de lixiviación aurífera en la compañía minera FRANROMEC. Se determinó la velocidad de corrosión del acero en cuestión en dos medios agresivos, esto es, Cianuro a 620, 800 ppm y Tiourea a 960, 1240 ppm. Se utilizó un potenciostato multicanal y una celda electroquímica de tres electrodos con la que se obtuvieron curvas de polarización de Tafel, curvas Corriente- Potencial a circuito abierto, determinándose así la velocidad de corrosión a partir de la corriente de corrosión. Adicionalmente se calculó la velocidad de corrosión  $V_{\text{corr}}$  por gravimetría o pérdida de peso durante un mes de exposición. La morfología de la superficie de las muestras sometidas a los ensayos electroquímicos se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con Análisis dispersivo vía Rayos X (EDX).

Las curvas de polarización de las muestras metálicas en solución de tiourea presentaron densidades de corriente  $i_{\text{corr}}$ , mayores que las muestras en soluciones cianuradas, por lo que, la velocidad de corrosión de estas muestras es más acelerada que en el caso de las muestras sometidas a soluciones con Cianuro. Por su parte el análisis morfológico de las muestras metálicas en estudio a través de SEM y EDX, nos permite concluir que, en soluciones de tiourea, la corrosión es generalizada, mientras que, para el caso de soluciones cianuradas existe una corrosión localizada.

**Palabras clave:** *Acero al carbono, Velocidad de corrosión, cianuro, tiourea, SEM, EDX.*

## ABSTRACT

The present investigation was to evaluate the corrosion of carbon steel samples used in the beneficiation plant "Borja Paz". The material of which is constructed tanks are leaching gold FRANROMEC Mining Company. The corrosion rate of the steel in question was determined in two aggressive media, this is, Cyanide to 620-800 ppm and thiourea to 960-1240 ppm of concentration. A multichannel potentiostat was used and a three electrode electrochemical cell with which polarization curves were obtained Tafel, current-potential curves and open circuit. The corrosion rate was determined from the corrosion current obtained in different media in the above-mentioned Concentrations. Additionally the corrosion rate  $V_{\text{corr}}$  was calculated by gravimetry or weight loss during exposure a month. The surface morphology of the samples subjected to the electrochemical trials was assessed using scanning electron microscopy (SEM) with dispersive analysis via X-ray (EDX).

The polarization curves of metallic samples in thiourea solution presented current densities  $i_{\text{corr}}$ , older samples in cyanide solutions, therefore, the corrosion rate of these samples is faster in the case of steel in solutions with Cyanide. For its part, the morphological analysis of metal samples in a study Through SEM and EDX, we conclude that, in solutions of thiourea, corrosion is widespread, while para the case of steel in cyanide solutions exists a localized corrosion.

**Keywords:** *Carbon Steel, Corrosion rate, cyanide, thiourea, SEM, EDX*

## INTRODUCCIÓN

La actividad minera en el Ecuador se haya en un sitio muy transitorio, y uno de los grandes problemas que enfrentan las empresas mineras es la inestabilidad de los materiales de construcción para sus equipos expuestos a medios ambientales muy abrasivos así como agresivos, los cuales podrían afectar seriamente la eficiencia de los procesos productivos . Así, el área de estudio se ve vinculada a la planta de beneficio “Paz- Borja “, misma que, presta servicios de procesamiento de mineral a las compañías más cercanas con el fin de procesar las arenas, mismas que, pueden incluir las etapas de trituración y molienda, lixiviación por cianuración así como flotación, cuyo mineral de estudio puede definirse como sulfurado, para tales referencias.

Enfocando dicha investigación propuesta al proceso de lixiviación y sus alcances específicamente, podremos afirmar según la literatura, que en todos los casos donde el oro es sometido a un proceso de lixiviación con cianuro, la disolución está regida por los principios electroquímicos corrosión, en donde el mecanismo de reacción depende de cada sustancia lixivante. Razón por la que, como parte del estudio de pre factibilidad de un supuesto cambio de tecnología para la compañía minera FRANROMEC, se presente estudiar al factor de la corrosión de materiales que se encuentran en medio aeróbico y que son los más susceptibles a deterioro principalmente.

Desde la perspectiva industrial, la corrosión de los materiales es una causa de accidentes frecuentes y por tanto es de interés conocer los fenómenos y formas de prevención de éstos así como evitar reducciones en la vida de equipos y estructuras, considerando lo antes expuesto se propone el uso de las técnicas electroquímicas, así como las espectroscópicas, las cuales servirán para comparar los aceros en los medios más susceptibles al deterioro en una planta de procesamiento de mineral aurífero y así, determinar los mecanismos de corrosión en un medio dado, mismas en las que se pueden obtener parámetros de corrosión directamente relacionados con la cinética de los procesos.

## **JUSTIFICACIÓN.**

Los procesos productivos que se desarrollan en la minería, son realizados en ambientes muy agresivos tanto químicos como abrasivos que exponen a las estructuras y equipos de acero o concreto a un significativo deterioro.

El producto más común de la corrosión del hierro, la herrumbre, está compuesta de hematita y otros hidróxidos. Los agentes con los que el hombre tiene que luchar son el medio ambiente que lo rodea, la humedad, lluvias ácidas y otros ambientes que causan el retorno del metal a una forma más estable, similar a la de los minerales, comúnmente llamado tal efecto corrosión.

Este proyecto es de vital importancia, ya que permitirá conocer el tipo de corrosión y velocidad de corrosión de materiales de acero que se encuentran en medio aeróbico y que son más susceptibles a deterioro. El conocimiento de los fenómenos de corrosión y la puesta a punto de medidas eficaces contra ella, es una exigencia económica mundial como consecuencia del enorme consumo de los materiales metálicos.

La corrosión está ligada plenamente a la industria, es decir a problemas de seguridad y economía de procesamiento. Los ingenieros químicos son responsables de minimizar los costos, hacer control de proceso y mitigar el efecto de la corrosión en las operaciones industriales.

El impacto económico producto por la corrosión de los metales es medido en millones de dólares por año y se estima en aproximadamente el 4% del PIB (producto interno bruto) en los países industrializados.

Este trabajo busca entregar un soporte técnico en el área de corrosión de equipos para un estudio de pre factibilidad técnico – económica, que pretende evaluar un cambio de tecnología hidrometalurgia en el tratamiento de mineral aurífero. Los efectos asociados a la corrosión por este cambio de tecnología no han sido abordados en el contexto de la pre factibilidad, razón por la cual se propone en esta tesis estudiar este tema.

## **PROBLEMA**

La corrosión es un proceso espontáneo y continuo que afecta muy especialmente a los metales y aleaciones. Hierro en particular, se encuentra en la corteza terrestre en forma mineral, óxidos, sulfuros y sales. Así la corrosión se puede caracterizar como una reacción química o electroquímica entre un material. Usualmente un metal y su ambiente que produce un deterioro del material y sus propiedades.

En la diversidad de procesos industriales, la evaluación y control de la corrosión es una actividad que ha sido crucial dentro de las operaciones normales de una planta de procesamiento de minerales auríferos. En efecto, las pérdidas pueden ser directas, asociadas con el reemplazo de la parte dañada o indirectas, suponiendo paradas de planta imprevistas para efectuar reparaciones, pérdidas de producto en tanques, cañerías u otros, así como pérdidas de eficiencia en la producción.

Acero y aleaciones en general son materiales utilizados en procesos químicos, tuberías, equipos e instalaciones. En este sentido, la integridad de una estructura metálica disminuye por el fenómeno de corrosión cuando es expuesta al ambiente. Así, se hace necesario saber qué tipo de corrosión van a tener estos materiales para plantear posibles soluciones que deberá considerar el estudio de pre factibilidad técnico – económico.

El presente proyecto pretende aportar herramientas técnicas de evaluación de deterioro de equipos en el contexto del estudio de pre factibilidad técnico – económica de cambio de tecnología en el procesamiento hidrometalúrgico de minerales auríferos en planta de procesos de la compañía minera FRANROMEC.

Para esta evaluación, se hace necesario comparar el OPEX y CAPEX del proceso existente frente al cambio tecnológico propuesto. En este sentido, la corrosión representa un aspecto muy relevante en evaluación económica, ya que conducirá a decisiones ejecutivas relativas a mantenimiento y/o reemplazo de equipos. Esto último, podría ser decisivo en la implementación del proyecto. De este modo, se requerirá evaluar los efectos de la corrosión que se generaría producto de la aplicación de esta nueva tecnología.

## **OBJETIVOS.**

### **Objetivo General**

- Evaluar la corrosión de materiales en acero al carbono utilizados en la planta de beneficio “ Paz- Borja “, compañía minera FRANROMEC en medio cianurado y en tiourea mediante técnicas electroquímicas para determinar la velocidad de corrosión.

### **Objetivos Específicos**

- Determinar los potenciales de corrosión en medio cianurado y tiourea mediante curvas de polarización.
- Evaluar el estado superficial de la corrosión acelerada provocada por los estudios electroquímicos mediante microscopia SEM.
- Estimar la velocidad de corrosión del material de los equipos.
- Determinar la pérdida de peso del material en estudio en las soluciones anteriormente mencionadas.

## **PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN.**

- ¿Cómo se evaluará la corrosión en medio cianurado y en tiourea?
- ¿Cómo calcular la velocidad de corrosión en medio tiourea y cianuro?
- ¿Los tanques de lixiviación serán los más susceptibles a la corrosión?
- ¿Qué tipo o grado de corrosión presentarán tales equipos?
- ¿Cómo se evaluarán los potenciales y corrientes de corrosión?
- ¿Qué indicarán las curvas de polarización?
- ¿Cómo estimar la vida útil de equipos considerados en el estudio?

## **HIPÓTESIS.**

Los potenciales electroquímicos de oxidación ( corrosión) se vuelven mas agresivos en medida que el pH de operación tiende a valores mas ácidos.

## **VARIABLES.**

### **Variables Independiente.**

- Concentración de cianuro.
- Concentración de tiourea.

### **Variable Dependiente.**

- Corrosividad del material del que están elaborados los reactores y agentes lixiviantes.
- Pérdida de peso del acero.

# **1. MARCO TEÓRICO**

## **1.1. MINERÍA.**

Consiste en la obtención selectiva de minerales y otros materiales desde de la corteza terrestre. (INREDH, 2011). La minería es una de las actividades más antiguas de la humanidad. Casi desde el principio de la edad de piedra, hace 2,5 millones de años o más, ha venido siendo la principal fuente de materiales para la fabricación de herramientas y la obtencion de metales preciosos (CAMEM, 2013) .

## **1.2. MINERÍA EN EL ECUADOR.**

La actividad minera del país se remonta a la época precolonial e inclusive preincásica. La primera explotación conocida se sitúa en los flujos de obsidiana de Mullumica en la Cordillera Real. Su producción tuvo un nivel de expansión considerable hacia la actual costa ecuatoriana e inclusive hacia el territorio colombiano, en el período comprendido entre los 9000 años A.C. y los 1500 años D.C.

Las culturas precolombinas trabajaron el oro, la plata, el cobre y el platino como objetos ornamentales, rituales y de intercambio comercial

El oro fue extraído principalmente de los ríos y también a partir de socavones en roca. Algunos indicios de labores en los actuales sectores mineros del país han sido relacionados con la actividad de aquella época.

De igual manera, la plata fue extraída a través de socavones dentro de los principales prospectos conocidos hoy en día, tales como: Pilzhum, Malal y Sigchos. Se desconocen las fuentes del cobre, el cual pudo haber sido traído por intercambio comercial.

Un caso notable constituye el trabajo del platino por parte de las culturas precolombinas, pues este metal fue descubierto por el mundo occidental apenas en el siglo XVIII. Su fuente probable está en los placeres y lavaderos de los ríos de la provincia de Esmeraldas.

Tras la conquista española se produjo el auge de la minería del oro y de la plata. Se reubicaron sitios de explotación conocidos y se produjeron asentamientos humanos en sus alrededores. Se conoce que los españoles estuvieron en Nambija, en Zaruma y en el Río Santa Bárbara, en el siglo XVI.

A partir del siglo XVII, como consecuencia de la escasez de mano de obra indígena y por factores económicos, decayó la actividad hasta finales del siglo XIX.

En 1904 se constituyó la South American Development Company (SADCO), la que ejecutó la prospección, la exploración, el desarrollo y la producción de la mina de Portovelo, sobre una base bien organizada, hasta 1950. Su producción estimada de oro fue de 3'500.000 onzas. (CME, 2015).

### **1.2.1 Minería en la región sur del Ecuador.**

En los últimos años mucho se ha hablado mucho sobre la minería en el Ecuador, ya que en la actualidad la técnica de explotación minera es muy antigua, donde se aprovechan minerales metálicos, no metálicos y materiales de construcción y es que esta es una actividad económica a la que se le saca poco provecho, a pesar del potencial existente.

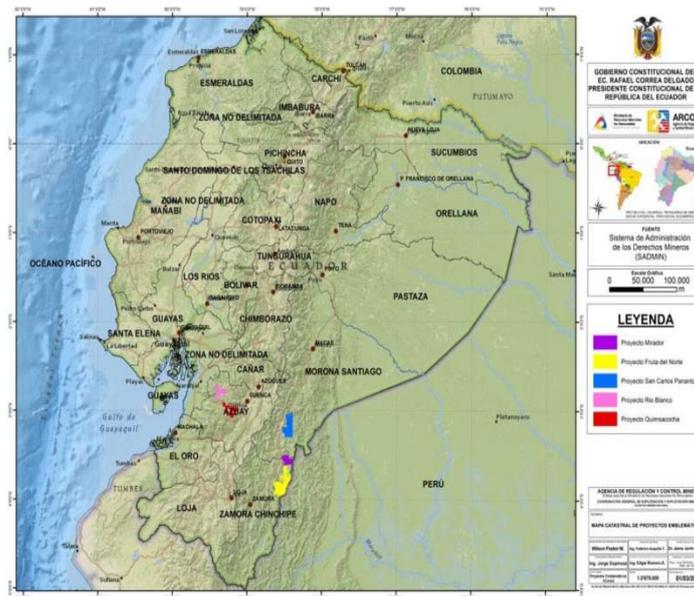
Debido a que la minería existente hasta antes de la ley minera de 2009 en Ecuador, era minería ilegal lo cual era solo aprovechado por grupos de poder con los recursos suficientes para montar sus propias mineras sin ninguna regulación, estudio, tecnología minero-ambientales, estos terminaban dañando irremediablemente el sector intervenido.

Desde la creación de la ley minera en Enero del 2009, las autoridades tuvieron las armas suficientes para combatir la minería ilegal y esto sumado a medidas efectivas han minimizado rotundamente esta actividad, ya que esta ley contempla el cierre de minas, la confiscación de las máquinas de las actividades mineras ilegales.

Entre las Provincias con potencial minero constan, Esmeraldas, El Oro, Imbabura, Zamora, Napo, Morona Santiago y Azuay . Estas Provincias ya tienen una gran historia minera, Actualmente la provincia de El Oro lidera el porcentaje de extracción de

minerales en Ecuador con un 85%, cabe recalcar que esta provincia tiene una historia minera que data desde el siglo XV. (SEDPGYM, 2013)

**Figura 1.** Proyectos mineros actuales en el Ecuador.



**Fuente:** Ministerio de Regulación Y Control Minero, 2013

### 1.2.2 Minería en la provincia del Azuay.

El sur del Ecuador es considerado uno de los puntos mas importantes para la extracción de minerales. Cuatro grandes proyectos se levantan en esta parte del país, así, dos en el azuay y dos en la provincia de Zamora Chinchipe.

En la provincial del Azuay existen 302 concesiones mineras, 179 en exploración y 123 en explotación, según datos de la Agencia de regulación y control minero de Cuenca.

De estas 123 concesiones, 99 corresponden a materiales de construcción (arena, piedra, grava y ripio), 12 son de extracción de metales (oro), y 12 de no metálicos (arcillas) que se extraen para la industria cerámica. También hay actividad extractiva en Cuenca, con concesiones en las zonas de Challuabamba y Jadán. Las arcillas se extraen de Nabón, Cumbe y el cantón Cuenca.

### **1.2.3 Producción minera en Camilo Ponce Enríquez, Provincia del Azuay.**

Las actividades económicas de Camilo Ponce Enríquez, En gran medida, giran alrededor de la minería, actividad que arranca desde 1982 a raíz de los deslaves e inundaciones provocadas por el fenómeno de El Niño. La crisis agrícola que provoco dicho fenómeno climático, condujo a los pobladores a buscar alternativas en la minería.

La principal organización minera es la Cooperativa “Bella Rica” que agrupa a 140 personas; existen otras cooperativas asentadas a los bordes del río Villa que ha tenido dificultades de orden laboral entre inversionistas y trabajadores.

En San Gerardo, se localizan un conjunto de lugares que realizan explotación minera, así se tiene, entre las principales, La Fortuna, Bella Gala, Pinglio, Las Paralelas, Renacer M3, La Coca y Quebrada Fría, en esta última la explotación la hace la Asociación Unión y Progreso constituida por habitantes del lugar.

En el Carmen de Pijilí, existe explotación minera, pero esta es menos productiva que el resto de las zonas mineras descritas, o por lo menos no se han realizado descubrimientos que iguallen a las otras, por ello la población se dedica más a la agricultura.

Actualmente en la zona minera existen varias compañías que explotan oro, tienen consignaciones entre 3 y 10 años, los estudios realizados determinan que existen reservas probadas hasta por 10 años. Las concesiones mineras afincadas en estos sitios constituyen una fuente de trabajo temporal o de manera permanente para sus habitantes.

La explotación minera a partir de los primeros años de la década de los 80, se fue constituyendo en el motor económico de Camilo Ponce Enríquez. Ello motivó el ingreso de nuevos pobladores a la zona, que se constituyeron en población flotante dedicada no solo a la actividad minera, sino también a otras que giran en su alrededor.

La población que ingresó al cantón en los últimos 20 años procede de otros cantones, otras provincias e incluso de Perú y Colombia.

### 1.3. COMPAÑÍA MINERA FRANROMEC – PLANTA DE BENEFICIOS METALURGICOS “PAZ- BORJA”.

#### 1.3.1 Datos generales.

- **Nombre de la compañía minera:** Compañía Minera FRANROMEC.
- **Nombre o razón social de la planta de beneficio:** Planta de Beneficio de Minerales Auríferos Paz Borja.
- **Código:** 191024
- **Nombre o razón social del titular:** FRANROMEC Cía. Ltda.
- **Registro único de contribuyentes (ruc):** 0791745004001.

**Figura 2.** Compañía Minera FRANROMEC, Planta de Beneficio de Minerales Auríferos Paz Borja.



**Fuente:** (Franromec, 2014)

- **Ubicación Geográfica:**

La Compañía Minera Franco Romero & Castro “FRANROMECA Cía. Ltda.” se localiza al Sur Occidente de la Provincia del Azuay, está ubicada en el sitio “La Fortuna”, perteneciente a Zhumiral, cantón Ponce Enríquez a unos 700 metros sobre el nivel del mar, a 1 h y 49 minutos de la ciudad de Machala, Provincia de El Oro con 135 Km<sup>2</sup>; limita al norte con los cantones Naranjal y Cuenca, al sur con la parroquia Tendales del cantón El Guabo, al Este los cantones, Cuenca, Santa Isabel y Pucará; y, al Oeste con las parroquias de Tenguel y Guayas. Tiene una extensión de 639 Km<sup>2</sup>.

La compañía minera FRANROMECA, ofrece servicios de alquiler para procesar arenas de la etapa de molienda (molinos chilenos) y relaves de molinos de bolas (concentrados) de compañías cercanas que necesiten sus servicios.

Por tal razón las arenas residuales que provienen de los procesos practicados a los servicios prestados en la empresa, pasan a cargo de la compañía, es decir, pertenecen a la empresa, para su posterior reutilización y tratamiento.

La planta procesa un promedio de 90 toneladas al día de material, para la etapa de cianuración de la cual recupera hasta el 75% en el metal valioso, cuenta con: 15 tanques de cianuración, en los cuales mínimo trece siempre están en operación, cuenta con 5 relaveras: 3 grandes y 2 pequeñas una de ellas se encuentra en mantenimiento, las grandes tienen una capacidad de 30000 toneladas y las pequeñas de 8000 toneladas.

- **Coordenadas:**

Compañía Minera FRANROMECA: UTM 651.517E; 9.665.996N

- **Dirección, teléfono, casillero judicial:**

Av. 25 de Junio 615 Tarqui y Colón (Telecarpio), Tel: 072966221/ 0998980111-0989053587, Fax: 072966221, E-Mail: enit8888@hotmail.com

- **Representantes Legales:**

- Ing. Luis Castro Salcedo.
- Sr. Telmo Romero.
- Sr. Ruperto Franco.

- **Fecha de Autorización:** 24 de Marzo de 1998.

### 1.3.2 Sustancias de minerales a procesar.

La Planta de Beneficio de Minerales Auríferos, Paz Borja de la Compañía Minera FRANROMEC Cía. Ltda., procesa cuarzo aurífero, mineral sulfurado, mineral oxidados, mineral combinado (cuarzo y sulfuros), procedentes de diferentes concesiones mineras, por tal razón la empresa presta servicios a empresarios mineros ajenos, que desean procesar su mineral para recuperación del metal valioso, de lo que depende el tipo de proceso al emplear al mineral, esto lo elige el empresario que desea del alquiler de la planta o el jefe de planta, dependiendo de las características que presenta el mineral lo que hace seleccionar el tipo de proceso más recomendado.

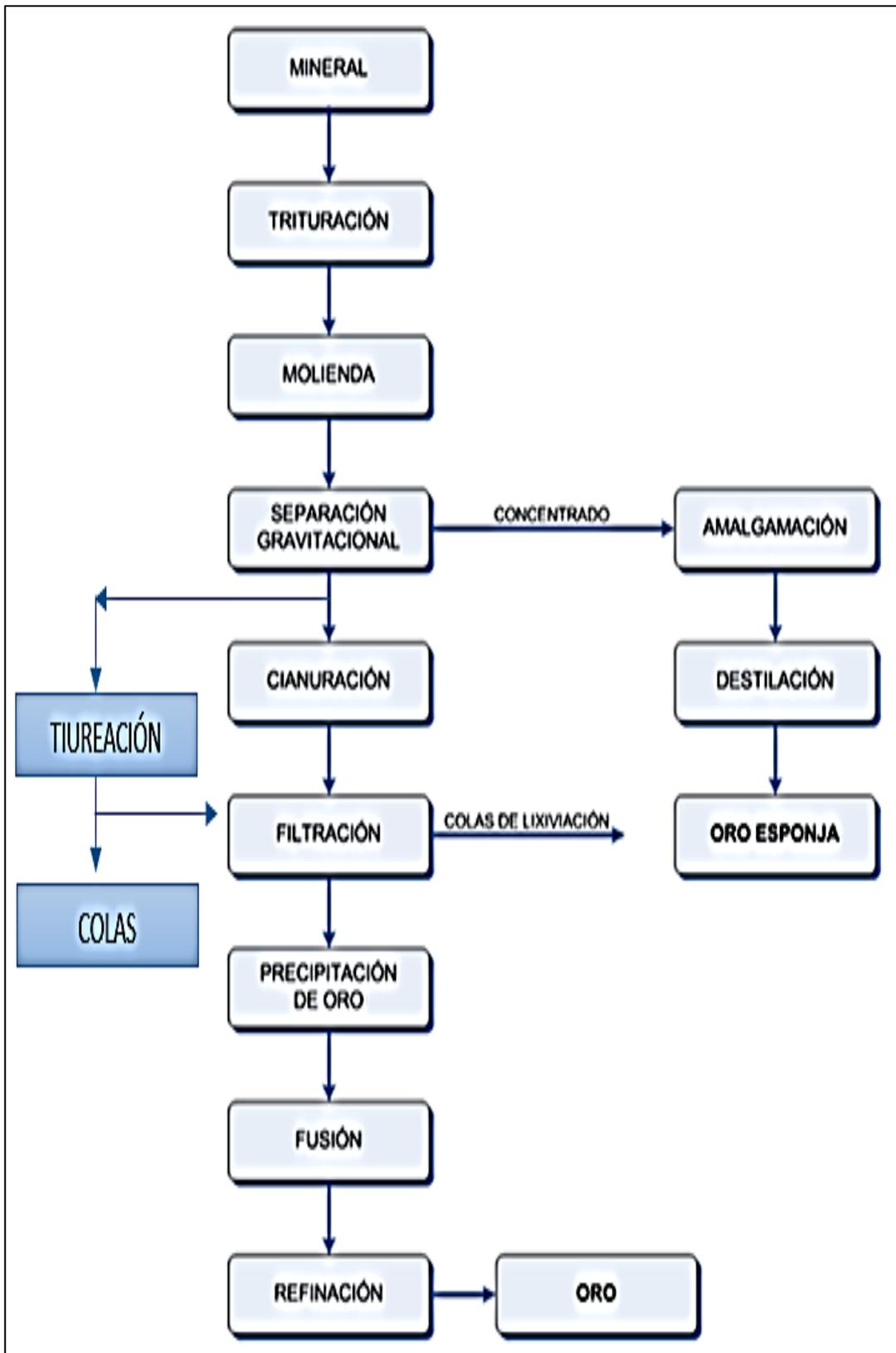
En la empresa se practican diversas actividades para la recuperación del metal rico (oro y plata), basados en procesos tales como: molienda, para recuperar lo que es el llamado oro grueso, procesos de gravimetría (amalgación con mercurio), de concentración (flotación), de disolución (lixiviación con cianuro).

**Tabla 1.** Detalle de minerales en la planta de benéfico FRANROMEC.

| <b>TIPO DE SUSTANCIA MINERAL</b>       | <b>MINERALES</b> | <b>DETALLES DEL MINERAL</b>                           | <b>FORMA DE TRASLADO</b> |
|--|------------------|---|--------------------------|
| Colas de gravimetría.                  | Polimetálico.    | Cuarzo-pirita,-arsenopirita,- calcopirita, pirrotita. | Pulpa mediante tubería.  |
| Menas refractarias y semirefractarias. | Polimetálico.    | Cuarzo, pirita, arsenopirita, calcopirita, pirrotita. | Por volquetes.           |

**Fuente:** Tello, 2015

**Figura 3.** Diagrama General del Proceso de Recuperación del Oro, en la Compañía Minera FRANROMEC.



**Fuente:** (Franromec, 2014)

- **Propiedades Físicas:**

La densidad real de las arenas que procesa la compañía Minera FRANROMEC, planta de beneficio Paz Borja, varía entre 2.64 - 2.78 Kg/m<sup>3</sup>, el pH natural es de 5.6 a 6.0 y su recuperación está desde el 75 a 80% en metal valioso, al desarrollar el proceso de lixiviación con cianuro de sodio.

**Tabla 2.** Estructura y equipamiento de la Planta de Beneficio de Minerales Auríferos Paz Borja.

| <b>Maquinaria.</b>                  | <b>#</b> | <b>Descripción.</b>                                 |
|-------------------------------------|----------|---|
| Trituradoras de Mandíbulas          | 4        | Trituración primaria (3/4 pulgadas).                |
| Molinos Chilenos                    | 4        | Trituración secundaria (malla 60)                   |
| Molino de Barras (chanchas)         | 8        | Amalgación con mercurio.                            |
| Tanques de Cianuración              | 15       | Lixiviación con cianuro.                            |
| Tanques de tratamiento de fluentes  | 6        | Aplicación de hipoclorito de calcio.                |
| Tanques Dosificadores               | 1        | Hipoclorito de Calcio                               |
|                                     | 1        | Cal   |
| Tanques de flotación (tipo Serrano) | 8        | Concentradores de mineral.                          |
| Cochas                              | 3        | Recepción del mineral y decantación del agua.       |
| Repulpeador                         | 1        | Agitación de las colas de cianuración.              |
| <b>Piscinas.</b>                    | <b>#</b> | <b>Descripción.</b>                                 |
| Almacenamiento del Mineral.         | 2        | Material extraído de las minas.                     |
| Almacenamiento de Agua              | 3        | Para distribución a dormitorios y a molinos.        |
| Almacenamiento de Agua.             | 12       | Para distribución a molinos de chilenos.            |
| Colas de Flotación.                 | 3        | Relaveras.  |
| Colas de Cianuración.               | 3        | Relaveras.  |
| Mantenimiento.                      | 1        | Cianuración.  |
|                                     |          | Flotación.  |
| <b>Zonas.</b>                       | <b>#</b> | <b>Descripción.</b>                                 |
| Laboratorio.                        | 1        | Fundición, cianuración, flotación, trituración.     |
|                                     | 1        | Análisis de muestras (equipo de Absorción Atómica). |

**Fuente:** (Franromec, 2014)

## **1.4. PROCESO DE LIXIVIACIÓN.**

La lixiviación es una operación unitaria que consiste en una extracción sólido líquido empleada para separar los constituyentes solubles de un sólido inerte con un solvente. El proceso completo de extracción suele comprender la recuperación por separado del solvente y del soluto. (Fonseca, 2012).

### **1.4.1 Lixiviación natural.**

La lixiviación produce el desplazamiento de sustancias solubles o dispersables ; y es por eso característico de climas húmedos . Esto provoca que los horizontes superiores del suelo pierdan sus compuestos nutritivos, arrastrados por el agua; se vuelvan más ácidos, ya que queda compuestos insolubles (Aluminio); y a veces, también se origine toxicidad. También se pierden grandes cantidades de fertilizantes, al igual que los compuesto nutritivos. (KUNG, 2000).

En climas muy húmedos, la vegetación natural (sobre todo la forestal) sirve de protección contra lixiviación. Cuando el hombre la destruye, este proceso se acelera considerablemente y la retención de nutrientes en la zona radical se interrumpe (ya no hay raíces).

Otras formas de contribuir a la lixiviación son mediante el empleo de fertilizantes con elevada acidez, el riego excesivo y cultivos que retienen muchos nutrientes del suelo. Este proceso se ve asociado también a los fenomenos de Meteorización

### **1.4.2 Lixiviación química minera.**

La lixiviación es un proceso en el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido, mediante la utilización de un disolvente liquido. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o los solutos pueden difundirse desde el sólido a la fase líquida, lo que produce una separación de los componentes originales del sólido.

### **1.4.3 Lixiviación con cianuro.**

La cianuración del oro (también conocida como el proceso de cianuro) es una técnica metalúrgica para la extracción de oro de mineral baja calidad, que busca convertir el oro (insoluble en agua) en aniones metálicos complejos de aurocianida, solubles en agua.

La lixiviación con cianuro es el método comúnmente usado para obtención de Oro y Plata desde minerales auríferos. Sin embargo, este lixivante además de poseer elevados niveles de toxicidad, muestra bastantes limitaciones frente a minerales refractarios los cuales normalmente son sometidos a pre-tratamientos muy costosos. En este sentido, se ha buscado otros agentes alternativos de lixiviación. (BILURBINA, 2003).

La lixiviación con Tiourea es uno de los avances más prometedores dentro de estas nuevas técnicas. Las estrictas regulaciones para la calidad del agua podrían ser la razón para el reemplazo gradual de procesamientos tóxicos con cianuro.

Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta la Tiourea respecto al cianuro como reactivo lixivante, requiere un control riguroso, especialmente en el estudio de la corrosión que podrían producirse en los equipos mas susceptibles al deterioro por ambos agentes( CN Y TU).

### **1.4.4 Lixiviación por tiourea.**

La lixiviación con tiourea se lleva a cabo en medio ácido, lo que hace posible el empleo de agentes oxidantes fuertes. Los agentes oxidantes de utilización en este proceso de lixiviación son: ión férrico, peróxido de hidrógeno, disulfuro de formamidina (FDS), oxígeno disuelto, ozono y permanganato de potasio. Teniendo en cuenta los agentes oxidantes y la solución en general, la cinética de lixiviación depende de la concentración de la tiourea y del agente oxidante.

El consumo de tiourea por complejación con los metales cianicidas es reducido, comparado con el propio cianuro. Por esa razón, cabe la posibilidad de recircular y regenerar la solución lixivante, ya que los otros metales, productos de reacciones secundarias, no la contaminan. Adicionalmente las soluciones de tiourea presentan

menos toxicidad que el cianuro, ocasionando problemas mínimos de desecho y/o manejo. Siendo esta alternativa más selectiva, más rápida y mucho menos contaminante que el cianuro. (Carrillo, 2013).

#### **1.4.5 Insumos del proceso de Lixiviación.**

##### **1.4.5.1 Mineral.**

La lixiviación con cianuro de minerales sulfurados tiene principal problema en la descomposición que puede ocasionar con el cianuro causando un excesivo consumo del citado reactivo y desde luego reducir la velocidad de disolución de los minerales de oro, Algunos minerales con contenido excesivo de arcillas son difíciles de tratar debido a los problemas de porosidad y permeabilidad del lecho. Razón por la que en este estudio se enfoca también a la pre factibilidad, misma en la que se propone un mejor agente lixivante como lo es tiourea, puesto que tiene altas tasas iniciales de disolución de oro y además es mucho menos tóxica que el cianuro. (Marbán, 2013).

##### **1.4.5.2 Agua.**

Tiene pocas aplicaciones como agente lixivante (pues en la naturaleza los minerales solubles en agua son relativamente escasos).

##### **1.4.5.3 Cianuro.**

El cianuro se encuentra generalmente combinado con otros productos químicos formando compuestos. Ejemplos de compuestos simples de cianuro son el ácido cianhídrico, el cianuro de sodio y el cianuro de potasio. El cianuro puede ser producido por ciertas bacterias, hongos y algas, y ocurre en un sinnúmero de alimentos y plantas. En el organismo, el cianuro se combina con otro producto químico para formar la vitamina B12. El cianuro ocurre en forma natural en raíces, que son tubérculos como patatas de plantas de casabe cultivadas en países tropicales.

El ácido cianhídrico es un gas incoloro con un ligero aroma amargo almendrado. El cianuro de sodio y el cianuro de potasio son sólidos blancos de aroma amargo almendrado en aire húmedo. El cianuro y el ácido cianhídrico se usan en enchapados electrolíticos, industria metalúrgica, manufactura de productos químicos, desarrollo de

fotografías, fabricación de plásticos, fumigación de barcos y en ciertos procesos de minería.

#### **1.4.5.4 Tiourea.**

La Tiourea,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  o simplemente TU, es una sustancia orgánica blanca, cristalina, soluble en agua y en alcohol, con punto de fusión de 180-182 °C. A temperatura ambiente una solución saturada de tiourea tiene una concentración cerca de 140 g/l. La Tiourea puede ser obtenida haciendo calentar tiocianato de amonio ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) concentrado en presencia de Disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ); esta reacción es catalizada en presencia de alúmina.

La Tiourea tiene varias aplicaciones en la industria química y metalúrgica, por ejemplo, puede ser usada con eficiencia como aditivo orgánico a fin de mejorar las cualidades del cobre durante su refinación electrolítica; confiere al nylon resistencia al fuego; puede ser usada como inhibidor del blanqueado y amarillamiento de las lanas cuando son expuestas a la luz solar.

La posibilidad de disolver oro empleando Tiourea fue reconocida por primera vez por Moir en 1906. En esa ocasión fueron establecidas las principales características del proceso, incluyéndose la necesidad de trabajar en soluciones ácidas, la presencia de un agente oxidante de Tiourea apropiado y la formación de un complejo de oro catiónico, diferenciándose por tanto del complejo aniónico formado en el proceso convencional de cianuración. Moir mostró que el oro disuelto en una solución de Tiourea podría ser recuperado por precipitación con zinc. (Rudyard, 2010).

#### **1.4.5.5 Óxido de calcio.**

La cal es un término que designa todas las formas físicas en las que pueden aparecer el óxido de calcio y el óxido de calcio y magnesio, denominados también, cal viva y dolomía calcinada.

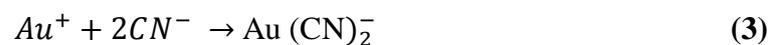
El principal uso del  $\text{CaO}$  o cal viva en la minería, es como reactivo en procesos de flotación de minerales con presencia de sulfuros de cobre o de lixiviación agitada con extracción cianurada para minerales auríferos.

## 1.5. AGENTES DE LIXIVIACIÓN DE ORO.

En todos los casos donde el oro es sometido a un proceso de lixiviación, la disolución está regida por los principios electroquímicos de la Corrosión, en donde el mecanismo de reacción depende de cada sustancia lixivante. Por lo cual, en lo siguiente se explicarán en forma resumida la lixiviación con cianuro y tiourea (LÓPEZ, 2007).

### 1.5.1 Cianuro como agente lixivante.

El fenómeno de corrosión está basado en la formación de dos semi reacciones electroquímicas, una catódica y otra anódica. En efecto, la reducción del oxígeno sobre la superficie metálica en la zona catódica va acompañada por la oxidación del oro en la zona anódica de acuerdo a las siguientes reacciones:



La ecuación fundamental de cianuración según Elsner es:



La cianuración requiere de condiciones básicas y concentraciones de cianuro libre relativamente diluidas. En valores de pH por bajo de 10, el cianuro se hidroliza lo que ocasiona mayor consumo por formación de gases HCN, lo cual es altamente tóxico. En pH mayores de 12, la velocidad de cianuración es inhibida. El rango de pH recomendado está entre 10.5 y 11.5.

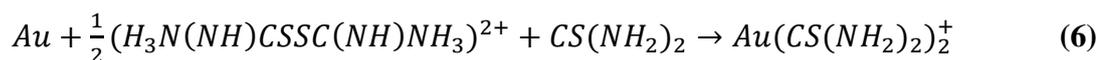
Por otra parte, respecto a la concentración de cianuro libre en la solución la mayoría de los especialistas coinciden que los valores recomendados para esta variable oscila entre 0.05 y 0.1% de porcentaje en peso de oro. Concentraciones bajísimas de cianuro menores a 0.001% no disuelven el oro. Del mismo modo, a altas concentraciones de cianuro, por encima de 0.25% provocan la pasivación del oro por las reacciones colaterales con otros elementos que provocan la formación de películas sobre las partículas de metal. (COLLÈE , 1975)

### 1.5.2 Tiourea como agente lixivante.

La lixiviación con Tiourea tiene mayores ventajas que el cianuro sobre todo en minerales refractarios. Es el lixivante alternativo que mayor atención ha recibido por parte de los investigadores interesados en la lixiviación de oro y plata. Este interés se debe sobre todo a dos factores: (1) Es mucho menos tóxica que el cianuro y (2) Altas tasas iniciales de disolución. Las principales características inherentes del proceso son:

- Operación en medio ácido, pH entre 1.5 y 3.0
- Posibilidad de usar varios agentes oxidantes, entre ellos el Fe 3+

La disolución de oro involucra la formación de un complejo catiónico a diferencia de la cianuración que es un complejo aniónico. El mecanismo de reacción está dado por las siguientes etapas:



La reacción global de disolución para la formación del complejo catiónico está representado por:



## **1.6. ACERO.**

El acero es una aleación de hierro y carbono (máximo 2.11% de carbono), al cual se le adicionan variados elementos de aleación, los cuales le confieren propiedades mecánicas específicas para su diferente utilización en la industria.

Los principales elementos de aleación son: Cromo, Tungsteno, Manganeso, Níquel, Vanadio, Cobalto, Molibdeno, Cobre, Azufre y Fósforo. Los productos ferrosos con más de 2.11% de carbono denominan fundiciones de hierro.

### **1.6.1 ACEROS AL CARBONO.**

Los aceros al carbono son aleaciones de hierro y carbono que presentan concentraciones apreciables de otros elementos aleantes. En la actualidad, existen miles de aceros que tienen distintas composiciones y/o tratamientos térmicos. Las propiedades mecánicas dependen del contenido de carbono que es inferior al 2,14% de carbono. En cada grupo existen subclases de acuerdo con la concentración de otros elementos de aleación. (Callister W., 1992)

### **1.6.2 CLASIFICACION DE ACEROS.**

#### ***1.6.2.1 Aceros estructurales.***

El acero al carbono es el más común, barato y aplicable de los metales que se emplean en la industria. Tienen una ductilidad excelente, lo que permite que se utilice en muchas operaciones de formado en frío. El acero también se puede soldar con facilidad.

Los aceros de alta resistencia se utilizan mucho en proyectos de ingeniería civil. Los nuevos aceros, por lo general, los introducen sus fabricantes con marca registrada; pero un breve examen de sus composiciones, tratamiento térmico y propiedades suele permitir relacionarlos con otros materiales ya existentes.

En el mercado hay dos clases de aceros al carbono con tratamiento térmico para usos en la construcción. Los aceros al carbono con tratamiento térmico están disponibles bien en

su condición estándar o enfriada y templada; su endurecimiento se logra a base del contenido de carbono. Los aceros de aleación con tratamiento térmico para construcción son aceros enfriados y templados que contienen cantidades moderadas de elementos de aleación además del carbono.

Para comprender el comportamiento de las estructuras de acero, es absolutamente esencial que el diseñador esté familiarizado con las propiedades del acero. Los diagramas esfuerzo - deformación presentan una parte valiosa de la información necesaria para entender cómo será el comportamiento del acero en una situación dada.

No pueden ser desarrollados métodos de diseño satisfactorios a menos que se cuente con información disponible correspondiente a las relaciones esfuerzo -deformación del material a utilizarse.

#### ***1.6.2.2 Aceros aleados.***

Estos aceros están compuestos por una proporción determinada de vanadio, molibdeno y otros elementos; además de cantidades mayores de manganeso, silicio y cobre que los aceros al carbono. Estos aceros se emplean para fabricar engranajes, ejes, cuchillos, etc.

#### **Aceros De Gran Resistencia.**

A este grupo de aceros de gran resistencia pertenecen una serie de aceros aleados, que se usan para la construcción de piezas de máquinas.

En general, los aceros de este grupo tienen de 0,25 a 0,45 % de carbono, y como elementos de aleación se usan, principalmente, el cromo, el níquel y el molibdeno. En la actualidad se fabrican diversos tipos de aceros al níquel, al cromo-níquel, cromo-molibdeno, manganeso-molibdeno, cromo-níquel-molibdeno, etc. La suma de los elementos de aleación no suele pasar del 5 %. El uso de los aceros de gran resistencia se inició en los primeros años de nuestro siglo. En cambio, desde los años de la segunda guerra, se ha marcado una tendencia a emplear esos aceros ricos y clásicos sólo para los casos de mucha responsabilidad, y a emplear, en cambio, para la mayoría de las aplicaciones aceros de triple aleación y bajo contenido en elemento de aleación.

### **1.6.2.3 Aleaciones de acero.**

Se da el nombre de aceros aleados a los aceros que además de los cinco elementos: carbono, silicio, manganeso, fósforo y azufre, que sirven para mejorar algunas de sus características fundamentales.

Comúnmente conocidos como aceros especiales, son aceros al carbono, aleados con otros metales o metaloides, resultantes de la búsqueda del mejoramiento de sus características. Los elementos añadidos corrientemente son: el níquel, el cromo, vanadio, molibdeno, magnesio, silicio, tungsteno, cobalto, aluminio, entre otros.

#### **Aceros al níquel.**

Son aceros inoxidable y magnéticos. El níquel aumenta la carga de rotura, el límite de elasticidad, el alargamiento y la resistencia al choque o resiliencia, a la par que disminuye las dilataciones por efecto del calor. Cuando contienen del 10 al 15% de níquel se temple aun si se los enfría lentamente.

#### **Aceros al cromo.**

El cromo comunica dureza y una mayor penetración del temple, por lo que pueden ser templados al aceite.

Los aceros con 1,15 a 1,30% de carbono y con 0,80 a 1% de cromo son utilizados para la fabricación de láminas debido a su gran dureza, y en pequeña escala los que tienen 0,3 a 0,4% de carbono y 1% de cromo.

#### **Aceros al cromo-níquel.**

De uso más corriente que el primero, se usan en la proporción de carbono hasta 0,10%, cromo 0,70% y níquel 3%; o carbono hasta 15%, cromo 1% y níquel 4%, como aceros de cementación. Los aceros para temple en aceite se emplean con diversas proporciones; uno de uso corriente sería el que tiene carbono 0,30, cromo 0,7% y níquel 3%.

### **Aceros al cromo-molibdeno.**

Son aceros más fáciles de trabajar que los otros con las máquinas herramientas. El molibdeno comunica una gran penetración del temple en los aceros; se emplean cada vez más en construcción, tendiendo a la sustitución del acero al níquel.

De los tipos más corrientes tenemos los de carbono 0,10% , cromo 1% y molibdeno 0,2% y el de carbono 0,3%, cromo 1% y molibdeno 0,2%; entre estos dos ejemplos hay muchos otros cuya composición varía según su empleo.

### **Aceros al cromo-níquel molibdeno.**

Diseñados para resistir un amplio rango de ambientes corrosivos, picadura y corrosión de rendija. Son aceros de muy buena característica mecánica. Un ejemplo de mucha aplicación es el que tiene carbono 0,15% a 0,2%, cromo 1 a 1,25%, níquel 4% y molibdeno 0,5%. Aceros inoxidables. (Degarmo, 2007).

#### ***1.6.2.4 Aceros inoxidables.***

Son los resistentes a la acción de los agentes atmosféricos y químicos. Los primeros que se fabricaron fueron para la cuchillería, con la proporción de 13 a 14% de cromo. Otros aceros fueron destinados a la fabricación de aparatos de cirugía, con la proporción de 18 a 20% de cromo y 8 a 10% de níquel; son también resistentes a la acción del agua de mar. Un acero de gran resistencia a la oxidación en caliente es el que tiene 20 a 30% de cromo y 5% de aluminio.

#### ***1.6.2.5 Aceros anticorrosivos.***

Estos son aceros soldados de alta resistencia y bajo tenor de sus componentes de aleación: carbono, silicio, azufre, manganeso, fósforo, níquel o vanadio, cromo y cobre. A la intemperie se cubren de un óxido que impide la corrosión interior, lo que permite se los pueda utilizar sin otra protección. Como resultado de ensayos efectuados por algo más de diez años, se ha establecido que su resistencia a los agentes atmosféricos es de cuatro a ocho veces mayor que los del acero común al carbono. (Castro, 2009).

## 1.7. FUNDAMENTOS DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN.

La corrosión se define como el deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. De manera más general, puede entenderse como la tendencia general que tienen los materiales a buscar su forma más estable o de menor energía interna. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción electroquímica (oxidación), la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, de la salinidad del fluido en contacto con el metal y de las propiedades de los metales en cuestión. Otros materiales no metálicos también sufren corrosión mediante otros mecanismos. (BILURBINA.L, LIESA.F, 2003)

Los factores más conocidos son las alteraciones químicas de los metales a causa del aire, como la herrumbre del hierro y el acero o la formación de pátina verde en el cobre y sus aleaciones .

Sin embargo, la corrosión es un fenómeno mucho más amplio que afecta a todos los materiales y todos los ambientes (medios acuosos, atmosfera, alta temperatura, etc.).

### 1.7.1 Corrosión en acero.

Los materiales que están expuestos continuamente a los más diversos ambientes de interacción material-ambiente provocan, en muchos casos, la pérdida o deterioro de las propiedades físicas del material. Los mecanismos de deterioro son diferentes según se trate de materiales metálicos, cerámicos o polímeros. Así, en el hierro, en presencia de humedad y de aire, este se transforma paulatinamente en óxido, y si el ataque continúa indefinidamente acaba destruyéndose del todo. Desde el punto de vista económico, la corrosión ocasiona pérdidas muy elevadas. (Fontana, 1987).

En los materiales metálicos, el proceso de deterioro se llama oxidación y corrosión.

#### 1.7.1.1 Oxidación directa.

Resulta de la combinación entre los átomos metálicos y los de la sustancia agresiva. A modo de ejemplo, se muestra la formación de herrumbre y sulfuro ferroso:



(herrumbre-óxido) (Oxidación por oxígeno como causa)



(Sulfuro) (Oxidación por azufre como causa)

Esto lleva a que el metal, con el tiempo, pase de tener un estado de oxidación cero a tener uno equivalente a sus valencias en estado combinado con otros elementos, esto es óxidos, carbonatos o sulfatos.

En este caso, los productos de la reacción quedan adheridos a la superficie del metal. En algunos casos, se forman películas protectoras que los aíslan del agente corrosivo. El caso más corriente es el ataque por oxígeno en aluminio. En este caso, sobre el metal se forma una capa de óxido que, en algunos casos auto protege al metal de una mayor oxidación. (Vázquez J. & Damborenea J., 2000).

El oxígeno no es el único agente oxidante, pues también puede intervenir el cloro (Cl<sub>2</sub>), el azufre (S), el hidrógeno (H<sub>2</sub>), el monóxido de carbono (CO), el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), entre otros.

En los procesos de oxidación, los metales pasan de su estado elemental a formar iones positivos (cationes) por pérdida de electrones, tal como se muestra en la siguiente semireacción electroquímica:



Siendo “n” el número de electrones que se pierden. A esta semireacción electroquímica se le llama reacción de oxidación o reacción anódica. El proceso de oxidación se acelera si la temperatura de eleva.

### 1.7.2 Corrosión de los metales.

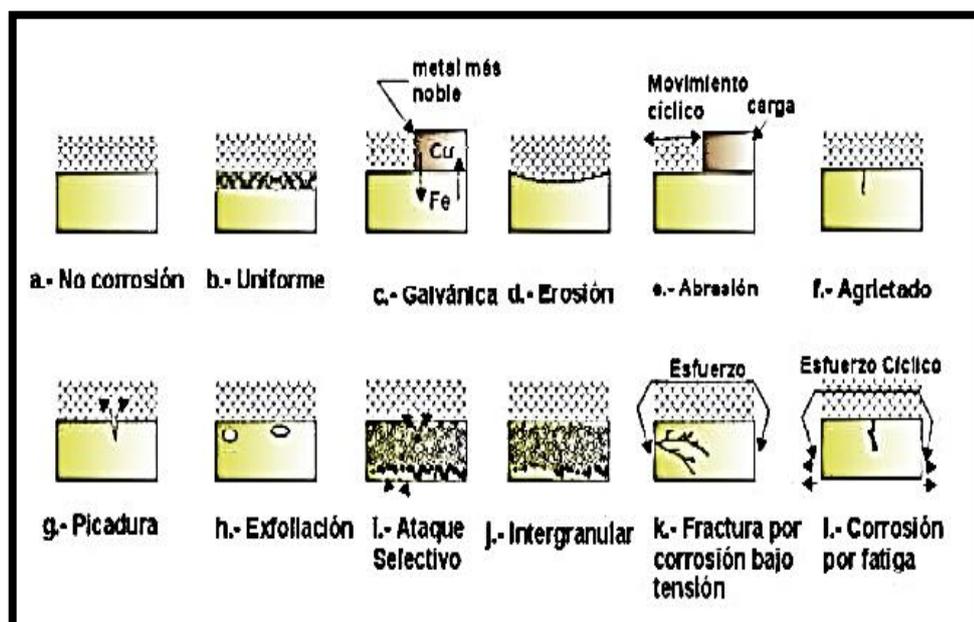
Cuando los metales se oxidan o corroen incorporan átomos del medio ambiente hasta el punto de aumentar su volumen y generar una gran fuerza expansiva, capaz de romper o levantar una construcción o grandes tuberías.

La corrosión de metales, o proceso de deterioro de éstos por agentes presentes en el medio ambiente, constituyen un problema generalizado en todos los países. (Juscamaita, 1999).

Los metales pueden ser lentamente atacados por el oxígeno de la atmósfera, oxidando sus primeras capas superficiales hasta avanzar hacia el interior de sus estructuras. Sin embargo, el proceso de corrosión puede acelerarse cuando los metales están expuestos a una atmósfera con altas concentraciones de sales o compuestos químicos productos de la contaminación.

Uno de los aspectos más sorprendentes del proceso corrosivo se revela por el aumento de volumen del cuerpo oxidado. En un proceso lento, pero inexorable, éste extrae átomos del medio ambiente que lo rodea y los acomoda en su interior, generando un nuevo volumen expandido. La fuerza que permite este proceso es tal que teóricamente al menos puede ser capaz de levantar cualquier construcción. (Duary, 1988).

**Figura 4.** Tipos de Corrosión de metales y aleaciones.



Fuente: Ramos, 2010.

### 1.7.3 Productos de la corrosión del hierro en medio cianurado y en medio de tiourea.

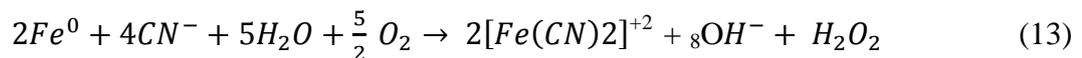
El hierro, en presencia de la humedad y del aire, se transforma en óxido y, si el ataque continúa, termina por destruirse todo él. La corrosión, en el caso de los metales, es el paso del metal del estado libre al combinado mediante un proceso de oxidación. (Cuesta F., 2010).

La corrosión es, hasta cierto punto, un proceso evolutivo, natural y, en consecuencia, lento. Para que un metal pase del estado libre al estado combinado, es preciso que ceda electrones (en términos químicos que se oxide). Así, en el hierro pueden tener lugar las transformaciones:

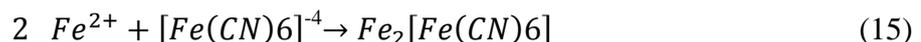
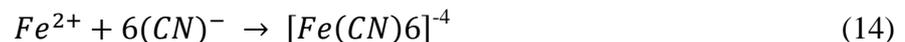


Estas transformaciones solo tienen lugar en presencia de elementos capaces de captar electrones.

Las reacciones que ocurren en el caso de la corrosión del hierro en medio cianuro es



Encontramos la oxidación del hierro mientras que una reducción del oxígeno. Por otra parte también tenemos la reacción de los iones ferrosos con el cianuro:

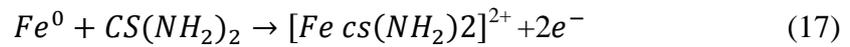


El hidróxido ferroso  $(\text{OH})_2 \text{Fe}$  se oxida con el oxígeno disuelto en la solución y se transforma en “orín”, producto muy complejo de composición variable y cuyo constituyente fundamental es el óxido férrico hidratado  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

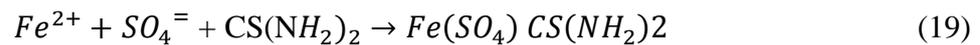


El orín es el producto típico de la corrosión del hierro.

En el caso de la tiourea ocurren reacciones complejas como la formación del tioureato ferroso, sabiendo que la tiourea tiende a reaccionar fácilmente con el hierro:



Encontramos reacciones de oxidación-reducción por parte del hierro y el oxígeno. Así también al considerar el medio ácido donde se utilizó ácido sulfúrico encontramos formaciones la formación del tioureato sulfato ferroso:



#### 1.7.4 Corrosión en las industrias.

Una de las preocupaciones más frecuentes en diferentes ramos de la industria es el problema de la corrosión, efecto que ataca a la mayoría de los metales y debilita su estructura, este fenómeno llega a poner en riesgo a los sistemas de producción, como en el caso de la industria civil y petrolera.

En términos técnicos simplificados, la corrosión ha sido definida como la destrucción de un metal por reacción química o electroquímica por el medio ambiente y representa la diferencia entre una operación libre de problemas con gastos de operación muy elevados.

Para efectos prácticos, es casi imposible eliminar la corrosión y el secreto efectivo de la ingeniería en este campo radica más en su control, que en su eliminación siendo necesario tomar en cuenta el fenómeno corrosivo desde el diseño de las instalaciones y no después de ponerlas en operación.

El ingeniero que trabaja en problemas de corrosión necesita saber donde empezar y tener un conocimiento básico para reconocer la corrosión, cómo se produce, cómo impedir su severidad, qué herramientas son necesarias, técnicas de inspección, variables de diseño que afectan a la corrosión, selección de materiales y la forma de interpretar y aplicar la información del problema corrosivo, así como saber donde obtener ayuda.

Todos los metales y aleaciones son susceptibles de sufrir el fenómeno de corrosión, no habiendo material útil para todas las aplicaciones. Por ejemplo el oro, conocido por su excelente resistencia a la atmósfera, se corroe si se pone en contacto con mercurio a temperatura ambiente. Por otra parte el acero no se corroe en contacto con el mercurio, pero rápidamente se oxida expuesto a la atmósfera (Pan J., Thierry D.& Leygra C., 1996).

La explicación a todo este fenómeno es sencillo, en la industria, hay mucha más superficie metálica en contacto con la atmósfera (el 80% del total) que en contacto con disoluciones químicas.

### **1.7.5 Formas de corrosión.**

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

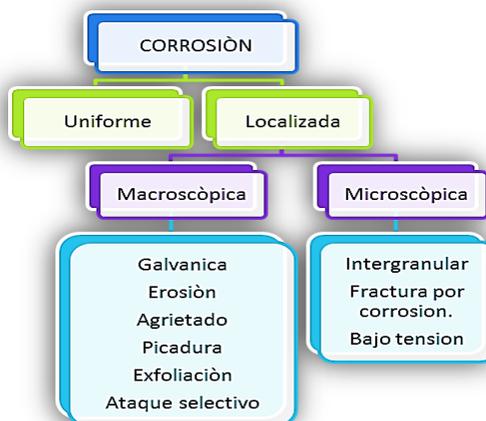
1.- Naturaleza de la sustancia corrosiva. La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca, para la primera se requiere un líquido o humedad mientras que para la segunda, las reacciones se desarrollan con gases a alta temperatura.

2.- Mecanismo de corrosión. Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.

3.- Apariencia del metal corroído. La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas.

La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar que en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local. En el ataque microscópico, la cantidad de metal disuelto es mínima y puede conducir a daños muy considerables antes de que el problema sea visible.

**Figura 5.** Diagrama de las formas más frecuentes de corrosión.



**Fuente:** Miño, 2011

**Tabla 3.** Tipos de corrosión según el medio al que sean expuestos.

| <b>SEGUN EL MEDIO</b>          |  |
|--------------------------------|--|
| <b>QUIMICA</b>                 | <b>ELECTROQUÍMICA</b>  |
| <b>En no electrolitos</b>      | Existe un medio conductor de acuerdo al ambiente donde se desarrolla puede ser   |
| <b>En interfases metal/gas</b> | a) atmosférica<br>b) en suelos<br>c) en soluciones electrolíticas<br>d) en medios iónicos fundidos<br>e) en medios contaminados por microorganismos (microbiológica) |

**Fuente:** (Tamayo A., Ferney E., 2008)

### 1.7.6 Corrosión electroquímica.

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, y es imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que este tipo de corrosión pueda tener lugar. La corrosión más frecuente siempre es de naturaleza electroquímica y resulta de la

formación sobre la superficie metálica de multitud de zonas anódicas y catódicas; el electrolito es, en caso de no estar sumergido o enterrado el metal, el agua condensada de la atmósfera, para lo que la humedad relativa deberá ser del 70%.

Ya que la corrosión de los metales en ambientes húmedos es de naturaleza electroquímica, una aproximación lógica para intentar parar la corrosión sería mediante métodos electroquímicos. Los métodos electroquímicos para la protección contra la corrosión requieren de un cambio en el potencial del metal para prevenir o al menos disminuir su disolución (Genescá, 1986).

El proceso de disolución de un metal en un ácido es igualmente un proceso electroquímico. La infinidad de burbujas que aparecen sobre la superficie metálica revela la existencia de infinitos cátodos, mientras que en los ánodos se va disolviendo el metal. A simple vista es imposible distinguir entre una zona anódica y una catódica, dada la naturaleza microscópica de las mismas (micro pilas galvánicas). Al cambiar continuamente de posición las zonas anódicas y catódicas, llega un momento en que el metal se disuelve totalmente.

Los procesos de corrosión son procesos electroquímicos, ya que en la superficie del metal se generan “micro pilas galvánicas” en las que la humedad actúa como medio electrolítico. El metal actúa como ánodo (polo positivo) y, por lo tanto, se disuelve. (Dabosi G. & Beranger F., 1982).

Un electrolito actúa como medio conductor a través del cual viajan las cargas que abandonan los electrones del ánodo que se corroe, es decir que hace referencia al metal.

Todo tipo de corrosión es de origen electroquímico, cuando se unen metales diferentes o si estos fueran conectados eléctricamente, al producirse el contacto, el metal más electronegativo desempeña el papel de ánodo y, por tanto, sufre la corrosión.

### **1.7.7 Tipos de corrosión.**

#### ***1.7.6.1 Corrosión Uniforme.***

La corrosión uniforme o general tiene como particularidad desarrollarse con la misma rapidez a lo largo de toda la superficie, y puede describirse como la corrosión causada por un ácido en un medio acuoso, cuyas propiedades protectoras sean mínimas. Este

tipo de corrosión permite ser medida en valores promedios anuales, en largos tramos de superficies expuestas, así por ejemplo, el acero se corroe en el agua de mar a una velocidad relativamente uniforme e igual a 0.13 mm/año.

#### ***1.7.6.2 Corrosión por picadura.***

Se denomina así al tipo de ataque local formado cuando la velocidad de la corrosión es mayor en unas zonas comparadas con otras. Si se produce ataque apreciable confinado en un área fija del metal relativamente pequeña, la cual se convierte en ánodo, las picaduras resultantes se definen como profundas. Si el área de ataque es relativamente grande y no tan profundas, las picaduras se consideran superficiales. En ocasiones se expresa la profundidad de las picaduras por el término factor de picadura. Este factor es la relación de la penetración máxima producida en el metal a la penetración media determinada por la pérdida de peso de la muestra. Cuando el factor de picadura es la unidad representa un ataque uniforme. Generalmente las perforaciones crecen en dirección de la gravedad, extendiéndose hacia abajo en superficies horizontales y con menor frecuencia en superficies verticales, requieren tiempo para formarse antes de ser visibles.

#### ***1.7.6.3 Corrosión por Cavitación.***

Es la formación y colapso de burbujas de vapor en la superficie de contacto dinámico metal-líquido, como consecuencia de los cambios en las presiones del líquido. Ocurre cuando el valor de la presión absoluta del fluido es menor a la presión de vaporización del mismo. Los objetos metálicos vecinos sufren daños mecánicos debido a las repetidas ondas de choque producidas por el colapso de las burbujas dentro del fluido.

#### ***1.7.6.4 Corrosión Intergranular.***

Es un tipo de ataque localizado, producida en los espacios limitantes de los granos de un metal produce pérdida de la resistencia mecánica y de la ductilidad. El material del área limitada atacada, donde están los espacios intergranulares, actúa como ánodo, los cuales a su vez, están en contacto con las superficies de los granos con un tamaño de grano mayor y actúan como cátodos. Este ataque suele ser, con frecuencia, rápido, penetra con profundidad en el metal y algunas veces causa averías catastróficas. Se da en procesos donde la estructura del material es modificada; ejemplo, aceros inoxidables con tratamientos térmicos inadecuados.

#### ***1.7.6.5 Corrosión Galvánica.***

La corrosión galvánica o bimetálica es el resultado de la exposición de dos metales distintos en el mismo ambiente, y más notable cuando están conectados eléctricamente en forma directa; en base al potencial relativo de ambos metales. Aquí, el más reactivo (ánodo) se corroerá a expensas del más pasivo (cátodo), ofreciendo protección para el metal catódico. Este tipo de corrosión depende del potencial o tendencia a la corrosión de los metales expuestos, de la mayor o menor cercanía entre los mismos, de la conductividad del ambiente donde se encuentran y del área de contacto.

#### ***1.7.6.6 Corrosión por Fatiga.***

Este tipo de corrosión ocurre si un metal se agrieta cuando está sujeto a repetidos esfuerzos de tracción. La resistencia a la fatiga de un metal será significativamente menor cuanto menor sean los esfuerzos cíclicos en un ambiente corrosivo.

#### ***1.7.6.7 Agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos.***

El agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo se produce, cuando un metal está en un medio corrosivo específico y a un esfuerzo de tracción constante. Este se agrieta de inmediato o después de un tiempo dado.

En el acero de la industria del gas natural, esto ocurre cuando el ambiente corrosivo es H<sub>2</sub>S y la resistencia baja a valores mucho menores cuando el gas está presente.

#### ***1.7.6.8 Corrosión por hendidura.***

Cuando se tiene alguna discontinuidad en la geometría de la superficie del metal en presencia de un medio corrosivo se puede desarrollar este tipo de corrosión. (UNC, 2011).

Para que se presente la corrosión por hendidura, la hendidura debe ser muy cerrada, con dimensiones menores a un milímetro; no es necesario que las dos superficies de aproximación sean metálicas. También se ha reportado corrosión por hendiduras

formadas por varios materiales no metálicos (polímeros, asfaltos, vidrio, neopreno) en contacto con superficies metálicas.

### **1.7.8 Cinética de corrosión.**

En este sentido hay que tener en cuenta dos factores: la tendencia del metal a oxidarse y, una vez comenzada la capa de óxido, su velocidad de crecimiento.

Durante el proceso de corrosión, un metal puede asemejarse a una celda en la que la energía se disipa durante el consumo del agente catódico y la formación de los productos de corrosión. Expresando el balance de masas en términos electroquímicos, se establece que la corriente producida durante la reacción catódica debe ser igual, y de signo contrario, a la corriente que se produce durante la reacción anódica. Esto equivale a que la velocidad de oxidación anódica se iguala a la velocidad de reducción catódica. (Molina A., 2011)

La ley de Faraday relaciona la velocidad de corrosión de un metal a cualquier potencial  $V_{corr}$ , y la densidad de corriente  $i_{corr}$ , mediante la ecuación:

$$V_{corr} = \frac{i_{corr}}{nF} \quad (20)$$

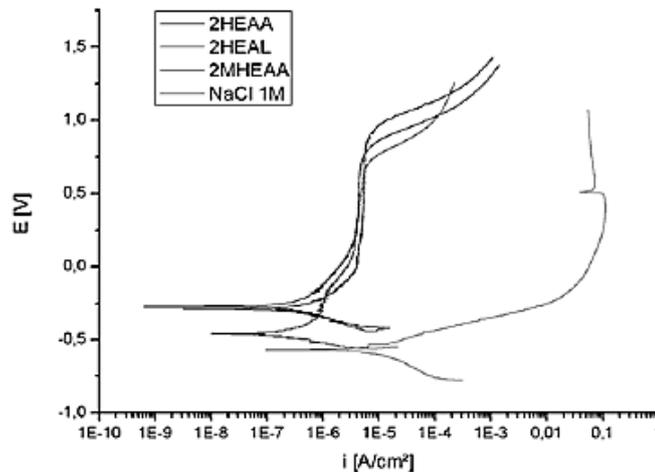
Donde n es el número de electrones involucrados en la reacción de disolución del metal y F es la constante de Faraday (96480C/mol).

#### **1.7.7.1 Polarización.**

Cuando se aplica una fuerza electromotriz ( $E_{cátodo} - E_{ánodo}$ ), se forma una celda de corrosión con una corriente que fluye del ánodo al cátodo. El potencial del cátodo se ve modificado hacia una dirección menos noble. Este cambio de potencial se denomina polarización. Por este motivo, la polarización se define como la disminución de la diferencia de potencial entre los electrodos, que tiene lugar al cerrarse el circuito. El potencial cuando circula corriente es distinto al potencial en circuito abierto.

Las curvas que muestran la relación entre la velocidad de corrosión y el potencial se denominan curvas de polarización catódica o anódica y se representan mediante el diagrama de Evans como se muestra en la figura 6.

**Figura 6.** Curvas de polarización para acero A285 en contacto con IL y NaCl 1M. Potenciales medidos con electrodo de referencia de Ag/ AgCl.



**Fuente:** (F, Dos Santos Rogério.; Tiago, Falcade; M., Antonini Leonardo; R., Ortega Maria; Silvana, Mattedi; F., Iglesias Miguel & Malfatti Célia, 2013)

El potencial de corrosión y la corriente de corrosión vienen dadas por la intersección de las curvas de polarización catódica y anódica, lo que indica que ambos electrodos reaccionan a la misma velocidad durante el proceso de corrosión.

### 1.7.7.2 Pasivación

La pasivación tiene lugar cuando el potencial de corrosión excede (es más positivo) que el potencial correspondiente al equilibrio entre el metal y uno de sus óxidos/hidróxidos. Bajo condiciones de pasivación, la velocidad de corrosión disminuye y se anula prácticamente mientras no se destruya la capa de óxido formada.

La pasivación no debe ser confundida con la inmunidad, en la cual el metal base es por sí mismo resistente a la acción de los medios corrosivos, por ejemplo el oro y el platino, que no se oxidan fácilmente y por eso se los llama metal noble.

En muchos casos, la formación de esta película pasivante es espontánea cuando el metal entra en contacto con el agente externo. Un ejemplo clásico es el aluminio. Cuando una superficie de este metal entra en contacto con el aire ambiental, la parte más externa del objeto se oxida espontáneamente para formar una capa transparente e impermeable de alúmina  $Al_2O_3$  tipo cerámica, muy congruente y adherente. Por esta razón, aunque el aluminio es termodinámicamente muy reactivo, la capa pasivante lo protege de manera muy efectiva en contra de la corrosión a condiciones ordinarias. Para lograr la corrosión de este metal se requieren ácidos minerales o un determinado sobre potencial electroquímico.

## **1.8. MÉTODOS DE EVALUACIÓN CORROSIÓN.**

Existen diversas formas de evaluar la velocidad de corrosión, donde las técnicas electroquímicas ocupan un papel muy importante, sobre todo en la actualidad ya que se ha observado que son una valiosa herramienta que sirve también para determinar el mecanismo de corrosión en un medio dado.

Entre las técnicas más comunes se encuentran las curvas de polarización y la polarización lineal, a través de las cuales se pueden obtener parámetros de corrosión directamente relacionados con la cinética del proceso. (Alvarado J., 2006)

### **1.8.1 Voltametría cíclica.**

Esta técnica que resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electro catalítico, etc. estudio de intermediarios de reacción, etc. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones.

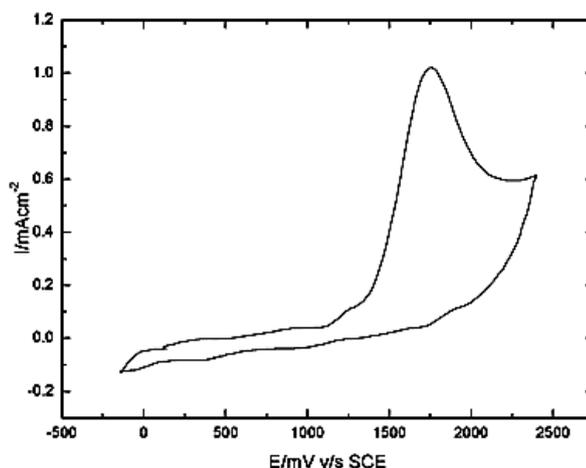
En la voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, tal como se muestra en la figura 8

El potencial se varía linealmente desde  $E_o$  hasta  $E_f$ , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original  $E_o$ , este ciclo de

excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio.

El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva. (Ortíz, 2006) .

**Figura 7.** Perfil voltamétrico de 1,5-bis-(2-tienil)-1,4-pentadien-3-ona. Interface: Pt/0,025M 1,5-bis-(2-tienil)-1,4-pentadien-3-ona + 0,1M TBAPF6 en ACN. 100 mVs<sup>-1</sup>.



**Fuente:** (Brovelly F., Del Valle M. & Díaz F., 2001)

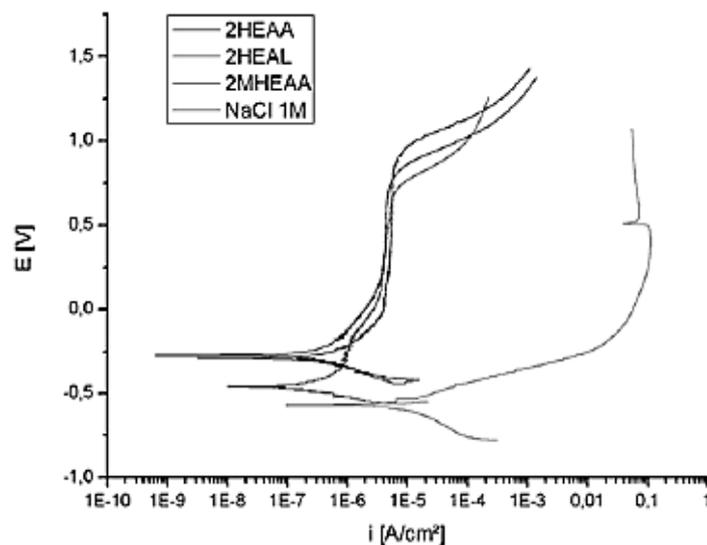
### 1.8.2 Curvas de polarización.

La cinética de corrosión de un metal puede ser descrita por medio de una curva de polarización, la cuales muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente. Éstas pueden ser determinadas por medio de un control galvanostático o potencioestático aplicando una corriente o un potencial según sea el caso. Bajo control galvanostático, la respuesta del sistema será en potencial y bajo control potencioestático la respuesta será con corriente. Las curvas de polarización comprenden una rama anódica y otra catódica. Por ejemplo, bajo control potencioestático, se obtiene una curva de polarización anódica cuando se aplican sobre

potenciales mayores al potencial de equilibrio y una curva de polarización catódica cuando se aplican sobre potenciales menores.

La forma de las curvas de polarización permite conocer si el metal se está disolviendo activamente o se encuentra en un estado pasivo como consecuencia de la formación de películas de productos de corrosión sobre la superficie metálica. (Salazar, 2008).

**Figura 8.** Curvas de polarización para acero A285 en contacto con IL y NaCl 1M. Potenciales medidos con electrodo de referencia de Ag/ AgCl.

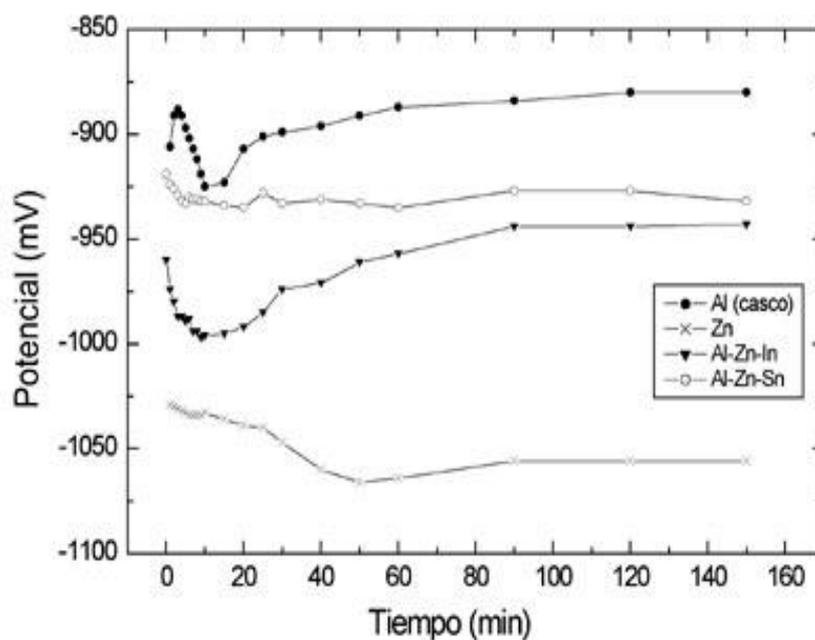


**Fuente:** (F, Dos Santos Rogério.; Tiago, Falcade; M., Antonini Leonardo; R., Ortega Maria; Silvana, Mattedi; F., Iglesias Miguel & Malfatti Célia, 2013)

### 1.8.3 Curvas transiente- Open Circuit Potencial (OCP).

Estas curvas sirven para calcular cuánto tiempo demora el sistema en llegar al equilibrio en condición de circuito abierto (corriente cero) y o en condición de potencial aplicado. Con este punto puede construir la curva de polarización estacionaria.

**Figura 9.** Potencial de corrosión en función del tiempo para Al NV-5083, aleaciones base Al y Zn en agua de mar.



**Fuente:** (Vera Rosa.; Bobadilla Carla & Madrid Alejandro , 2006)

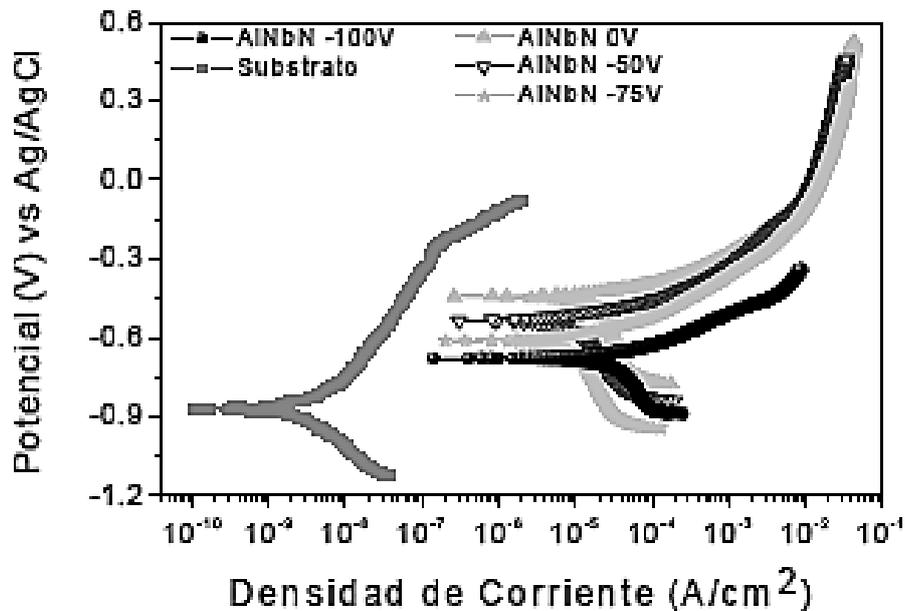
#### 1.8.4 Curvas estacionarias de polarización.

Desde un punto de vista cinético, en un sistema cualquiera en el cual tenga lugar el fenómeno de corrosión, existe un balance perfecto entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal, dando lugar a un potencial de equilibrio entre ambas reacciones. (Criado, 2013).

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones  $i$  vs.  $E$ ).

Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

**Figura 10.** Curvas de polarización Tafel para las muestras de acero 4140 sin recubrimiento y con Al-Nb-N con diferentes voltajes bias.



**Fuente:** (Nieta Jahir; Caicedo Julio; Amaya César; Moreno Henry; Aperador William; Tirado Liliana & Bejarano Gilberto, 2009)

### 1.8.5 Potenciostato.

Todas las técnicas electroquímicas modernas están basadas prácticamente en el desarrollo de un aparato que se conoce con el nombre de potenciostato. El potenciostato es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial o corriente constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia.

Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por el mismo, no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que actúa de referencia del potencial de electrodo de la probeta metálica que se está ensayando.

En la figura 11 se muestra esquemáticamente la configuración de un potencióstato/galvanostato, conectado a la interfase electroquímica electrodo – solución. (FONTANA, 1987).

Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza la experiencia (platino o grafito, por ejemplo).

**Figura 11.** Potencióstato marca Parstat MC



**Fuente:** Universidad Técnica de Machala, 2015

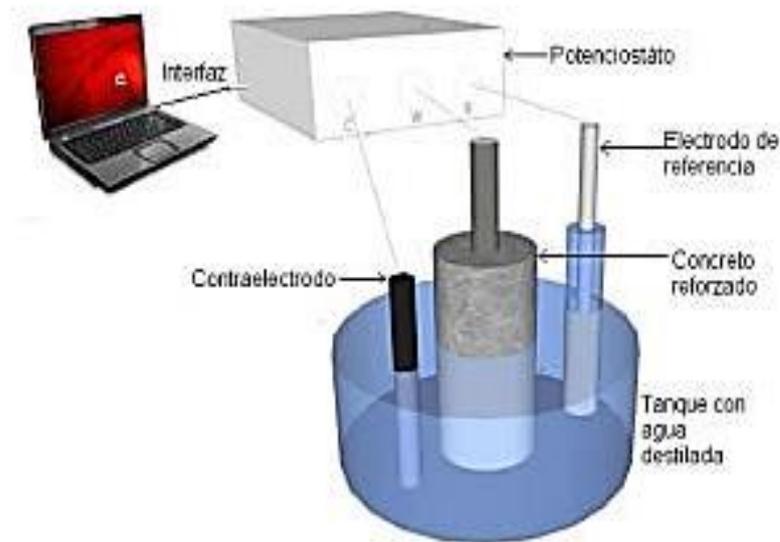
De una manera sencilla es posible entender el funcionamiento del potencióstato. Si se toma al hierro como metal de prueba. Si una solución, por ejemplo, un ácido mineral es muy agresivo con el hierro, el ataque del metal producirá un paso importante de electrones, en forma de iones de hierro cargados positivamente, a la solución.

Esta producción de electrones es la responsable del alto potencial negativo de disolución del hierro en un medio agresivo (ANDRADE, 1988). Se puede entender fácilmente que con la ayuda de una fuente externa de corriente, será posible tanto acelerar como frenar esta emisión de electrones y, por consiguiente, aumentar o detener la corrosión del hierro por modificación de su potencial.

### 1.8.5.1 Celdas electroquímicas.

Se utiliza una celda típica de tres electrodos la cual permite tener un control sobre la corriente que circula a través del electrodo de trabajo y también sobre el potencial que éste adquiere comparado con una referencia, como se ilustra en la figura 12.

**Figura 12.** Montaje experimental para la realización de las medidas electroquímicas



**Fuente:** (Chaparro W. , Gordillo M. & Bautista J., 2013)

### 1.8.6 Microestructura del acero a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM).

El desarrollo de los microscopios electrónicos de barrido permite actualmente lograr una excelente identificación de las formas de corrosión localizada que ocurren en los diferentes metales y aleaciones. La presencia, en muchos microscopios electrónicos de barrido, de un analizador de rayos X, permite además, un análisis puntual y con ello determinar la naturaleza de los constituyentes afectados por el proceso de corrosión, así como estudiar la influencia de ciertas adiciones y el efecto de diversos tratamientos térmicos, capaces de modificar la estructura del metal o aleación empleado. (Carbajal, 2004).

### ***1.8.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido, uso de Microscopio modelo Phenom Pro X***

El microscopio electrónico de barrido de escritorio Pro X Phenom (SEM) es el interesante para la observación de la microestructura del acero que además cuenta con el sistema de análisis de rayos. Con el Phenom Pro X, se puede estudiar las estructuras físicamente y a su vez la composición elemental.

EDS es una técnica que analiza los rayos X generados por el bombardeo de la muestra por un haz de electrones. EDS análisis elemental está plenamente integrada en el sistema del microscopio Phenom Pro X.

El software del equipo permitió programar el análisis de puntos múltiples, e identificar los elementos ocultos dentro de la muestra. El software de identificación electrónica ayudó a recopilar todos los resultados de rayos X de una manera organizada y estructurada.

**Figura 13.** Microscopio electrónico de escáner 20 - 100 000X Phenom ProX



**Fuente:** (Nanoinstrumentos, 2015)

### 1.8.6.2 Microscopía electrónica de barrido SEM- EDX.

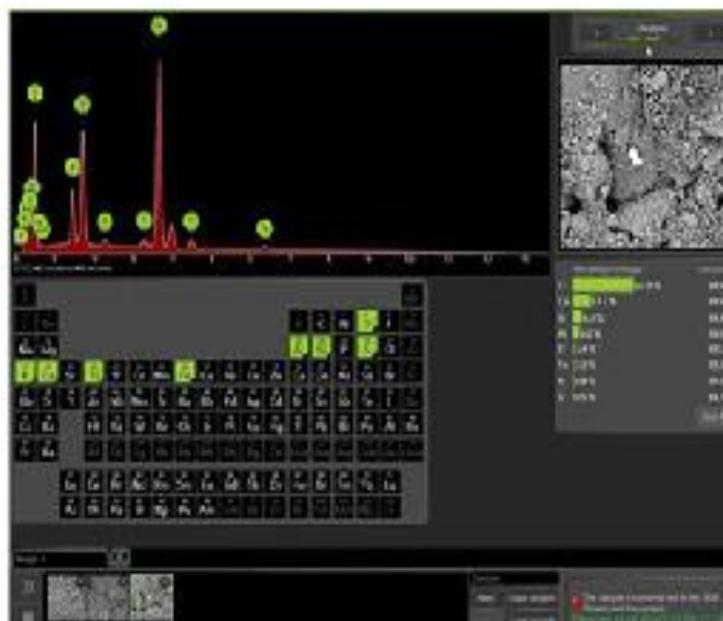
Técnica donde el barrido de una muestra con un haz de electrones permite obtener imágenes, en blanco y negro, de alta resolución, por encima de 100.000 aumentos, que posibilitan estudiar detalles de su morfología. Se obtiene también el análisis elemental de la superficie. (Rodríguez A., 2011).

**Figura 14.** Soporte de muestra para microscopio electrónico de barrido / metalográfico / SEM



**Fuente:** (Nanoinstrumentos, 2015)

**Figura 15.** Análisis de energía dispersa de rayos X / (EDX) de acero.



**Fuente:** (Nanoinstrumentos, 2015)

## 2. METODOLOGÍA.

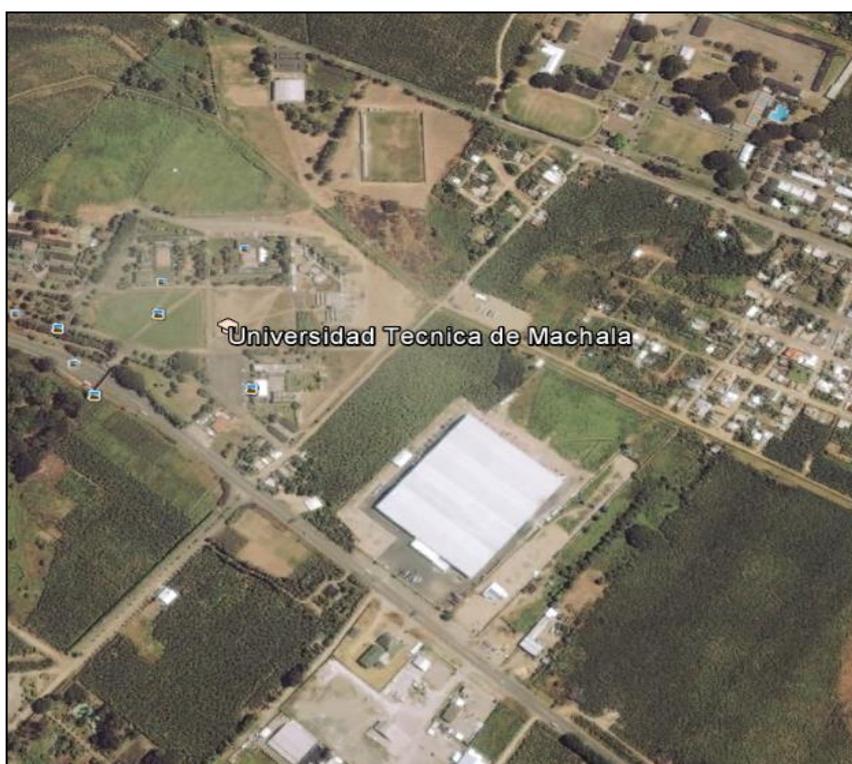
Tomando como referencia algunos artículos científicos a los que se hace referencia en la bibliografía y teniendo en cuenta la naturaleza del presente trabajo, en este proyecto se describe los parámetros que afectan directamente en el proceso de medición de la velocidad de corrosión, así como la metodología instrumental usada para estos análisis, los equipos usados y la puesta en marcha de los mismos.

### 2.1 LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

La presente investigación se desarrolló en los laboratorios de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala con coordenadas: Latitud 3°17'07.19"

Longitud 79°54'46.17"

**Figura 16.** Fotografía satelital de la Universidad Técnica de Machala



**Fuente:** Google Earth, 2014.

## **2.1.1. Tipo de Investigación**

### ***2.1.1.1. Descriptiva***

En el presente trabajo investigativo, se realizará un estudio comparativo, el cual permitirá medir la corrosión en sus diferentes estados y formas de propagación, así como, su velocidad de corrosión considerando al factor de la corrosión como parte de estudio de pre factibilidad para un cambio de tecnología, esto es, de cianuración al uso de la tiourea, apoyados en los ensayos electroquímicos, gravimétricos, así como los espectroscópicos.

### ***2.1.1.2. Experimental***

Se manipularan las variables del proceso (relación acero- medio corrosivo, concentración del medio y tiempos de exposición del acero) con la finalidad de determinar la influencia de un cada factor en la obtención del grado y velocidad de corrosión respectivamente.

## **2.2 UNIVERSO Y MUESTRA.**

El universo de la presente investigación fue obtenido de una plancha de acero de 40x 60 cm, mismas que hacen referencia al material del cual están hechos los tanques donde se realiza el proceso de lixiviación de la empresa minera **Franromec**, de esta plancha se recolectará las muestras objeto de estudio. El tipo de muestreo realizado fue aleatorio simple, se recortaran aproximadamente 46 unidades de 4 cm<sup>2</sup> de área cada una.

## **2.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.**

Se ha de utilizado el diseño de completamiento al azar (DCA). Este diseño consiste en la asignación de los tratamientos en forma completamente aleatoria a las unidades experimentales. Cualquier número de tratamientos y cualquier número de réplicas pueden ser usados, siempre y cuando se cuente con suficientes unidades de experimentación homogéneas. De esta manera para la parte electroquímica a través del uso del potencióstato, se ha planteado lo siguiente:

Se preparan 4 soluciones, dos en medios cianurado y dos en medio de tiourea y a distintas, esto es, 0.62 g/L y 0.80 g/L para el cianuro, así mismo, para tiourea las concentraciones serán de 0,96 g/L y 1,24 g/L; por triplicado cada experimentación.

**Tabla 4:** Diseño experimental del experimento.

| Relación acero-concentración | Concentración cianuro | Concentración tiourea |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| A                            | 0,62 g/L              | 0,96 g/L              |
| B                            | 0,80 g/L              | 1,24 g/L              |

**Fuente:** Tello, 2015.

Luego de haber sometido a las muestras a cambios electroquímicos superficiales se enviará a realizar el análisis por espectroscopia electrónica de barrido, con la finalidad de observar la composición y morfología del sólido (acero).

Se prepararon además 4 soluciones más para la medición de la corrosión por pérdida de peso, dos en medios cianurado y dos medios de tiourea y a concentraciones antes establecidas en la tabla 4 ; por triplicado, en esta prueba se realizarán 12 experimentaciones a distintos tiempos.

## **2.4 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS.**

### **2.4.1 Materiales de seguridad.**

- Guantes.
- Mascarilla.
- Cascos protectores.
- Botas de caucho.

### **2.4.2 Reactivos.**

- Acetato de sodio.
- Ácido sulfúrico concentrado.

- Ácido acético.
- Ácido nítrico
- Tiourea.
- Cianuro de sodio.
- Hidróxido de sodio.
- Sulfato férrico
- Agua destilada
- Agua desionizada
- Alcohol industrial

#### **2.4.3 Equipos.**

- Microscopia de barrido SEM
  - SEM- EDX.
- Potenciostato Parstat MC.
- Balanza analítica.
- Celda electrolítica.
- Electrodo (Platino y cloruro de plata).
- Secador.
- Agitador.

#### **2.4.4 Material de vidrio.**

- Vasos de precipitación de 100 ml
- Vaso de precipitación de 250 ml.
- Vaso de precipitación de 500 ml.
- Vaso de precipitación de 1000ml
- Pipetas volumétricas de 1, 5, 10 y 25 ml.
- Balones volumétricos.
- Varilladle vidrio.
- Probetas de 100 ml.
- Frasco o recipientes de vidrio.

#### **2.4.5 Otros materiales.**

- Picetas
- Espátula.
- Soporte de madera
- Alambres de cobre.
- Pinzas
- Mili voltímetros / micro voltímetros.
- Nylon
- Cinta de papel.

### **2.5 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.**

Para la parte electroquímica, se prepararon electrodos de trabajo con las piezas metálicas.

Para análisis espectroscópico en SEM y RDX también se prepararan electrodos de trabajo debido a que se van a provocar cambios superficiales por efectos electroquímicos forzados. La medición de la velocidad de corrosión dependerá totalmente del valor en corriente del acero en cada medio agresivo propuesto.

Para la técnica de pérdida peso (Gravimetría).- Se expuso la pieza (acero) a un medio corrosivo a distintas concentraciones durante un periodo de tiempo y cada análisis se realizó cada siete días, durante 6 semanas.

La medición de la corrosión por gravimetría estará definida principalmente por la pérdida de peso del acero frente al ataque corrosivo que este haya sufrido.

#### **2.5.1 CORTE DE LAS PROBETAS.**

Se realizó un corte transversal a la plancha de acero, obteniendo 48 especímenes de áreas específicas, 2.0 x 2.0 x 0.6cm de espesor para experimentación por gravimetría y para la medición de hierro en fase acuosa.

Para los análisis electroquímicos y microscopia electrónica de barrido los especímenes fueron de 1 cm<sup>2</sup>, puesto que el área de la celda electroquímica así lo permitió.

**Figura 17.** Muestra de acero cortada para análisis electroquímicos



**Fuente:** Tello, 2015

## **2.6 EMPOTRADO DE LAS MUESTRAS A LA CELDA ELECTROQUÍMICA.**

El embebido o empotrado de cada espécimen deberá quedar ajustado, el volumen del contenedor o recipiente utilizado será 100 ml al igual que el volumen del medio corrosivo, esto es, cianuro y tiourea respectivamente.

**Figura 18.** Celda electroquímica utilizada para estudios electroquímicos de corrosión.



**Fuente:** Tello, 201

## 2.7 DESCRIPCIÓN DE LOS MEDIOS CORROSIVOS.

Para determinar la velocidad de corrosión en el acero se emplearon 2 soluciones a distintas concentraciones, una solución de Cianuro de Sodio ( $\text{NaCN}$ ) a 0,62 g/L y 0,80 g/L ; y una solución de tiourea  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  a 0,96 g/L y 1,24 g/L . Estos valores fueron tomados como referencia a partir de datos experimentales antes realizados por la planta de beneficios “Paz- Borja”, compañía minera Franromec S.A.

### 2.7.1 Preparación de los medios corrosivos.

Las concentraciones a las cuales se trabajara en esta investigación serán desde 0,62 g/L hasta 0,80 g/L para Cianuro porque con estos valores se ha trabajado en la planta de beneficio Franromec S.A como se mencionó anteriormente y de manera experimental se calculó a 0,96 g/L hasta 1,24 g/L para la Tiourea.

Se preparará 2 tipos de electrolitos o medios agresivos, la solución de cianuro, contienen el cianuro como tal, hidróxido de sodio para regular el pH (alcalino 10-11) y agua desionizada; el segundo medio es tiourea, la cual trabaja a Ph de 1.5 a 3.0 misma que contiene sulfato férrico, ácido sulfúrico concentrado, tiourea y agua desionizada.

**Figura 19.** Medios corrosivos preparados a distintas concentraciones de Cianuro y Tiourea para someter las muestras de acero.



**Fuente:** Tello, 2015.

## 2.8 LIMPIEZA DE ELECTRODOS DE TRABAJO.

**Contra electrodo.-** El metal platino, que es el que vamos a utilizar como electrodo contador al igual que las pizas de acero que se va a corroer, deben ser limpiadas para asegurar que ningún residuo afecta a la medida. Para ello, se debe colocar el metal en un vaso, previamente tratado con alcohol 96° y secado con un papel especial, y lo sumergimos en acetona.

Después, se retiran las piezas de este vaso y se dejan secar al aire. Si aun así el metal tiene algún resto de adhesivo o cualquier sustancia ajena a la investigación, se puede frotar la superficie suavemente con un papel empapado en acetona.

**Al acero (electrodo de trabajo)** lo frotamos la superficie con un papel empapado en acetona, para eliminar cualquier residuo adhesivo que pudiera quedar en la superficie. Además es importante el uso del kit de pulido para evitar ralladuras en la superficie del acero o el área a la cual se pretende exponer para la toma de microfotografías claras.

### 2.8.1 Pulido del acero.

Será necesario pulir la pieza de acero. Para la superficie de este metal se pudo aplicar lijas de 1200 y 1500 y finalmente, el acabado de la muestra se utilizó alúmina presente en el kit de pulido especial para electrodos y para la muestra metálica.

**Figura 20.** Kit de pulido especial para electrodos.



**Fuente:** Tello, 2015

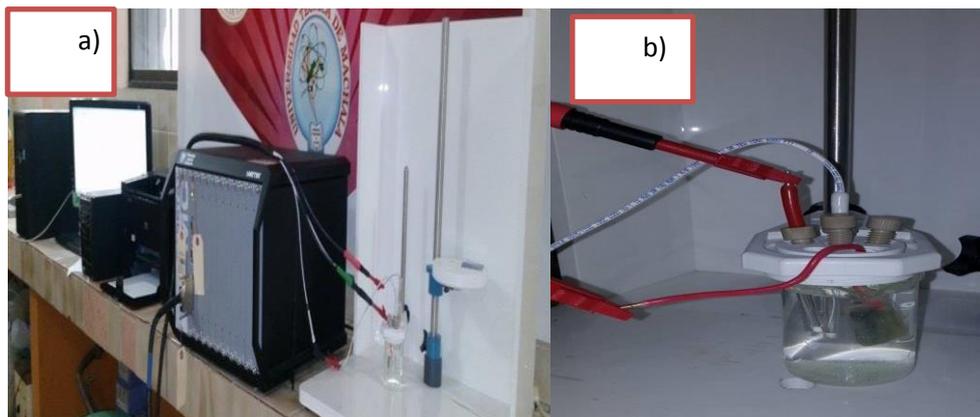
El tiempo necesario que debe estar la pieza sometida a la lija es variable. Por lo general unos 5 minutos con cada una son suficientes, pero si no se realiza con la destreza necesaria se puede dejar la pieza peor que al principio. El kit de pulido permite dejar la muestra impecable, sin ralladuras.

## 2.9 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS PARA DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

El objetivo de estos ensayos es obtener unas medidas o valores sobre la densidad de corriente de corrosión y la velocidad de corrosión de las probetas de acero al carbono a soluciones de Cianuro y Tiourea a distintas concentraciones. El método consiste en aplicar un potencial y medir la intensidad de corriente en función del tiempo.

El experimento consistió en una celda electroquímica en la que se inserta el metal a ser evaluado como electrodo de trabajo, un contra-electrodo de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl dentro de un capilar de Luggin; y como electrolito, soluciones de Cianuro a 620 y 800 ppm y de Tiourea a 960 y 1240 ppm respectivamente, medios en el que se pretende estudiar la velocidad de corrosión. El experimento se realiza en modo potenciostático, es decir, obteniendo una respuesta en corriente y manteniendo el potencial del electrodo de trabajo constante en los valores prefijados durante el intervalo de tiempo del experimento. Los principales métodos para la determinación de la velocidad de corrosión son: la extrapolación de las curvas de polarización de Tafel al potencial de corrosión y la resistencia a la polarización. (Sánchez, M., 2004)

**Figura 21.** Equipo Potenciostato y la celda electroquímica empleados en este estudio.



**Fuente:** Tello, 2015.

En la figura 22 los literales representan a) Potenciostato Parstat MC. b) Celda electroquímica a tres electrodos

### 2.9.1 Curvas de resistencia a la polarización.

Esta técnica es generalmente usada para permitir un análisis cualitativo y cuantitativo del material en una solución dada, permitiendo además evaluar el comportamiento activo-pasivo de los metales.

El rango de potencial usado para reproducir la curva es mucho más extenso que en el caso de la polarización lineal. Para determinar la velocidad de corrosión el barrido comienza desde potenciales catódicos, pasando por el potencial de corrosión hasta potenciales anódicos.

La densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) es obtenida como la densidad de corriente correspondiente al punto de intersección de una extrapolación lineal de la región recta de la curva de polarización (zona de Tafel), con el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ).

Conociendo que las probetas son de acero al carbono y su potencial oscila alrededor de los -0,76 V aproximadamente, se efectúa un barrido que irá aproximadamente de -2 V a +1,5 V. Las condiciones de trabajo se presentan en la tabla 6.

**Tabla 6.** Condiciones de trabajo para ensayos de curvas de polarización a Potencial circuito abierto.

| Solución         | Potencial inicial mínimo | Potencial final máximo | Tiempo para cálculo de OCP | Área de trabajo   |
|------------------|--------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------|
| Cianuro 0,62 g/L | -0,31                    | -0,26                  | 3600 s                     | 1 cm <sup>2</sup> |
| Cianuro 0,80 g/L | -0,33                    | -0,28                  | 3600 s                     | 1 cm <sup>2</sup> |
| Tiourea 0,96 g/L | -0,54                    | -0,48                  | 3600 s                     | 1 cm <sup>2</sup> |
| Tiourea 1,24 g/L | -0,57                    | -0,53                  | 3600 s                     | 1 cm <sup>2</sup> |

**Fuente:** Tello, 2015

El Potenciostato Parstat MC, cuya función es desplazar un potencial de equilibrio ( $E_{corr}$ ) a otro valor registrando así las variaciones de potencia y obteniendo así una respuesta en corriente a un estímulo en potencia.

Para las polarizaciones o barridos se polarizará catódicamente y aniónicamente a una velocidad de 0.006 Volts/ s.

### 2.9.2 Velocidad de corrosión.

En los procesos electroquímicos, la velocidad de corrosión viene dada por la corriente. Debido a esto se determinará el estado de las estructuras y saber cómo se está corroyendo.

Existen 3 métodos para determinar la velocidad de corrosión en las estructuras de acero.

Uno de ellos es el gravimétrico, método mediante el cual se determinará la velocidad global o promedio mediante pérdida de peso, por medio de experimentos con probetas sumergidas en el electrolito durante un período determinado. Para este caso se empleó la fórmula de:

$$V_{corr} = \frac{kW}{\rho At} \quad (22)$$

Donde W, es la masa perdida después de un tiempo de exposición t;  $\rho$  la densidad del material; A su área, y K una constante cuya magnitud dependerá del sistema que utilizamos. Así para la velocidad de corrosión expresada como  $V_{corr}$  en milímetros año (mm/a) tenemos una constante de 87.6 y para velocidad de corrosión  $V_{corr}$  en mili pulgadas año (mpy) tenemos una constante de 534. (Cesàrea F., Alcaraz D., 2004).

El otro método que se utilizo es el de extrapolación de Tafel, con estos métodos se pueden determinar la velocidad de corrosión. Por medio de la “Ley de Faraday” se hallará la velocidad de corrosión a partir de la corriente de corrosión. (Jones A., 1992).

Conociendo que la tasa de corrosión o velocidad de corrosión se expresa como:

$$V_{\text{corr}} = \frac{i m}{zF} \quad (23)$$

Dónde:

$i$  = es la densidad de corriente en  $A/m^2$

$m$  = peso atómico en g/mol

$z$  = número de electrones

$F$  = constante de Faraday (96500 Coulomb/equivalente)

Y que, la reacción anódica del acero es:



A partir de, la ecuación 24, se obtiene el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica  $z = 2$  y el peso atómico del hierro es de 55,85 g/mol. Mediante el reemplazo de los valores en la ecuación 23 y al dividir la expresión para la densidad del acero  $\delta = 7,87 \text{ g/m}^3$  se obtiene la velocidad de corrosión,  $V_{\text{corr}}$ , como se muestra a continuación.

$$V_{\text{corr}} = \frac{i m}{\delta z F} = \frac{55,85 i}{7,87 * 2 * 96500} = 3,67 * 10^{-5} i \left[ \frac{m}{s} \right]$$

$$V_{\text{corr}} = 3,67 * 10^{-5} i \left[ \frac{m}{s} \times \frac{3600 S}{1 h} \times \frac{24 h}{1 dia} \times \frac{365 dias}{1 año} \right]$$

$$V_{\text{corr}} = 11158 * i \left[ \frac{m}{año} \right] \quad (25)$$

Algunas veces, la densidad de corriente  $i$  no siempre está expresada en  $A/m^2$  sino en  $\mu A/cm^2$ ; teniendo en cuenta  $i_{\text{corr}}$  como la densidad de corriente de la corrosión, se halla que la velocidad de corrosión es:

$$V_{\text{corr}} = 0,0116 * i_{\text{corr}} \left[ \frac{mm}{año} \right] \quad (26)$$

Esta ecuación se usará para calcular la velocidad de corrosión directamente a partir de  $i_{\text{corr}}$ .

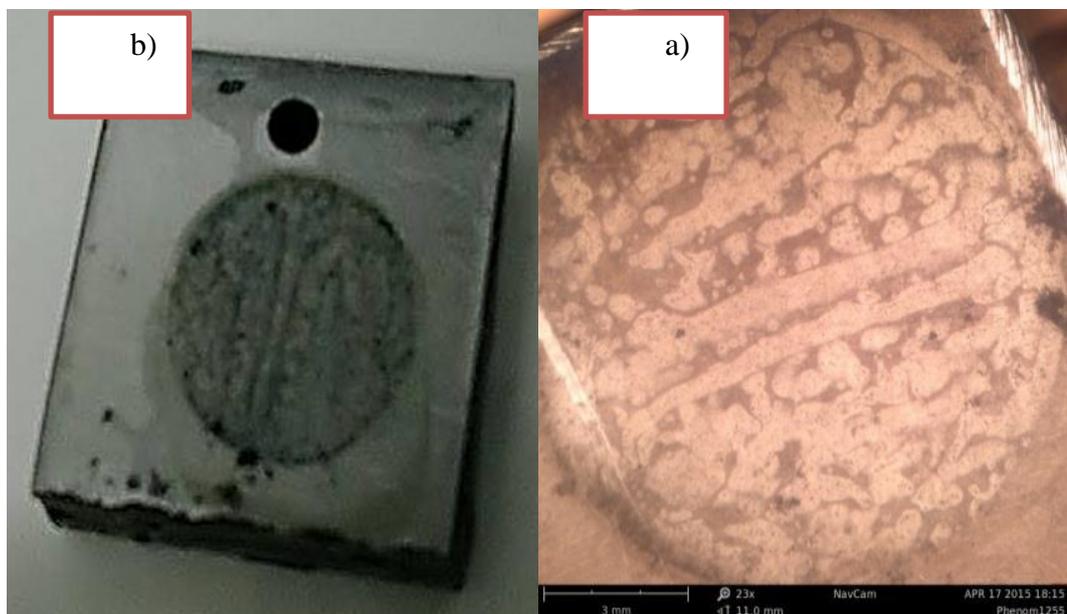
En este estudio se utilizó el valor de la  $i_{\text{corr}}$  interpolada de la intersección de las pendientes anódicas y catódicas correspondiente al metal y en su respectiva solución agresiva a la cual fue sometida, tal como se puede observar en la Figura 29.

## 2.10 MORFOLOGÍA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON ANÁLISIS DISPERSIVO DE RAYOS X.

Luego de que las muestras han sufrido el ataque electroquímico a través del potenciostato se procedió a llevar las muestras de acero al microscopio electrónico de barrido Phenom Pro X.

Se tomó la muestra de acero sometida a la solución de cianuro a concentración de 0,80 g/L y 0,62 g/L así como a las demás soluciones y concentraciones, para ser insertadas al microscopio electrónico de barrido SEM tal como se muestra la figura 24.

**Figura 22.** Muestras metálicas sometidas al análisis morfológico después de las pruebas electroquímicas.



**Fuente:** Tello, 2015.

La figura. 23 muestra a) acero al carbono sometido a corrosión acelerada en Potenciostato Parstat MC b) Microscopia SEM o electrónica de barrido para la muestra de acero luego de haber sufrido corrosión acelerada.

Se procede a introducir cada una de las muestra de acero al microscopio electrónico de barrido colocándolo en el respectivo accesorio de dicho instrumento.

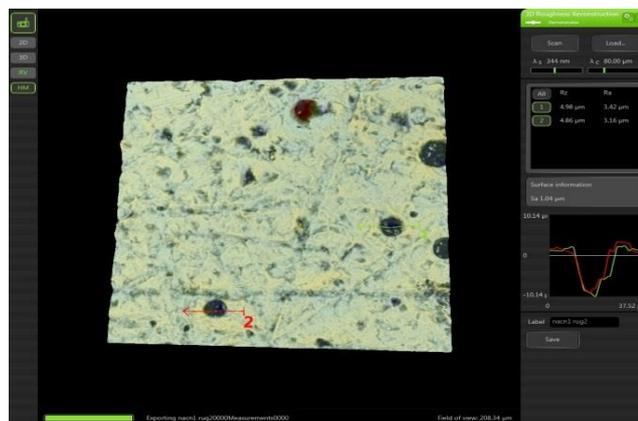
**Figura 23.** Accesorio del microscopio electrónico de barrido donde se colocaron las muestras de acero al carbono.



**Fuente:** Tello, 2015.

La Figura 24 presenta la morfología y microestructura del acero, donde se observa las fases cristalinas que se pudieron formar luego de que las muestras sufrieron ataque electroquímico en el potenciostato. En el caso del cianuro se pueden observar claramente la corrosión localizada y las picaduras presentes en la muestra.

**Figura 24.** Morfología de la muestra metálica sometida a solución de Cianuro 0,80 g/L



**Fuente:** Tello, 2015.

La observación de la composición elemental del acero se lo realizo con el mismo equipo, el cual cuenta con un software que analiza los rayos X generados por el bombardeo de la muestra por un haz de electrones. Por lo que, seguidamente del ataque electroquímico se realizó el análisis elemental con la ayuda del detector de rayos X.

**Figura 25.** Análisis elemental de la muestra metálica expuesta a la solución Cianuro a 0,62 g/L



**Fuente:** Tello, 2015.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

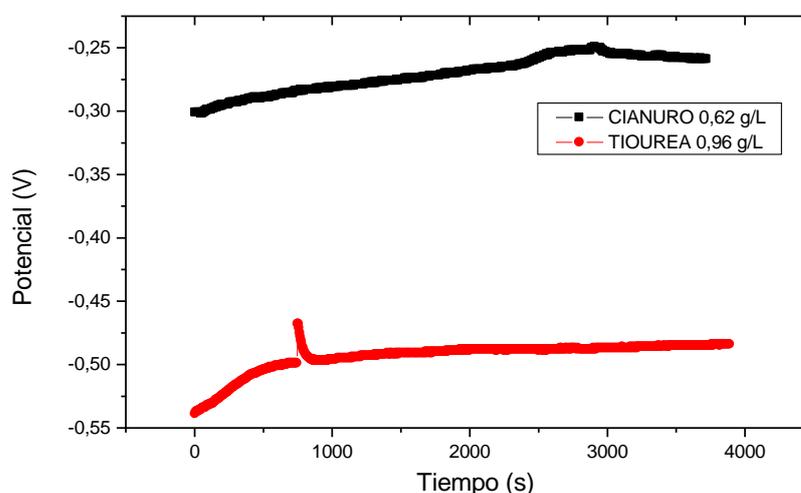
#### 3.1 ENSAYOS ACELERADOS DE LABORATORIO.

##### 3.1.1 Curvas de Potencial Circuito Abierto.

Estos resultados permiten estimar la velocidad de corrosión y estabilidad de los procesos corrosivos en medios acuosos- agresivos obteniéndose de esa manera gráficos que representan la variación del potencial en función del tiempo de exposición, y que, fueron sometidos a distintos medios corrosivos como se planteó inicialmente en esta investigación.

El acero al carbono sometido a soluciones de Cianuro y Tiourea a concentraciones de 0,62 g/L para el caso del cianuro y 0,96 g/L para la tiourea presentaron comportamientos diferentes, el Cianuro presenta potenciales más positivos -0,258 Voltios(V) por el contrario ocurre con la Tiourea que resenta potenciales más negativos -0,484 Voltios (V) como se muestra en la figura 26. Por lo que, se puede decir que en soluciones cianuradas este metal tiene mejor comportamiento, ya que, se estabiliza a potenciales más positivo con respecto a las muestras sometidas a solución de Tiourea.

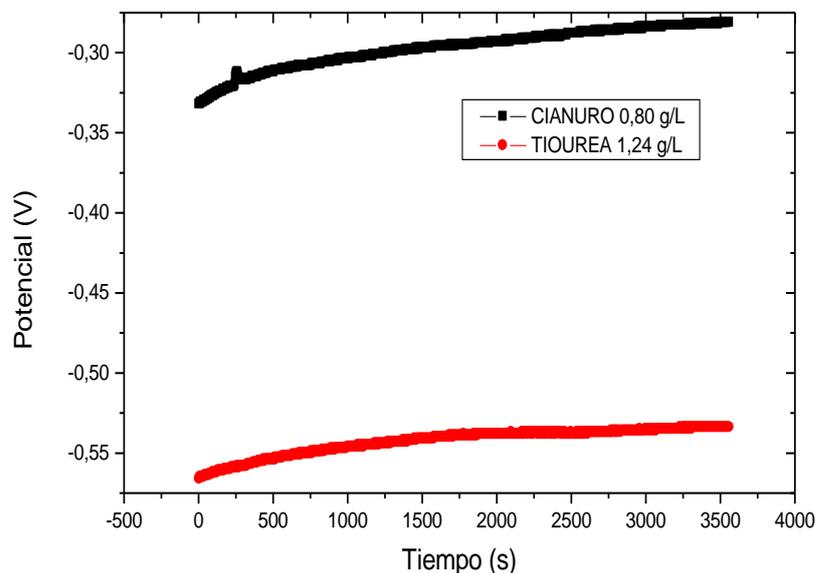
**Figura 26.** Potencial de corrosión de las muestras metálicas a concentraciones bajas en función del tiempo de un acero al carbono sometido al ataque electroquímico a través de un potenciostato Parstat MC.



**Fuente:** Tello, 2015

La figura 27 nos permite confirmar el comportamiento antes mencionado, a mayores concentraciones tenemos potenciales mucho mas positivos en el caso del Cianuro y para la Tiourea presenta potenciales mucho mas negativos. Asi concluimos que, como tales muestras presentan desplazamientos hacia valores mas positivos desde el primer momento; para el caso del cianuro alcanza un potencial de  $-0,281$  V en tiempo de 59 minutos y 30 segundos, mientras que las muestras de acero sometidas a solución de tiourea muestra valores mas negativos alcanzó potenciales  $-0,563$  V a los 59 minutos y 18 , asi podemos decir que, el acero sometido a la solución de cianuro a  $0,80$  g/L se comporta de manera mas estable frente a la corrosión ya que se estabiliza a potenciales positivos. Por el contrario el acero sometido a solución de Tiourea a  $1,24$  g/L de concentración tiene un sistema menos estable frente a la corrosión alcanzando valores mas negativos en comparación con Cianuro.

**Figura 27.** Potencial de corrosión de acero al carbono a concentraciones de  $0,80$  g/L de Cianuro y  $1,24$  g/L de Tiourea en función del tiempo.



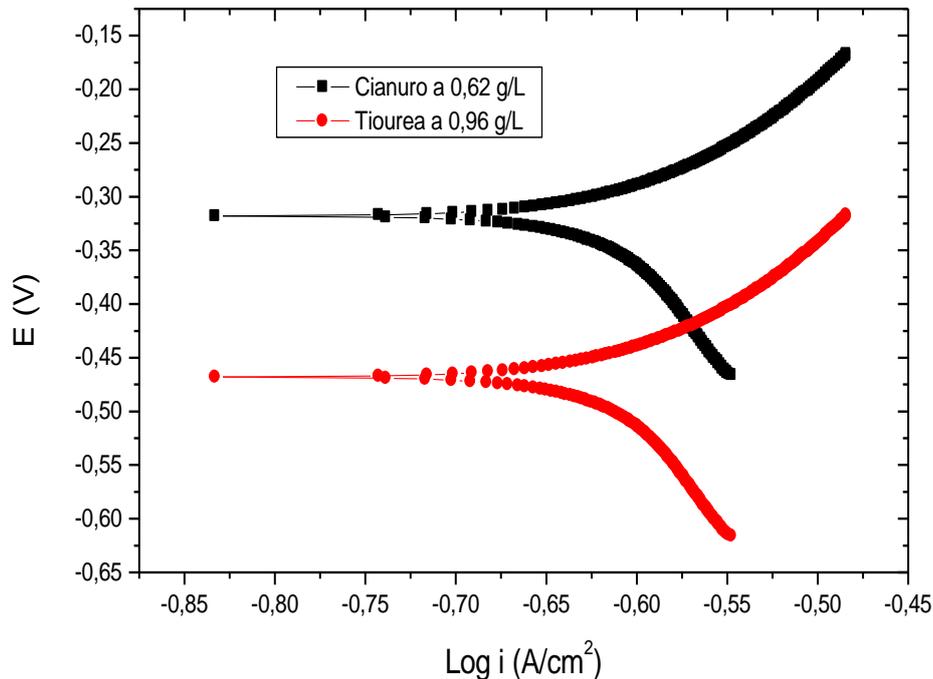
**Fuente:** Tello, 2015

### 3.1.2 Curvas de polarización de Tafel

Las curvas de polarización de Tafel muestran la interdependencia entre los potenciales de electrodo en Volts y la intensidad de corriente en  $A/cm^2$  (relaciones  $i$  vs.  $E$ ). Para

poder determinar mediante su pendiente la corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) cuyo valor es trascendental para calcular las velocidades de corrosión a la cual se corroe el material ( $V_{\text{corr}}$ ) en determinado electrolito o solución problema. Este procedimiento se realizó por triplicado.

**Figura 28.** Curvas de polarización por el método de Tafel para muestras de acero sometidas a cianuro a concentraciones de 0,62 g/L para Cianuro y 0,96 g/L para Tiourea.



**Fuente:** Tello, 2015

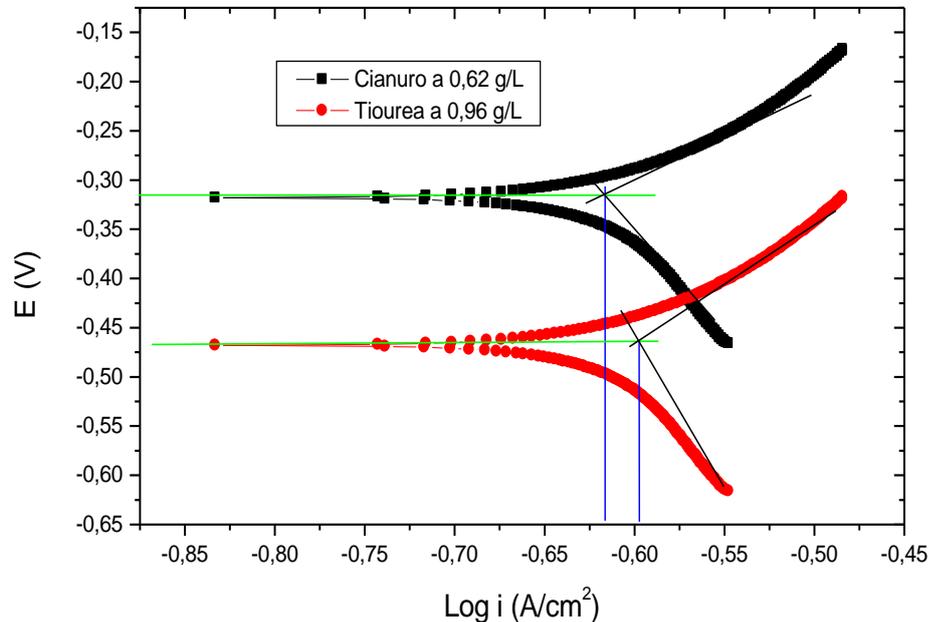
La figura 28 muestra valores potenciales de -0,313 V para Cianuro, es decir, valores de potenciales más positivos, como se mencionó en la figura 29 y -0,465 V para el caso de la muestra metálica sometida a solución Tiourea, es decir, potenciales más negativos.

Estos potenciales nos han permitido analizar que, a medida de que los potenciales son más positivos tienen mejor resistencia o comportamiento frente a la corrosión; mientras que, para el caso de la Tiourea los valores de potencial tienden a valores más negativos, por lo que se asume, según la literatura, que tiene menor resistencia a los procesos corrosivos, es decir, la corrosión aumenta.

La figura 29 representa la interpolación de las pendientes anódicas como catódicas para los dos sistemas agresivos, pendiente Tafel anódica  $b_a$  y pendiente Tafel catódica  $b_c$ , que

a partir de, la interseccion entre ambas pendientes calcular el valor de la corriente de corrosion.

**Figura 29.** Curvas de polarizacion por el método de Tafel y sus pendientes anodicas y catodicas para muestras de acero sometidas a soluciones de 0,62 g/L para Cianuro y 0,96 g/L para Tiourea.



**Fuente:** Tello, 2015

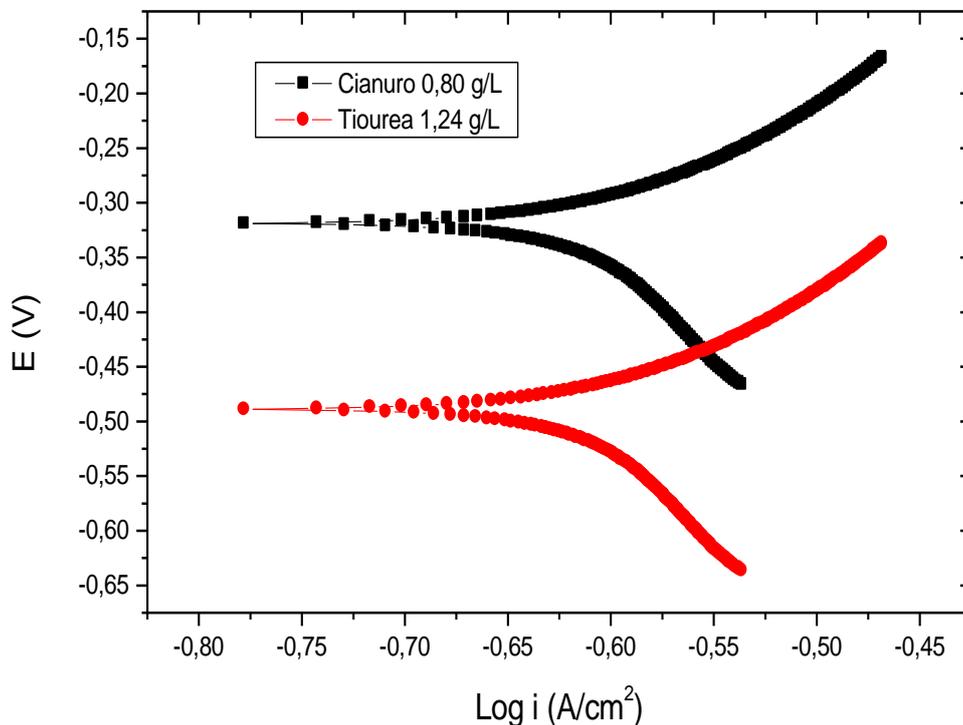
La grafica 29 muestra una diferencia no tan extrema en cuanto a el logaritmo de la corriente de corrosion, para el cianuro corroboramos que el logaritmo de la corriente de corrosion ( $\text{Lg } i$ ) tiene un valor de  $-0,620 \text{ (A/cm}^2\text{)}$  y que, calculando su antilogaritmo se obtuvo el valor de corriente de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) de  $0,239 \text{ A/cm}^2$  o  $239,8 \mu\text{A/cm}^2$ . Para el caso del acero sometido a solución de tiourea a 0,96 g/L el logaritmo de la corriente de corrosion fue de  $-0,595 \text{ (A/cm}^2\text{)}$ , calculando su antilogaritmo, el valor de  $i_{\text{corr}}$  es de  $0,253 \text{ A/cm}^2$  o  $253,600 \mu\text{A/cm}^2$ .

Los valores asumidos de corriente de corrosion para ambos casos son poco significativos aparentemente, pero se debe considerar que estos valores de corriente de corrosion tendran influencia al determinacion la velocidad de corrosion expresada como  $V_{\text{corr}}$ , y que, medida que aumenta el valor de  $i_{\text{corr}}$  aumenta la velocidad de corrosion.

Para el medio de cianuro con una  $i_{\text{corr}}$  de  $239,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  presentan velocidad de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) de  $2,782$  milimetro por año (mm/año), pero el medio agresivo tiourea presenta  $i_{\text{corr}}$  de  $253,6 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$  mas alta la  $V_{\text{corr}}$  calculada fue de  $2,942$  mm/año.

A continuacion se muestran las curvas de polarizacion de Tafel del acero a concentraciones más elevadas que las anteriores, esto es, cianuro a  $0,80 \text{ g/L}$  ( $800 \text{ ppm}$ ) y para la Tiourea  $1,24 \text{ g/L}$  ( $1240 \text{ ppm}$ ) por lo que es interesante observar los potenciales y las corrientes que alcanzan a mayor concentracion mediante la interseccion de sus pendiente catodicas  $b_c$  o anodicas  $b_a$  que presenten.

**Figura 30.** Curvas de polarizacion por el método de Tafel para muestras metálicas a concentraciones de  $0,80 \text{ g/L}$  de solución Cianuro y  $1,24 \text{ g/L}$  de solución de Tiourea.

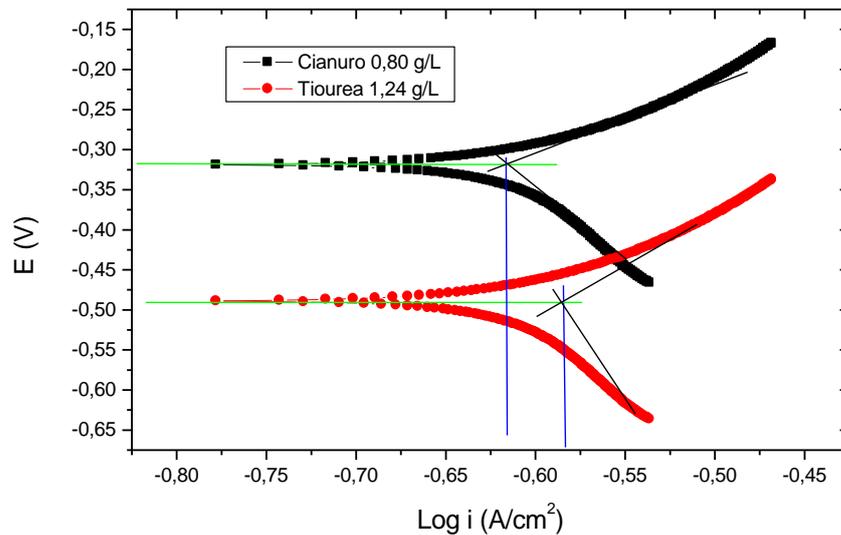


Fuente: Tello, 2015

La figura 30 muestra valores de potencial de  $-0,318 \text{ V}$  correspondiente a la muestra metalica sometida a solución de cianuro de  $0,80 \text{ g/L}$ , estos valores de potenciales son más negativos que en el caso del cianuro a concentración de  $0,62 \text{ g/L}$ , para el caso de la muestra metalica sometida a solución de tiourea a  $1,24 \text{ g/L}$  el potencial fue de  $-0,485$

V, valor que en comparacion a la concentracion de tiourea de 0,96 g/L tiende a valores mucho mas negativos.

**Figura 31.** Curvas de polarización por el método de Tafel y sus pendientes anódicas y catódicas para las muestras metálicas sometidas a solución de cianuro y tiourea a concentraciones de 0,80 g/L y 1,24 g/L respectivamente.



**Fuente:** Tello, 2015

La figura 31 muestra una diferencia significativa en cuanto a los potenciales y corrientes de corrosion, probablemente por las concentraciones de la soluciones a la cual fueron sometidas las muestras de acero. Asi, para las muestras metálicas en solucion de cianuro a 0,80 g/L presentan valores de  $i_{\text{corr}}$  de  $0,2406 \text{ A}/\text{cm}^2$  o  $240,6 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$  ; para el caso de las muestras de acero sometidas a solucion de tiourea a 1,24 g/L confirmamos que la  $i_{\text{corr}}$  es mayor que en la concentracion anterior de tiourea a 0,96 g/L, y mayor tambien que en el caso de ambas concentraciones de cianuro, este valor fue de  $0,261 \text{ A}/\text{cm}^2$  o  $261,3 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$ .

Los valores asumidos de corriente de corrosion para ambos casos son mas significativos a mayores concentraciones, como se mencionò anteriormente para fines de calculos se debe considerar que a mayor  $i_{\text{corr}}$  existe mayor velocidad de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ).

Para el medio de cianuro a concentración de 0,80 g/L, cuando la  $i_{\text{corr}}$  es de  $240,6 \frac{\mu A}{\text{cm}^2}$  la  $V_{\text{corr}}$  de 2,791 milímetros por año (mm/año), pero cuando la concentración de Tiourea es de 1,24 g/L presenta  $i_{\text{corr}}$  de  $261,3 \frac{\mu A}{\text{cm}^2}$ , la  $V_{\text{corr}}$  calculada fue de 3,032 mm/año.

Los valores de  $i_{\text{corr}}$  fueron analizados directamente a partir de las intersecciones de las pendiente anódicas y catódicas respectivamente, donde muestran los potenciales alcanzados en función del logaritmo de la corriente (Log i).

### 3.1.3 Cálculos de la velocidad de corrosión.

Para calcular la velocidad de corrosión, se utiliza la ecuación 26 deducida en el Capítulo 2.9.2 como se muestra, a continuación, para el caso de la corriente de corrosión por ejemplo para las muestras de acero sometidas a solución de cianuro a 0,62 g/L tenemos:

$$V_{\text{corr}} = 0,0116 * i_{\text{corr}}$$

$$V_{\text{corr}} = 0,0116 * 239,8 \frac{\mu A}{\text{cm}^2}$$

$$V_{\text{corr}} = 2,782 \text{ mm/año.}$$

De esta manera, se obtienen los valores de velocidad de corrosión (mm/año) como se muestra en la tabla 7 para cada valor de potencial y corriente de corrosión.

**Tabla 7.** Velocidad de Corrosion expresada en milímetros año.

| Concentracion    | Velocidad deBarrido | Potencial de corrosión(V) | Icorr( $\mu A / \text{cm}^2$ ) | Vcorr (mm/año) |
|------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------|
| Cianuro 0,62 g/L | 0,006 volts/s       | -0,313                    | 239,8                          | 2,782          |
| Cianuro 0,80 g/L | 0,006 volts/s       | -0,318                    | 240,6                          | 2,791          |
| Tiourea 0,96 g/L | 0,006 volts/s       | -0,465                    | 253,6                          | 2,942          |
| Tiourea 1,24g/L  | 0,006 volts/s       | -0,485                    | 261,3                          | 3,032          |

**Fuente:** Tello, 2015

Estos valores de velocidad de corrosión del acero en medio cianurado obtenidos en este estudio son de igual orden de magnitud a los obtenidos por otros autores en medio de cloruro de sodio (NaCl) al 3,5 % según (Molina A., 2011) que han obtenido una velocidad de corrosión  $V_{corr}$  de 2,020 mm/año en acero.

### 3.1.4 Ensayo de corrosión por gravimetría (pérdida de peso del acero)

Para la entrega de resultados se realizó un pretratamiento (Decapado) con ácido nítrico concentrado al 98% ( $HNO_3$ ), secado y pesado de las muestras de acero, previamente se preparó los ambientes corrosivos (solución problema) a los que estuvieron expuestos los especímenes de acero.

A continuación se presenta las condiciones iniciales de las muestras de acero. La fecha en la que se inició la prueba fue el 06 de Abril del 2015.

#### Datos del material:

Densidad: 7,874 g/cm<sup>3</sup>

Área de exposición: 4 cm<sup>2</sup> o 0,62 pulg<sup>2</sup>

Tiempo: 30 días

Material: acero al carbono

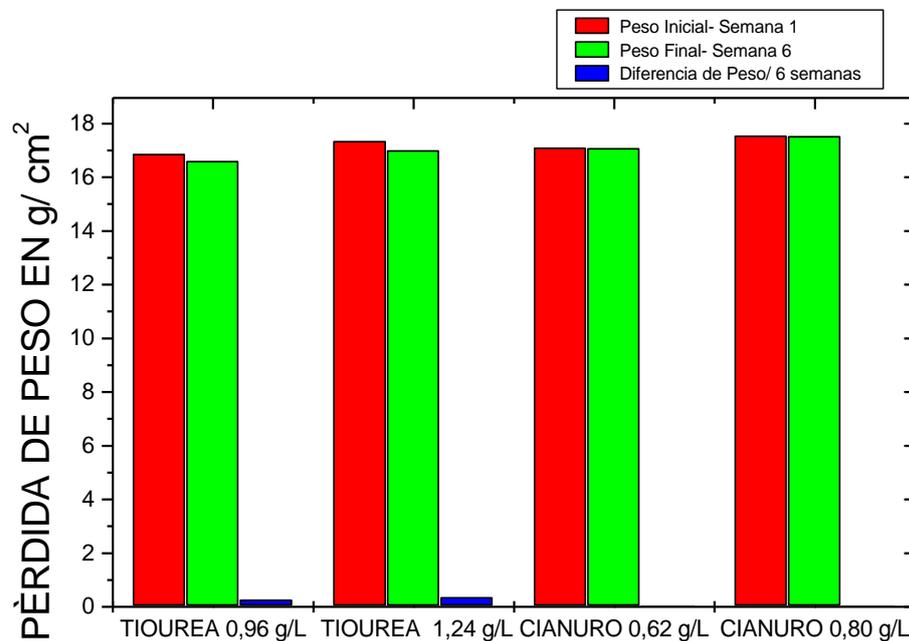
**Tabla 8.** Datos de experimentación inicial por pérdida de peso.

| <b>Fecha de inicio:</b> | <b>Lunes 06 de abril</b> | <b>Peso inicial( gramos)</b> |
|-------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Muestra 1               | Tiourea 0,96 g/L         | 16,73                        |
| Muestra 2(duplicado)    | Tiourea 0,96 g/L         | 17,01                        |
| Muestra 3               | Tiourea 1,24 g/L         | 17,29                        |
| Muestra 4(duplicado)    | Tiourea 1,24 g/L         | 17,41                        |
| Muestra 5               | CN 0,62 g/L              | 17,23                        |
| Muestra 6(duplicado)    | CN 0,62 g/L              | 16,97                        |
| Muestra 7               | CN 0,80 g/L              | 17,67                        |
| Muestra 8(duplicado)    | CN 0,80 g/L              | 17,43                        |

**Fuente:** Tello, 2015

A continuación se muestran las gráficas en las que observaremos el comportamiento de las muestras durante el tiempo que se evaluaron (30 días).

**Figura 32.** Histograma de pérdida de peso en muestras de acero al carbono sometido a distintas concentraciones de Cianuro y de Tiourea en 30 días de exposición.



**Fuente:** Tello, 2015

En la figura 32. se puede observar que la Tiourea a concentración de 0,96 g/L el acero tuvo un peso inicial de 16,87 gramos (g) pero a los 30 días de exposición tuvo un peso final de 16,60 g con una diferencia de peso de 0,265 gramos. Para la Tiourea a 1,24 g/L el acero tuvo un peso inicial de 17,35 g. pero a los 30 días de exposición tuvo un peso final de 16,99 g. con una diferencia de peso de 0,355 g.

Para el caso del Cianuro a concentración de 0,62 g/L el acero tuvo un peso inicial de 17,10 g. pero a los 30 días de exposición tuvo un peso final de 17,08 g con una diferencia de peso de 0,02 gramos y para la concentración de 0,80 g/L tuvo una diferencia de peso de 0,02 gramos.

A continuación se muestra la gráfica de corrosión por pérdida de peso. En esta gráfica se observa la cantidad de corrosión que presentaron las probetas en cada semana, las

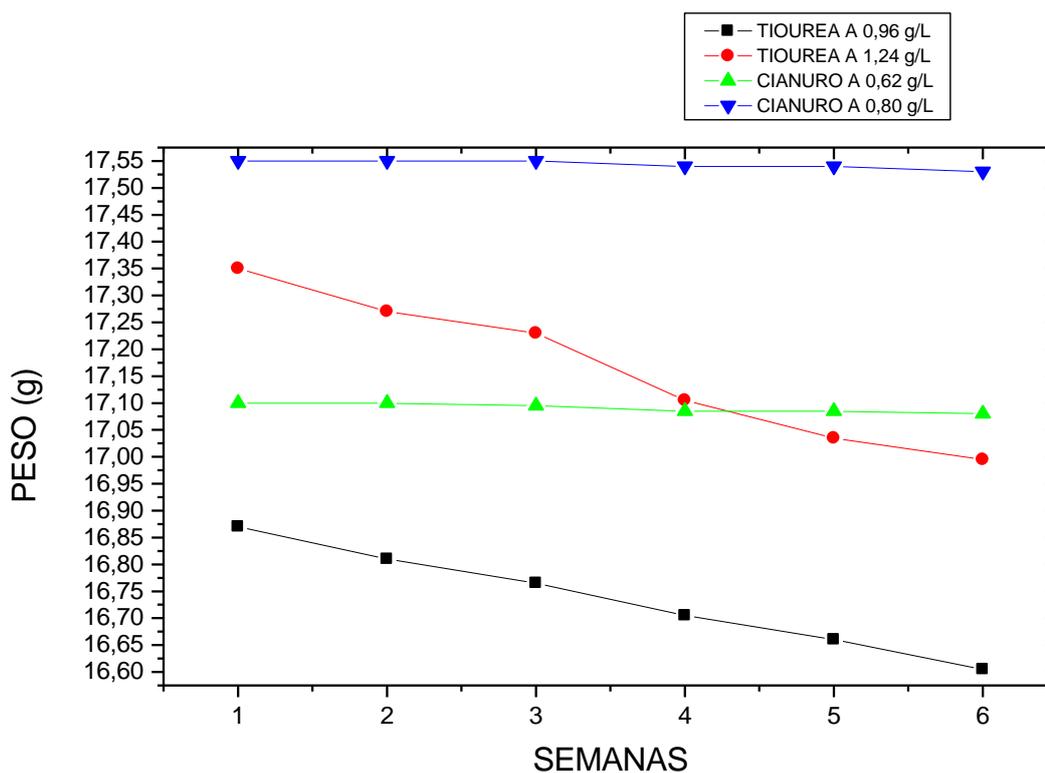
dimensiones de esta cantidad son mpy (milipulgada año). El eje de Y muestra el comportamiento de las muestras de Tiourea y Cianuro a concentraciones distintas.

**Tabla 9.** Datos específicos para cálculos de Velocidad de corrosión expresadas en milímetro por año (mma) y milipulgadas año (mpy).

| Concentración (g/L) | Tiempo de exposición (horas) | Pérdida de peso (mg) | Velocidad en mm/año (mm/a) | Velocidad milipulgada/año (mpy) |
|---------------------|------------------------------|----------------------|----------------------------|---------------------------------|
| M1= Tiourea 0,96    | 168                          | 60                   | 0,879930331                | 39,06574633                     |
| M2 = Tiourea 0,96   | 720                          | 265                  | 0,906817091                | 40,25942192                     |
| M3= Tiourea 1,24    | 168                          | 80                   | 1,173240442                | 52,08766178                     |
| M4= Tiourea 1,24    | 720                          | 355                  | 1,214792707                | 53,93243313                     |
| M5= Cianuro 0,62    | 168                          | 0                    | 0                          | 0                               |
| M6= Cianuro 0,62    | 720                          | 20                   | 0,068439026                | 3,038446937                     |
| M7= Cianuro 0,80    | 168                          | 0                    | 0                          | 0                               |
| M8= Cianuro 0,80    | 720                          | 20                   | 0,068439026                | 3,038446937                     |

Fuente: Tello, 2015

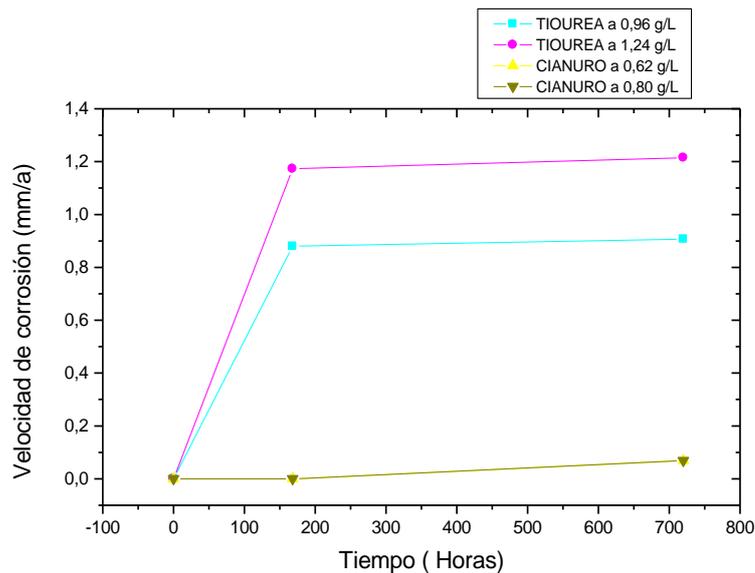
**Figura 33.** Gráfica de corrosión por pérdida de peso.



Fuente: Tello, 2015

La grafica 34 permite considerar que, la Velocidad de corrosión de las muestras metálicas aumentó a medida que el acero pierde peso, para el caso de la Tiourea, en ambas concentraciones, se puede observar una pérdida de peso más significativa frente a las muestras en medio cianurado, que muestra un comportamiento bastante estable puesto que no hay variación de peso considerable en ambas concentraciones, esto es a 0,62 y 0,80 g/L respectivamente.

**Figura 34.** Velocidad de corrosión del acero al carbono a distintas concentraciones de Tiourea y Cianuro obtenidas en los ensayos de inmersión.



**Fuente:** Tello, 2015

Se puede apreciar un comportamiento claramente distinto del acero frente a las distintas soluciones y concentraciones dadas. Al inicio del ensayo (168 horas) el acero sometido a solución con Tiourea mostró mayores velocidades de corrosión más altas en comparación con el mismo acero que fue sometido a la solución con Cianuro. Al transcurrir el tiempo, el acero sometido a solución de tiourea aumentó su velocidad de corrosión; mientras que con el acero sometido a la solución cianuro aumentó insignificativamente la velocidad de corrosión frente a la Tiourea.

Luego de 30 días de ensayo (720 horas) la velocidad de corrosión del acero se estabilizó, alcanzando 1,22 mm/año del acero en la solución con tiourea al 1,24 g/L de concentración mientras que para la concentración de 0,96 g/L alcanzó una velocidad de 0,909 mm/año. Para el caso del acero sometido a la solución de Cianuro a 0,62 y 0,80

g/L respectivamente tiene un valor 0,067 mm/año, diferencia que resulta muy significativa para los dos casos de Tiourea frente al Cianuro .

### 3.1.5 Análisis de la composición química del acero

Para la determinación de la composición química del acero al carbono empleado para la fabricación de equipos de minería, se tomó inicialmente una muestra de acero, de especificaciones antes descritas. El análisis de composición química se realiza mediante microscopia electronica de barrido SEM, en una superficie plana de la muestra, convenientemente preparada. La tabla 10 muestra la composición elemental del acero problema, muestra que fue analizada con el equipo Phenon Pro X.

**Tabla. 10.** Composición química cuantitativa del acero.

| <b>Element Name</b> | <b>Element Symbol</b> | <b>Elemento Name</b> | <b>Weight Concentración</b> | <b>Error</b> |
|---------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|--------------|
| 26                  | Fe                    | Hierro               | 75.8                        | 0.0          |
| 6                   | C                     | Carbono              | 20.2                        | 0.9          |
| 8                   | O                     | Oxigeno              | 4.0                         | 0.1          |

**Fuente:** Tello, 2015

Como se puede observar, para el hierro y el carbono las concentraciones son mas elevadas que el oxigeno, puesto que se trata de acero al carbono,básicamente, en una aleación de hierro y de carbono.

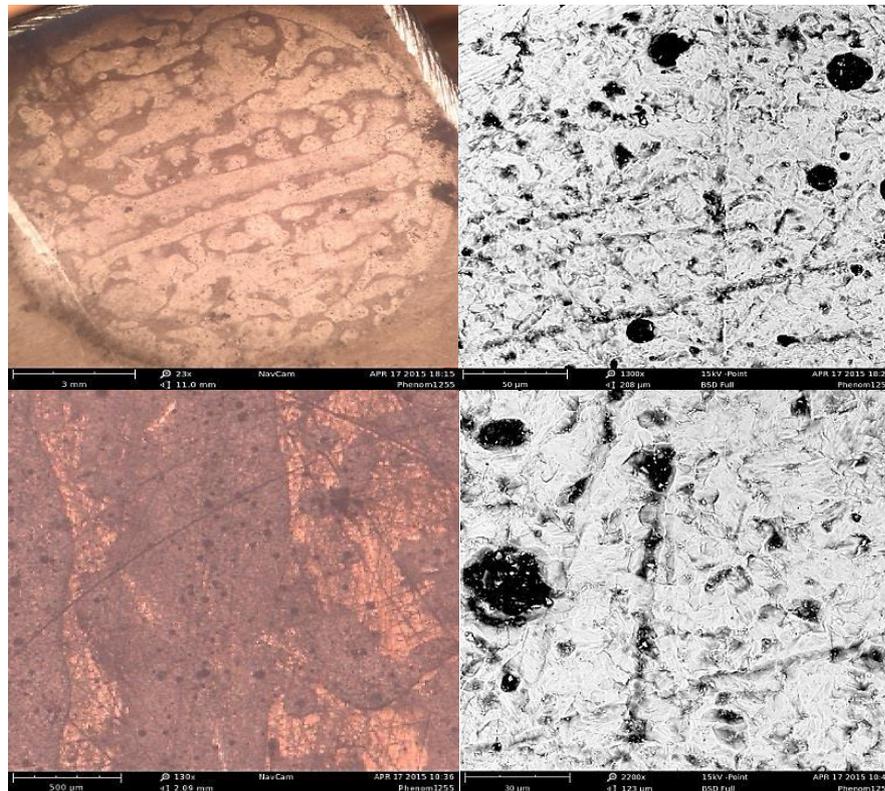
El contenido del carbono en el acero es relativamente bajo. La mayoría de los aceros tienen menos de 9 átomos de carbono por cada 100 de hierro en el acero. Como el carbono es más ligero que el hierro, el porcentaje de masa de carbono en el acero es casi siempre menor tal como se observa en la tabla 10.

### 3.1.6 Análisis rayos X.

A continuacion la figura 35 y 36 se muestra la presencia principalmente de oxidos globulares, Ferrita y Perlita, oxidos que suelen formarse en las capas iniciales en este tipo de acero, según Molina A. La fracción en volumen de perlita es aproximadamente

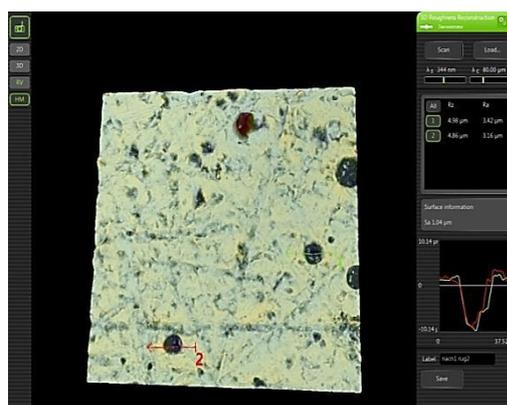
del 2%. Este resultado se obtiene por la aplicación del método de conteo de puntos (ASTM E562, 1976). Por el contenido en perlita observado, se infiere que se trata de un acero de construcción de bajo contenido en carbono, coincidiendo con el tipo de acero determinado por análisis cuantitativo EDX mencionado anteriormente en la tabla 10.

**Figura 35.** Muestra la Microscopia electronica realizada a la muestra de acero luego de haber sido sometida a ataque electroquimico en solucion de cianuro 0,80 g/L.



**Fuente:** Tello, 2015

**Figura 36.** Profundidad de ciertas puntos de picaduras del acero luego del ataque electroquimico en solucion de 0,80 g/L de Cianuro.



**Fuente:** Tello, 2015

Durante la observación de las muestras metálicas sometida a solución de cianuro 0,80 g/L con el microscopio electrónico de barrido y tras el proceso de pulido se observó una capa superficial, donde se revelan picaduras de cierta profundidad (Fig. 35), a la vez que inclusiones no metálicas de óxidos globulares en la superficie del acero.

Tal y como se observa en la figura 36, las muestras presentan óxidos globulares provenientes del propio proceso de fabricación del acero empleado, así como numerosas inclusiones de óxido extendidas por debajo del acero. En la figura 36 se puede observar el perfil de una picadura de  $4.98 \mu\text{m}$  de profundidad en el punto 1, y,  $4.86 \mu\text{m}$  en el punto 2.

Mediante el análisis de detección elemental por EDX de una zona concreta de la muestra, se confirmó que se trata de un acero de construcción de bajo contenido en carbono y libre de metales de transición como el cromo o el cobre, como se mencionó anteriormente.

Una comparación entre la morfología de los óxidos observados por SEM y del análisis EDS permite discernir entre los diferentes tipos de óxidos presentes, así como predecir el mecanismo de formación de las distintas capas de óxidos. (Molina A., 2011).

Para el caso de la Tiourea ocurrieron formaciones muy interesantes como se muestra en la figura 37 entre las fases cristalinas que se formaron, corresponden a una capa de óxidos (bakelita), según la literatura, el óxido se muestra más compacto y cuyo color es más intenso. Estos óxidos constituyen un tipo de corrosión uniforme que se distribuye por todo el perímetro expuesto de la pieza.

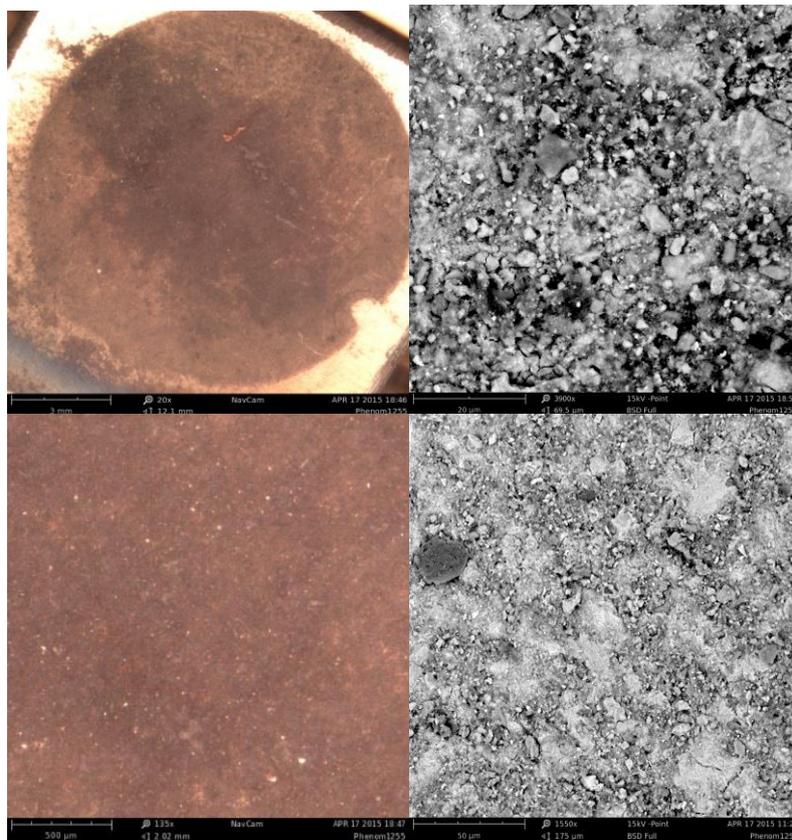
La primera capa de óxido formada sobre este tipo de acero suele ser la wustita ( $\text{FeO}$ ) que se descompone rápidamente a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Ambas son de color negro grisáceo y muy adherente como se pudo observar en las muestras de acero que fueron sometidas a solución de tiourea.

Las capas posteriores suelen ser: hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), con un característico color rojo-ladrillo; seguidamente aparecen una mezcla de óxidos derivados de goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ , amarilla o marrón rojiza), akaganeita ( $\beta\text{-FeOOH}$ , marrón amarillento), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ).

FeOOH, naranja); y puede aparecer también maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); de característico color marrón.

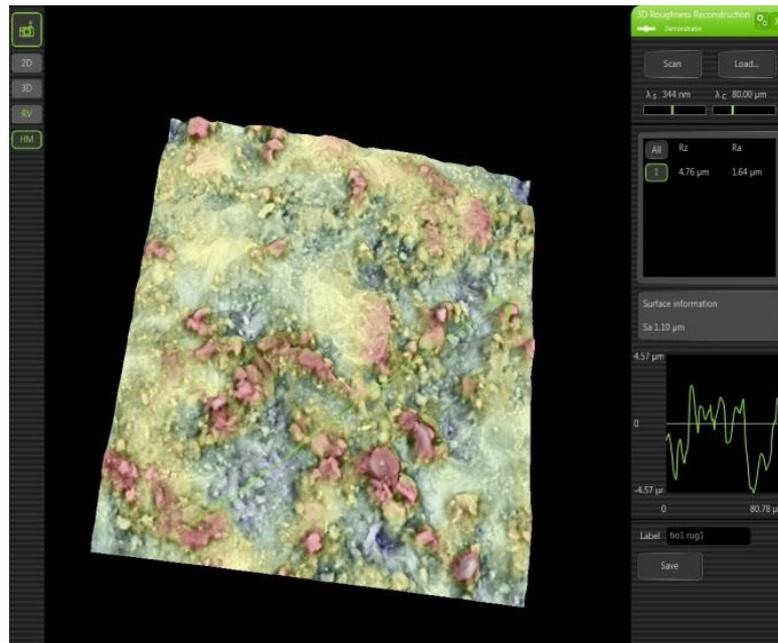
Luego de analizar la literatura correspondiente a la presencia de oxidos en materiales de acero se puede decir que las muestras que fueron sometidas a solución de cianuro presentan una corrosión localizada, pero con presencia de picaduras en la superficie del metal mientras que en el caso de las muestras de acero sometidas a solución de tiourea la corrosión es uniforme en toda la superficie del metal lo que podría ser beneficioso en algún momento pudiendo formar fases cristalinas un compactas, actuarían como capas protectoras contra la corrosión, razón por la que se debería investigar más adelante dicha hipótesis. No ocurre lo mismo en el cianuro, pues la corrosión es localizada, el número de picaduras que presenta podrían acabar con mayor eficacia la estructura del material.

**Figura 37.** Muestra la microscopia electronica realizada a la muestra de acero luego de haber sido sometido a ataque electroquimico en solución de Tiourea 1,24 g/L.



**Fuente:** Tello, 2015

**Figura 38.** Morfología del acero luego del ataque electroquímico en solución de 1,24 g/L de tiourea.



**Fuente:** Tello, 2015

#### 4. CONCLUSIONES.

- Se evaluó la corrosión y el alcance del acero en presencia de dos medios agresivos, esto es, cianuro y tiourea a través de dos técnicas, gravimetría, y electroquímica. La Tiourea tiene mayor velocidad de corrosión en comparación con el Cianuro, a medida que aumentaron las concentraciones de las soluciones también aumentaron las corrientes de corrosión, así también, la velocidad de corrosión.
- La corrosión del acero para el caso del Cianuro fue localizada debido a las picaduras encontradas a través del análisis morfológico. No presentando mayor corrosión en su superficie, puesto que, el óxido generalmente suele ser estable a pH elevados (del orden de 8 a 10). En el caso de la Tiourea la corrosión fue uniforme en casi toda la superficie metálica en forma de pequeños aglomerados.
- Los potenciales de corrosión de las muestras metálicas en estudio fueron más positivos para el caso del cianuro, oscilaron entre -0,313 V a los -0,318 Volts (más positivos). Mientras que para la Tiourea los potenciales alcanzados fueron más negativos entre -0,465 hasta los -0,485 V.
- Las corrientes de corrosión han sido expresadas en microamperios por centímetro cuadrado para el caso de las muestras metálicas en solución de Cianuro fueron,  $239,8 \mu A/cm^2$  para las expuestas a las soluciones menos concentradas (0,62 g/L) y de  $240,6 \mu A/cm^2$  para las de mayor concentración (0,80 g/L).
- Para las muestras metálicas evaluadas en solución de tiourea, las corrientes de corrosión fueron más elevadas que las obtenidas en medio cianurado. A menor concentración de Tiourea (0,96 g/L) las probetas presentaron corrientes de  $253,6 \mu A/cm^2$  mientras que a mayor concentración de Tiourea (1,24 g/L) se obtuvieron  $i_{corr}$  de  $261,3 \mu A/cm^2$ .
- Se determinó la pérdida del acero en un periodo de siete semanas de exposición en medio cianurado, la diferencia de peso fue de 0,02 gramos para ambas

concentraciones a las que fue sometida la muestra, por lo que se pudo notar que el peso se mantuvo casi constante en este medio agresivo. Para el caso de la tiourea a concentraciones de 0,96 g/L la muestra perdió 0,27 gramos mientras que a concentración de 1,24 g/L perdió 0,36 gramos. A medida que aumentó la diferencia de peso (Tiourea), aumenta la velocidad de corrosión evaluada mediante este método.

## 5. RECOMENDACIONES

- Utilizar un kit de pulido y evitar el uso de lijas, puesto que provocan muchas ralladuras a la muestra y limita el alcance de la investigación en cuanto a la obtención de microfotografías.
- Antes de cada ensayo es necesario mantener el potencióstato y la celda electroquímica en buenas condiciones.
- Realizar otras técnicas electroquímicas relacionadas a esta investigación como la espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización u otras.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Alvarado J. (2006). *Selección electroquímica de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido*. Pachuca de Soto, Hidalgo: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
2. BILURBINA.L, LIESA.F. (2003). *Corrosión y Protección*. Barcelona: UPS.  
Brovelly F., Del Valle M. & Díaz F. (2001). ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LA LA. *Bol. Soc. Chil. Quím. v.46 n.3 Concepción set. 2001*.
3. CALLISTER W. (1992). *Introducción a la ciencia e Ingeniería de los materiales*. Barcelona: Ed., Revertè, 1ra Edición.
4. CAMEM. (2013). CAMARA MENDOCINA DE EMPRESARIOS MINEROS. *LA MINERIA*.
5. Castro, G. (2009). *Acero*. DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECANICA F.I.U.B.A.
6. Cesàrea F., Alcaraz D. (2004). *Manual básico de corrosión para Ingenieros*. España: EDITUM. Ediciones de la Universidad de Murcia.
7. Chaparro Aperador W. , Gordillo M. & Bautista J. (2013). Evaluación de la corrosión del acero embebido en concreto AAS, expuesto a carbonatación mediante un experimento factorial con medidas repetidas. *Ingeniería y Ciencia/ing.cienc. vol.9 no.17 Medellín ene./jun. 2013, 4-5*.
8. Charlot G. (1961). *Les methodes de la chimie Analytique* . París: Quatrieme Edition.
9. CME. (2015). CAMARA DE LA MINERIA DEL ECUADOR. *CRONICA MINERA*.
10. Corte, D. (2010). *Obtención de curvas galvanostáticas y ensayos de resistencia a la polarización en varillas de construcción ASTM A-42 en solución de agua al 3.5% de cloruro de sodio*. Ecuador: Escuela Superior Politécnica del Litoral, Facultad de Ingeniería en Mecánica y ciencias de la Tierra.
11. Degarmo, E. J. (2007). *Materials and Processes in Manufacturing (10th edición)*. Wiley: ISBN 978-0-470-05512-0.
12. F, Dos Santos Rogério.; Tiago, Falcade; M., Antonini Leonardo; R., Ortega Maria; Silvana, Mattedi; F., Iglesias Miguel & Malfatti Célia. (2013). Ionic liquids (IL) corrosion on A285 carbon steel. *Dyna rev.fac.nac.minas vol.81 no.184 Medellín Mar./Apr. 2014, 5-8*.

13. Fonseca, V. (2012). Transferencia de Masa. *Universidad Nacional Abierta y a Distancia*, 121-122.
14. INREDH. (2011). FUNDACION REGIONAL DE ASESORIA DE DERECHOS HUMANOS. *DIAGNÓSTICO LEGAL DE LA MINERA EN EL ECUADOR*.
15. Jones A. (1992). "*Principles and prevention of corrosion*". New York, USA: Pearson -Prentice Hall, Upper Saddle River.
16. Martínez I. (2006). *ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX)*. Alicante, España: Universidad de Alicante.
17. Misari, F. S. (1993). Metalurgia del Oro. En *Centro de Estudio y Promocion en Ciencias de la tierra* (pág. 23). Trujillo-Peru: 1ra.
18. Molina A. (2011). Estudio Avanzado de Corrosion: Análisis del estado de corrosión de un edificio modernista de Barcelona y estudio de mecanismos de protección basados en recubrimientos orgánicos. *Universitat Politècnica de Catalunya*, 22-24.
19. Nanoinstrumentos. (2015). *Phenom Worl*. Quito.
20. Nieta Jahir; Caicedo Julio; Amaya César; Moreno Henry; Aperador William; Tirado Liliana & Bejarano Gilberto. (2009). EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL VOLTAJE BIAS SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Al-Nb-N. *DYNA- Dyna rev.fac.nac.minas vol.77 no.162 Medellín Apr./June , 5-9*.
21. Ortiz, R. M. (2006). *TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS*. MÈRIDA.
22. Pan J., Thierry D.& Leygra C. (1996). Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta- Pergamon*, 1143- 1153.
23. Rodriguez A. (2011). "*Determinacion del espesor de corrosion sobre cobre provocada por azufre corrosivo en aceites dielectricos*". España: Universidad de Sevilla.
24. Rodríguez, C. ., (2013). *Estudio del efecto del tratamiento deAcero*. Mèxico.
25. Salazar, B. (2008). *ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSION POR CO2 D ACERO PARA TUBERIAS DE PRODUCCION DE CRUDO*. SARTENEJAS.

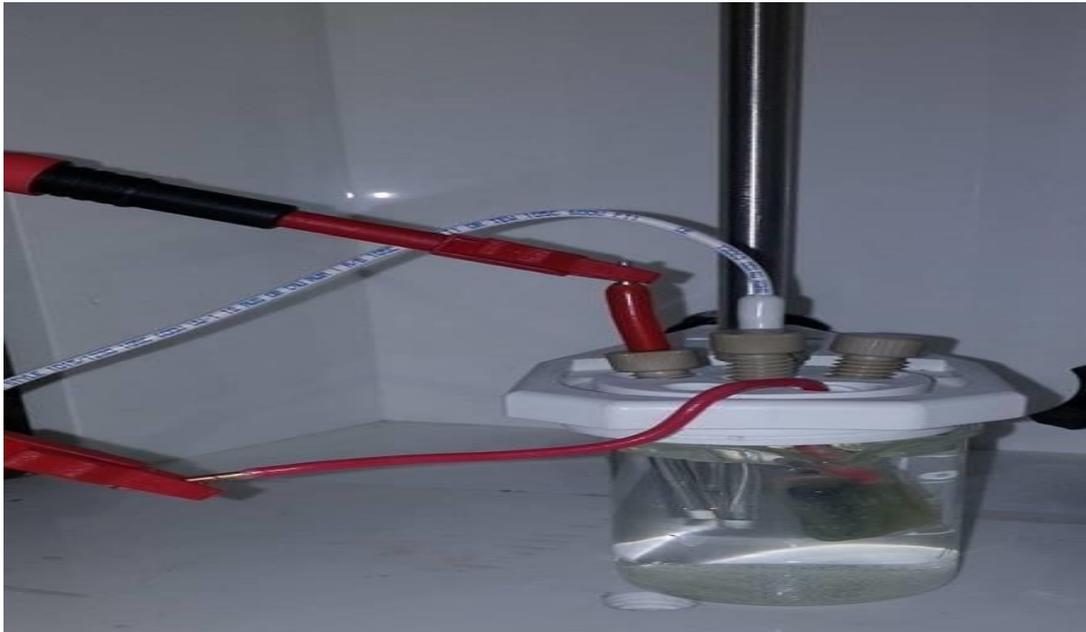
26. Sánchez, M. (2004). Aplicación de técnicas electroquímicas en la evaluación de inhibidores de corrosión usados en la industria petrolera. *Universidad De Los Andes -Tesis doctoral, Facultad de Ciencias*, 66-74.
27. SEDPGYM. (2013). Sociedad Ecuatoriana para la defensa del patrimonio geológico minero. *MINERIA ECUADOR*.
28. Skoog D. A., West D. M. (1989). *Química Analítica, Cuarta Edición*. México: McGraw- Hill, México.
29. Skoog, D. L. (1998). *PRINCIPIOS DE ANÁLISIS*. Ed. McGraw-Hill .
30. Valencia, A. (1992). *Tecnología del tratamiento térmico de los metales*. Antioquia. Colombia.
31. Vera Rosa.; Bobadilla Carla & Madrid Alejandro . (2006). Comportamiento de ánodos de sacrificio en la protección de aluminio. *Investig. mar. v.34 n.1 Valparaíso mayo 2006*, 63-69.

# ANEXOS

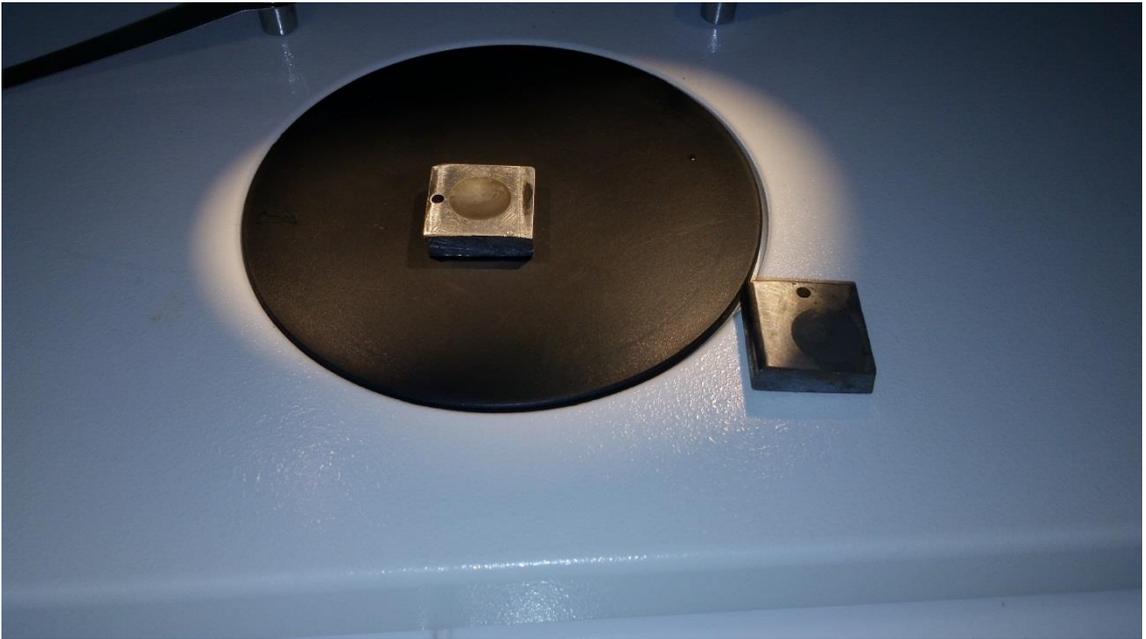
**Anexo 1:** Muestra de acero pulida utilizando Kit especial de pulido CHI Instrumente.



**Anexo 2:** Celda electroquímica a tres electrodos, ensayos electroquímica de las muestras a corrosión acelerada.



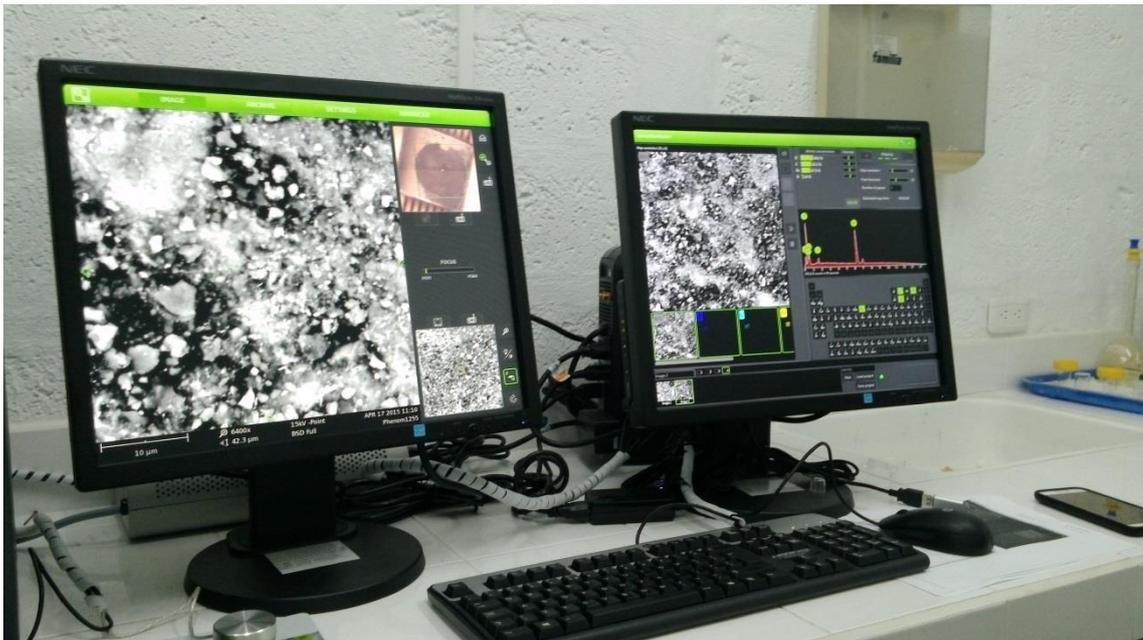
**Anexo 3:** Observación inicial de las muestras en el microscopio óptico luego de salir de la corrosión aceleradas provocada en el potencióstato.



**Anexo 4:** Observación de las cada muestra luego de ser sometidas al ataque electroquímico.



**Anexo 5:** Análisis elemental EDX de muestra de Tiourea a concentración de 0,96 g/L



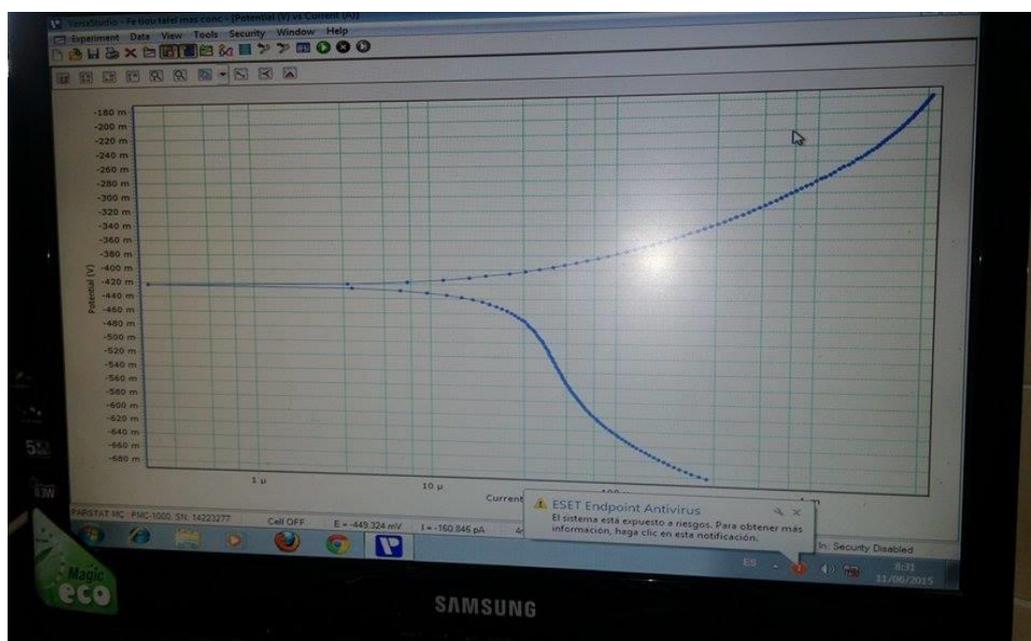
**Anexo 6:** Muestras de acero sometidas a medios corrosivos por método de gravimetría o pérdida de peso.



**Anexo 7:** Kit de pulido especial para electrodos utilizada en la experimentación marca CHI Instrument.



**Anexo 8:** Curvas de polarización por el método de Tafel, para acero sometido a solución de Tiourea 960 ppm



**Anexo 9:** Medios agresivos preparados a distintas concentraciones ( Tiourea y Cianuro) para someter al acero problema.



**Anexo 10:** Uso del potenciostato marca Parstat MC de la Universidad Técnica de Machala, medición de corrosión con técnicas electroquímicas.



**Anexo 11:** Electrodo utilizado en la experimentación, electrodo de referencia es el cloruro de plata, el contra electrodo es el platino y electrodo de trabajo, la muestra problema.



**Anexo 12:** Muestras de acero sometidas a solución de Cianuro y Tiourea a mayores concentración, esto luego de ser sometidas al ataque electroquímico

