



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Influencia de la concentración de oxígeno disuelto en un sistema protegido catódicamente en condiciones hidrodinámicas.

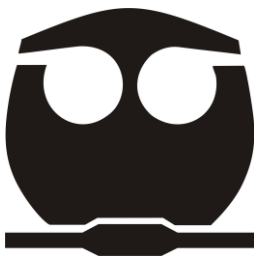
T E S I S.

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

Edgar Aguilera Susano.



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Juan Genesca Llongueras.**

VOCAL: **Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez.**

SECRETARIO: **Profesor: Carlos Rodríguez Rivera.**

1er. SUPLENTE: **Profesor: José Hernández Espinoza.**

2° SUPLENTE: **Profesor: Brenda Carolina Galicia Amaro.**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Universidad Nacional Autónoma de México.

Facultad de Química.

Edificio D.

Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

Laboratorio de Corrosión.

ASESOR DEL TEMA:

Francisco Javier Rodríguez Gómez.

SUSTENTANTE:

Edgar Aguilera Susano.

Índice.

Introducción	I
Objetivo	II
Hipótesis	II
Capítulo 1. Fundamento Teórico.	1
1.1 Corrosión electroquímica.	1
1.2. Protección catódica.	3
1.3. Ley de Tafel.	7
1.4. Régimen de difusión.	8
1.5. Protección Catódica Con Control de Potencial.	12
1.6. Protección catódica por Corriente impresa.	15
1.6.1 Criterios de protección catódica.	17
1.7. Ánodos auxiliares utilizados.	18
1.8. Agua de mar.	21
1.9. Evaluación de Costos para la Protección Catódica por Corriente Impresa.	26
Capítulo 2: Desarrollo experimental.	28
2.1 Materiales y equipos.	28
2.2 Preparación de la Muestra.	29
2.3 Implementación del sistema.	29
2.4 Actividades.	30
Capítulo 3: Resultados y Discusiones.	32

3.1. Cantidad de Oxígeno Disuelto.	32
3.2. Cambios de la velocidad de corrosión como efecto de la velocidad de agitación a temperatura constante.	33
3.2.1. Curvas de polarización en sentido catódico, temperatura de trabajo 2°C.	33
3.2.2. Curvas de polarización en sentido catódico, temperatura de trabajo 22°C	34
3.2.3. Curvas de polarización en sentido catódico, temperatura de trabajo 40°C	35
3.3. Cambio de la velocidad de corrosión como efecto de la temperatura a velocidades de agitación constantes.	36
3.3.1. Curvas de polarización en sentido catódico, con velocidad de agitación de 0rpm.	36
3.3.2. Curvas de polarización en sentido catódico, con velocidad de agitación de 100 rpm.	37
3.3.3. Curvas de polarización en sentido catódico, con velocidad de agitación de 1000rpm.	38
3.4 Aplicación del criterio de -850 mV vs el electrodo de Cu/CuSO ₄ para protección catódica por corriente impresa a temperaturas constantes con cambios en la velocidad de agitación.	39

3.4.1. Curvas de polarización en sentido catódico manteniendo la temperatura de 2°C constante.	39
3.4.2. Curvas de polarización en sentido catódico manteniendo la temperatura de 22°C constante.	41
3.4.3. Curvas de polarización en sentido catódico manteniendo la temperatura de 40°C constante.	42
3.5 Aplicación de criterio de -850 mV vs el electrodo de Cu/CuSO ₄ para protección catódica por corriente impresa a velocidades de agitación constantes vareando la temperatura.	43
3.5.1. Curvas de polarización en sentido catódico, manteniendo una velocidad de agitación constante a 0rpm.	44
3.5.2. Curvas de polarización en sentido catódico, manteniendo una velocidad de agitación constante a 100rpm.	45
3.5.3. Curvas de polarización en sentido catódico, manteniendo una velocidad de agitación constante a 1000rpm.	46
3.6. Aplicación de criterio de -300 mV para protección catódica por corriente impresa a temperatura constante con variación en la velocidad de agitación.	47
3.6.1. Curvas de polarización en sentido catódico, con temperatura de 2°C constante.	47

3.6.2. Curvas de polarización en sentido catódico, con temperatura de 22°C constante.	49
3.6.3. Curvas de polarización en sentido catódico, con temperatura de 40°C constante.	50
3.7. Aplicación del criterio de -300 mV para protección catódica por corriente impresa a velocidades de agitación constantes con cambios en la temperatura.	51
3.7.1. Curvas de polarización en sentido catódico, a velocidad de agitación de 0rpm.	51
3.7.2. Curvas de polarización en sentido catódico, a velocidad de agitación de 100rpm.	52
3.7.3. Curvas de polarización en sentido catódico, a velocidad de agitación de 1000rpm.	53
Capítulo 4: Conclusiones.	55
Anexo A. Cálculos para el Régimen de turbulencia.	57
Anexo B. Curvas de propiedades de agua marina.	58
Bibliografía.	59

Introducción:

La corrosión es un problema al que está sujeta toda estructura metálica, se tiene que conocer las causas que la originan, así como minimizar sus consecuencias, esto es imprescindible para evitar desembolsos económicos innecesarios, al tener que reparar los graves daños que se pueden originar. Existen diversos métodos para proteger nuestras estructuras, en el caso de este trabajo se estudiará un ambiente salino, en este tipo de ambiente podemos dar cuenta de las estructuras más comunes, que son embarcaciones, puentes y estructuras de anclaje para plataformas petroleras u otro tipo de construcciones como puertos artificiales; este tipo de estructuras bien se podrían proteger con ánodos de sacrificio pero el mantenimiento constante y la sustitución de este tipo de medidas implica un gasto importante, por lo que uno de los mejores sistemas para proteger este tipo de estructuras es el de corriente impresa.

El sistema de corriente impresa resulta benéfico en función de las condiciones del medio en el que se utilice, no ayudando únicamente al ahorro económico en función de los equipos y materiales, si no también en el aspecto humano, ya que una estructura correctamente protegida, resulta en beneficio de vidas humanas.

Objetivo:

Al aplicar los criterios de protección catódica para corriente impresa, y de acuerdo a las condiciones hidrodinámicas de flujos: estático, laminar y turbulento, proponer la protección óptima para el sistema en cuestión, evaluando también la distribución de temperatura y con ello la cantidad de oxígeno disuelto.

Hipótesis:

Ya que las condiciones hidrodinámicas y las concentraciones de oxígeno disuelto afectan la velocidad de corrosión, y dado que los criterios de protección catódica dependen directamente de estas condiciones, en la práctica algunas estructuras se encuentran sobreprotegidas con estos criterios.

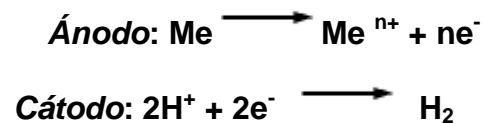


Capítulo 1. Fundamento Teórico.

1.1. Corrosión electroquímica.

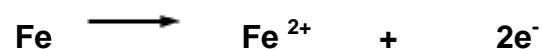
La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo, en la cual siempre están presentes tres zonas: la zona anódica que es donde ocurre la corrosión, la zona catódica, y un electrolito. La corrosión electroquímica se lleva a cabo por la múltiple formación de zonas anódicas y catódicas, la infinidad de burbujas (si el medio es ácido) que aparecen sobre la superficie metálica revela la existencia de estas múltiples zonas formando así micro pilas galvánicas la cuales no son visibles a simple vista, ya que son de tamaño microscópico. El constante cambio de estas zonas provoca que el metal se disuelva.

Las reacciones que tienen lugar en las regiones anódicas y catódicas son las siguientes:



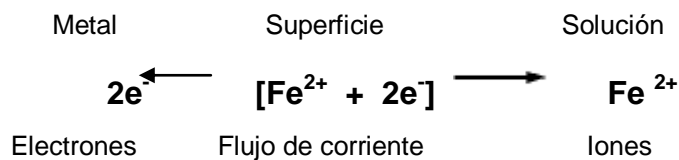
Los métodos electroquímicos para la protección contra la corrosión requieren de un cambio de potencial en el metal a proteger para evitar o disminuir su proceso de disolución.

En el caso del acero son dos los electrones que pierde por cada átomo en forma de iones ferrosos.





Si una pieza de acero es colocada en agua, el acero metálico entrará en la solución como ion ferroso y el metal asume una carga negativa por el exceso de electrones que permanecen en ella. El paso del átomo metálico dentro de la solución como un ion es el equivalente a la corriente de un flujo de electrones del metal dentro de la solución.



Faraday fue el primero en investigar este efecto y fue capaz de demostrar que el grado de disolución de un electrodo metálico era directamente proporcional a la cantidad de corriente que fluía y que la cantidad de metal que era disuelto era proporcional a la carga total suministrada. Sugiriendo que los metales podrían ser protegidos por una inversión de la corriente en la misma proporción entre la carga (amperes por hora) y la cantidad de metal depositada existente. El electrodo metálico por medio del cual fluye la corriente del metal dentro de la solución o electrolito es llamado ánodo, y el electrodo metálico donde el flujo de corriente proveniente del electrolito es depositado se llama cátodo.[3]



1.2. Protección catódica.

La protección catódica es uno de estos tipos de protección electroquímica, así el potencial del electrodo metálico se desplaza en dirección negativa

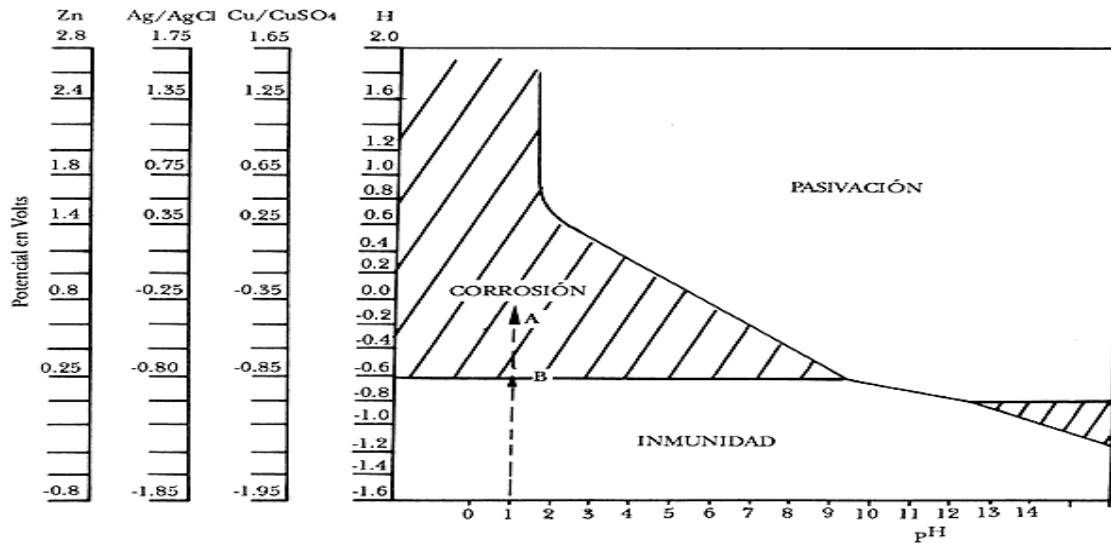


Figura 1.2.1. Diagrama de Pourbaix para el hierro (Fe). [1]

De acuerdo al diagrama (Figura 1.2.1) existe un camino para prevenir la corrosión mediante un cambio de potencial. Aplicando una corriente en sentido catódico al espécimen metálico, en este caso acero, se desplazará en dirección negativa, hacia la zona de inmunidad en la cual el metal se encuentra termodinámicamente estable. Para que el metal se encuentre protegido catódicamente, el valor del potencial del electrodo debe quedar por debajo de su potencial de corrosión dentro de la solución en la que se encuentra el sistema. Como consecuencia de la corriente impresa en el sistema (Celda Galvánica), sobre el metal tendrá lugar el desprendimiento de hidrógeno o la reducción del oxígeno.



Para que exista la corrosión electroquímica es necesario que se ponga en funcionamiento la pila galvánica, que se denota como se mencionó anteriormente por el ánodo, cátodo y el electrolito, en el momento en que uno de estos componentes falle se detiene la corrosión. Los sistemas de protección contra la corrosión están basados en el principio de eliminar uno de estos componentes para hacerlos inoperables, el proceso en el cual se eliminan todas las partes anódicas se conoce como *protección catódica*.

Este tipo de protección se puede lograr de dos formas:

- 1) Conectando el metal que se trata de proteger a otro metal más electronegativo de acuerdo a la serie electroquímica. Esta técnica se conoce como protección por ánodos galvánicos o de sacrificio, y consiste en la formación de una pila galvánica en la que al metal a proteger actúa como cátodo y el otro elemento (más activo) como ánodo, promoviendo así su disolución; el acero es uno de los metales frecuentemente utilizados, debido a su bajo costo y alta resistencia mecánica, por lo que los metales que se pueden utilizar como ánodos de sacrificio son el zinc (Zn), Aluminio (Al), Magnesio (Mg), y sus aleaciones.[1]

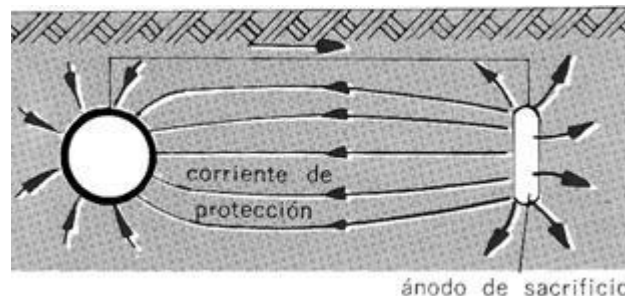


Figura 1.2.2. Protección catódica con ánodos de sacrificio.



2) O bien por corriente impresa, lo cual consiste en conectar el metal a proteger al polo negativo de una fuente de corriente continua, y el polo positivo a un electrodo auxiliar el cual puede ser de chatarra de hierro, ferro-silicio, plomo-plata, grafito, etc. [1]

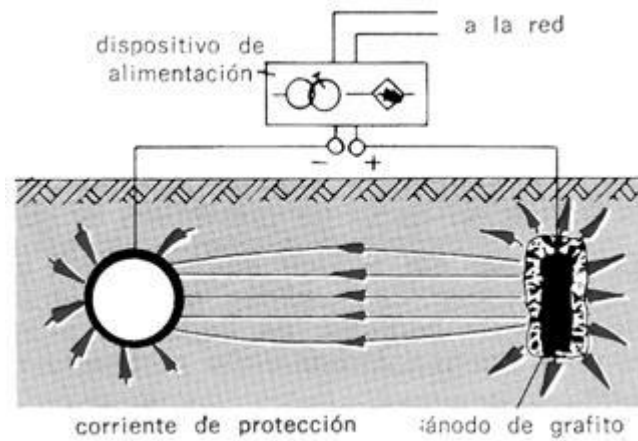


Figura 1.2.3. Protección catódica con corriente impresa.

En cualquier sistema en el que se tenga un fenómeno de corrosión se tiene un balance entre las reacciones en sentido catódico y anódico sobre la superficie del metal, en un diagrama de Evans (Figura 1.2.4) se ejemplifica lo anterior relacionando la densidad de corriente con el potencial. En la figura 4 (a) se muestran ambos fenómenos por separado, aunque por simplicidad se acostumbra representar ambos procesos, anódico o de oxidación y catódico o de reducción en un mismo cuadrante (b).

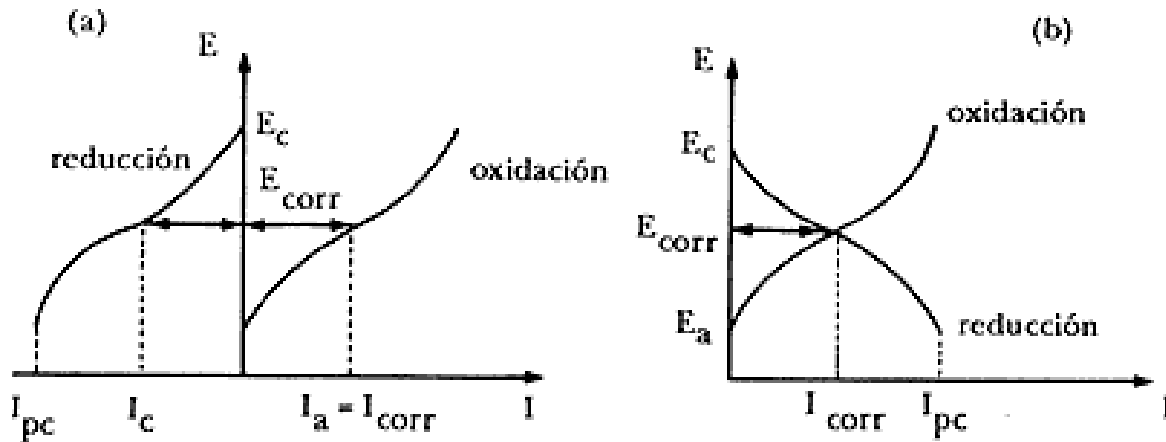


Figura 1.2.4. Diagrama de Evans sentido anódico y catódico.[1]

El diagrama de Evans se convierte en Evans-Tafel (Figura 1.2.5) cuando en lugar de utilizar la densidad de corriente se utiliza el logaritmo de la densidad de corriente. Polarizando la superficie metálica a un valor menor o igual a E_a se elimina la reacción anódica en el metal, siendo así el I_{pc} la corriente catódica que tiene que ser suministrada por el sistema de protección catódica.

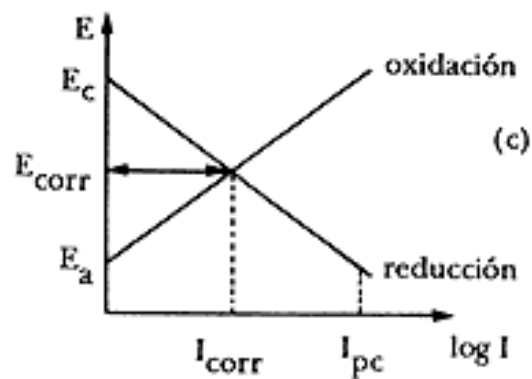


Figura 1.2.5. Diagrama de Evans $\log I$. [1]



1.3. Ley de Tafel.

La ley de Tafel (1905) es una ecuación empírica que describe las curvas de polarización, Tafel dedujo de manera teórica para la reacción de reducción del protón, la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable, esta ley se expresa por las relaciones siguientes:

⚡ Para una reacción anódica ($i > 0$):

$$\eta_a = a + b \log i \quad (b > 0)$$

⚡ Para una reducción catódica ($i < 0$):

$$\eta_c = a' - b' \log |i| \quad (b' > 0)$$

En coordenadas semi-logarítmicas se representan de la siguiente manera:

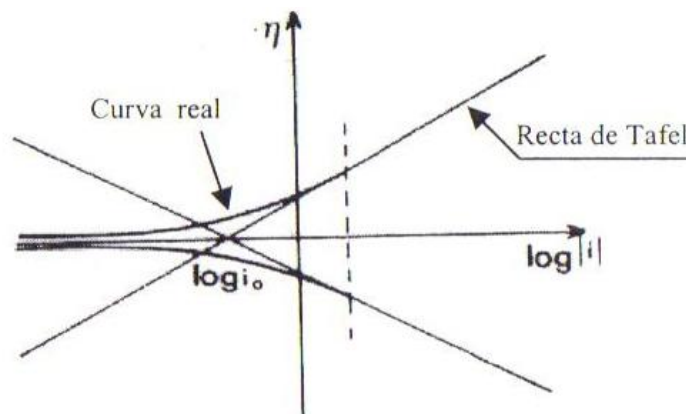


Figura 1.3.1. Recta de Tafel en coordenadas logarítmicas.[2]

Estas fórmulas son solo válidas para una corriente i suficientemente alejada del equilibrio. Si las reacciones anódicas y catódicas son las dos reacciones



inversas de un mismo sistema casi reversible, las dos rectas de Tafel se cruzan sobre el eje de las abscisas para una densidad de corriente i_0 se tiene entonces:

$$-a/b = a'/b' = \log i_0$$

Mecanismos de reacción.

Las reacciones de electrodos se caracterizan por realizarse en una interfase sólido-acuoso donde se intercambia materia y cargas eléctricas. La velocidad de una reacción de electrodo depende esencialmente de dos procesos básicos o etapas del mecanismo de la reacción:

- ⚡ Transporte de especies reactantes desde el seno del electrolito hacia la superficie del electrodo.
- ⚡ Transferencia o entrega de electrones en la superficie del electrodo.

La etapa más lenta determina la cinética de la reacción y se denomina etapa controlante.

1.4. Régimen de difusión.

En la delgada capa de líquido contigua a la superficie metálica llamada capa de difusión, y cuyo espesor no sobrepasa por lo general, los 0.2 a 0.4 mm^[7], el transporte se realiza solo por difusión. La velocidad de difusión en la capa estacionaria suele ser el factor controlante en la velocidad de llegada o alejamiento de las especies reaccionantes y de los productos de la reacción y, por tanto, del trazado de las curvas de polarización y del valor de la i_{corr} .



A través de esta capa de difusión las sustancias electroactivas se mueven con una velocidad definida por la ley de Fick:

$$V = K_D \frac{\Delta C}{\delta} \dots\dots\dots(1)$$

Esta velocidad depende de varios factores, entre los más destacados están los siguientes:

La Temperatura cuyos cambios modifican el valor del coeficiente de difusión K_D correspondiente al transporte de un átomo, molécula o ion determinado. En general K_D crece al aumentar la temperatura.

El nivel de agitación ya que con ésta se reduce el espesor de la capa límite δ y aumenta la velocidad de transporte por difusión, lo que hace aumentar el gradiente de concentración ΔC entre la superficie del metal y el final de la capa límite, lo que influye de nuevo sobre la velocidad de difusión. La agitación contribuye, por tanto, a mejorar la velocidad de transporte de sustancias desde el ánodo o cátodo de la pila de corrosión.

Si se analiza la zona catódica de una pila de corrosión se puede suponer que todo el oxidante que llega a la superficie se reduce; en estas condiciones la concentración de oxidantes sobre la superficie catódica (C_s) sería nula y se alcanzaría la máxima velocidad posible para el transporte por difusión o velocidad límite de difusión.



$$V = K_D \frac{\Delta C}{\delta} = K_D \frac{C_e - C_s}{\delta} \text{ para } C_s = 0 \quad V = K_D \frac{C_e}{\delta} \dots\dots(2)$$

Siendo C_e la concentración de oxidante en el electrolito (en la frontera de la capa límite de difusión). En estas condiciones la reacción catódica queda controlada, esto quiere decir que no es posible reducir más oxidante que el que puede llegar al cátodo, y el máximo que puede llegar es el que permite la velocidad límite. La curva de polarización en estas condiciones toma la forma de la Figura 1.4.1, produciéndose un cambio brusco de pendiente.

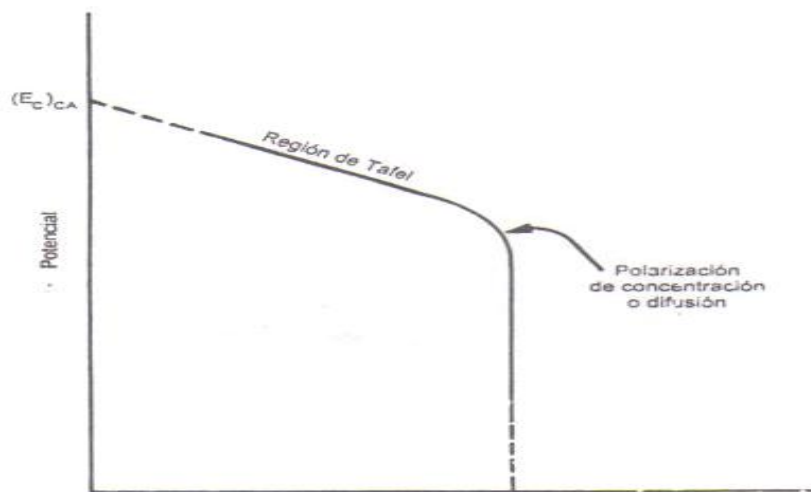


Figura1.4.1. Cambio de pendiente de la curva de polarización catódica como consecuencia de la aparición de fenómenos de polarización de concentración. [7]

Una elevada velocidad de reacción electroquímica con fuerte consumo (cátodo) o producción de iones (ánodo) impone cambios substanciales de concentración cerca de los electrodos. La variación de potencial (polarización) originada como consecuencia de ello se deduce de la ecuación de Nernst.



$$E_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_e}{C_s} \dots\dots(3)$$

donde C_e y C_s representan, a las concentraciones efectivas correspondientes dentro del electrolito y en la inmediata vecindad de la superficie del electrodo.

De esta manera, un aumento de concentración debido por ejemplo, a la disolución anódica del metal, ennoblece al electrodo (aumentando al potencial), mientras que la reducción catódica del oxidante, al disminuir su concentración junto al electrodo, suscita el efecto contrario. Esta es una de las razones por las cuales la curva de polarización anódica presenta una pendiente positiva y la catódica una pendiente negativa.

En la Figura 1.4.2 se muestra el caso de que la reacción catódica esté controlada por la difusión del oxígeno. Cuando se alcanza la velocidad límite para este sistema, cambia la pendiente de la curva a un trazado vertical (no se puede reducir más O_2 en la unidad de tiempo porque no puede llegar a más velocidad). Aunque se reduzca el potencial no aumenta la intensidad de corriente, ya que no es posible la captación de mayor número de electrones en la unidad de tiempo.

En la curva de polarización catódica los cambios de pendiente no pueden deberse a fenómenos de pasivación, que son típicamente anódicos, de manera que los saltos obedecen exclusivamente a haberse alcanzado la corriente límite de difusión.

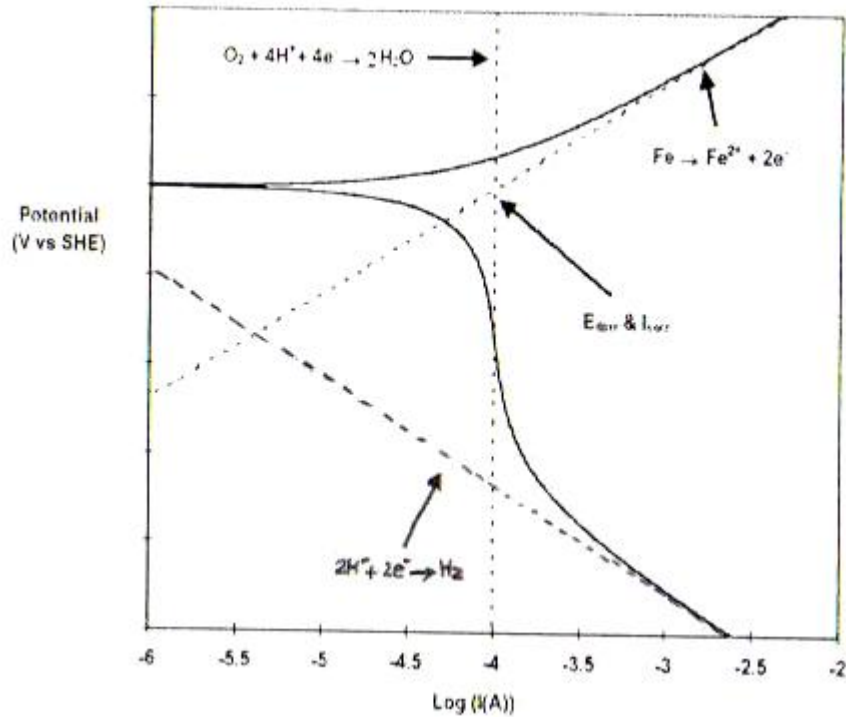


Figura 1.4.2. Curva de polarización (diagrama de Tafel) correspondiente al proceso de corrosión del acero en un medio ácido con oxígeno disuelto, estando el proceso catódico controlado por la difusión del O_2 . [3]

1.5. Protección Catódica Con Control de Potencial.

Una aplicación directa del voltaje es usada en la protección catódica por corriente impresa, lo cual provee una corriente de protección relativamente constante, sin embargo como las condiciones están bajo cambios constantes, la corriente de protección requerida puede variar, y la estructura puede estar por debajo o por encima de la protección la mayoría del tiempo. Una de las recientes innovaciones en la protección catódica es el uso de los controladores de potencial automáticos por sus siglas en Inglés A.P.C. (Automatic Potential Control) o rectificadores; estos equipos emplean un circuito de control para mantener el potencial constante en la estructura con respecto al electrodo de referencia,



permitiendo que la corriente varíe constantemente en conjunto con las necesidades del sistema.

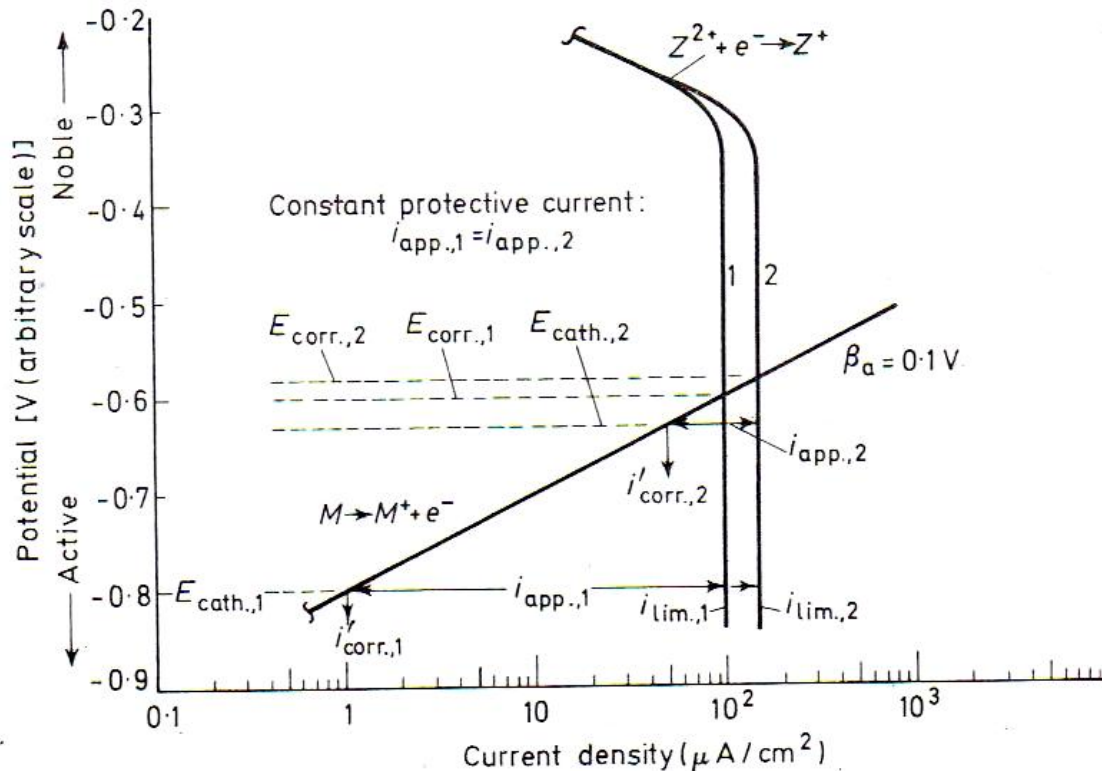
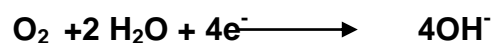


Figura 1.5.1. Comparación de potencial controlado y corriente constante para protección catódica para un sistema que simula acero en agua de mar aireada.[3]

Algunas ventajas del control de potencial constante se muestra en la Figura 1.5.1, la cual muestra hierro (o acero) inmerso en agua salada aireada. El proceso catódico es la reducción del oxígeno disuelto:



Y la difusión del oxígeno a la superficie del hierro limita la corriente de reducción al valor máximo i_{lim} como se muestra en la figura 1.5.1. Grandes velocidades de



agitación (o Turbulencia) entre la superficie del hierro y el agua salada incrementan la corriente límite, en el ejemplo de $i_{lim\ 1}$ a $i_{lim\ 2}$. La corriente requerida para mantener la protección catódica corresponde al incremento, el control de potencial constante en $E_{cat\ 1}$ mantiene la velocidad de corrosión en $i'_{corr\ 1}$ y automáticamente incrementa o disminuye la corriente aplicada desde i_{lim1} a $i_{lim\ 2}$ según sea necesario ($i_{lim} \approx i_{app}$). Por otra parte, para la corriente constante ($i_{app\ 1} = i_{app\ 2}$) un aumento en la velocidad de superficie 1 a 2 provoca un aumento de la velocidad de corrosión de $i'_{corr\ 1}$ a $i'_{corr\ 2}$ y la superficie no puede recibir una protección adecuada en todo momento.

Como los recubrimientos se deterioran, una mayor área del metal queda expuesta. La densidad de corriente aplicada i_{app} entonces disminuye y la protección disminuye en un sistema convencional. Un sistema de potencial controlado constante por la compensación del mantenimiento del potencial y la densidad de corriente constantes ayuda a que la corriente total aumente a medida que el recubrimiento se deteriora.

Si en los electrolitos (suelo, agua) la resistividad disminuye, la corriente aplicada se incrementará en un sistema convencional, debido a una menor pérdida óhmica IR a través del electrolito. La disminución en la corriente provoca un incremento en la alcalinidad sobre la superficie protegida que puede ser perjudicial para la capa. El sistema de potencial controlado mantiene el potencial constante y reduce la corriente aplicada lo cual deberá disminuir la resistividad del electrolito.



Un sistema de potencial controlado se ve afectado por un gran número de instrumentos y los costos de mantenimiento, pero éstos se compensan, en algunos casos por un mejor control. El control de potencial es importante para la protección catódica de los cascos de los barcos pintados, que se mueven a diferentes velocidades y en aguas que varían en salinidad y temperatura.

1.6. Protección catódica por Corriente impresa.

El principio de la protección catódica por corriente impresa se basa en proporcionar una corriente a la estructura que se quiere proteger de la corrosión, en el caso de los ánodos de sacrificio esto se logra mediante el flujo de corriente a través de los electrodos, en este caso del ánodo hacia el electrolito y de éste a la estructura protegida. El ánodo auxiliar, el cual es similar en forma y tamaño al ánodo de sacrificio, será alimentado por una fuente de corriente directa sustituyendo así el potencial proporcionado por el metal de sacrificio; pero ésta no es una razón suficiente para elegir entre un ánodo de sacrificio y la corriente impresa sobretodo si el ánodo de sacrificio es permanente o tiene un diseño que permite un periodo de uso prolongado.

La corriente requerida por la estructura será la misma que la proporcionada por el ánodo de sacrificio, si se coloca en el mismo sitio y con la misma disposición. El voltaje generado puede ser calculado por las condiciones del sistema como son los componentes óhmicos en el circuito eléctrico, la resistencia entre el ánodo y el electrolito, y la fuerza electromotriz, la cual debe ser igual a la tensión del sistema de sacrificio. A partir de estos parámetros que son la tensión



en el circuito y la corriente, la potencia necesaria para lograr la protección puede ser determinada; este método de protección catódica es al que se le conoce como corriente impresa.

Los ánodos de sacrificio se ven limitados por su conducción de voltaje y tuvieron que ser diseñados para adaptarse a esta limitación bajo las condiciones de operación particulares. Por lo que la ingeniería actual se libera de estas restricciones mediante el uso de diversas técnicas y diseños, ya que ha desarrollado mejores sistemas, por lo que para proteger grandes estructuras, tal es el caso de un gasoducto, con ánodos de sacrificio se requiere de un gran número de ellos distribuidos a lo largo de la misma tubería, aunado a esto se encuentra la multiplicidad de conexiones eléctricas y trabajo de instalación.

En contra posición con la corriente impresa la misma estructura podría ser protegida por un número mucho menor de ánodos, cada uno conectado a una corriente mayor aunque esto conlleva a un suministro de corriente mayor, en la práctica se reportan hasta 20V en oleoductos. Una de las características indeseables de esta técnica es que ciertas partes de la estructura pueden ser sobreprotegidas en el logro de la completa protección de otras. Esto será así para el ejemplo de un oleoducto en la cercanía del ánodo y por la acumulación de la tensión en la tubería metálica, se provocaría una sobreprotección local. A menudo una estructura es deliberadamente sobreprotegida desde la posición de un ánodo, esto debido a que la protección general es más fácil de obtener en comparación a que si se realizara por una serie de pequeños ánodos lo cual nos daría incluso una mayor protección.



Aunque no siempre es posible agrupar a los ánodos en una sola unidad, en tales casos la corriente impresa bien se puede generar desde una sola fuente y alimentar a los ánodos por una red de cableado, o se puede utilizar la generación local de corriente continua aunque a menudo esto requiere un sistema de distribución de corriente alterna. También es posible utilizar otras fuentes de energía tal es el caso de los generadores de corriente directa impulsados por gas o los generadores accionados por el viento, por último se tienen los generadores accionados por energía solar o térmica, aunque este tipo de energía intermitente creada puede ocasionar problemas en los lugares donde se requiera una protección continua.[3]

1.6.1 Criterios de protección catódica.

Los criterios para la protección catódica en on recomendados por la National Association of Corrosion Engineers (NACE) son los siguientes.

- ✦ Polarización a -850 mV contra el electrodo saturado de Cu/CuSO_4 , este es estrictamente aplicado en acero en un ambiente neutro como sólidos o agua marina.
- ✦ Polarización Catódica a 300 mV a partir del potencial de corrosión de la estructura.



1.7. Ánodos auxiliares utilizados.

Los tipos de ánodos se escogen en función de sus prestaciones necesarias y del medio en que serán colocados. En general un buen ánodo debe poseer las siguientes propiedades:

- ✦ Bajo consumo.
- ✦ Capacidad de drenaje elevada.
- ✦ Pequeñas dimensiones.
- ✦ Baja resistividad.
- ✦ Buena resistencia mecánica.
- ✦ Elevado Potencial de Ruptura

Elevado potencial de ruptura: representa el potencial anódico máximo que puede soportar el ánodo, y es función de la densidad de corriente suministrada por el mismo, si se supera este valor de potencial el ánodo se consume a gran velocidad

Algunos de los ánodos que se utilizan son:

Chatarra de Hierro: por su bajo costo este electrodo se utiliza como dispersor de corriente, además de que su uso está ampliamente recomendado para terrenos con alta resistividad, el consumo medio de este tipo de ánodo es de 9 Kg/Ampere/año.[1]

Ferro-Silicio: es utilizado en suelos con media o baja resistividad, con bajas intensidades de corriente como puede ser 1 Ampere, su vida útil se extiende hasta



llegar a ser casi ilimitada, su capacidad máxima de salida de corriente oscila entre unos 12 a 15 Ampere por ánodo, por lo que a intensidades de corriente altas su consumo varía de 0.1 a 0.3 Kg/Ampere/año [1]

Grafito: es un material sumamente frágil, se utiliza en terrenos de resistividad media, su salida máxima de corriente es de 3 a 4 Amperes por ánodo y su desgaste oscila entre 0.5 y 1 Kg/Ampere/año [1]

Titanio Platinado: La completa resistencia frente al agua de mar se comprobó con probetas que después de 3 años en el aire de mar, a 25 metros sobre el rompeolas, no experimentaron la menor variación en su aspecto es por ello que se puede utilizar para tuberías, tubos de condensadores de alta velocidad y bombas.

La película de óxido que forma el aire sobre el titanio lo hace resistente a los agentes de blanqueo clorados y de otro tipo, es muy resistente en el agua de mar y en las soluciones de cloruros alcalinotérreos y prácticamente insensible a las soluciones diluídas de hidróxido potásico.

En aspectos generales el titanio es resistente a la oxidación y solo se vuelve frágil después de largos tiempos de exposición al aire a temperaturas de más de 700°C. La resistencia del titanio a la formación de cascarilla es superada por la del carburo de titanio, y todavía mejorada en los llamados metales duros, fabricados a base de carburo de titanio y aleaciones ligantes a base de níquel-cromo.[9]

Este tipo de ánodo se puede utilizar en agua dulce, en suelos, pero su uso específico es para instalaciones en agua de mar, su principal característica es que



con pequeños voltajes, digamos de 12 V, se pueden obtener intensidades altas de corriente; aunado a esto su desgaste es casi imperceptible, aunque tiene una desventaja, en el agua de mar no se pueden suministrar tensiones arriba de los 12 V (en aguas dulces puede alcanzar de 40 a 50 V) ya que esto provocaría un desprendimiento del óxido de titanio y por tanto un deterioro del ánodo; la salida máxima de corriente puede ser de 300 A/m² y su desgaste es un medio agresivo es de 0.01 g/Ampere/año.[1]

Tántalo Platinado: Cuando el Tántalo se conecta anódicamente en las soluciones, se forman sobre él capas compactas de óxido, que impiden el paso de la corriente en la dirección correspondiente a esa conexión anódica y en cambio permiten que pase en dirección contraria. De esta propiedad se saca partido en la construcción de rectificadores y condensadores eléctricos.

La capa anódica, sea cual sea el electrolito en que se forma, está constituida por Ta₂O₅ y no es porosa.[9]

Este ánodo es similar al de Titanio Platinado, pero éste tiene una ventaja sobre el anterior y es que soporta un voltaje de 50 a 60 V en agua marina, lo que se podría considerar como una desventaja acerca de este ánodo es su elevado costo, y dado que en agua marina a bajos voltajes se emplean grandes intensidades de corriente, el precio de este ánodo no está justificado.[1]

Plomo Plata: en este tipo de ánodos se forma una capa de peróxido de plomo por lo cual su geometría debe de ser plana sin aristas, ya que en éstas no se forma del todo o no se forma esta capa de peróxido. Esta capa se traduce en un mejor



funcionamiento y duración del ánodo, su uso frecuente es en el mar donde su corriente de salida máxima no es mayor a 270 Ampere/m^2 , y sufre un desgaste de 50 a 200 g/Ampere/año .

Titanio-Óxido de Titanio y Óxido de Rutenio: Estos ánodos tienen una superficie rugosa lo que aminora los problemas de resistencia y favorece el proceso electroquímico, su capacidad de corriente máxima es de 1100 Ampere/m^2 , lo que lo hace tan conveniente como los ánodos de Titanio Platinado pero su gasto es menor a razón de un 20 %.[1]

1.8. Agua de mar:

Composición química. El agua de los océanos está muy cercano al 3.5% P/V en solución de cloruro de sodio, pero es una composición más compleja expresada en varios componentes importantes. La concentración de sal en cualquier muestra de agua de mar es expresada en términos de cloruro contenido, ya sea como clorinidad o salinidad, ambas unidades en cuestión son de una definición arbitraria y de no conformidad para la composición química.

Clorinidad: Cuando una muestra de agua de mar es valorada con nitrato de plata, bromuros y yoduros, los cloruros se precipitan. En el cálculo de la clorinidad (Cl), el contenido de halógenos entrantes es tomado como cloruro, y la clorinidad es definida como el peso en gramos de plata requerida para precipitar el total del contenido de halógenos por kilogramo de agua de mar multiplicada por 0.328 533 (la clorinidad es siempre expresada como partes por mil, usando el símbolo ‰)



Salinidad: Este término intenta denotar la proporción total de sal disuelta en agua de mar. Como inconveniente para una determinación directa, ésta normalmente deriva de la clorinidad descrita anteriormente y usa una relación empírica:

$$\text{Salinidad} = 0.03 + (1.805 \times \text{Clorinidad})$$

Clorinidad está expresada en partes por mil. La siguiente tabla da la composición de agua marina de 19 partes por mil de clorinidad.

Tabla 1.8.1. Principales constituyentes del agua de mar (datos de Prentice-Hall, Inc;USA.).[4]

Principales constituyentes del agua de mar (partes por mil)	
(Clorinidad = 19‰/100, densidad a 20° C = 1.0243)	
Cloruro (Cl ⁻)	18.97990
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	2.64860
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	0.13970
Bromuro (Br ⁻)	0.04640
Fluoruro (F ⁻)	0.00130
Ácido Bórico (H ₃ BO ₃)	0.02600
Sodio (Na ⁺)	10.55610
Magnesio (Mg ²⁺)	1.27200
Calcio (Ca ²⁺)	0.40010
Potasio (K ⁺)	0.38000
Estroncio (Sr ²⁺)	0.01330

Las condiciones locales pueden modificar la salinidad en áreas específicas, en el Ártico y Antártico y donde hay dilución por largos ríos la salinidad puede disminuir considerablemente, esto puede variar en general acorde a la temporada.



La salinidad está por debajo de lo normal en el Báltico, y puede caer en niveles cercanos a cero en el cabezal del Golfo de Botnia. En los mares cerrados como el Mediterráneo, Mar Negro y Mar Rojo donde hay una rápida evaporación, la salinidad puede llegar a 40 partes por mil.

Propiedades Físicas.

Densidad: La densidad del agua de mar está por supuesto relacionada a su salinidad (o Clorinidad), si ρ_0 es la densidad del agua de mar a 0°C en g/mL, σ_0 es definida como $(\rho_0 - 1)1000$ y la relación entre densidad y Clorinidad está dada por la ecuación:

$$\sigma_0 = -0.069 + 1.4708Cl - 0.001570Cl^2 + 0.0000398Cl^3$$

Sin embargo, la densidad es afectada considerablemente por efecto de la temperatura.

Temperatura: la temperatura superficial del agua de mar varía entre -2 °C y 35 °C mientras que en superficies poco profundas puede llegar un poco más alta. A continuación se muestra la tabla de la variación de temperatura con localización geográfica.



Tabla 1.8.2. *Temperatura superficial media entre paralelos de latitud (°C).[4]*

<i>North latitude</i>	<i>Atlantic ocean</i>	<i>Iridian ocean</i>	<i>Pacific ocean</i>	<i>South latitude</i>	<i>Atlantic ocean</i>	<i>Indian ocean</i>	<i>Pacific ocean</i>
70°-60°	5-60	—	—	70°-60°	-1-30	-1-50	-1-30
60°-50°	8-66	—	5-74	60°-50°	1-76	1-63	5-00
50°-40°	13-16	—	9-99	50°-40°	8-68	8-67	11-16
40°-30°	20-40	—	18-62	40°-30°	16-90	17-00	16-98
30°-20°	24-16	26-14	23-38	30°-20°	21-20	22-53	21-53
20°-10°	25-81	27-23	26-42	20°-10°	23-16	25-85	25-11
10°-0°	26-66	27-88	27-20	10°-0°	25-18	27-41	26-01

(Data courtesy Prentice-Hall, Inc., USA.)

Las variaciones estacionales se asocian no sólo directamente con la elevación del sol, sino también con los cambios de las corrientes superficiales en función de los vientos dominantes. La variación anual es relativamente baja en las zonas tropicales más grandes y en las zonas templadas, donde se puede ascender a unos 10 °C. En general, el agua a grandes profundidades en los océanos no está sujeto a las fluctuaciones de temperatura e incluso en las zonas tropicales rara vez excede los 10 °C. El "punto de congelación" de agua de mar, definida como la temperatura a la cual cristales de hielo comienzan a formarse, es de - 2 °C.

Gases Disueltos.

El oxígeno disuelto es un factor muy importante en la corrosión de los metales sumergidos en agua de mar. Debido a su importancia biológica, una gran cantidad de información acerca de su variación en las masas oceánicas se ha



recogido, pero no hay suficiente detalle acerca de las aguas costeras y portuarias, de mayor importancia en la corrosión de estructuras fijas.

Agua de mar de la salinidad normal, en equilibrio con la atmósfera, tiene el siguiente contenido de oxígeno:

Tabla 1.8.3. *Oxígeno disuelto en función de la temperatura.*[4]

Temperatura (°C)	-2	0	5	10	15	20	30
Oxígeno Disuelto (mL/L)	8.52	8.08	7.16	6.44	5.86	5.38	5.42

El contenido de oxígeno disuelto de las aguas superficiales oceánicas se determina principalmente por su historia biológica, esto se debe a su alta disolución proveniente del aire. El agua de estuarios por ejemplo puede tener niveles deficientes de oxígeno, lo que da lugar a la rápida multiplicación de las bacterias anaerobias, y en casos extremos puede ser la velocidad de corrosión controlada por las bacterias y no por el oxígeno disuelto.

Se ha sugerido que el contenido de oxígeno disuelto de las aguas profundas en el océano Atlántico es alta, debido al flujo de agua fría que circula hacia el sur saturada de oxígeno a través del embudo, que se forma al norte del Atlántico, pero en el océano Pacífico el contenido de oxígeno disminuye con la profundidad, debida al flujo de agua significativamente menor que pasa a través del Estrecho de Bering^[4].



Un factor importante en la corrosión de un metal en agua de mar es su potencial eléctrico. Esto es por supuesto especialmente el caso cuando dos o más metales conectados eléctricamente están inmersos en un único sistema.

El potencial a "circuito abierto" de la mayoría de metales en agua de mar no es una constante, varía con el contenido de oxígeno, velocidad del agua, la temperatura y el estado de la superficie del metal. En condiciones estáticas con aire, libre de agua de mar el potencial del hierro o acero alcanza un valor de - 0.75 V (referido al electrodo de calomel saturado, $E=0.246$ V)

Tabla 1.8.4. *Potencial de metales en agua marina aireada y con efecto hidrodinámico (los potenciales son negativos referidos al Electrodo Saturado de Calomel; $E= 0.264$ V).[4]*

<i>Metal</i>	<i>Potential (V)</i>	<i>Metal</i>	<i>Potential (V)</i>
Magnesium	1.5	Aluminium brass	0.27
Zinc	1.03	Gun metal	0.26
Aluminium	0.79	Cupro-nickel 90/10	0.26
Cadmium	0.7	Cupro-nickel 80/20	0.25
Steel	0.61	Cupro-nickel 70/30	0.25
Lead	0.5	Nickel	0.14
Solder (50/50)	0.45	Silver	0.13
Tin	0.42	Titanium	0.1
Naval brass	0.3	Stainless steel 1 8/8 (passive)	0.08
Copper	0.28	Stainless steel 18/8 (active)	0.53

1.9. Evaluación de Costos para la Protección Catódica por Corriente Impresa

Los costos de la protección por corriente impresa tienen dos componentes principales: el costo inicial o costo capital y los gastos por operación, que incluirá la energía consumida por el sistema y el mantenimiento necesario, este último



costo incluye los ánodos los cuales serán permanentes o tendrán una vida larga, los cables eléctricos, el generador de corriente continua y los sistemas de control.

El costo de los ánodos varía constantemente y puede ser el factor más importante en el costo total del sistema, aunque en los últimos años la evolución en el diseño de los ánodos ha hecho que se convierta en un elemento de bajo costo, pero no así su instalación y el cableado los cuales aun son costos significativos. La unidad de energía puede ser un simple rectificador pero su costo significativo proviene de la fuente de la corriente alterna. El costo del rectificador dependerá de la potencia, así como de la corriente suministrada por el mismo y se verá influenciado por la resistencia del ánodo y su fuerza electromotriz, se puede optar por generadores de gas pero estos tienen que estar situados en estructuras adecuadas, los generadores termoeléctricos, eólicos y solares son costosos en términos de la potencia suministrada y los que son intermitentes pueden requerir el uso de baterías de almacenamiento para proporcionar la corriente directa necesaria. Es por estos factores que es primordial una correcta evaluación del sistema a utilizar así como una buena selección del equipo.



Capítulo 2: Desarrollo experimental.

2.1 Materiales y equipo.

Las pruebas del presente trabajo se realizaron en el laboratorio de Corrosión del edificio D de la Facultad de Química.

Materiales:

- ✦ 27 Cilindros de acero 1018 de 0.9cm de diámetro externo y 1.28cm de longitud.
- ✦ Electrodo Saturado de Calomel.
- ✦ Electrodo Auxiliar (EA) de Grafito.
- ✦ Electrodo de Trabajo, muestras cilíndricas de acero 1018.
- ✦ Celda de Acrílico de 12.5 cm de altura, 4.8 cm de ancho y 8 cm de profundidad.
- ✦ Suministro de Aire.
- ✦ Solución al 3% peso de NaCl.

Equipos:

- ✦ Sistema de Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR) Princeton Applied Research.
- ✦ Potenciostato-Galvanostato, Marca Gill A.C. Instruments.
- ✦ Computadora Personal.
- ✦ Multímetro.
- ✦ Equipo Hanna HI3810 Test Kit de Oxígeno disuelto.
- ✦ Parrilla de calentamiento.



2.2 Preparación de la Muestra:

Los cilindros de acero se tomaron de una varilla de acero 1018, se maquinaron en el taller mecánico con 0.9 cm. de diámetro y 1.28 cm. de longitud.

- a) Las piezas se pulieron para activar su superficie con papel abrasivo de carburo de silicio de agua 320, 400 y 600.
- b) Se lavó la pieza con agua y posteriormente con acetona para eliminar los residuos de grasa.

2.3 Implementación del sistema:

El sistema quedó montado de la siguiente manera:

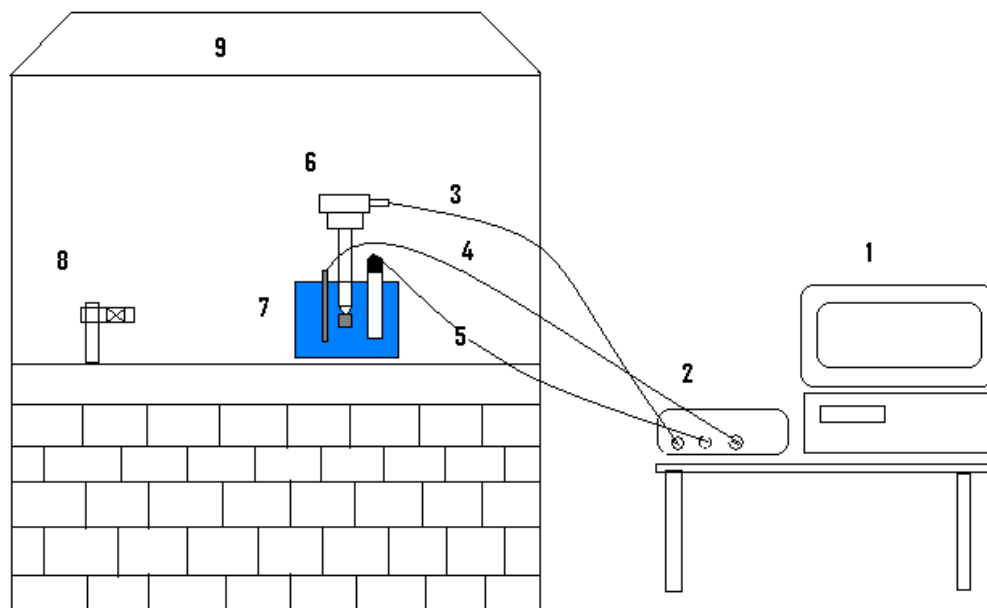


Figura 2.3.1. Celda electroquímica con los dispositivos utilizados.

Fig



1. Equipo de Computo.
2. Potenciostato-Galvanostato.
3. Electrodo de Trabajo.
4. Electrodo Auxiliar (Grafito).
5. Electrodo Saturado de Calomel (ESC).
6. Electrodo de Cilindro Rotatorio.
7. Celda de Acrílico con Solución acuosa al 3% de NaCl.
8. Toma de Aire Comprimido.
9. Campana de Extracción.

2.4 Actividades:

- a) Cada solución se burbujeó durante media hora aproximadamente para llegar a los niveles de saturación de oxígeno, en cada una de las siguientes temperaturas correspondientes: 2° C, 22° C y 40° C. Los resultados se muestran en la Tabla 3.1.1
- b) La concentración de oxígeno es medida con el equipo Hanna HI3810 Test Kit de Oxígeno disuelto.
- c) La solución se vierte en la celda de acrílico y el equipo se monta como se muestra en la Figura 2.3.1.
- d) Se mide el Potencial de reposo y con la ayuda del Potenciostato-Galvanostato, Marca Gill A.C. Instruments, se aplica un sobre potencial en sentido catódico a una velocidad de 60mV/min.



e) Con el Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR), se ajustan las velocidades de rotación para cada prueba, dando así las siguientes velocidades 0 rpm para régimen estático, 100 rpm para laminar y 1000 rpm para régimen turbulento, estas velocidades de agitación se escogieron de acuerdo a lo establecido en el anexo A. cada una se realizó por triplicado y en cada una de las temperaturas antes mencionadas.



Capítulo 3: Resultados y Discusiones

3.1. Cantidad de Oxígeno Disuelto.

A continuación se muestran las concentraciones de oxígeno a las tres temperaturas de trabajo:

Tabla 3.1.1. Concentración de Oxígeno disuelto a diferentes temperaturas.

Solución acuosa al 3% de NaCl.			
Temperatura (°C)	2	22	40
Concentración (ppm)	7.4	5	3.5

Se puede observar una tendencia inversamente proporcional a la temperatura, en la cual a temperaturas bajas se obtiene una mayor cantidad de oxígeno disuelto, conforme aumenta la temperatura la cantidad de oxígeno disminuye. La cantidad de oxígeno disuelto en el agua depende tanto de la temperatura como de la salinidad, las concentraciones de O_2 se reportan en general en unidades de volumen (mL/L) para transformarlas a unidades de concentración (ppm) se multiplican por un factor de 1.4

La composición de oxígeno disuelto en la solución salina al 3% de NaCl obtenida por el burbujeo de aire tiene valores muy cercanos a los reportados en la literatura Tabla 1.8.3. Por lo que no es necesario un burbujeo con oxígeno puro para alcanzar la saturación de este gas disuelto en la solución.

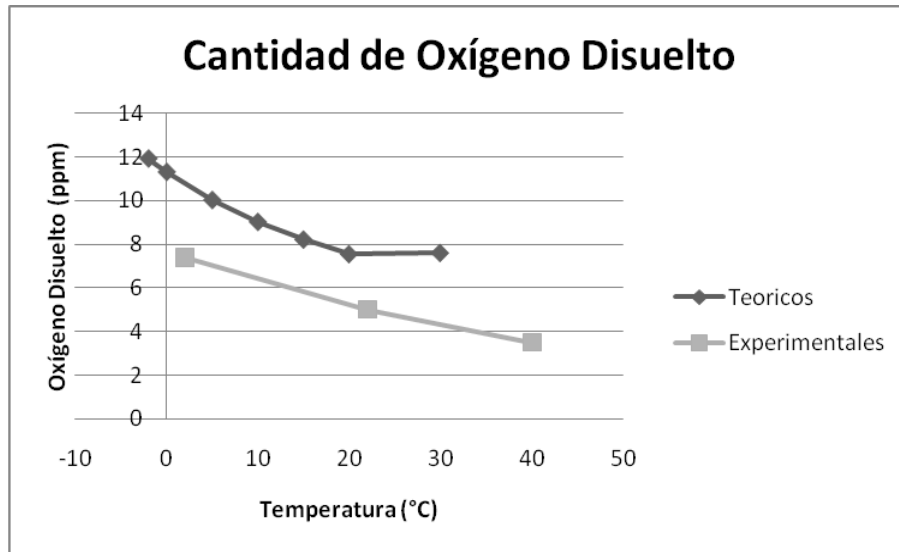


Gráfico 3.1.1. Comparación de datos reportados en literatura y los obtenidos en el laboratorio.

3.2. Cambios de la velocidad de corrosión como efecto de la velocidad de agitación a temperatura constante.

3.2.1. Curvas de polarización en sentido catódico, temperatura de trabajo 2°C

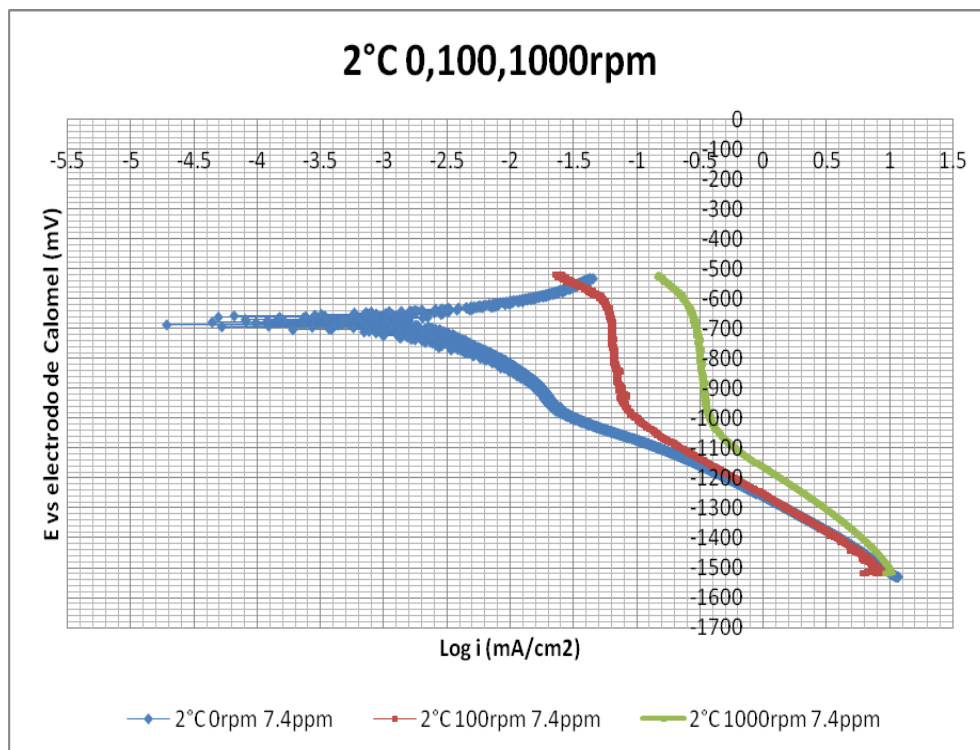


Gráfico 3.2.1. Sobre potencial de 1V en sentido catódico, temperatura (2°C), a 0rpm, 100rpm y 1000rpm.



Manteniendo la temperatura constante (22°C) y la concentración de O_2 disuelto (7.4ppm), se puede observar para este caso, que la velocidad de agitación tiene un efecto importante, ya que el proceso se encuentra controlado por el fenómeno de difusión, en este caso controlado por la reducción del oxígeno; a medida que la velocidad de agitación se incrementa, el gradiente de concentración aumenta también, promoviendo con esto el incremento de la corriente como lo muestra la ecuación 2.

3.2.2. Curvas de polarización en sentido catódico, temperatura de trabajo 22°C

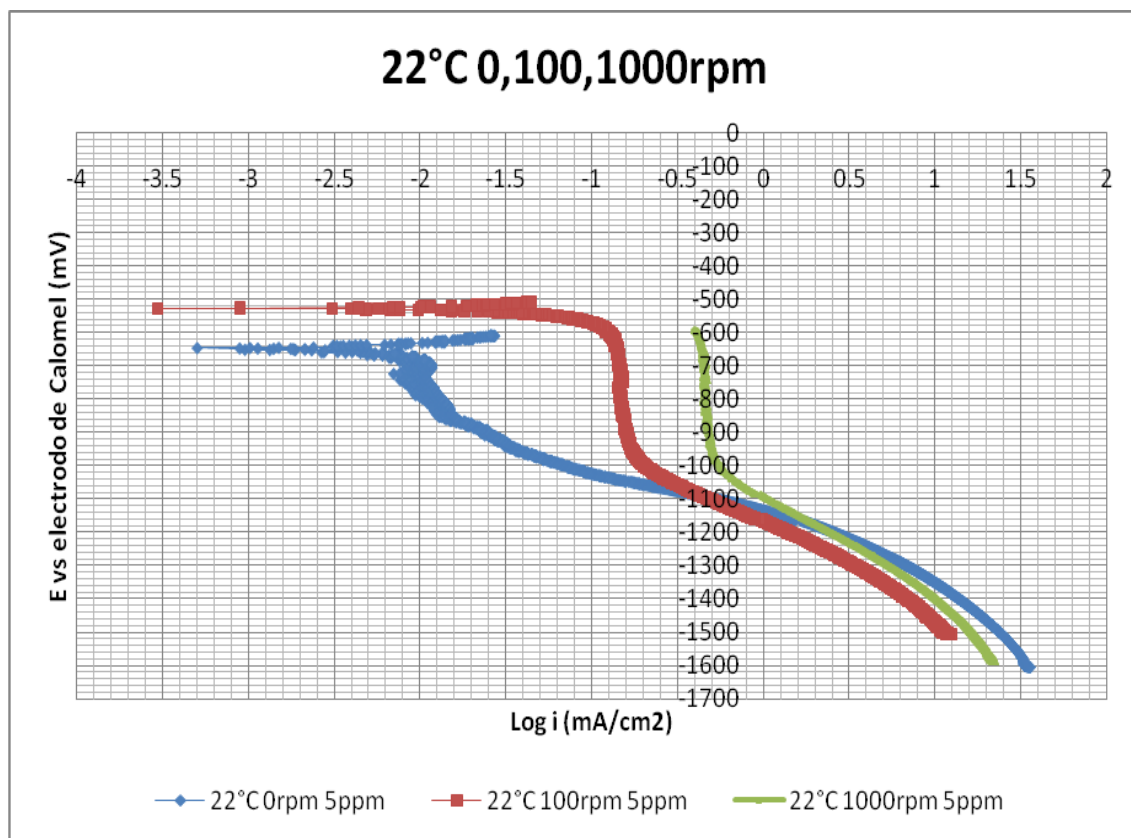


Gráfico 3.2.2. Sobre potencial de 1V en sentido catódico, temperatura (22°C), a 0rpm, 100rpm y 1000rpm.



En el gráfico 3.2.2, manteniendo la temperatura (22°C) y la concentración de O_2 (5ppm) constantes, se observa un comportamiento similar al gráfico anterior, el aumento en la corriente límite guarda una relación directa con la velocidad de agitación debido a que, al aumentar ésta, la longitud de la capa límite donde se lleva a cabo el transporte de las especies responsables de la oxidación, disminuye favoreciendo con esto la reducción total del oxidante en contacto con la superficie metálica, favoreciendo así la reacción.

3.2.3. Curvas de polarización en sentido catódico, temperatura de trabajo 40°C

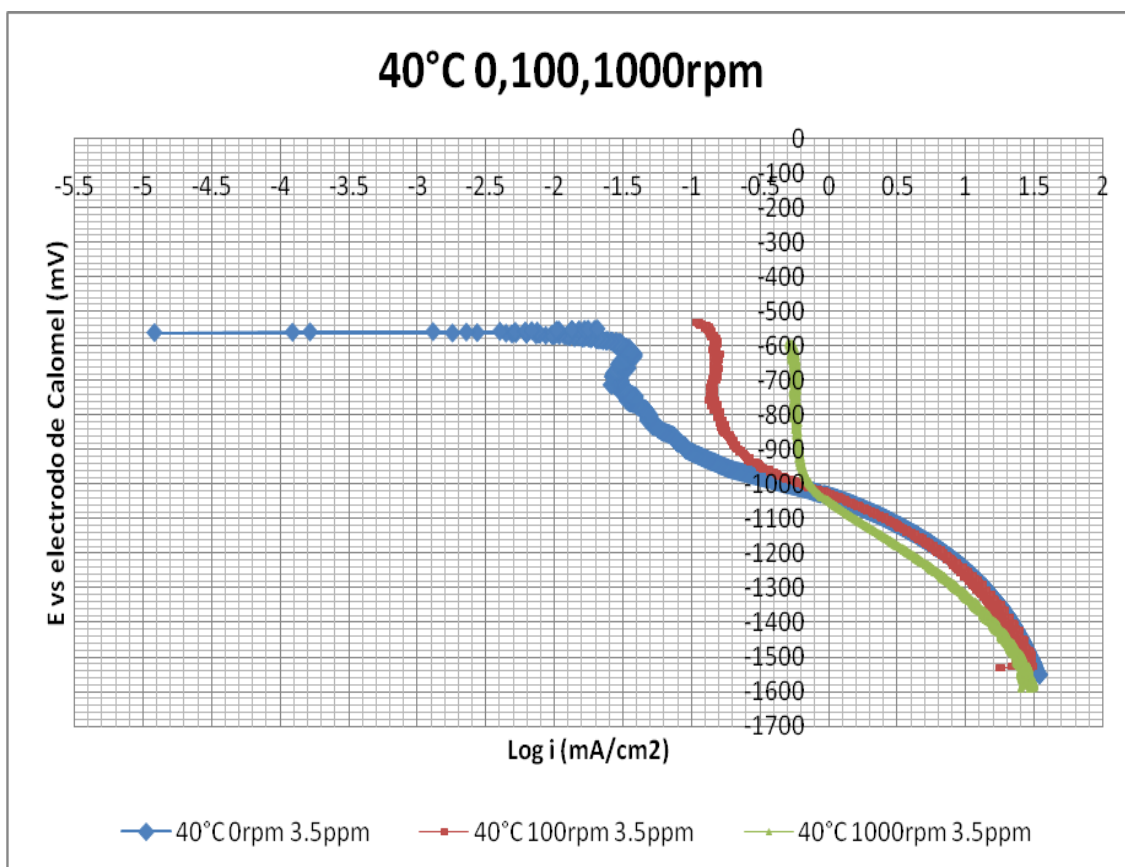


Gráfico 3.2.3. Sobre potencial de 1V en sentido catódico, temperatura (40°C), a 0rpm, 100rpm y 1000rpm.



En el gráfico 3.2.3 se muestra el resultado de mantener la temperatura (40°C) y concentración de O₂ (3.5ppm) constantes, aplicando los cambios en la velocidad de agitación. Se observa un comportamiento similar a los gráficos anteriores ocasionado por los mismos fenómenos antes descritos; en los tres gráficos anteriores se puede observar un incremento del potencial de corrosión, esto es debido a que al aumentar los niveles de agitación, la concentración del oxidante aumenta en la capa límite lo que influye directamente en el valor del potencial como lo muestra la ecuación 3, cabe mencionar que el cambio de pendiente después de la corriente límite obedece a la descarga de hidrógeno lo cual se origina en un medio aireado a pH neutro o alcalino debido a la reducción de agua.

3.3. Cambio de la velocidad de corrosión como efecto de la temperatura a velocidades de agitación constantes.

3.3.1. Curvas de polarización en sentido catódico, con velocidad de agitación de 0rpm.

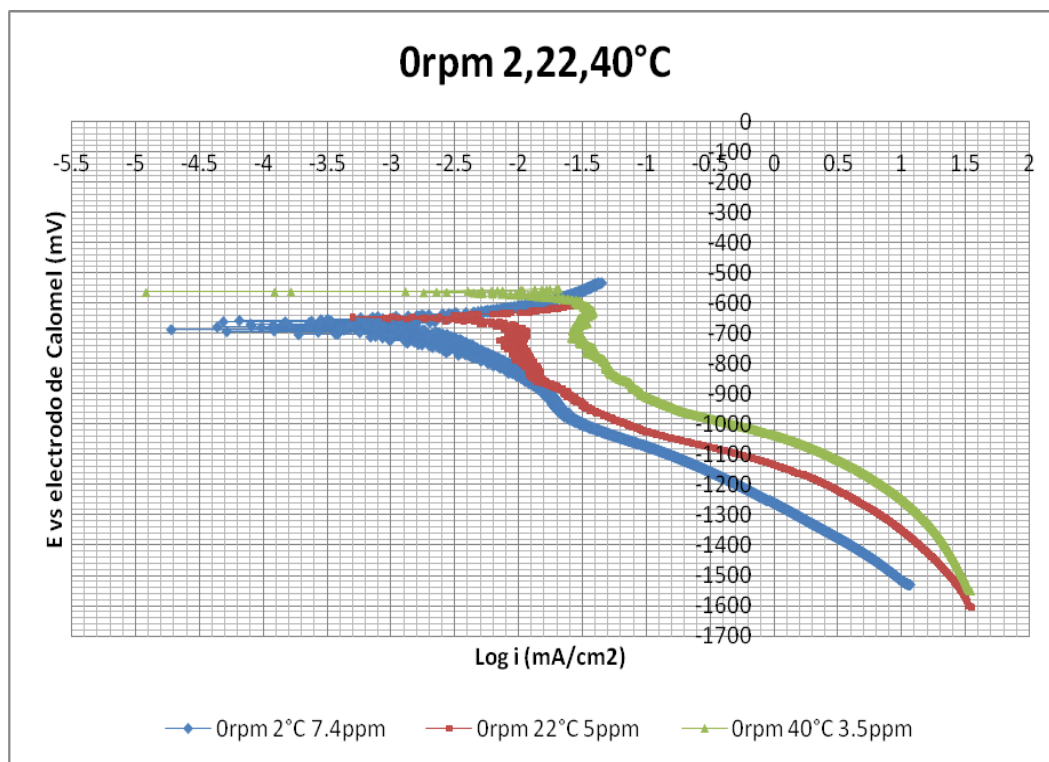


Gráfico 3.3.1. Sobrepotencial de 1V en sentido catódico, velocidad de 0rpm, se muestra en las tres temperaturas 2 °C, 22 °C y 44°C.



En el apartado anterior(3.2) se discutió el efecto que tiene la agitación sobre el proceso en estudio, ahora bien se discute el efecto de la temperatura manteniendo las velocidades de agitación constantes, en este caso se tiene un régimen estático, es decir, sin velocidad de agitación, se observa que las corrientes límites no están del todo definidas no se marca una tendencia clara como en los gráficos del apartado anterior, esto se debe a que el fenómeno de difusión solo se obtiene por el transporte natural, no existe ningún otro factor que altere este proceso, pero si se puede observar un desplazamiento de la corriente, esto se debe a que con los cambios de temperatura se afecta directamente al coeficiente de difusión, el cual es directamente proporcional con la corriente límite: al aumentar el coeficiente aumenta la corriente de acuerdo con la ecuación 2.

3.3.2. Curvas de polarización en sentido catódico, con velocidad de agitación de 100rpm.

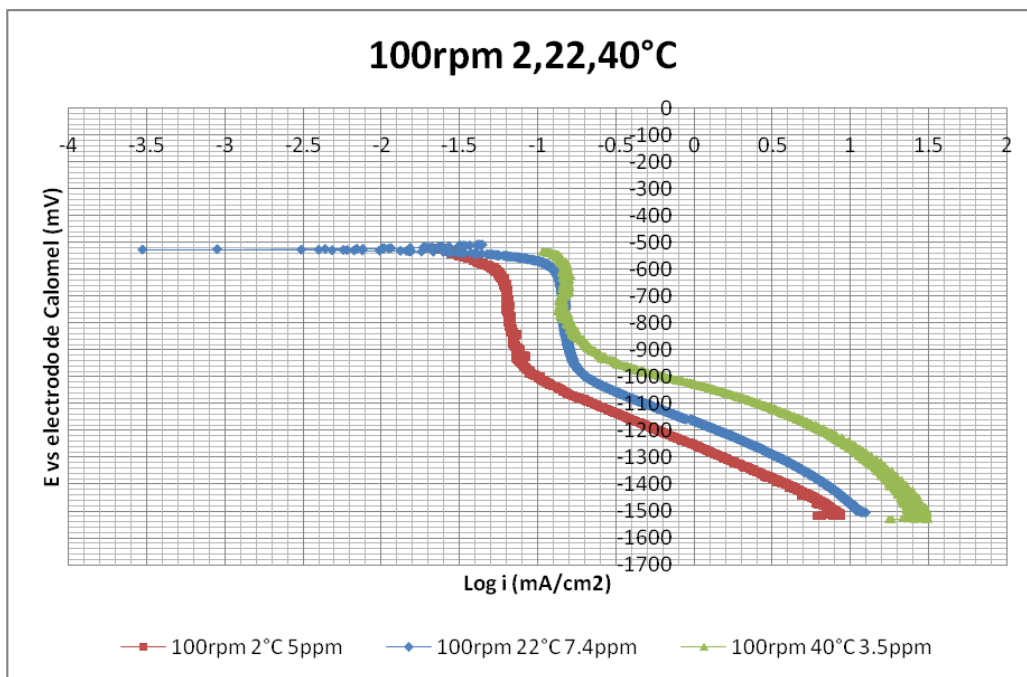


Gráfico 3.3.2. Sobrepotencial de 1V en sentido catódico, velocidad de 100rpm, se muestra en las tres temperaturas 2,22 y 44°C.



En el gráfico 3.3.2, se puede observar el efecto de mantener la velocidad de agitación constante, en este caso 100rpm, si bien no se observa un cambio en el valor del potencial de corrosión, esto es debido a que la velocidad de agitación es constante por lo que se puede asumir que el gradiente de concentración y por consiguiente la capa de difusión tienen un valor constante, lo cual no afecta directamente al valor del potencial, pero sí se observa un cambio en los valores de la corriente con el aumento de la temperatura, esto es debido a que al igual que se explicó en el gráfico anterior, se afecta directamente al valor del coeficiente de difusión, el cual está ligado de manera directa con el valor de la corriente.

3.3.3. Curvas de polarización en sentido catódico, con velocidad de agitación de 1000rpm.

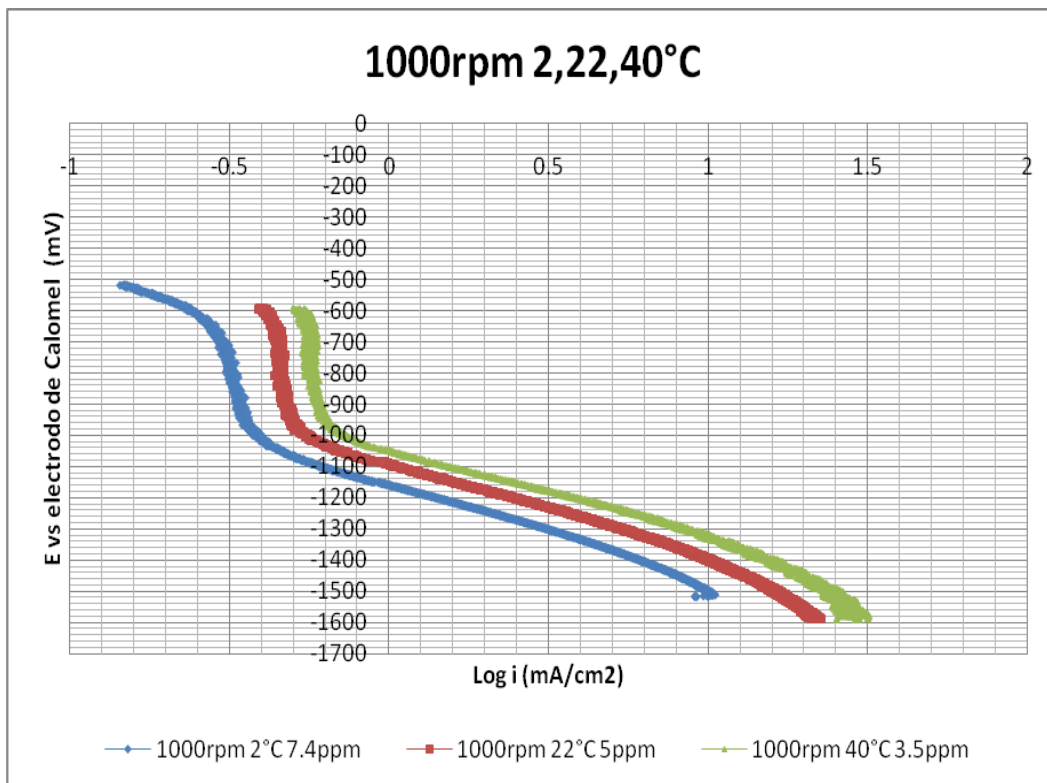


Gráfico 3.3.3. Sobrepotencial de 1V en sentido catódico, velocidad de 1000rpm, se muestra en las tres temperaturas 2,22 y 44°C.



En el gráfico 3.3.3, se observa el mismo comportamiento que en los dos anteriores, cabe mencionar que las tres velocidades de agitación utilizadas corresponden a los tres niveles de régimen existentes, así mismo a 0rpm tenemos una régimen estático, a 100 rpm tenemos un régimen laminar, y por último a 1000 rpm tenemos un régimen turbulento, con lo cual se espera observar los cambios que se efectúan en el sistema a diferentes condiciones de trabajo.

3.4 Aplicación del criterio de -850 mV vs el electrodo de Cu/CuSO₄ para protección catódica por corriente impresa a temperaturas constantes con cambios en la velocidad de agitación.

3.4.1. Curvas de polarización en sentido catódico manteniendo la temperatura de 2°C constante.

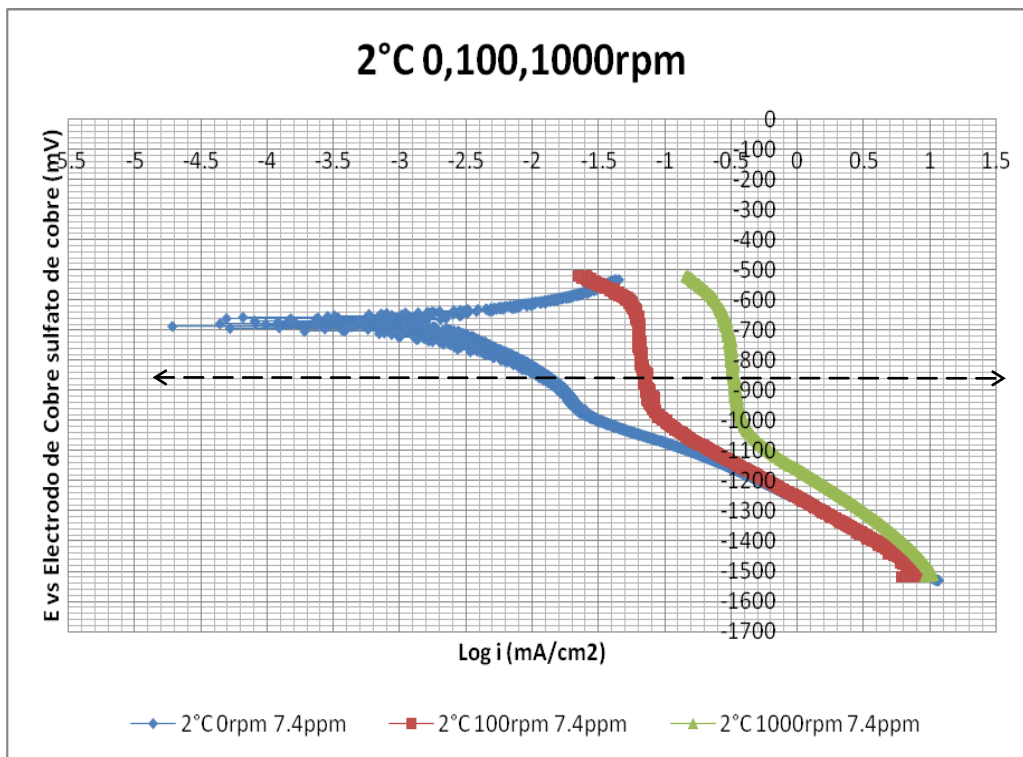


Gráfico 3.4.1. Criterio de -850mV respecto al electrodo de Cu/CuSO₄, condiciones de 2°C a tres velocidades de agitación 0,100 y 1000rpm.



En el gráfico 3.4.1, se muestra el criterio de los -850mV referidos al electrodo de Cu/CuSO_4 . Para la primera curva en régimen estático (0 rpm) se encuentra protegida con este potencial teniendo así una densidad de corriente de 0.014 mA/cm^2 , ya que interesa la protección en la etapa controlante, es decir en donde se identifica el cambio de pendiente. Para las otras dos curvas (laminar y turbulento) se toma el potencial de corrosión en -450 mV dada la tendencia que presentan, siendo el mismo potencial para ambas curvas ya que las velocidades de agitación son lo suficientemente grandes para llevar las concentraciones del oxidante a sus valores más elevados. Aplicando el mismo criterio de protección se observa que el sistema se encuentra sobre protegido, para estas curvas bastaría un potencial de -620 mV con lo que iniciaría el cambio de pendiente con un valor de 0.063 mA/cm^2 para el caso de la curva a régimen laminar (100 rpm) y 0.28 mA/cm^2 para el caso de la curva a régimen turbulento (1000 rpm), por lo que el criterio de -850 mV para estas últimas curvas se encuentra sobrado.



3.4.2. Curvas de polarización en sentido catódico manteniendo la temperatura de 22°C constante.

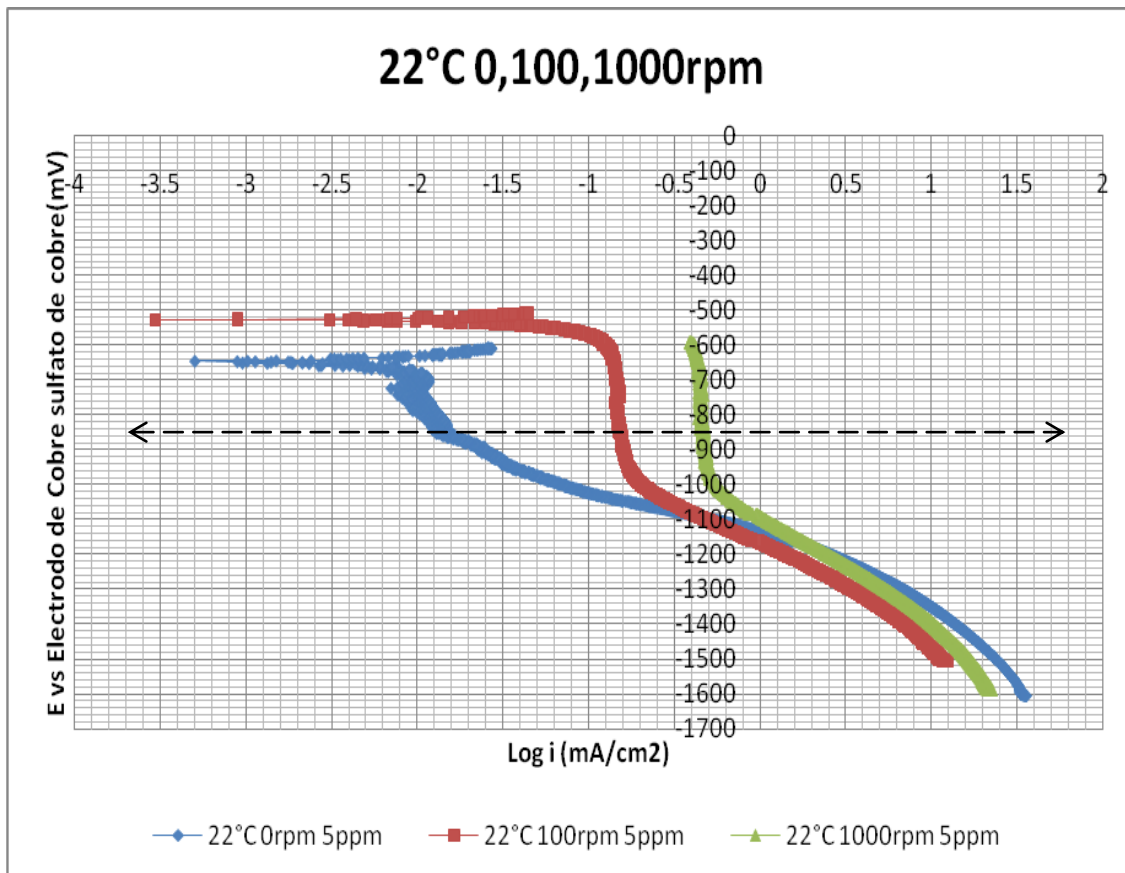


Gráfico 3.4.2. Criterio de -850mV respecto al electrodo de Cu/CuSO₄, condiciones de 22°C a tres velocidades de agitación 0,100 y 1000rpm

En el gráfico 3.4.2, se observa el mismo comportamiento del gráfico anterior. Para la primera curva en régimen estático (0 rpm) se puede tener un potencial de protección a un valor de -740 mV con un valor de corriente de 0.015 mA/cm², el potencial de corrosión para las siguientes curvas (laminar y turbulento) se lee como -530 mV vs Cu/CuSO₄, dado que la concentración en la capa límite de difusión es la máxima por las condiciones hidrodinámicas, ambas curvas llegan al mismo potencial de reposo, aplicando el mismo criterio se observa que los sistemas para estas curvas se encuentran sobreprotegidos ya que bastaría



imprimir un potencial de -620 mV para que el sistema se encuentre protegido a estos valores de potencial podemos leer un valor de 0.1412 mA/cm^2 para la curva en régimen laminar (100 rpm) y 0.44 mA/cm^2 para la curva en régimen turbulento (1000 rpm), por consiguiente este criterio de -850 mV se encuentra sobrepasado.

3.4.3. Curvas de polarización en sentido catódico manteniendo la temperatura de 40°C constante.

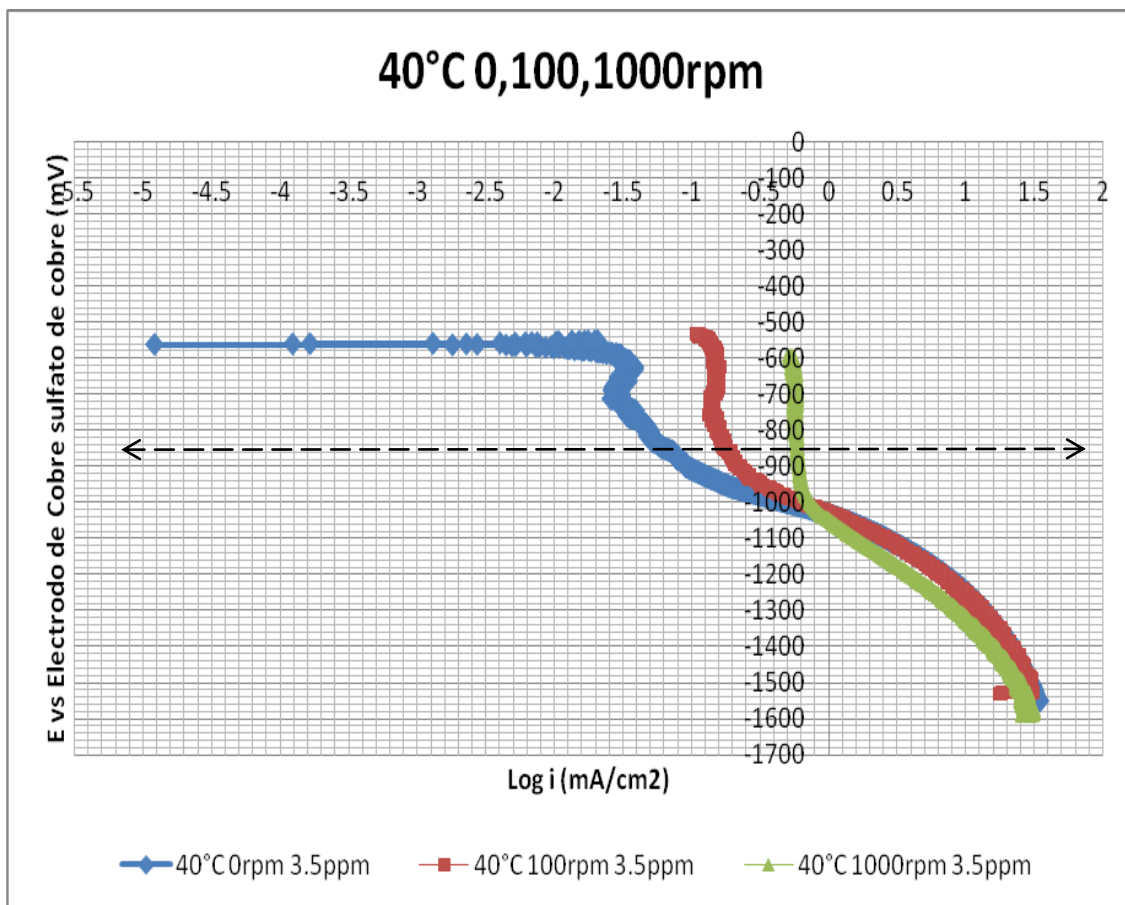


Gráfico 3.4.3. Criterio de -850mV respecto al electrodo de Cu/CuSO₄, condiciones de 40°C a tres velocidades de agitación 0,100 y 1000rpm

En el gráfico 3.4.3, es más evidente que el criterio de los -850 mV está sobrepasado, para el caso de la curva en régimen estático (0 rpm) se podría iniciar la protección en un valor de potencial de -700 mV con un valor de 0.031 mA/cm^2 , para el caso de la curva a régimen laminar (100 rpm) la corriente de protección se



puede tomar desde los -540 mV con un valor de 0.1412 mA/cm^2 , en el caso de la curva a régimen turbulento (1000 rpm) la corriente de protección se puede tomar en -620 mV con un valor de 0.63 mA/cm^2 , en los tres casos al aplicar el criterio, los sistemas se encuentran sobreprotegidos.

3.5 Aplicación del criterio de -850 mV vs el electrodo de Cu/CuSO₄ para protección catódica por corriente impresa a velocidades de agitación constantes variando la temperatura.

Si bien hasta ahora se ha analizado el criterio de -850 mV vs el electrodo de Cu/CuSO₄ en función de la temperatura a diferentes velocidades de agitación, a continuación se discutirá este mismo criterio manteniendo la velocidad de agitación constante y cambiando la temperatura



3.5.1. Curvas de polarización en sentido catódico, manteniendo una velocidad de agitación constante a 0rpm.

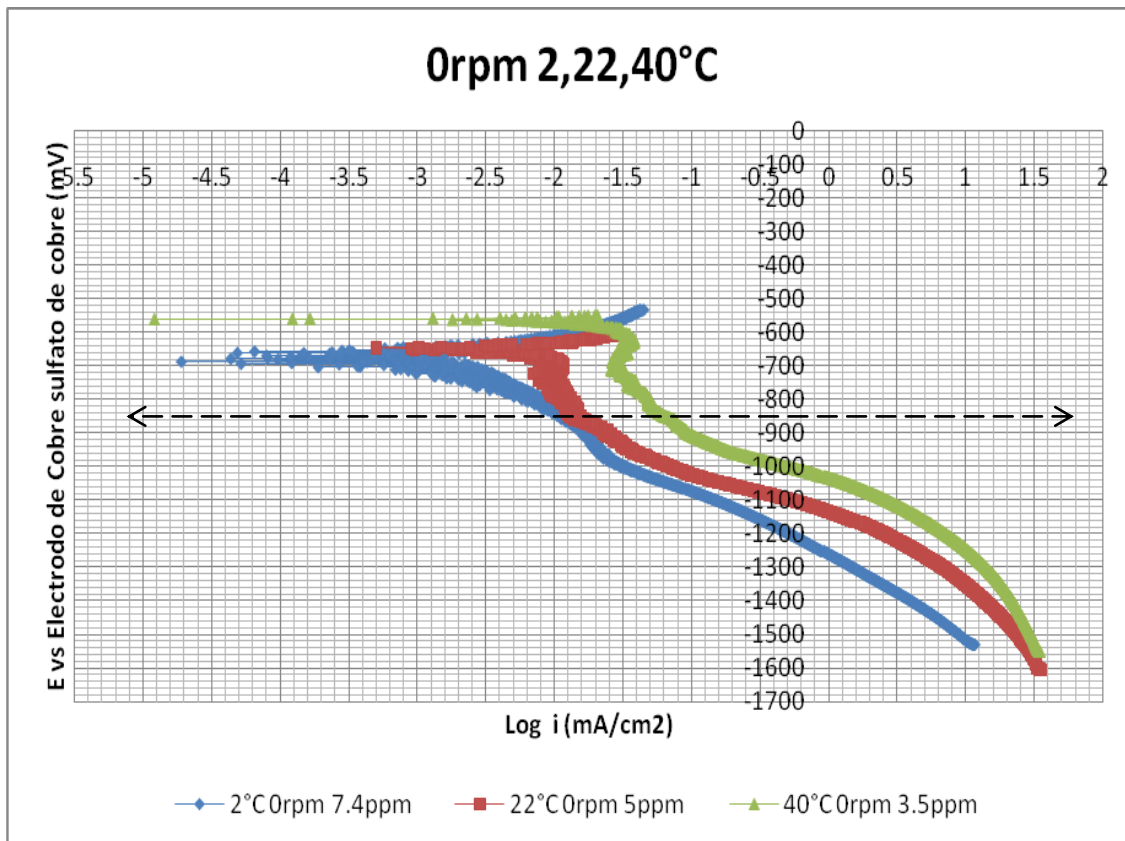


Gráfico 3.5.1. Criterio de -850mV respecto al electrodo de Cu/CuSO₄, condiciones de 0rpm a las tres temperaturas de trabajo 0,22 y 40°C

En el gráfico 3.5.1, aplicando el criterio a la primera curva (2°C) en el valor de -850 mV inicia la protección por lo que el criterio está bien aplicado para estas condiciones de operación, en el caso de las otras dos curvas (22°C y 40°C) el criterio está sobrepasado, se puede observar una variación en los valores de potencial de las tres curvas, si bien el cambio en estos valores no son ocasionados por los niveles de agitación, se ven afectados por las concentraciones de O₂ disuelto, recordemos que la cantidad de oxígeno depende



directamente de la temperatura; para las ultimas curvas al aplicar el criterio de protección se encuentran sobreprotegidas.

3.5.2. Curvas de polarización en sentido catódico, manteniendo una velocidad de agitación constante a 100rpm.

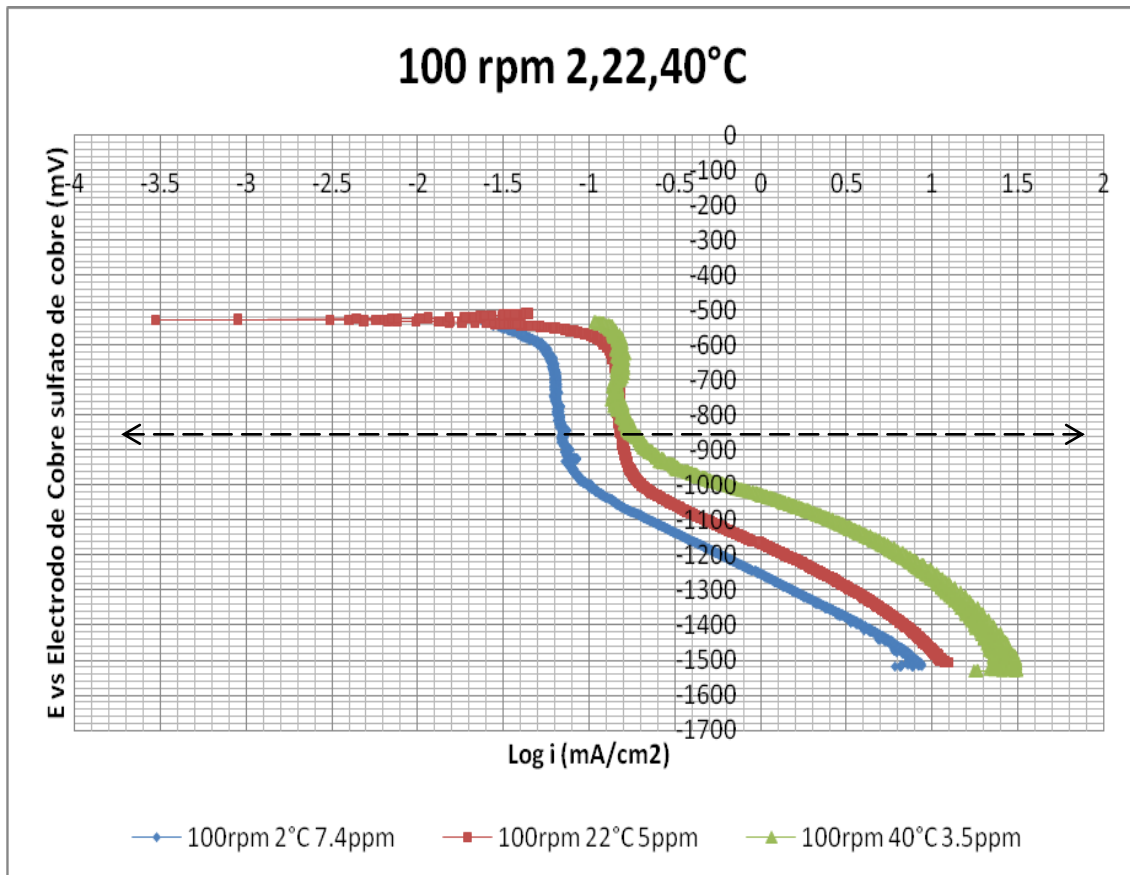


Gráfico 3.5.2. Criterio de -850mV respecto al electrodo de Cu/CuSO₄, condiciones de 100rpm a las tres temperaturas de trabajo 0,22 y 40°C.

En el gráfico se observa que el potencial de corrosión es el mismo en las tres curvas a pesar que la concentración de O₂ diluido es diferente y disminuye con el aumento de la temperatura, esto obedece a que la velocidad de agitación es lo suficientemente alta para que el gradiente de concentración llegue al máximo en la capa límite de difusión. Se puede leer un potencial de -530 mV, si se aplica el



criterio de protección se observa que los tres sistemas se encuentran sobreprotegidos: para la primera curva de 2°C basta con un potencial de -620 mV donde inicia el cambio de pendiente con un valor de 0.063 mA/cm², para la curva de 22°C se puede proteger con un potencial de -600 mV con una densidad de corriente de 0.14 mA/cm², para la curva de 40°C basta aplicar un potencial de -540 mV con un valor de 0.63 mA/cm².

3.5.3. Curvas de polarización en sentido catódico, manteniendo una velocidad de agitación constante a 1000rpm.

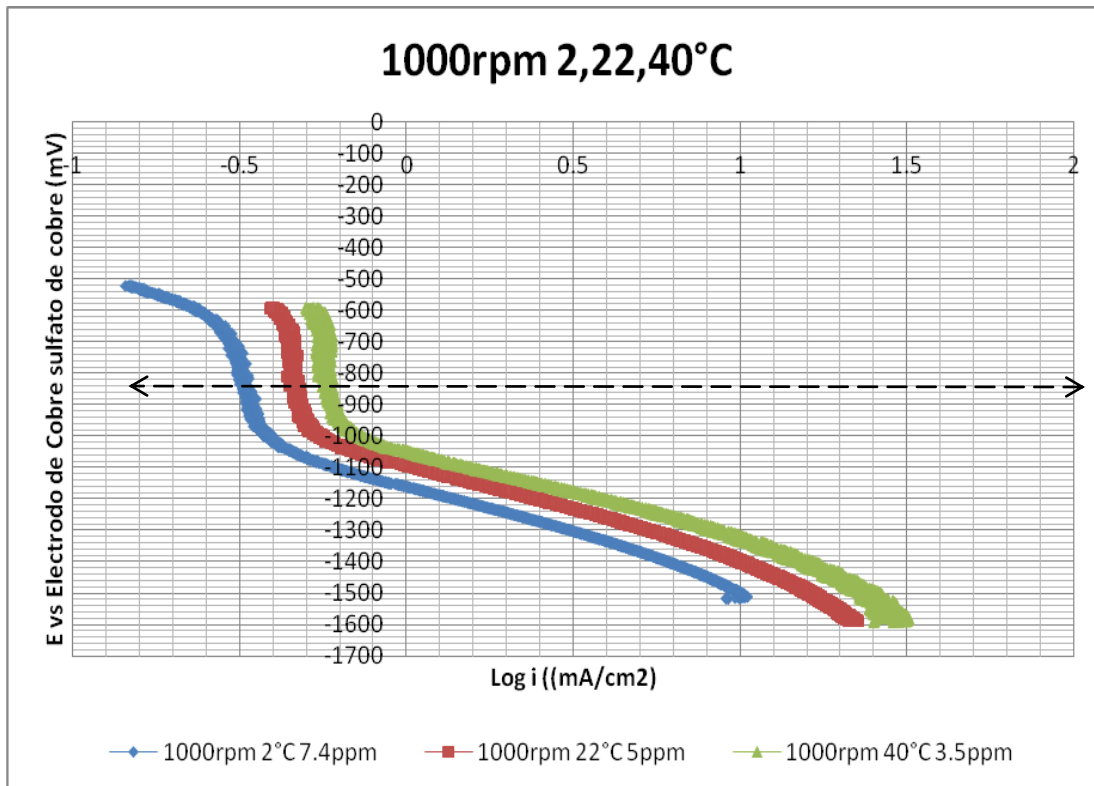


Grafico 3.5.3. Criterio de -850mV respecto al electrodo de Cu/CuSO₄, condiciones de 1000rpm a las tres temperaturas de trabajo 0,22 y 40°C

En las siguientes curvas se lee un potencial de corrosión de -450 mV, al aplicar el criterio se observa que los tres sistemas están sobreprotegidos, para la primera curva de 2°C basta con un potencial de -620 mV con una densidad de corriente de



0.28 mA/cm², para la curva de 22°C basta un potencial de -620 mV con una densidad de corriente de y 0.44 mA/cm², para la curva de 40°C se puede proteger con una corriente de -620 mV y una densidad de corriente de 0.63 mA/cm². El rango en el cual cambia la densidad de corriente es corto en comparación a los gráficos anteriores, esto se debe a que a pesar de ser modificado el coeficiente de difusión el cambio no es tan notorio como el efecto que tiene la reducción de la capa límite como consecuencia de la velocidad de agitación.

3.6. Aplicación del criterio de -300 mV para protección catódica por corriente impresa a temperatura constante con variación en la velocidad de agitación.

3.6.1. Curvas de polarización en sentido catódico, con temperatura de 2°C constante.

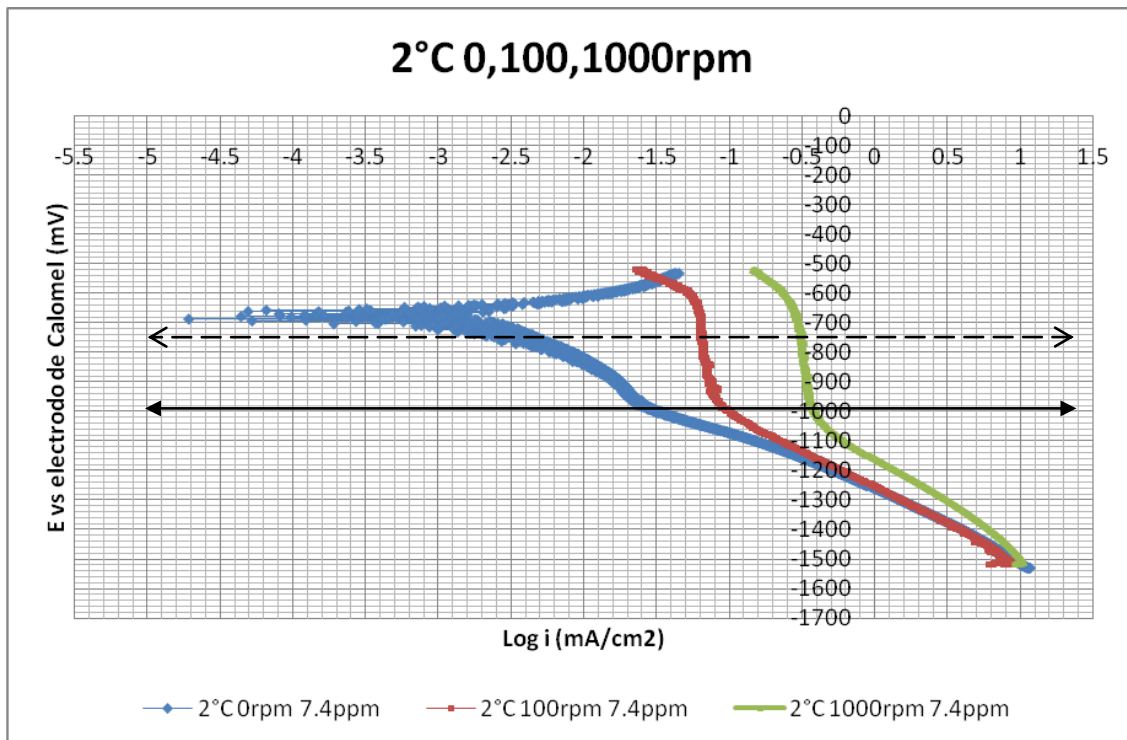


Gráfico 3.6.1. Criterio de -300 mV, condiciones de 2°C a tres velocidades de agitación 0,100 y 1000rpm.



En el gráfico 3.6.1, al aplicar el criterio de -300 mV, para el caso de la curva de 0rpm se lee un potencial de corrosión de -690 mV al aplicar el criterio se tiene un potencial de -990 mV y una densidad de corriente de 0.025 mA/cm^2 en este caso se tiene una sobreprotección, ya que bastaría aplicar un potencial de -880 mV con una densidad de corriente de 0.014 mA/cm^2 ; para las siguientes curvas se lee un potencial de corrosión de -450 mV aplicando este criterio los sistemas se encuentran sobreprotegidos, para la curva de 100rpm basta con aplicar un potencial de -620 mV con una densidad de corriente de 0.063 mA/cm^2 , y para la curva de 1000rpm un potencial de -620 mV con una densidad de corriente de 0.31 mA/cm^2 .



3.6.2. Curvas de polarización en sentido catódico, con temperatura de 22°C constante.

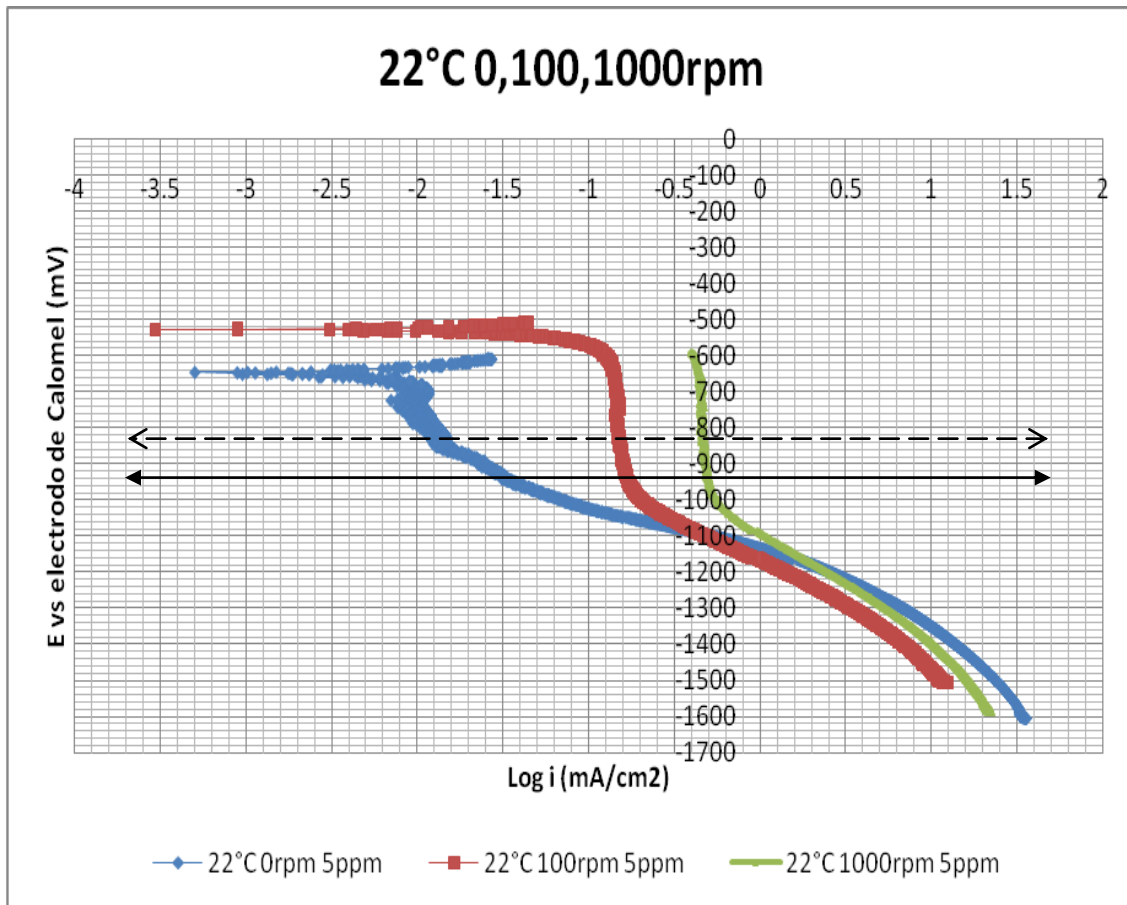


Gráfico 3.6.2. Criterio de -300 mV, condiciones de 22°C a tres velocidades de agitación 0,100 y 1000rpm.

En el gráfico 3.6.2, se observa que para la primera curva a régimen estático (0 rpm) se lee un potencial de corrosión de -640 mV aplicando el criterio de protección se encuentra sobrado ya que bastaría con aplicar un potencial de -740 mV con una densidad de corriente de 0.011 mA/cm² para tener el sistema protegido, en las curvas de régimen laminar y turbulento (100 rpm y 1000 rpm) se mide un potencial de corrosión de -530 mV aplicando el criterio de protección se mide un potencial de -830 mV ambos sistemas se encuentran sobreprotegidos,



para la curva de 100rpm bastaría con aplicar un potencial de -600 mV con una densidad de corriente de 0.14 mA/cm^2 para proteger el sistema, para la curva de 1000rpm basta con aplicar un potencial de -600 mV con una densidad de corriente de 0.35 mA/cm^2 para proteger al sistema.

3.6.3. Curvas de polarización en sentido catódico, con temperatura de 40°C constante.

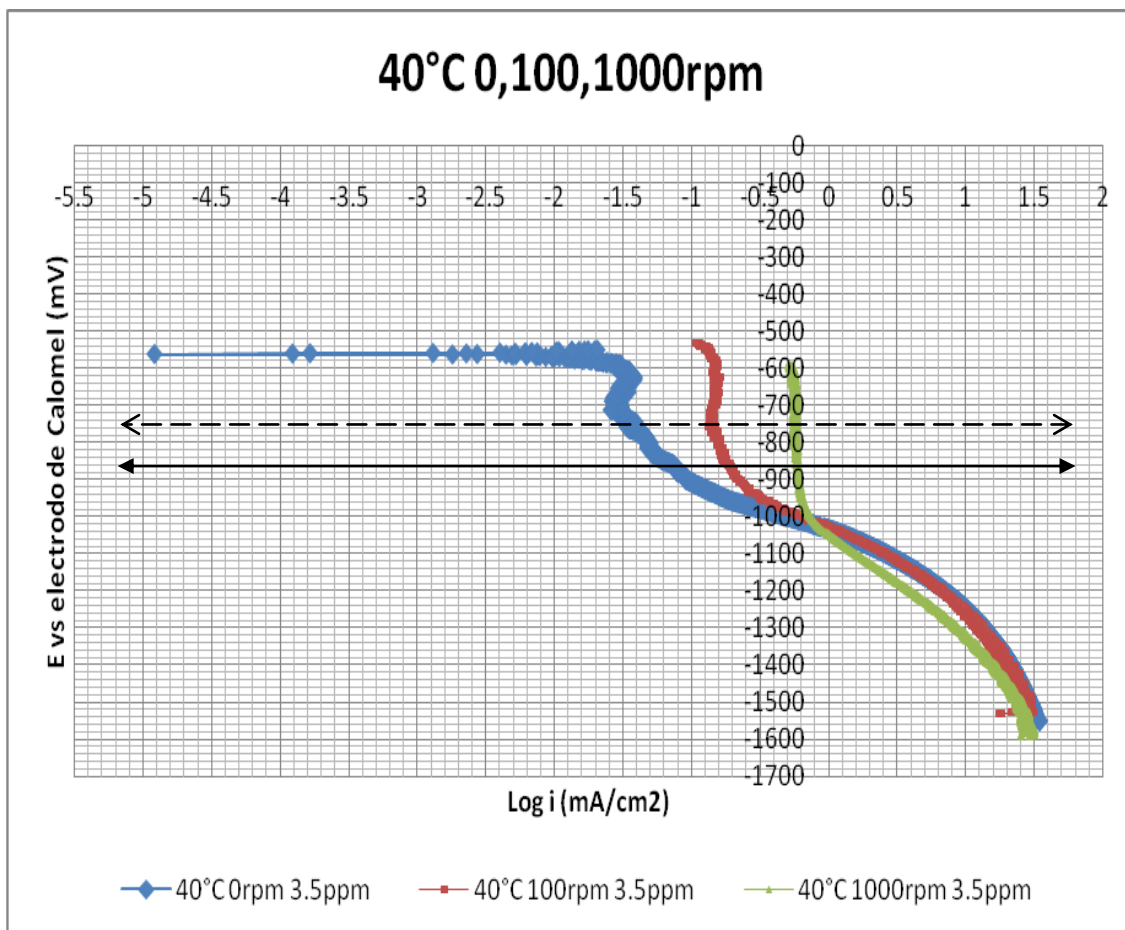


Gráfico 3.6.2. Criterio de -300 mV, condiciones de 40°C a tres velocidades de agitación 0,100 y 1000rpm.

En el gráfico 3.6.2, para la curva en régimen estático (0 rpm) el criterio se encuentra sobrado ya que el potencial de corrosión es de -560 mV al aplicar el criterio se tiene un potencial de -860 mV con una corriente de 0.079 mA/cm^2 el



cual da una protección sobrada, para este sistema bastaría con un potencial de -740 mV con una densidad de corriente de 0.039 mA/cm^2 , para las curvas en régimen laminar y turbulento (100 rpm y de 1000 rpm) el criterio también da una sobreprotección ya que se pueden proteger con un valor de -560 mV con una densidad de corriente de 0.15 mA/cm^2 para la curva en estado laminar (100 rpm) y 0.56 mA/cm^2 para la curva en estado turbulento (1000 rpm).

3.7. Aplicación del criterio de -300 mV para protección catódica por corriente impresa a velocidades de agitación constantes con cambios en la temperatura.

3.7.1. Curvas de polarización en sentido catódico, a velocidad de agitación de 0rpm.

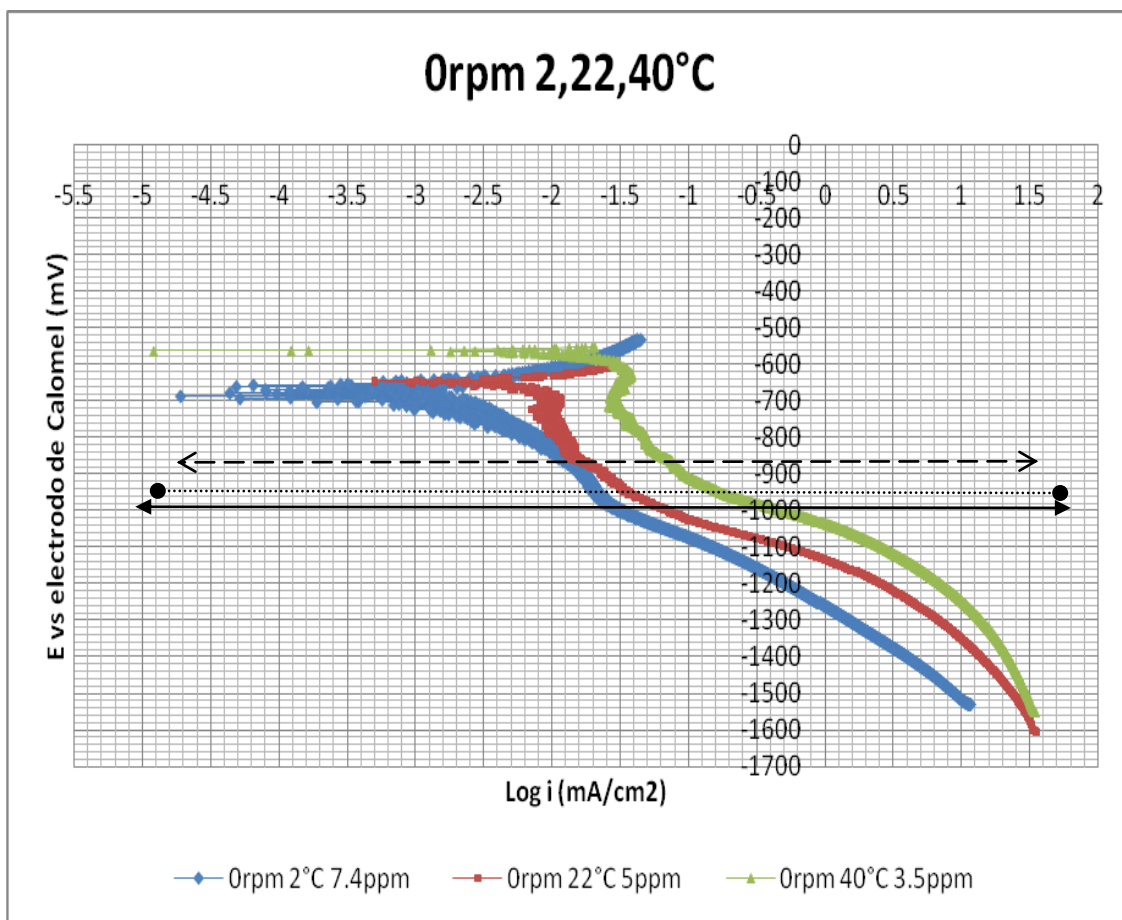


Gráfico 3.7.1. Criterio de -300 mV, Velocidad de agitación de 0rpm a 2,22 y 40°C



En el gráfico 3.7.1, para la curva de 2°C al aplicar este criterio el sistema se encuentra sobreprotegido, el valor del potencial de corrosión se encuentra en -680 mV, al aplicar el criterio el valor de potencial se lee en -980 mV, la curva de 22°C presenta un potencial de corrosión de -640 mV aplicando del criterio se lee un potencial de -940 mV, la curva de 1000rpm presenta un potencial de corrosión de -560 mV al aplicar el criterio se lee un potencial de -860mV para los tres sistemas el criterio se encuentra sobrado para estas condiciones de temperatura y condiciones hidrodinámicas.

3.7.2. Curvas de polarización en sentido catódico, a velocidad de agitación de 100rpm.

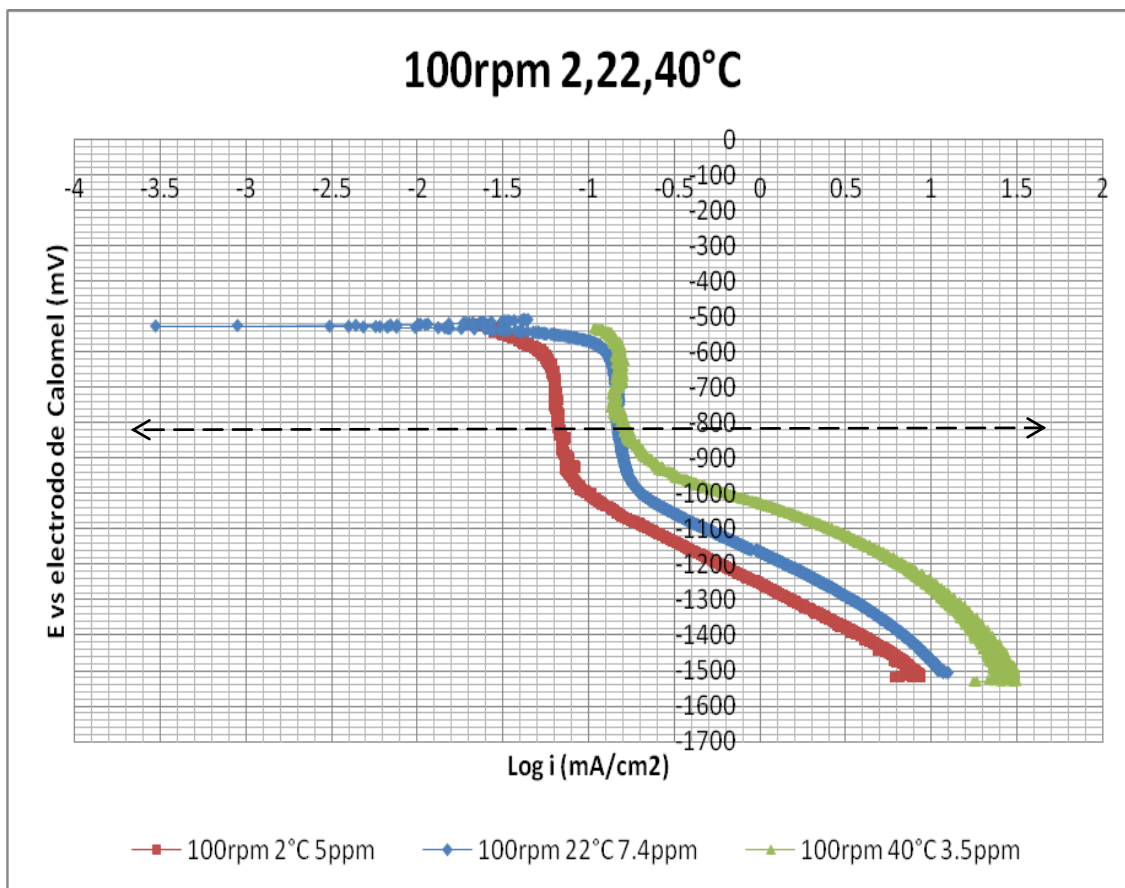


Gráfico 3.7.2. Criterio de -300 mV, Velocidad de agitación de 100rpm a 2,22 y 40°C



En el gráfico 3.7.2, se puede leer un valor de potencial de corrosión de -520 mV para las tres curvas, al aplicar el criterio se observa que se encuentra sobrado, lo cual brinda una sobreprotección al sistema bajo estas condiciones de temperatura y condiciones hidrodinámicas.

3.7.3. Curvas de polarización en sentido catódico, a velocidad de agitación de 1000rpm.

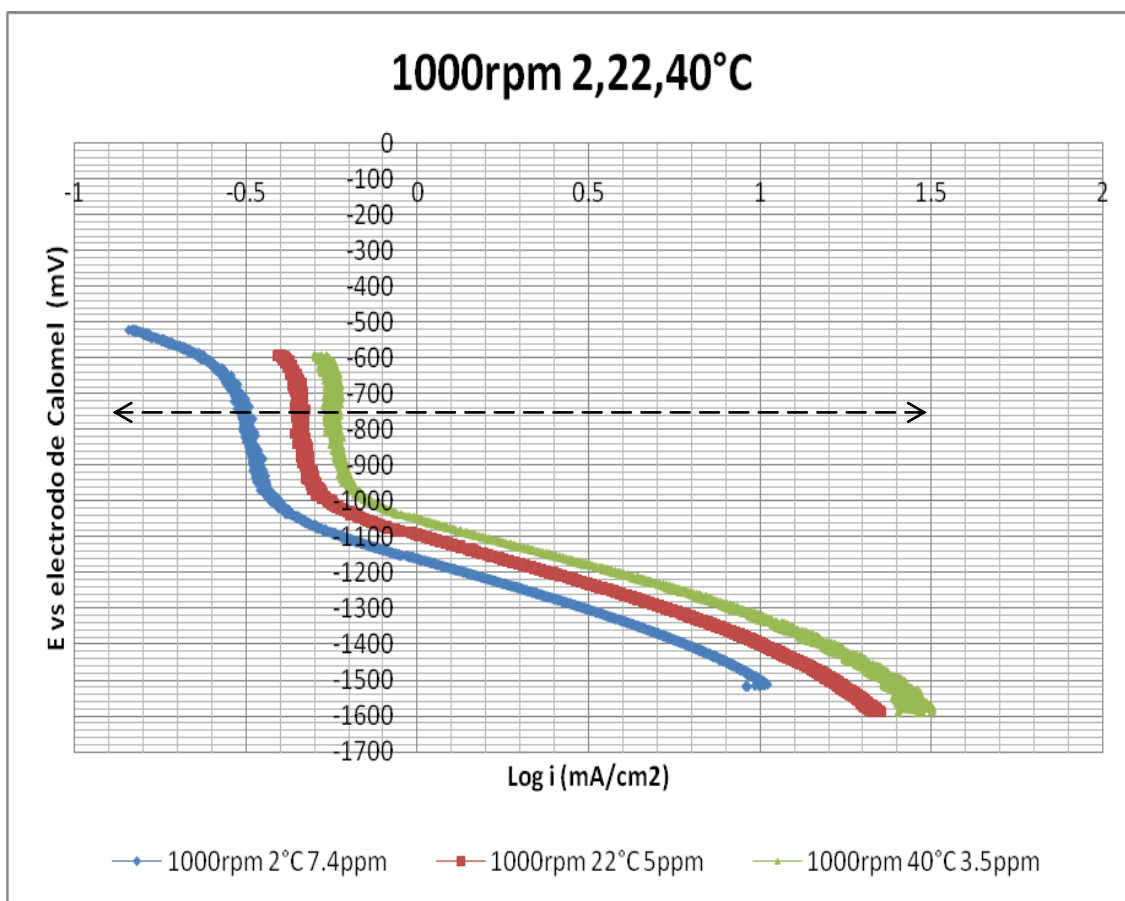


Gráfico 3.7.3. Criterio de -300 mV, Velocidad de agitación de 100rpm a 2,22 y 40°C

En el gráfico 3.7.3 al aplicar el criterio se lee un potencial de -750 mV los tres sistemas se encuentran sobreprotegidos, aunque el exceso de corriente no es tan grande como en los gráficos anteriores o en el criterio anterior descrito en los



apartados 3.4 y3.5, lo cual en costos representa también una derrama económica menor, aunque se puede proteger con una corriente menor dadas las condiciones hidrodinámicas y de temperatura para estos sistemas.



Capítulo 4: Conclusiones.

Las concentraciones de oxígeno disuelto obtenidas en las pruebas corroboran lo establecido en la literatura, con esto se demuestra la influencia que tiene éste en el fenómeno de la corrosión dado que la solubilidad del oxígeno depende de manera directa de la temperatura, lo que permite hacer una comparación con la distribución mundial de estos dos factores, tal y como puede verse en el gráfico 3.1.1,

Se puede suponer que el proceso de la reacción de corrosión en un ambiente salino, aireado puede estar controlado por el fenómeno de difusión que presenta el oxígeno en la solución. Se pueden observar las corrientes límites correspondientes a esta etapa controlante de la reacción. Este fenómeno se encuentra descrito por la ecuación de Fick $i_{lim} = \frac{nF\Delta C}{\delta}$ de donde se demuestra que al modificar la velocidad de agitación se incrementa el gradiente de concentración y se disminuye el espesor de la capa de difusión. En los resultados presentados en el capítulo 3, la corriente límite incrementa su valor como resultado del aumento en la velocidad de agitación, lo cual es el resultado de modificar los factores mencionados (gradiente de concentración y espesor de la capa límite), lo cual queda sustentado con la teoría.

Para el caso de flujo turbulento los valores de i_{lim} son muy similares, lo que sugiere que el factor importante para los sistemas de estudio son las condiciones hidrodinámicas, las cuales llegan a ser incluso más importantes que la concentración de oxígeno disuelto o la temperatura, estos mismos factores



hidrodinámicos influyen directamente sobre los valores de potencial. Al aplicar el criterio de protección de -850 mV vs el electrodo de Cu/CuSO_4 , algunos sistemas se encuentran totalmente protegidos como el caso del sistema en condiciones estacionarias de 0rpm a 2°C gráfico 3.5.1, sin embargo para las demás curvas se encuentran sobreprotegidas ya que la protección se da en el cambio de pendiente identificada como la corriente límite, durante esta etapa la densidad de corriente no presenta cambios con el aumento de potencial, el exceso de energía para producir esta corriente representa gastos económicos. De igual manera, al aplicar el criterio de -300 mV los sistemas se encuentran sobreprotegidos, para el caso de los sistemas presentados en el gráfico 3.7.3 el sobre potencial podría parecer no excesivo pero también representa pérdidas económicas.

Para garantizar la protección en estos sistemas bastaría con aplicar un sobrepotencial que oscila entre los 100 mV y 150 mV sin que esto represente pérdidas económicas.

Dado que los mares del mundo tienen corrientes marinas que provocan los cambios de temperatura, estas condiciones no son siempre constantes, tal es el caso de una embarcación que atraviesa por diferentes temperaturas y corrientes marinas acorde a la distribución de las mismas, o una plataforma petrolera que se encuentra fija pero está expuesta a estos cambios ambientales. Estas pruebas resultan útiles para hacer una buena selección de equipos de protección, que bien pueden ser ánodos de sacrificio o rectificadores que proporcionen la corriente necesaria para la protección sin que esto signifique una producción de corriente excesiva y así tener ahorros en materiales o energéticos lo cual se traduce en economía.



Anexo A. Cálculos para el Régimen de turbulencia.

La transición de flujo laminar a turbulento esta caracterizado por el número de Reynolds, en un electrodo de cilindro rotatorio la transición entre estos flujos se da cuando el Re es mayor a 200.[10]

$$Re = Ud\rho/\mu$$

$$U = \pi dF/60$$

$$F = \text{rpm}$$

U= velocidad lineal (cm/s).

d= diámetro (cm).

ρ = densidad de la solución (g/cm³).

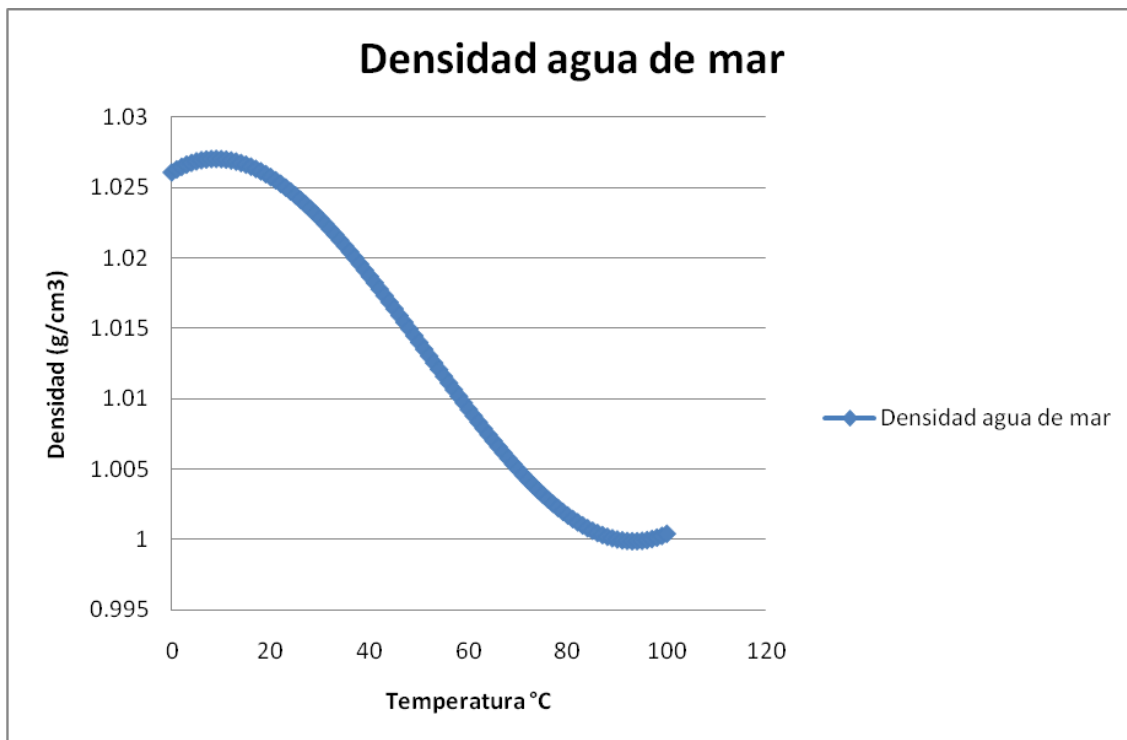
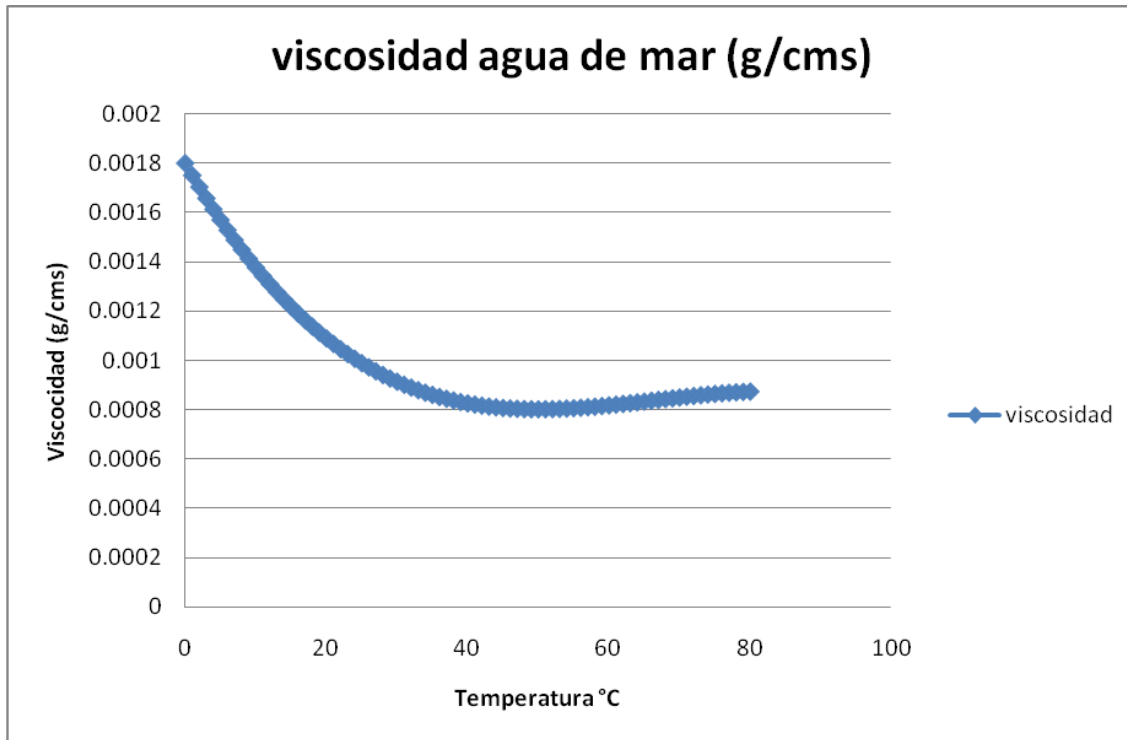
μ =Viscosidad absoluta (g/cm s).

Los Re obtenidos para este trabajo son los siguientes:

Temperatura 2°C		Temperatura 22°C		Temperatura 40°C	
rpm	Re	rpm	Re	rpm	Re
0	0	0	0	0	0
100	284.014291	100	462.525113	100	582.592182
1000	2840.14291	1000	4625.25113	1000	5825.92182



Anexo B. Curvas de propiedades de agua marina.





Bibliografía:

1. *Más Allá De La Herrumbre II. La Lucha Contra La Corrosión*, Javier Ávila, Joan Genescá; primera edición 1989, tercera reimpresión 1995, La ciencia para todos, Fondo de Cultura Económica, México.
2. *Técnicas Electroquímicas Para el Control y Estudio de la Corrosión*, Yunny Meas, Francisco Javier Rodríguez Gómez, Joan Genescá, Juan Mendoza Flores, Rubén Duran Romero, J.M. Malo Tamayo, J. Uruchurtu Chavarín, Enrique Augusto Martínez Martínez, Carlos Arganis, T. Pérez, A. Martínez Villafañe, J.G. Chacón Nava, C. Gaona Tiburcio, F.M. Almeraya Calderón, J.G. González Rodríguez, UNAM, Ciudad Universitaria, Primera Edición, diciembre del 2002.
3. *Cathodic Protection*, Jhon Morgan, second edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston Texas, January 1993.
4. *Metal-Environment Reactions*, L.L Shreir, Newnes-Butterworths, Volume1, reprinted 1979.
5. *Corrosion Control*, L.L Shreir, Newnes-Butterworths, Volume 2, reprinted 1979.
6. *The Fundamentals of Corrosion*, J.C. Scully, first edition 1966, Leeds University, Great Britain.
7. *Corrosión y Degradación de Materiales*, Enrique Otero Huerta, Síntesis, Madrid 1997.
8. *Principles and Prevention of Corrosion*, Denny A. Jones, Macmillan, New York 1992.
9. *Corrosión y Protección*, Fritz Tôdt, Aguilar, Madrid 1959.
10. *Pine Research Instrumentation*, Tecnical Note 2006-1, Rev 003 (sep 2007)