

## TEMA 8 APLICACIONES DE LOS EQUILIBRIOS REDOX

<b>8.1 CORROSIÓN</b> .....	<b>2</b>
8.1.1 CORROSIÓN QUÍMICA (ELECTROQUÍMICA) .....	4
8.1.1.1 PARÁMETROS QUE AFECTAN A LA CORROSIÓN QUÍMICA.....	6
8.1.2 CORROSIÓN BACTERIANA .....	9
8.1.2.1 CORROSIÓN BACTERIANA AEROBIA .....	10
8.1.2.2 CORROSIÓN BACTERIANA ANAEROBIA.....	11
<b>8.2 QUÍMICA DEL CLORO</b> .....	<b>15</b>
8.2.1 REACTIVIDAD DEL CLORO .....	17
8.2.1.1 REACCIONES DE $\text{Cl}_2$ (g) EN AGUA.....	17
8.2.1.2 REACCIÓN DEL CLORO CON LOS COMPUESTOS MINERALES DISUELTOS EN EL AGUA.....	18
8.2.1.3 REACCIÓN DE BREAKPOINT .....	27
8.2.2 CAPACIDAD DE DESINFECCIÓN .....	31

## 8.1 CORROSIÓN

“Fenómeno de deterioro de estructuras metálicas casi siempre por pérdida de metal a la solución”

### Formas:

- ❖ Oxidación, picaduras, tubérculos, agrietamiento
- ❖ Corrosión seca o química
- ❖ Corrosión húmeda o electrolítica

### Factores afecta a la corrosión

- ❖ Condiciones de flujo
- ❖ Composición de los conductos
- ❖ Características físico-químicas y biológicas del agua

### Afectan

- ❖ Redes de distribución (válvulas, tuberías, medidores..)
- ❖ Fe, acero, Cu
- ❖ Calidad del aguas (Pb, Cd, tóxicos)

## TIPOS DE CORROSIÓN

### + Corrosión química o electroquímica

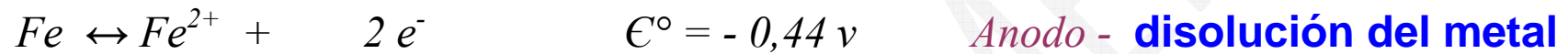
- Corrosión en ausencia de oxígeno → corrosión por disolución
- Corrosión por oxígeno → corrosión por picadura
- Corrosión por aireación diferencial

### + Corrosión bacteriana

- Aerobia
- Anaerobia

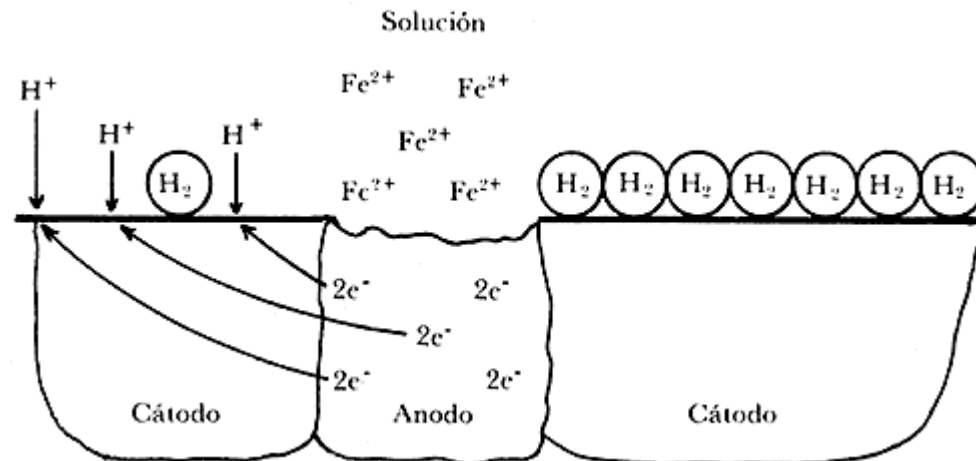
## 8.1.1 CORROSIÓN QUÍMICA (ELECTROQUÍMICA)

### 1.- Corrosión en ausencia de oxígeno o por hidrógeno



En el equilibrio:

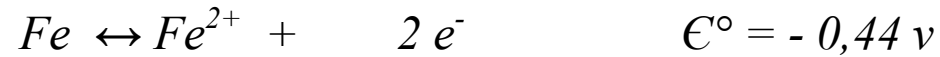
$$pE = pE^\circ + 1/2 \log [Fe^{2+}] P_{H_2} / [H^+] \quad \text{se detiene cuando } pE=0$$



**Polarización del cátodo por burbujas de hidrógeno**



## 2.- Corrosión por oxígeno

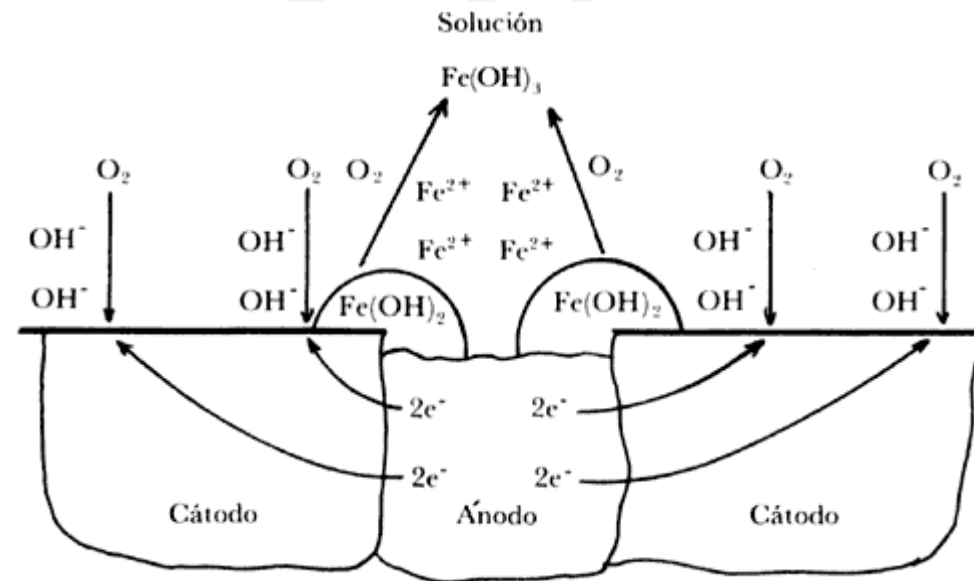
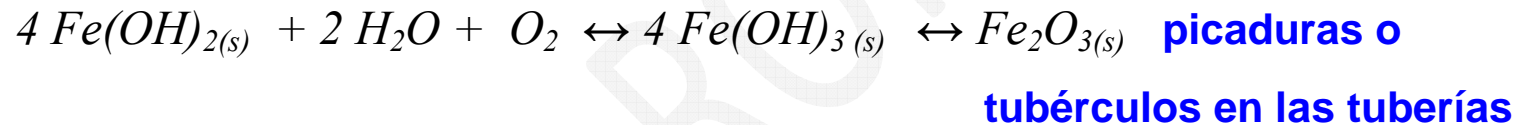


Ánodo -



Cátodo +

$$pE = pE^\circ + 1/4 \log P_{O_2}/[OH^-]^4$$



## 8.1.1.1 PARÁMETROS QUE AFECTAN A LA CORROSIÓN QUÍMICA

- **INFLUENCIA DE CLORURO: corrosión por picaduras**

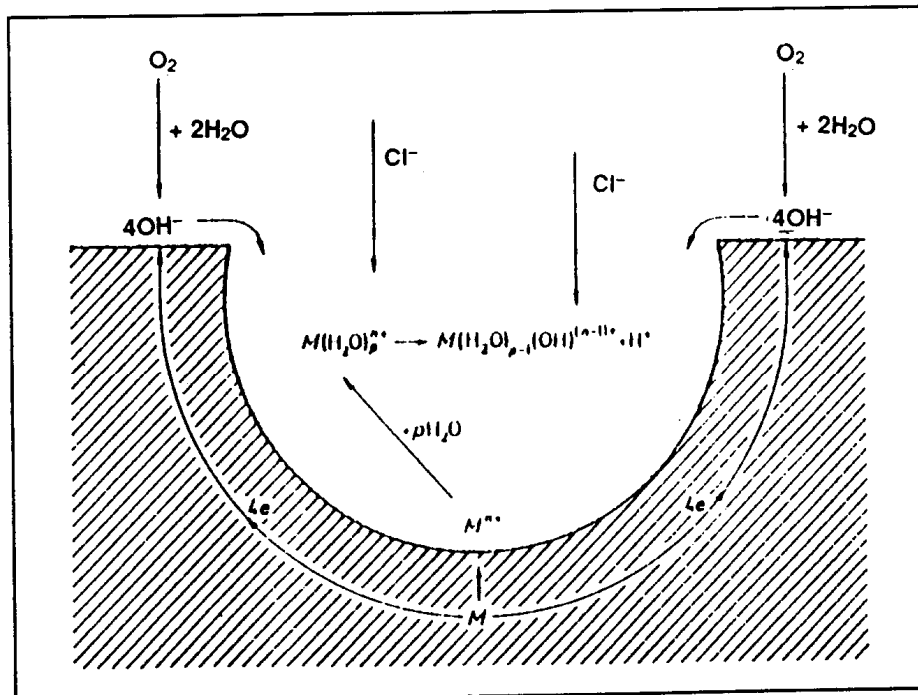


Figura 6. Representación esquemática de la corrosión por picadura.

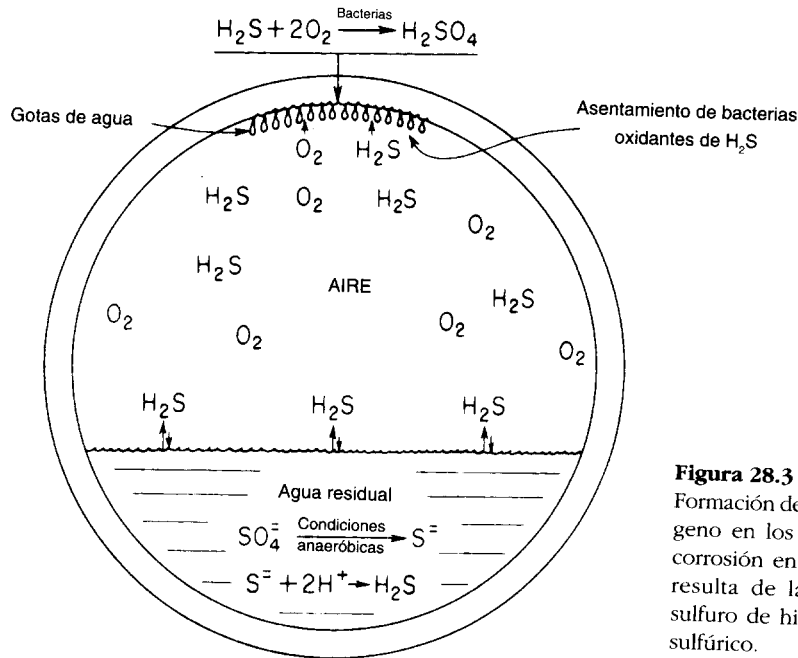
**Ánodo** → **Oxidación** → disuelve metal

**Cátodo** → **Reducción** → reduce el  $\text{O}_2$

Presencia de  $\text{Cl}^{-}$  impide precipitación del  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ , forman complejos y disminuye pH en ánodo. (micro-ánodos que favorecen corrosión por picaduras)

- **INFLUENCIA DE LOS NITRATOS: despolarización catódica** de reducción del oxígeno, acelerando el proceso de corrosión.
- **ACCIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO: pasivación**

- **INFLUENCIA DE LOS SULFATOS: corrosión por corona en alcantarillas**



**Figura 28.3**  
 Formación de sulfuro de hidrógeno en los alcantarillados y corrosión en la "corona" que resulta de la oxidación del sulfuro de hidrógeno a ácido sulfúrico.

En alcantarillas por gravedad, poca aireación



$H_2S$  en paredes se absorbe con  $H_2O$ , bacterias aerobias



$H_2SO_4 \rightarrow$  Corroe las alcantarillas

- **EFFECTO DE LA TEMPERATURA y pH**

La temperatura afecta a la velocidad de corrosión  $\rightarrow$   $\uparrow$  temperatura del agua  $\rightarrow$   $\downarrow$  la viscosidad del agua  $\rightarrow$   $\uparrow$  la difusión del oxígeno a través de la misma.

- **EL EFECTO DEL pH:**

- pH ácidos y siempre que exista oxígeno

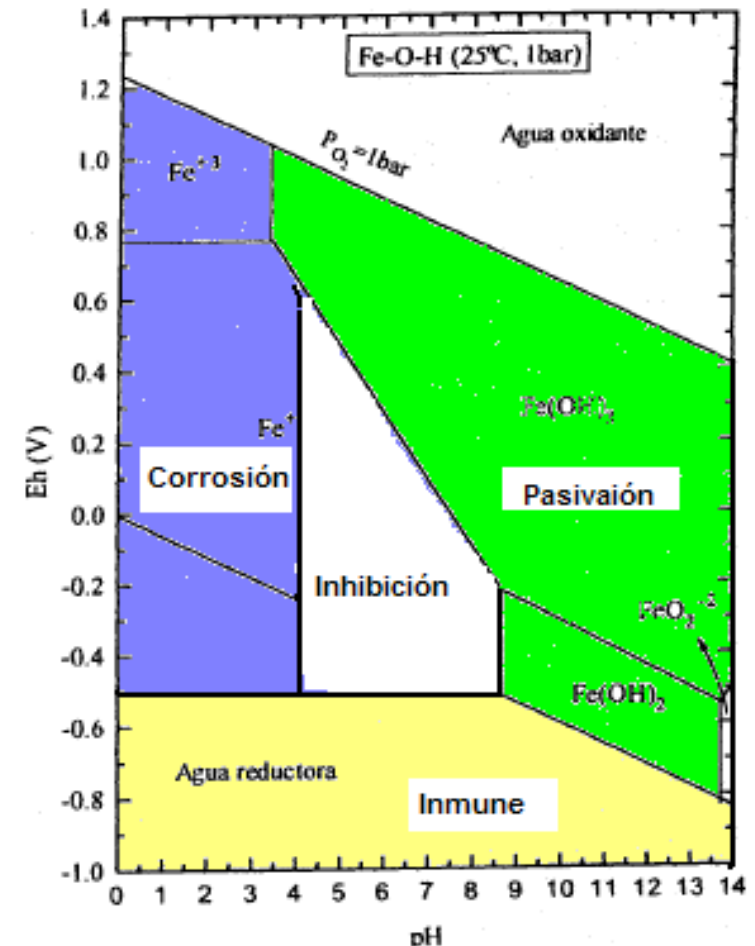
- (**corrosión por disolución**)

- pH alcalinos se daría la formación de precipitados sólidos de hidróxido ferroso o especies carbonatadas (**pasivación**).

- por debajo de  $-0,6$  v de potencial el Fe sería **inmune** a la corrosión.

- zona más sensible a la corrosión en aguas naturales: pH de (5 a 8) y valores del potencial de ( $-0,5$  a  $0,5$  v). Zona de actuación de **los**

- inhibidores de la corrosión.**



*Diagrama pE-pH del hierro*



## 8.1.2 CORROSIÓN BACTERIANA

**“Proceso metabólico bacteriano que origina o acelera la destrucción de los metales”**

Los microorganismos influyen sobre los procesos de corrosión a través de mecanismos que les permiten adquirir la energía necesaria para las actividades vitales.

Esta energía puede adquirirse a través de tres medios:

- a) Respiración aerobia**, que consiste en la eliminación progresiva de hidrógeno de los sustratos orgánicos. El hidrógeno es oxidado por el oxígeno del aire.
- b) Respiración anaerobia**, en la cual el sustrato orgánico es también oxidado por eliminación de hidrógeno, y éste reduce los compuestos inorgánicos.
- c) Fermentación**, proceso anaerobio en el cual el sustrato orgánico no es completamente oxidado.

### 8.1.2.1 CORROSIÓN BACTERIANA AEROBIA

Las bacterias aerobias pueden ser origen de fuertes corrosiones, por:

- Formación de ácido sulfúrico
- Formación sobre el metal precipitados que, al quedar adheridos en forma aislada, originan procesos de aireación diferencial y, por lo tanto, de formación de **picaduras**.

**Bacterias ferruginosas.** Origina las manchas de color de la **herrumbre**



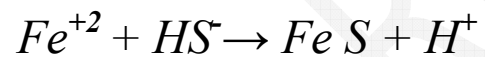
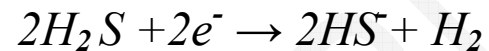
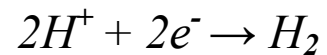
Estas bacterias están representadas por las bacterias **ferruginosas y los thiobacillus: Thiobacillus thiooxidans, Thiobacillus thioparus, Thiobacillus denitrificans, Thiobacillus ferrooxydans**

### 8.1.2.2 CORROSIÓN BACTERIANA ANAEROBIA

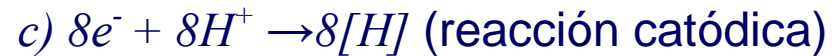
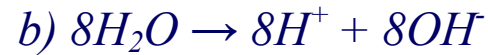
Las bacterias anaerobias pueden ser origen de fuertes corrosiones, por:

- Efecto directo. **Retirada de hidrógeno**
- Efecto indirecto. Formación de **sulfuro de hidrógeno** y precipitados de **sulfuro de hierro**

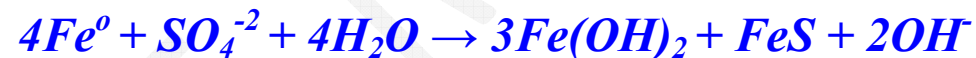
Los protones o el sulfuro de hidrógeno pueden servir de aceptores de electrones, en vez del oxígeno, en la reacción catódica, produciendo hidrógeno:



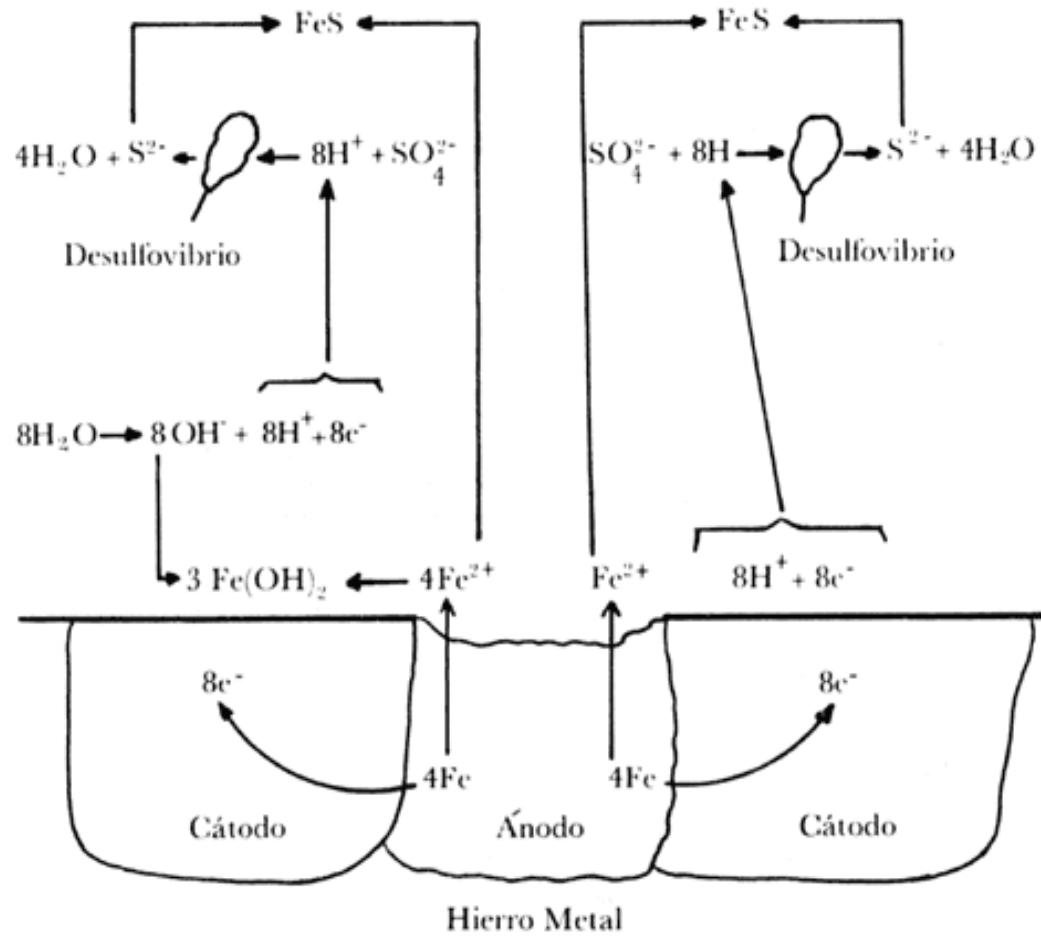
**Las sulfatobacterias** en el proceso de bio-corrosión anaerobia actuarían como despolarizadores de la región catódica:



**La reacción completa:**



**CORROSIÓN BACTERIANA ANAEROBIA**



E.R.C.

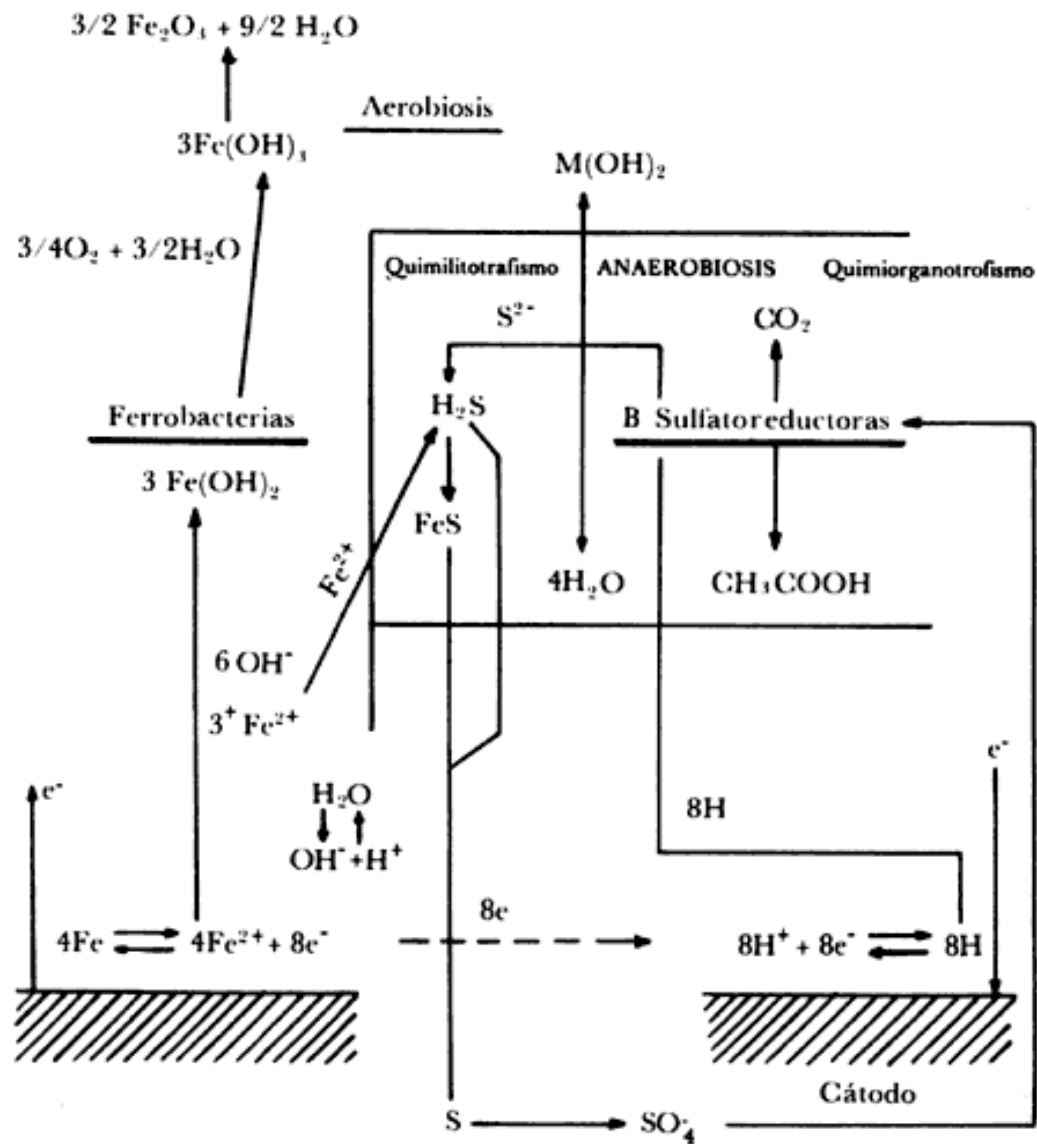


DIAGRAMA CORROSIÓN BACTERIANA AEROBIA - ANAEROBIA

## 8.2 QUÍMICA DEL CLORO

### ❖ Cloro como agente oxidante

Control de sabor y olor

Eliminación del color

Oxidación de Fe (II) y Mn (II)

Oxidación de  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$

Eliminación de amoníaco

### ❖ Cloro como desinfectante

Tratamiento de Aguas potables

Desinfección de AR

Piscinas

## QUÍMICA DEL CLORO

- El cloro es el producto más ampliamente utilizado en la desinfección (se suelen emplear derivados del cloro. NaOCl,  $\text{Ca}(\text{CCl})_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ).
- El cloro por reacción con otras sustancias orgánicas forma compuestos orgánicos clorados muy cuestionados por su potencial perjuicio para la salud (p.e. los **trihalometanos**).
- Utilización de otros productos, que si bien no le sustituyen completamente, sí lo complementan, entre los que destacan principalmente **el dióxido de cloro y el ozono**.



## 8.2.1 REACTIVIDAD DEL CLORO

- Cloro en disolución acuosa: cloro elemental,  $\text{Cl}_2$ , ácido hipocloroso,  $\text{HOCl}$ , ión hipoclorito,  $\text{OCl}^-$  y varias especies de cloraminas.
- Formas de aplicación:  $\text{Cl}_{2(g)}$ ;  $\text{HOCl}$ ;  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ .

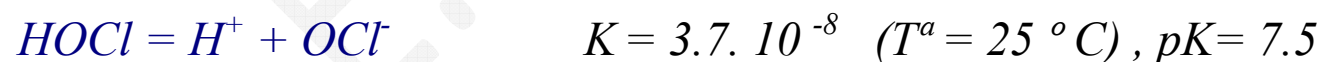
### 8.2.1.1 REACCIONES DE $\text{Cl}_{2(g)}$ EN AGUA

- La hidrólisis



El alto valor de la constante de equilibrio  $K$  hace que se pueda disolver grandes cantidades de  $\text{Cl}_2$  en agua.

- La ionización



## 8.2.1.2 REACCIÓN DEL CLORO CON LOS COMPUESTOS MINERALES DISUELTOS EN EL AGUA

“Es el cloro que se consume o reacciona con las sustancias que pueden oxidarse en el agua: manganeso, hierro, nitritos, sulfhídrico, MO, amoníaco “

Los compuestos con amoniaco, cloraminas, poseen poder desinfectante, aunque en menor grado que el cloro.

### **DEMANDA DE CLORO**

***Demanda de cloro = dosis de cloro – cloro residual***

## FORMAS DEL CLORO

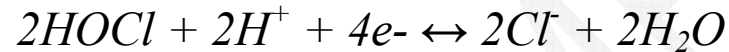
- **El cloro residual** es el cloro presente en el agua tratada, bien como «cloro residual libre» o como «cloro residual combinado».
- **El cloro residual libre** está constituido esencialmente por el ácido hipocloroso y el ión hipoclorito.
- **El cloro residual combinado** lo forman generalmente las cloraminas. ⇒ se necesitan 25 veces más cloro combinado que cloro libre para un mismo pH y temperatura del agua

La cantidad de cloro que debe utilizarse para la desinfección del agua, se determina generalmente mediante el método de la demanda de cloro y el de breakpoint.

## REACCIONES QUE CONSUMEN (DEMANDAN) CLORO

- **Luz solar**

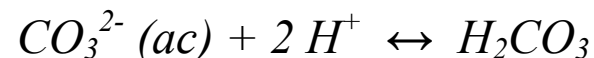
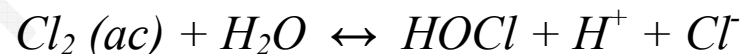
En presencia de radiación UV las reacciones que se dan son:



- Esta reacción explica el consumo de cloro en las piscinas exteriores y el que se venda en botellas opacas.

- **Bicarbonatos y carbonatos.**

Si la cantidad de cloro es importante será conveniente tener en cuenta esta acidez, y, si se considera necesario se efectuará un tratamiento de neutralización.



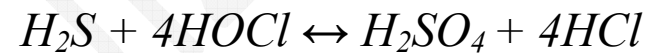
## REACCIONES QUE CONSUMEN (DEMANDAN) CLORO

- **Reacciones con compuestos inorgánicos**

- **Sulfuros.**

- Los sulfuros procedentes de aguas de capas profundas, de capas con piritas o bien de capas aluviales ricas en materias orgánicas reductoras.

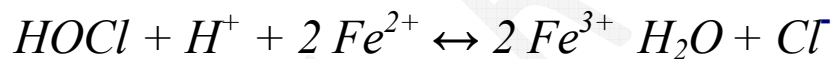
- El efecto teórico de la cloración de agua es oxidar los sulfuros a sulfatos:



○ Hierro y manganeso

- Se encuentran en el agua solubilizados en su forma reducida  $Fe^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ .

- En presencia de cloro se oxidan pasando  $Fe^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  que precipitan a pH elevados bajo forma de  $Fe(OH)_{3(s)}$  y  $MnO_{2(s)}$ , lo que permite la eliminación de estos compuestos.



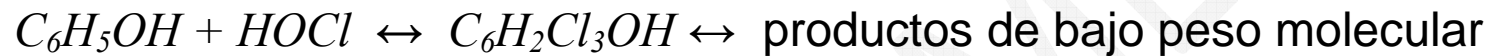
**Tabla 1- Reacciones de hierro y manganeso con diferentes agentes oxidantes**

<i>(a) Cloración</i>	
$Fe^{2+} + 1/2 Cl_2 \longrightarrow Fe^{3+} + Cl^-$	1 mg/l de Fe requiere 0,6 mg/l de $Cl_2$
$Mn^{2+} + Cl_2 \longrightarrow Mn^{4+} + 2 Cl^-$	1 mg/l de Mn requiere 1.3 mg/l de $Cl_2$
$NH_3 + 3 Cl_2 \longrightarrow NCl_3 + 3 H^+ + 3 Cl^-$	1 mg/l de $NH_3$ requiere 12.5 mg/l de $Cl_2$
<i>(b) Dióxido de cloro</i>	
$Fe^{2+} + ClO_2 + 3 H_2O \longrightarrow (FeOH)^3 + ClO_2^- + 3 H^+$	1 mg/l de Fe requiere 1,2 mg/l de $ClO_2$
$Mn^{2+} + 2 ClO_2 + 2 H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2 ClO_2^- + 4 H^+$	1 mg/l de Mn requiere 2.45 mg/l de $ClO_2$
<i>(c) Ozonización</i>	
$Fe^{2+} + 1/2 O_3 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + 1/2 O_2 + 1/2 O_2 + 1/2 H_2O$	1 mg/l de Fe requiere 0,4 mg/l de $O_3$
$Mn^{2+} + O_3 + 2 H^+ \longrightarrow Mn^{4+} + O_2 + H_2O$	1 mg/l de Mn requiere 0.9 mg/l de $O_3$
<i>(d) Permanganato potásico</i>	
$3 Fe^{2+} + MnO_4^- + 4 H^+ \longrightarrow 3 Fe^{3+} + MnO_2 + 2 H_2O$	1 mg/l de Fe requiere 0.94 mg/l de $KMnO_4$
$3 Mn^{2+} + 2 MnO_4^- + 2 H_2O \longrightarrow 5 MnO_2 + 4 H^+$	1 mg/l de Mn requiere 1.92 mg/l de $KMnO_4$

- **Reacción del cloro con los compuestos orgánicos disueltos en el agua**



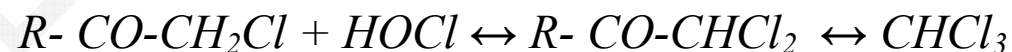
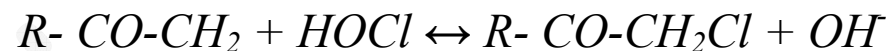
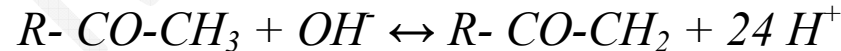
- **Reacciones con el fenol**



- **Formación de trihalomeanos (THM)**

En las aguas tratadas por el cloro se han identificado una serie de compuestos orgánicos clorados.

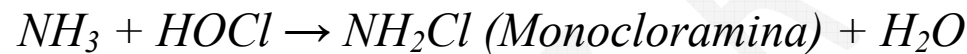
La presencia de la fracción de ácidos fúlvicos de las sustancias químicas naturales actúan como precursores de dichos trihalometanos (CHX<sub>3</sub> donde X puede ser Cl, Br ó I, el cloroformo es de especial interés por ser cancerígeno)



- **Reacciones con Amoníaco**

- El AR no tratada contiene nitrógeno ( $\text{NH}_3$ , Norgánico).
- El efluente procedente de la mayoría de las plantas de tratamiento también contiene cantidades significativas de nitrógeno ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ )

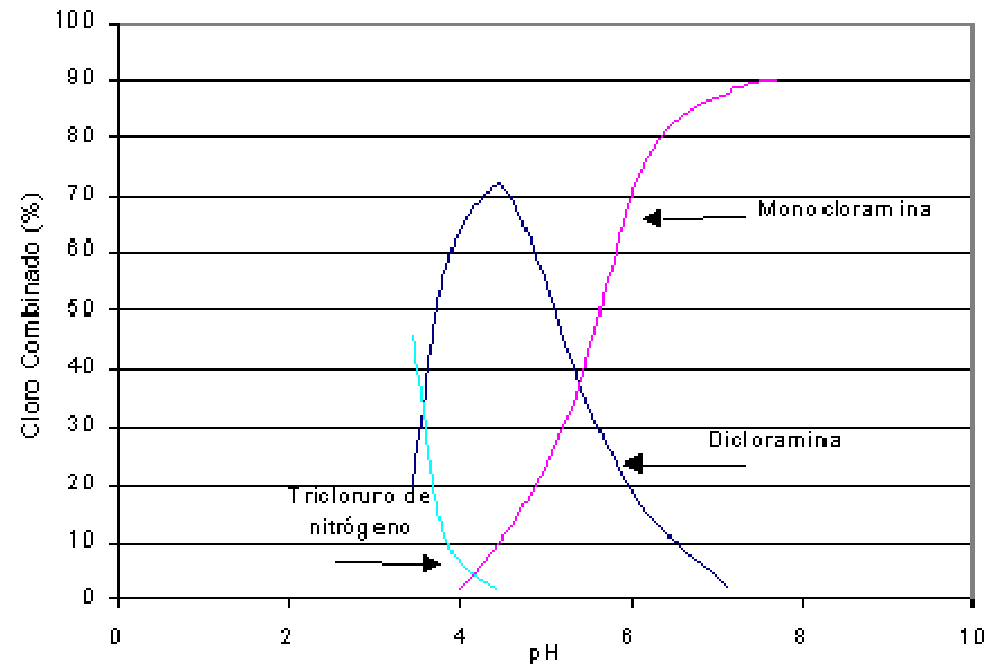
- El HOCl reaccionará rápidamente con el amoníaco presente en el agua residual y formará tres tipos de cloraminas en las reacciones sucesivas:



- Las dos especies que predominan en la mayoría de los casos son la monocloramina ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ) y la dicloramina ( $\text{NHCl}_2$ ).
- El cloro de estos compuestos se llama **cloro libre combinado o disponible**.



- Son altamente **dependientes del pH**, de la temperatura, del tiempo de contacto y de la relación inicial entre el cloro y el amoníaco.

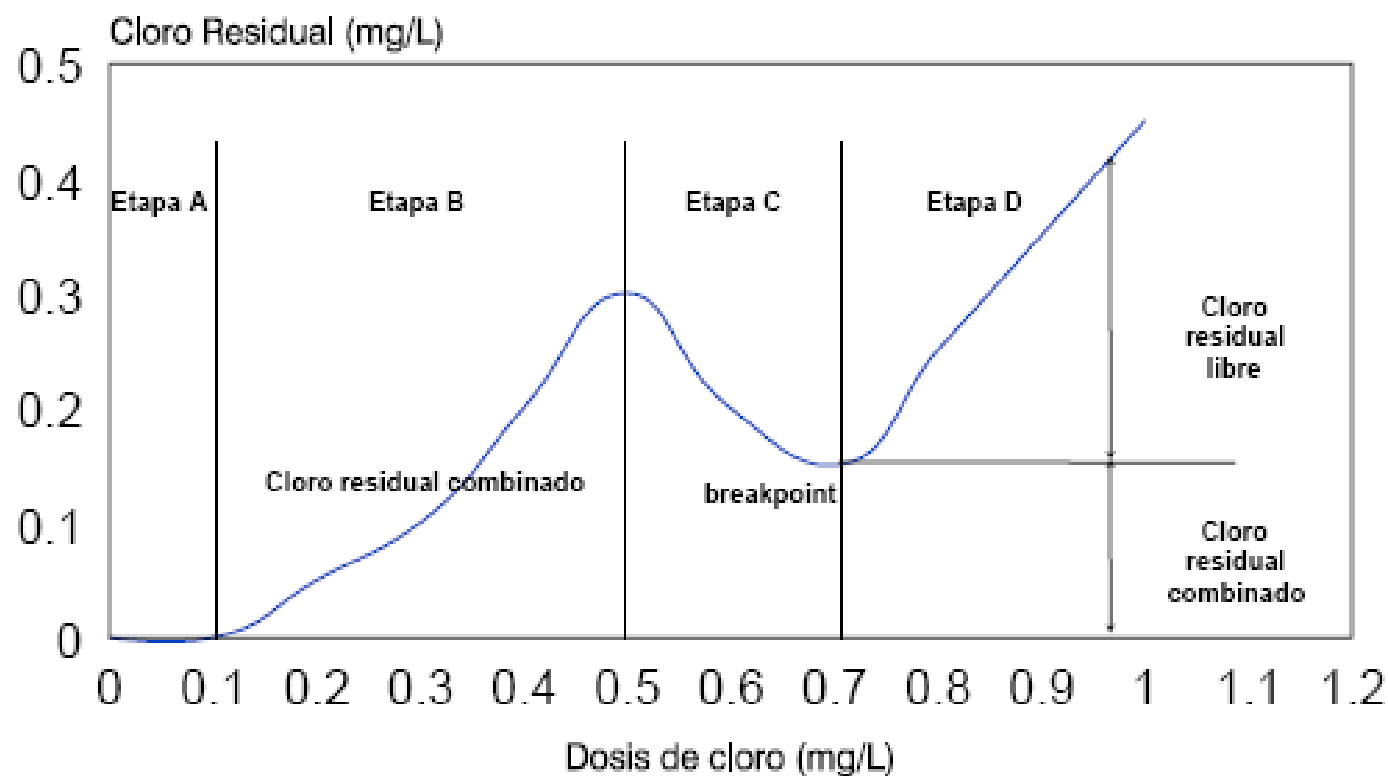


***Especies de cloraminas en función del pH.***

## EFECTO DEL pH CON LA CLORAMINAS

- A pH mayor de 7 y una relación molar de cloro/amoniaco igual a 1 o menor, predominará la formación de **monocloramina**, su tasa de formación es muy rápida (su rapidez será máxima a pH=8.3).
- La tasa de formación de la **dicloramina** es más baja, su máximo se alcanza a pH próximos a 4.5
- A pH menor de 4, fundamentalmente, sólo habrá **tricloruro de nitrógeno**
- A los pH normales del tratamiento, próximos a 7-8, la monocloramina especie predominante.

### 8.2.1.3 REACCIÓN DE BREAKPOINT



Etapa A Destrucción del cloro residual por compuestos reductores

Etapa C Destrucción de cloraminas y compuestos organoclorados

Etapa B Formación de compuestos organoclorados y cloraminas

Etapa D Formación de cloro libre y presencia de compuestos organoclorados no destruidos

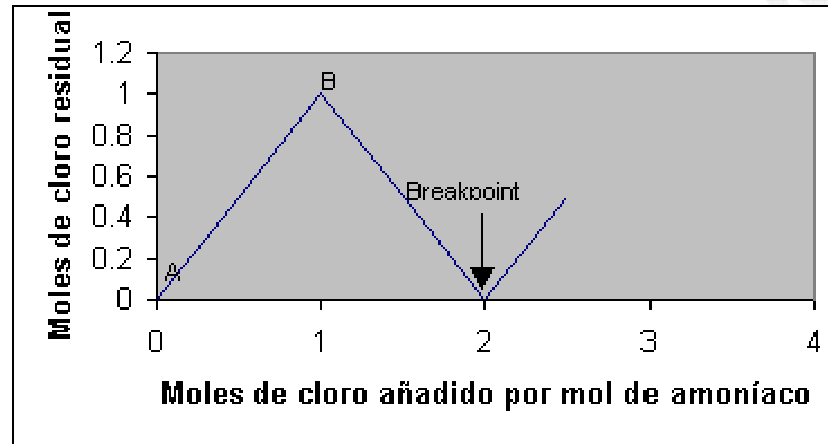
**Etapa A** – consumo de cloro por parte de las sustancias fácilmente oxidables tales como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y la materia orgánica reacciona con el cloro reduciendo la mayor parte a ión cloruro

**Etapa B** – consumo de cloro por reacción con el amoníaco para formar cloraminas. En el caso de relaciones molares de cloro a amoníaco menores que 1, se formarán monocloramina y dicloramina.

**Etapa C** – En esta etapa algunas de las cloraminas se convierten en tricloruro de nitrógeno, mientras que las cloraminas restantes se oxidarán a óxido de nitroso y nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), reduciéndose el cloro a ión cloruro.

**Etapa D** – La adición de cloro más allá del breakpoint aumenta el cloro libre disponible. Se oxidarán todas las cloroaminas

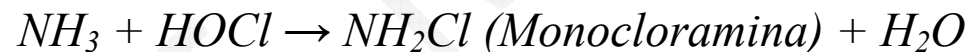
## REACCIONES DE BREAKPOINT. EFECTO DE LAS DOSIS DE CLORO



*Evolución del cloro residual en las reacciones de formación de cloraminas*

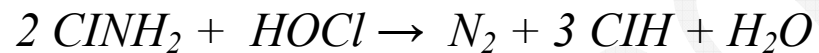
- El cloro residual al principio se eleva hasta un máximo cuando  $\Rightarrow$   
 $[ \text{cloro} ] / [ \text{amoníaco} ] < 1$   $\rightarrow$  formación casi totalmente de monocloramina.

- $[ \text{cloro} ] / [ \text{amoníaco} ] = 1$   $\rightarrow$  **entre los puntos A y B**

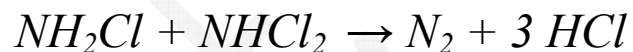


○ **[cloro] / [amoníaco] es 2 / 1** → **al pasar del punto B** → formación de cantidades iguales de mono y dicloraminas con trazas de cloro libre (HOCl)

○ A partir del **punto de inflexión (breakpoint)** → cloro residual libre y nitrógeno gas



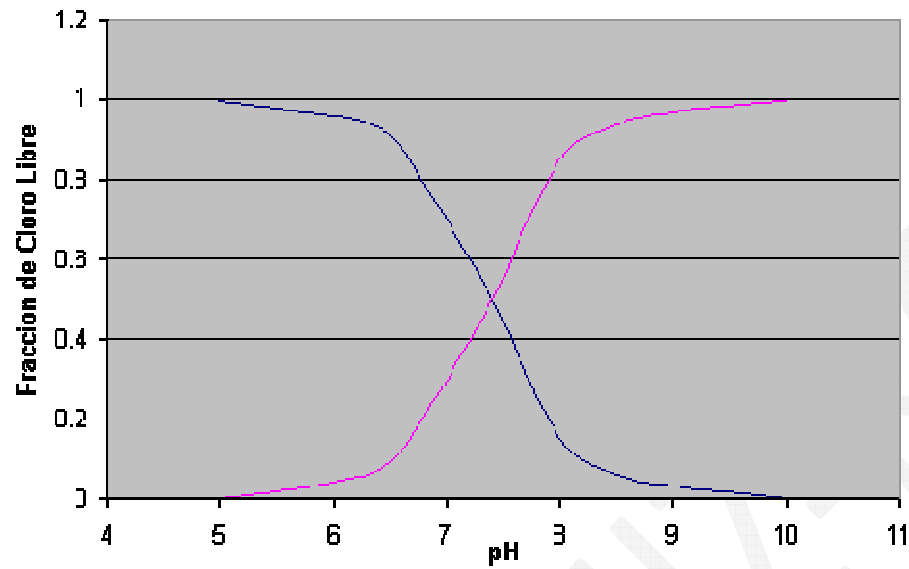
○ Las posibles reacciones responsables de la aparición de gases y de la desaparición de las cloraminas son las siguientes:



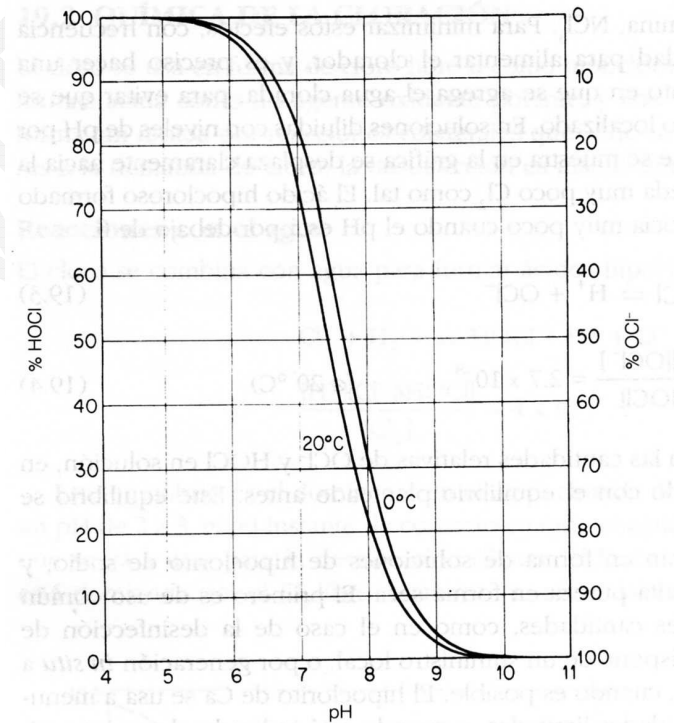
## 8.2.2 CAPACIDAD DE DESINFECCIÓN

El pH del agua hace variar los porcentajes de HOCl y OCl<sup>-</sup> :

- A pH bajos, el cloro se encuentra predominantemente como HOCl
  - A pH = 7, el porcentaje de HOCl será de un 70 % (20 °C)
  - A pH 7,5 , 50% de HOCl y 50 % de OCl<sup>-</sup>
  - A pH 8 predominan los iones hipoclorito (80 %)
- 
- El ácido hipocloroso tiene mayor poder oxidante y bactericida que el ión hipoclorito ⇒ la eficacia de la mortandad del HOCl es de 40 a 80 veces del OCl<sup>-</sup>.
  - Hay que conseguir el pH más idóneo para lograr una más eficiente desinfección, dado que en intervalo de pH de las aguas naturales (pH 6 a 9) las cantidades relativas de HOCl y OCl<sup>-</sup> son muy sensibles al pH
  - El cloro que existe en el agua en forma de ácido hipocloroso (HOCl) o de iones hipoclorito (OCl<sup>-</sup>) se conoce con el nombre de **cloro libre**



**Distribución del HOCl y OCl en función del pH**



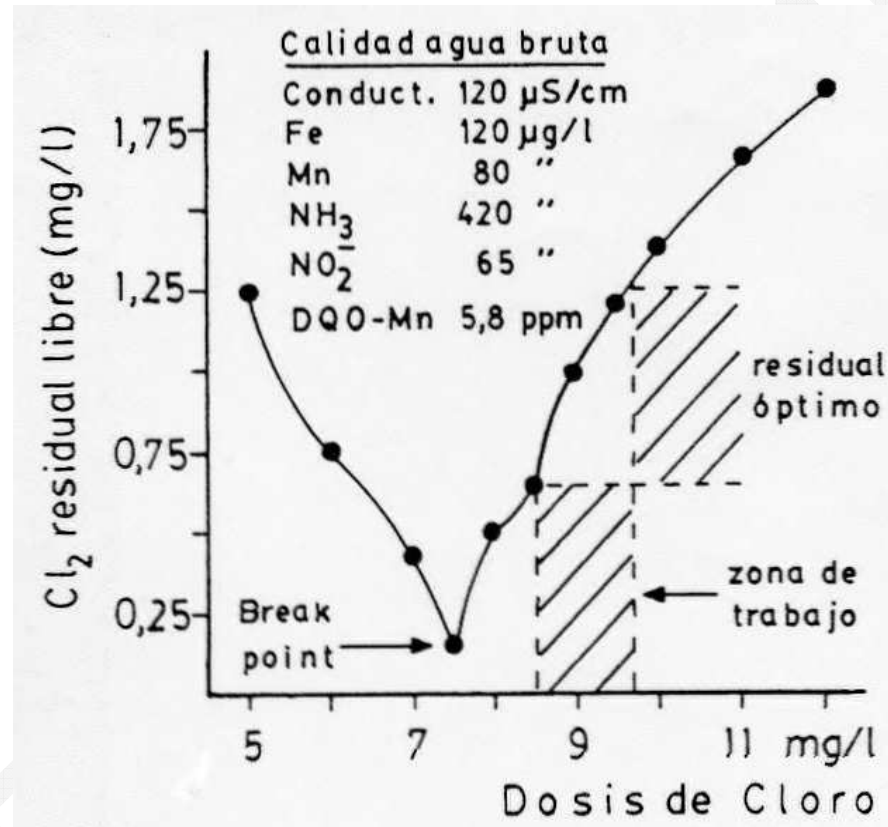
**Efecto del pH sobre la distribución del HOCl y OCl en el agua**



## CONSIDERACIONES FINALES

- La relación cloro a amoníaco más aceptada para la formación de monocloraminas, es 4/1 en peso
- La monocloramina da menos problemas de sabores y olores que la di y tricloramina.
- La velocidad de formación de la monocloramina es rápida y muy sensible al pH.
- La adición de cloro más allá del breakpoint aumenta el cloro libre disponible (hipoclorito sin reaccionar).
- La adición de exceso de cloro, cloro residual libre, es para una desinfección más segura.
- Problemas de olor durante las operaciones de **cloración al breakpoint**, debido a la formación de tricloruro de nitrógeno y sus compuestos afines.

- Las reacciones con compuestos reducidos da lugar a su reacción con la alcalinidad del agua residual y, en casi todos los casos, la disminución del pH será pequeña.



**Curva experimental de Breakpoint en función de las características del agua**