

Nº 104
265.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"DETERMINACION DE LA AGRESIVIDAD
DEL AGUA POTABLE POR METODOS
ELECTROQUIMICOS"**

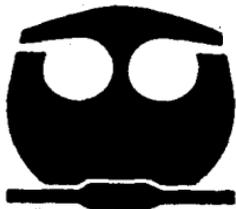
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

XOCHITLQUETZAL ROMAN ZUÑIGA



Ciudad Universitaria, D. F.

1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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:

LABORATORIO DE CORROSIÓN
FAC. DE QUÍMICA

Presidente Prof: YOLANDA FRIAS RUIZ
Vocal Prof: MARIA MAGDALENA ALVAREZ RUIZ
Secretario Prof: JOAN GENESCA LLONGUERAS
1er. Suplente Prof: LUIS FRANCISCO FARRERA GAMBOA
2do. Suplente Prof: ANA ISABEL CARRANCO PEREZ

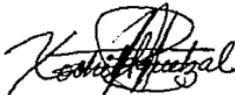
Lugar donde se desarrolló el tema:
Laboratorio de Corrosión, Departamento de
Metalurgia, Edificio "D" Facultad de Química, Ciudad
Universitaria.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Joan Genesca Llongueras

SUSTENTANTE:



Xochitliquetzal Román Zúñiga

I N D I C E

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. - FUNDAMENTOS TEORICOS.	5
I.1. - NATURALEZA DEL AGUA.	5
I.2. - NATURALEZA QUIMICA DEL AGUA	8
I.3. - TENDENCIA A LA INCRUSTACION O CORROSION DEL AGUA	14
I.4. - METODOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION	30
CAPITULO II. - TECNICAS EXPERIMENTALES.	38
II.1. - ANALISIS QUIMICO DEL AGUA	38
II.2. - METODOS PARA EVALUAR LA VELOCIDAD DE CORROSION	49
CAPITULO III. - RESULTADOS EXPERIMENTALES.	56
III.1. - ANALISIS QUIMICO DEL AGUA	56
III.2. - VELOCIDAD DE CORROSION	56
III.3. - DIAGRAMAS	61
CAPITULO IV. - DISCUSION DE RESULTADOS.	69
CAPITULO V. - CONCLUSIONES.	75
BIBLIOGRAFIA	77

INTRODUCCION

INTRODUCCION

En sistemas de distribución de agua de consumo doméstico, particularmente en las grandes urbes, se ha podido observar en las dos últimas décadas, un notable aumento de problemas de corrosión.

La perforación de las tuberías de conducción de agua potable en los inmuebles, es sólo uno de los aspectos negativos de los procesos de corrosión cuyos gastos de reparación, generalmente corren a cargo del consumidor. La capacidad de transporte en los sistemas de conducción, puede verse afectada por los tubérculos que se forman en la superficie del metal. Aproximadamente, se estima en 40 millones de dólares los costos adicionales de bombeo ocasionados por la obstrucción del flujo (17).

El deterioro en la calidad del agua potable es otra consecuencia de la corrosión, que puede afectar no sólo a su color, olor y sabor, sino también puede aumentar la concentración de metales tóxicos.

La causa de estos problemas todavía no son bien conocidas, porque los parámetros que intervienen son numerosos, y en los últimos años han variado lo suficiente, que es, difícil identificar entre ellos, los responsables de la desfavorable evolución del problema (tratamiento del agua, contaminación, exigencias de mayores temperaturas para el agua caliente, etc.).

Una circunstancia que ha influido en la variación de tales parámetros ha sido indudablemente; el considerable aumento experimentado en las últimas décadas del consumo de agua por habitante, como resultado del mayor nivel de vida alcanzado y del desmesurado crecimiento de los núcleos urbanos.

Por otra parte, las aguas naturales contienen gases y sales disueltas, así como, sustancias coloidales, materia orgánica y sólidos en suspensión que influyen sobre sus propiedades corrosivas frente a los metales, bien disminuyendo la tendencia natural de éstos a corroerse o acentuándola. Las concentraciones de las diversas sustancias que las aguas potables pueden llevar en disolución o suspensión, son relativamente bajas, pero aún así pueden variar considerablemente dentro de estos bajos contenidos. Ya que el agua que sale de los depósitos de distribución, no tiene generalmente la misma composición que el agua de captación, sino que tendrá una cierta concentración en productos bactericidas, floculantes, etc., con los que se trató dicha agua.

Por ello, el hombre se ha interesado en el control de la corrosión en sistemas de distribución de agua.

La selección de un producto químico para el control de la corrosión no deberá ser dañino o indeseable a ninguno de los usos del agua. En los sistemas de distribución de agua potable, los productos químicos para el agua tratada, además, deben satisfacer estándares potables.

Cuando el agua es agresiva, pueden seleccionarse materiales especiales para la construcción del sistema de distribución. Estos pueden incluir tubería galvanizada en vez de la tubería ordinaria de acero o puede ser necesario el empleo de tubería especial, como una tubería con capa delgada de acero inoxidable, tubo recubierto o una tubería no metálica.

En los circuitos domésticos de distribución de agua, los materiales metálicos más utilizados actualmente, son acero desnudo, acero galvanizado y cobre. Un metal utilizado desde hace tiempo, el plomo, está prácticamente en desuso a causa de sus bajas características físicas, en tanto que razones de

tipo económico o técnico restringen el empleo de otros materiales.

El primer paso para corregir un problema de corrosión en un sistema de distribución debería ser un examen del análisis del agua para ver si un cambio en el índice de estabilidad sería benéfico. En muchos casos la corrosión puede ponerse bajo control mediante un índice de Langelier positivo, o un índice de estabilidad por debajo de 6.

Por otro lado y aunque, el agua raramente recibe tratamiento desde los depósitos de distribución hasta los puntos de consumo, el paso a través de los sistemas de distribución, puede modificar su composición y con ello sus propiedades corrosivas.

Así el agotamiento de algunos constituyentes, por ejemplo, el CO_2 , puede reducir su corrosividad, en tanto que la incorporación de otros, por ejemplo el Cu^{+2} , puede acentuarla.

Con el conocimiento de la dureza, resistividad, contenido en O_2 disuelto, presencia o ausencia de iones Cl^- , etc. (análisis del agua); y el tipo de material del sistema de conducción podría hacerse una aceptable predicción del futuro comportamiento de éstas frente a la corrosión.

Para ello el hombre, se ha valido de métodos de evaluación de la velocidad de corrosión. La finalidad de estos métodos es:

1. Descubrir el mecanismo por el que ocurre la corrosión y
2. Evaluar en forma rápida y eficiente la velocidad de corrosión.

El disponer de métodos rápidos y seguros para la medición de la velocidad de corrosión es de gran importancia, especialmente en lo que se refiere a aplicaciones prácticas.

Los métodos analíticos directos, como las medidas de pérdida de peso o bien los análisis de la solución por

técnicas espectroscópicas, requieren de tiempos relativamente largos. Además estos métodos directos están en general restringidos a sistemas en los cuales no se forman capas adherentes de productos de corrosión.

Los métodos electroquímicos requieren de tiempos relativamente cortos para determinar la velocidad de corrosión, alta confiabilidad y la posibilidad que ofrecen de controlar la corrosión de una manera continua. Todos los métodos electroquímicos están basados en las leyes de Faraday, que relacionan el flujo de masa por unidad de área y el tiempo, con el flujo de corriente.

Este trabajo, presenta la realización de los métodos para evaluar la velocidad de corrosión en diferentes tipos de materiales de conducción. En base a los resultados del análisis del agua, para este caso, el agua de Ciudad Universitaria, y conforme a los resultados de evaluación de la velocidad de corrosión, queda de manifiesto si un agua es incrustante o agresiva.

CAPITULO I

I.- FUNDAMENTOS TEORICOS.

I.1.- NATURALEZA DEL AGUA.

El agua no se encuentra en la naturaleza en estado químicamente puro. Según sea su procedencia, puede contener gran diversidad de sustancias. En el camino que el agua recorre a través del aire o del suelo se le adicionan, por ejemplo, ácidos, sales, álcalis y compuestos orgánicos. Según el uso al que se destine el agua, se clasifica en:

AGUA POTABLE: Adecuada para el consumo de las personas, con las propiedades especificadas en la norma DIN 2000 y DIN 2001 (2).

AGUA PARA USO INDUSTRIAL: Empleada en el trabajo, la industria, la agricultura y similares. Las propiedades que se le exigen serán distintas según la aplicación a la que se destine.

En cualquier caso, su aspecto debe ser agradable, no habrá tenido contacto con la suciedad, no contendrá sustancias perjudiciales a la salud y no debe captarse en zonas contaminadas.

Deberán efectuarse las investigaciones correspondientes para comprobar la calidad del agua. Estas investigaciones pueden estar a cargo de los organismos sanitarios.

El agua potable debe someterse periódicamente a un sencillo análisis químico. Este análisis se efectuará mensualmente si se trata de agua subterránea o de manantial y, diariamente, si se trata de agua captada en la superficie. Los análisis <<totales>> son imprescindibles antes de la construcción de una captación de aguas.

Sin embargo, ha de tenerse en cuenta que cada análisis del agua sólo proporciona información sobre el estado en que se encuentre en ese momento, y que este estado cambia

continuamente en la afluencia natural del agua. Por lo tanto, son mejores las investigaciones continuas que registren al mismo tiempo los datos.

Las características del agua cruda varían mucho, y las mayores diferencias se encuentran entre el agua superficial y la subterránea, entre el agua dura y la blanda, y entre el agua de río comparada con el agua de depósito. Estas diferencias presentan necesidades variables en cuanto a la remoción de la turbiedad, al ablandamiento, a la estabilización del agua y a la desinfección. El control de la corrosión se volverá más importante según se monitoree la calidad del agua para cumplir con las normas secundarias en el Estado del Agua Potable Segura.

I.1.1. Condiciones físicas exigidas para el agua potable.

La temperatura óptima del agua es de 5 a 15 C. El agua debe ser clara, es decir, transparente. El agua limpia es incolora y si se presenta en capas gruesas tiene un color azulado. Si presenta un color amarillento o marrón, puede considerarse inocua desde el punto de vista sanitario, siempre que esta coloración sea producida por componentes del suelo como humus, arcilla o hierro.

Por lo tanto, es imprescindible efectuar investigaciones acerca de la procedencia del agua.

El agua potable no debe tener sabor ni olor extraños. El humus da al agua sabor a barro. También es desagradable el sabor del agua que contiene sal común por encima del contenido límite (250 mg/l). El agua no es adecuada como agua potable bajo estas condiciones.

I.1.2. Condiciones bacteriológicas exigidas para el agua potable.

El agua potable debe contener escasas bacterias.

Un agua potable de buena calidad presenta solamente unidades de gérmenes por centímetro cúbico, pero pueden admitirse hasta decenas. Con esto, el límite admisible es de 100 bacterias por centímetro cúbico de agua. Sin embargo, en ningún caso deben existir bacterias patógenas, es decir, el límite se refiere a bacterias inocuas.

I.1.3. Condiciones exigidas desde el punto de vista biológico para el agua potable.

El agua debe de carecer de materias orgánicas, porque éstas al descomponerse en los sistemas de conducción por falta de luz, da lugar a procesos de putrefacción.

I.2.- NATURALEZA QUIMICA DEL AGUA.

I.2.1. pH.

En la determinación del pH se emplea principalmente, junto al papel de tornasol, el medidor de pH. Se trata de un aparato eléctrico (3).

La reacción conveniente es la neutra o débilmente básica. Pero ha de tenerse en cuenta que esta reacción puede estar influida por la dureza de carbonatos que tenga el agua y, por lo tanto, el punto de transición no se encuentra exactamente en el $pH=7$.

La causa de la acidez de estos valores de pH estriba casi siempre en la presencia de dióxido de carbono agresivo. También pueden producirse ocasionalmente, por causa de los ácidos húmicos (p. ej. en las aguas pantanosas).

I.2.2. Contenido de cloruros.

Todo el agua natural, contiene cloro en forma de cloruros. El límite admisible para agua potable se ha establecido en 250 mg/l. Si la cantidad excede de los 30 mg/l, el agua será insípida o de sabor metálico, salado o amargo según los cloruros que contenga sean de sodio, calcio o magnesio.

I.2.3. Dureza.

La dureza total del agua está compuesta por la dureza en carbonatos (dureza temporal) y la dureza debida a otras sales (dureza permanente).

Expresando la dureza en grados alemanes (D.G.). Su equivalencia es la siguiente: 1 grado alemán de dureza

corresponde a:

un contenido de 10 mg de CaO en 1 l de agua,
o bien, un contenido de 7.19 mg de MgO en 1 l de
agua,
o bien, un contenido de 18.48 mg de SrO en 1 l de
agua,
o bien, un contenido de 27.37 mg de BaO en 1 l de
agua,
o bien, un contenido de 0.356 mval
de iones alcalinotérreos por litro de agua (es decir, 1 mval
de iones alcalinotérreos por litro equivale a 2,8 D.G.).

Para indicar la dureza total de un agua se suele hacer
uso de la escala siguiente:

0-4 D.G. = agua muy blanda
4-8 D.G. = agua blanda
8-12D.G. = agua de dureza media
12-18D.G. = agua bastante dura
18-30D.G. = agua dura

Por encima de 30D.G. = agua muy dura
100 grados alemanes de dureza equivalen a 179 grados
franceses o a 125 grados ingleses.

Según DIN 19 640 la unidad de medida de dureza es el
miliequivalente por litro (mval/l), con lo cual resulta:

1 mval = 1000 μmval

1 mval/l de dureza en Ca	=20,04mg/lCa
1 mval/l de dureza en Mg	=12,16mg/lMg
1 mval/l de dureza en Sr	=43,82mg/lSr
1 mval/l de dureza en Ba	=68,68mg/lBa
1 mval/l de dureza de calcio	=20,04mg/lCa

1. Dureza temporal.

La dureza en carbonatos (dureza temporal) se debe a los carbonatos y bicarbonatos de calcio y magnesio, por ejemplo $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$, $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Mg}$. Estos compuestos son solubles en ácido carbónico libre se desprende en forma gaseosa al hervir el agua. Al faltar entonces el solubilizante, los carbonatos y bicarbonatos precipitan dando lugar a las incrustaciones calcáreas.

2. Dureza permanente.

La dureza permanente se debe a los cloruros, nitratos, sulfatos y silicatos de calcio y magnesio (p. ej. SO_4Ca , SO_4Mg , Cl_2Ca , Cl_2Mg). No es posible eliminarlas por ebullición.

I.2.4. Contenido de dióxido de carbono.

Toda el agua contiene dióxido de carbono en forma combinada, semicombinada o libre.

El dióxido de carbono combinado se encuentra frecuentemente ligado al calcio o al magnesio formando carbonatos (CO_3Ca , CO_3Mg).

El dióxido de carbono semicombinado se encuentra en forma de bicarbonatos y se desprende con la ebullición. Su cantidad es igual a la del dióxido de carbono combinado.

El dióxido de carbono libre se encuentra en el agua en forma gaseosa, o bien disuelto como ácido carbónico.

Se distingue entre dióxido de carbono libre correspondiente y dióxido de carbono en exceso (dióxido de carbono agresivo).

1. Dióxido de carbono libre correspondiente.

Esta cantidad de dióxido mantiene en solución los carbonatos que constituyen la dureza temporal. Cuanto mayor sea la dureza en carbonatos de un agua, mayor cantidad de dióxido de carbono libre será preciso para mantener los carbonatos en solución.

2. Dióxido de carbono en exceso.

Si el agua contiene más dióxido de carbono libre que el necesario para disolver los carbonatos correspondientes a la dureza temporal, este exceso es agresivo y ataca al hormigón y a los metales.

1.2.5. Contenido de oxígeno.

Toda agua que haya estado en contacto con el aire, por ejemplo, en pozos o depósitos, contiene oxígeno (O₂) disuelto.

El agua disuelve:

- a 0 C, 14,6 mg de oxígeno por litro(=11,2 cm³/l)
- a 10 C, 11,4 mg de oxígeno por litro(= 8,0 cm³/l)
- a 20 C, 9,2 mg de oxígeno por litro(= 6,4 cm³/l)

El contenido de oxígeno es indiferente para el empleo del agua con fines potables, pero es muy importante su determinación para conocer la acción disolvente que puede ejercer el agua sobre los metales.

El agua que contiene oxígeno ataca al hierro y da lugar a depósitos de hidróxido férrico en la superficie del hierro. Estos hidróxidos absorben el dióxido de carbono libre.

Si existe en el agua equilibrio calcio-dióxido de carbono, la absorción de dióxido de carbono da lugar a un exceso de calcio. Entonces no puede permanecer todo el calcio (CO_2Ca) en solución y precipita, formando con el hidróxido férrico un compuesto insoluble, constituidos por óxidos de calcio y de hierro, que forman una capa protectora que preserva a la tubería de ulteriores ataques químicos. Si el agua es corrosiva no puede producirse precipitado cálcico y, por lo tanto, no se deposita sobre la tubería la capa protectora.

1.2.6. Hierro y manganeso.

El hierro se presenta en el agua, la mayoría de las veces, disuelto en forma de bicarbonato (CO_3H)₂Fe y con menos frecuencia, en forma de sulfato (SO_4Fe). El manganeso se presenta en los mismos compuestos que el hierro. Si se determina la presencia de manganeso en el agua, es seguro que también está presente el hierro.

Tanto el hierro como las cantidades de manganeso que se presentan en el agua no resultan perjudiciales desde el punto de vista sanitario. Pero si aparecen en cantidad considerable, dan lugar a enturbamiento, coloración y alteraciones del sabor. Por ello, si el agua contiene de más de 0.1 mg/l de Fe, o más de 0,05 mg/l de Mn, será preciso considerar su tratamiento.

Si el agua contiene gran cantidad de hierro y de manganeso pueden producirse incrustaciones en las tuberías, y proliferación de las bacterias de hierro y de manganeso.

1.2.7. Compuestos nitrogenados.

El óxido nitroso (N_2O_3) o el ácido nitroso y el amoníaco no son perjudiciales si aparecen en pequeña cantidad, pero pueden ser consecuencia de la contaminación fecal. Por lo tanto, estos compuestos deben estar ausentes del agua potable. Si se trata de agua subterránea muy profunda, pobre en oxígeno y conteniendo hierro, la presencia de ácido nitroso y amoníaco se debe a las condiciones geológicas.

El óxido nítrico (N_2O_5) o el ácido nítrico (NO_3H) son el producto final de la oxidación de sustancias orgánicas nitrogenadas. En el agua potable puede admitirse hasta 50 mg/l. Sin embargo, conviene que no pase de 30 mg/l.

1.2.8. Ácido sulfúrico, ácido sulfhídrico.

El ácido sulfhídrico altera el color del agua. Su presencia puede ser debida a impurezas orgánicas, pero en la mayoría de los casos se debe a condiciones geológicas como, por ejemplo, en aguas subterráneas profundas, que contengan hierro.

El agua que contenga ácido sulfúrico o sulfatos no puede emplearse porque ataca a la cal y al hormigón.

I.3.- TENDENCIA A LA INCRUSTACION O CORROSION DEL AGUA.

El carácter agresivo de las aguas naturales depende de numerosos factores y no basta uno solo para definir su agresividad. Sin embargo, desde hace tiempo se sabe que las aguas blandas son por lo general más corrosivas que las duras, por lo que es común recurrir a la clasificación de las aguas según su dureza para realizar estimaciones de la agresividad.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA AGRESIVIDAD DE LAS AGUAS

I.3.1. Contenido en gases: O₂ y CO₂.

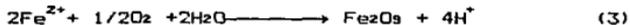
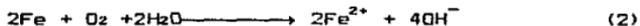
El pH de las aguas naturales suele estar comprendido entre 6 y 8,5, intervalo dentro del cual, el proceso catódico normal es la reducción del O₂:



El oxígeno bajo estas condiciones (con un pH próximo a la neutralidad) y a temperatura ambiente, es necesario para llevar a cabo el proceso de corrosión del hierro.

De aquí que el contenido en oxígeno disuelto sea, posiblemente, el factor de mayor importancia respecto a la corrosión de metales en contacto con aguas naturales.

El proceso de oxidación se puede dividir en las siguientes etapas:



los iones OH⁻ que se originan en la reacción (2) dan lugar a que el CaCO₃ precipite en la interfase hierro-agua según:



La capa de protección se produce por el óxido de hierro, Fe_2O_3 , asociado con el CaCO_3 . La formación de una capa protectora natural sobre los materiales férreos se basa en el equilibrio existente entre el CaCO_3 y el CO_2 en las aguas potables.

Los factores del equilibrio calcio-carbónico (CaCO_3) son los iones CO_3^{2-} , HCO_3^- y Ca^{2+} , así como el pH y el CO_2 libre, los cuales intervienen conjuntamente en el proceso de formación del depósito de incrustación.

Conviene señalar que: 1) Debido a la limitada solubilidad del O_2 en agua, la concentración de dicho elemento disponible para la reacción catódica, es relativamente pequeña, y 2) en la reacción (1) de reducción del O_2 , la sustancia reaccionante son las moléculas neutras de este gas, cuya llegada hasta las áreas catódicas de la superficie metálica normalmente está controlada por el paso exclusivamente por difusión, a través de la delgada capa estacionaria de agua adyacente al metal.

Por estas razones, en la reacción catódica de reducción de O_2 que tiene lugar sobre los metales sumergidos en aguas naturales, fácilmente se manifiestan los efectos de la polarización de concentración. Cualquier factor que facilite el aporte de O_2 a la superficie metálica tenderá a favorecer los procesos de corrosión.

En relación con el contenido de O_2 en el medio, se encuentran los procesos de aireación diferencial: Cuando sobre la superficie de un metal sumergido existen áreas con diferente aporte de O_2 , se originan pilas de aireación diferencial, donde las regiones más oxigenadas actuarán catódicamente, mientras que las menos oxigenadas se

comportarán anódicamente sufriendo los daños de corrosión.

Existen no obstante, situaciones en las que un abundante aporte de oxígeno puede disminuir la corrosión, y, por otra parte, algunos inhibidores son más eficaces en presencia de oxígeno. En estos casos, el oxígeno actúa como pasivador de las áreas anódicas de las pilas de corrosión.

Respecto al dióxido de carbono, su influencia directa sobre la agresividad de la gran mayoría de las aguas potables es escasa, excepto en ciertos casos donde la concentración de CO₂ alcanza un nivel suficientemente alto para acidificar el agua por la formación de ácido carbónico, disuelve las capas calcáreas protectoras y acelera el proceso de corrosión.

Para una concentración dada de bicarbonato de calcio y de magnesio existe una cierta cantidad de dióxido de carbono libre cuya presencia es necesaria para evitar una descomposición de los bicarbonatos, es decir, una precipitación de los carbonatos correspondientes. Esta cantidad necesaria de dióxido de carbono se designa comúnmente con el nombre de dióxido de carbono de equilibrio.

Considerando un agua que contenga CO₂ y poniéndola en contacto con carbonato de calcio en exceso, este CaCO₃ es atacado por el CO₂. Al cabo de un cierto tiempo, un equilibrio fisicoquímico se produce entre el CaCO₃ sólido restante y el CO₂ disuelto.



Existe un equilibrio de saturación del CaCO₃ y un pH de saturación del CaCO₃ ya que el pH depende de la relación:

CO₂ libre

CO₂ de los bicarbonatos

Sí la totalidad de CO_2 contenido en un agua es superior a la cantidad de CO_2 en equilibrio, su exceso constituye el dióxido de carbono agresivo. Este último destruye los carbonatos e impide la formación del depósito carbonatado protector sobre las paredes metálicas en contacto con tales aguas.

Esquemáticamente, se sitúa el problema del siguiente modo:

CO_2 libre $>$ CO_2 de equilibrio = presencia de CO_2 agresivo. Agua agresiva.

CO_2 libre = CO_2 de equilibrio = ausencia de CO_2 agresivo. Agua en equilibrio.

CO_2 libre $<$ CO_2 de equilibrio = déficit en CO_2 de equilibrio. Agua incrustante.

El método más económico para controlar este tipo de corrosión es sobresaturar ligeramente el agua con CaCO_3 para provocar el depósito de una fina película protectora que frena la difusión de agentes corrosivos a la superficie metálica. El nivel deseado de sobresaturación de CaCO_3 puede alcanzarse al añadir un agente alcalino para evaluar el pH del agua a su valor correcto. El pH adecuado puede determinarse, mediante la fórmula de Langelier.

1.3.2. Dureza: Índice de Saturación.

El agua que contiene en disolución cantidades apreciables de compuestos de Ca y Mg se llama <<agua dura>>. Estos compuestos son casi siempre cloruros, sulfatos y bicarbonatos. Aunque el CO_2 es muy poco soluble en agua (unos 0,014 g/l) en contacto con el CO_2 contenido en las aguas se transforma en bicarbonato, siendo unas 30 veces más soluble. Al hervir el agua, los bicarbonatos se descomponen dando carbonatos, que precipitan:



y por ello, la dureza debida a bicarbonatos de calcio y magnesio disuelto se llama <<dureza temporal>>.

La dureza producida por los compuestos solubles de Ca y Mg (sulfatos y cloruros) no se puede eliminar por ebullición, y se le denomina <<dureza permanente>>.

Las aguas duras se consideran poco corrosivas dado que sobre la superficie metálica pueden depositarse películas calcáreas continuas y compactas que dificultan el ataque del metal subyacente.

El Ca^{2+} y el Mg^{2+} tienden a precipitar carbonatos e hidróxidos de baja solubilidad sobre las áreas catódicas, en las que, como se sabe, tiene lugar una alcalinización del electrólito, como consecuencia de la reacción catódica por la reducción de oxígeno (1).

Esta precipitación dificulta el proceso catódico de reducción del O_2 , y con ello el proceso global de corrosión.

Las aguas de dureza intermedia contienen frecuentemente otros componentes y presentan a menudo tendencia a formar capas escasamente adheridas bajo las que puede producirse la corrosión en forma irregular.

Las aguas blandas suelen ser las más agresivas al carecer de la facultad de formación de capas protectoras.

En la tabla I.1 se presenta una de las clasificaciones existentes de las aguas en función de su dureza, y en la tabla I.2, las unidades más utilizadas para su medición y su factor de conversión a ppm $CaCO_3$.

Puesto que sólo las aguas sobresaturadas y aquéllas cuya concentración en $CaCO_3$ es casi la de saturación, tienden a formar capas protectoras. Por lo tanto, es importante conocer la capacidad del agua para formar este depósito o, al contrario, su tendencia a redisolver un

eventual depósito preexistente.

La tendencia de las aguas a precipitar CaCO_3 ha sido objeto de numerosos trabajos, siendo los más conocidos y aplicados a la práctica: el índice de Langelier (1936) y el índice de estabilidad de Ryznar (1944), ambos asignan un número que muestra la tendencia a la agresividad o a la incrustación de un agua en particular y están calculados para determinar el pH al cual el agua estará saturada con CaCO_3 , para un cierto contenido de Ca^{+2} y de alcalinidad.

INDICE DE LANGELIER.

Langelier, basándose en estudios de solubilidad estableció una expresión matemática que relaciona el pH denominado <<de saturación>> en el cual el CaCO_3 está en equilibrio (es decir, no tiende a precipitar ni a disolverse) con el contenido en CO_2 , carbonato y bicarbonato de calcio.

La forma más simple de tal ecuación es:

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlc} + (\text{pK}_2 - \text{pK}_s)$$

donde

Ca = Concentración de Ca^{2+} expresada en ppm de CaCO_3 .

Alc.=Alcalinidad total o alcalinidad frente al naranja de metilo, expresada en ppm de CaCO_3 .

K_2 = Constante de disociación del HCO_3^- : $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{-2}]}{[\text{HCO}_3^-]}$

K_s = Producto de solubilidad del CaCO_3 : $K_s = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{-2}][\text{Ca}^{+2}]}$

A partir de aquí se define el <<Índice de Saturación>> I.S., como:

$$\text{I.S.} = \text{pH}_{\text{real}} - \text{pH}_s$$

Si el índice de saturación es positivo, el agua estará sobresaturada en CaCO_3 y tenderá a formar capas protectoras, mientras que si el I.S. es menor que cero, el agua tenderá a disolver el CaCO_3 . Si el I.S. = 0, el CaCO_3 está en equilibrio

y no tenderá a disolverse ni a precipitar.

I.S. > 0, precipitación del CaCO_3

I.S. = 0, equilibrio

I.S. < 0, disolución del CaCO_3

INDICE DE RYZNAR.

Ryznar modificó el índice de Langelier para predecir en una forma más segura la probabilidad de formación de depósitos o de que suceda la corrosión, con base en el cálculo de un pH ideal (pH_s). El pH_s es aquel valor de pH que produce un índice de estabilidad de Ryznar igual a 6.0

$$\text{Indice de Estabilidad(I.E.)} = 2\text{pH}_s - \text{pH}$$

donde

pH_s = pH de saturación del CaCO_3 .

pH = pH del agua.

Al utilizar este índice, se considera que un agua es agresiva cuando el índice de estabilidad excede de aproximadamente del valor de 6.0, y para que el agua forme depósitos en la superficie del material el I.E. debe ser menor de 6.0.

El método propuesto predice incrustaciones y agresividad del agua en estudio, debidas a la concentración de CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{HCO}_3^-)_2$, sin tomar en cuenta los efectos de los iones Cl^- , o SO_4^{--2} . Para determinar la actividad de dichos iones es necesario realizar ensayos químicos y de corrosión por separado. En esta aproximación, las aguas se han dividido en tres categorías, donde la concentración de sólidos disueltos se han eliminado como variable.

TABLA I.1.-Clasificación de las aguas según su dureza.

Escala de dureza	ppm de CaCO ₃
Muy blanda	<30
Blanda	31-60
Dureza media	61-120
Dura	120-180
Muy dura	>180

TABLA I.2.-Unidades empleadas para medir la dureza del agua.

Unidades de medida de dureza	Factor de conversión a ppm CaCO ₃
Grado Francés = 10 ppm CaCO ₃	10.0
Grado alemán = 10 ppm CaO	17.9
Grado inglés (o Clark) = 1 grano CaCO ₃ por galón imperial	14.3
Equivalentes por millón	50.0

CLASIFICACION DE LAS AGUAS

Las aguas subterráneas y superficiales se han clasificado tomando en cuenta los parámetros de alcalinidad, concentración de calcio y el contenido de sólidos disueltos totales (SDT). La variación en el contenido de sólidos disueltos tiene un efecto mínimo en la tendencia a la incrustación o a la agresividad de un agua. Tomando como constantes, a las variables de alcalinidad y concentración de calcio, sólo un cambio sustancial en la concentración de los sólidos disueltos afectará notablemente el comportamiento de un agua en relación con la tendencia a la incrustación o agresividad. Por lo tanto, se ha tomado un solo valor de concentración de SDT para cada una de las categorías establecidas; los valores que se consideran como representativos son:

Categoría	I	650 mg/l
Categoría	II	200 mg/l
Categoría	III	50 mg/l

En cada categoría se han calculado los valores del pH para varias combinaciones de calcio y alcalinidad. Dichos valores se basan en el promedio propuesto de sólidos disueltos totales a una temperatura de 10 C (50 F). En la figura 1 se presenta la gráfica obtenida que permite determinar el valor del pH de un agua a partir de la concentración de calcio, alcalinidad y SDT (Categoría).

Correcciones de temperatura.

Si la temperatura del agua no es de 10 C. deben hacerse correcciones. El valor del pH_i a una determinada temperatura se obtiene al multiplicar la diferencia de temperatura (t-50F) por - 0.0167 y añadir este producto al valor del pH determinado gráficamente. Cuanto mayor es la temperatura más bajo es el valor del pH_i para una determinada calidad de agua. En el caso de tratarse de un agua con alcalinidad o concentración de calcio mayor que las presentadas en la gráfica, el valor del pH_i puede encontrarse extrapolando las curvas de la gráfica o bien mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{pH}_i = 12.65 - 0.0142T - \log |\text{Ca}^{+2}| - \log \text{Alc} + (\log \text{SDT}) / 10$$

para T < 77 F (6)

$$\text{pH}_i = 12.27 - 0.00915T - \log |\text{Ca}^{+2}| - \log \text{Alc} + (\log \text{SDT}) / 10$$

para T > 77 F (7)

De esta forma, si sólo se conocen el contenido en calcio y la alcalinidad y se establece la categoría del agua, se podrá determinar el valor del pH_i, que se compara con el del pH del agua. Si este último es mayor que el pH_i, el agua tiene tendencia a formar incrustación; si es menor, el agua es agresiva. Cuanto mayor sea la diferencia entre ambos pH más severa será la tendencia a la incrustación o a la agresividad. La tabla I.3 presenta un análisis cualitativo de lo anterior.

Figura 1. Determinación del pH del agua, a partir del contenido de SDT, Ca^{+2} y alcalinidad frente al anaranjado de metilo.

Temperatura: 10 C (50 F).

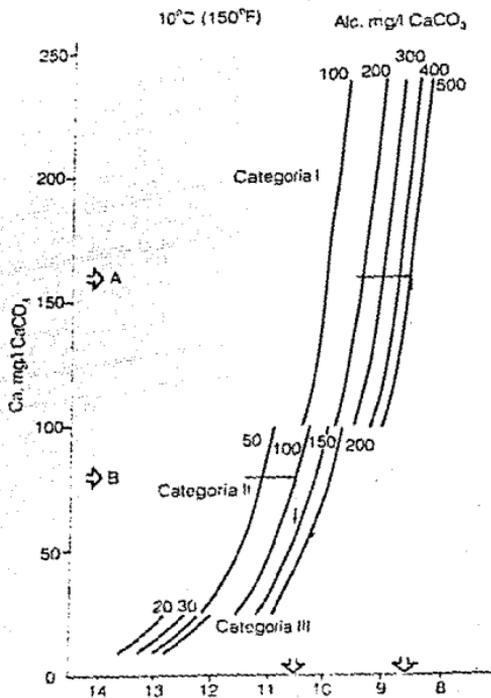
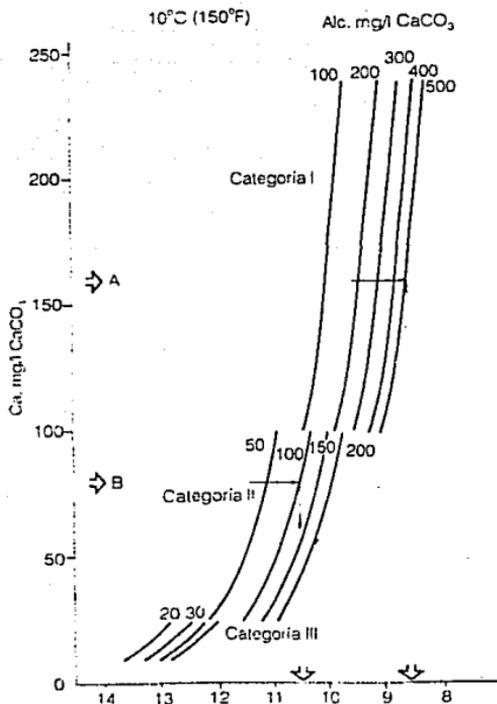


Figura 1. Determinación del pH del agua, a partir del contenido de SDT, Ca^{+2} y alcalinidad frente al anaranjado de metilo.

Temperatura: 10 C (50 F).



1.3.3. Efecto de la velocidad.

Se sabe que, las aguas estancadas constituyen una situación desfavorable para los metales en contacto con ellas, ya que tal circunstancia favorece la formación de pilas de concentración. Es conveniente cierto movimiento de agua, a fin de crear un medio uniforme y de evitar la sedimentación de los sólidos en suspensión capaces de originar depósitos bajo los cuales puede desarrollarse ataque localizado.

Al aumentar la velocidad de circulación del agua se incrementa no sólo el aporte de oxígeno, sino también su facilidad de llegada a la superficie metálica por disminución de la capa estacionaria de agua adyacente a ella, lo que favorecerá el desarrollo de la reacción catódica y, con ello, el proceso global de corrosión de los materiales normalmente utilizados para tuberías de agua.

Tanto el acero desnudo como el galvanizado, obedecen a este comportamiento de aumentar su corrosión al crecer la velocidad, por lo que es recomendable utilizar velocidades bajas, entendiéndose que las aguas estancadas deben evitarse en la medida posible.

Se recomienda, para tuberías de acero, de distribución de agua fría o caliente, las siguientes velocidades de circulación:

Tuberías bajo suelo	2,0 m/s
Columnas montantes	1,5 m/s
Ramificaciones para las diversas plantas y aparatos	1,0 m/s

Muchos metales y aleaciones presentan una velocidad crítica por encima de la cual pueden aparecer procesos de erosión-corrosión. El cobre es particularmente susceptible a este tipo de ataque, por lo que generalmente se recomienda

no sobre pasar velocidades del orden de 1,6 m/s, incluso en condiciones óptimas del material.

1.3.4. Efecto de la temperatura.

La velocidad de corrosión, aumenta con la temperatura. En el caso de los metales en contacto con agua, la aceleración del proceso de corrosión con la temperatura se debe, entre otras razones, al aumento de la movilidad iónica (y con ella la conductividad) y a la tendencia de no formar películas protectoras.

La velocidad de corrosión para una concentración constante de O_2 , se duplica aproximadamente, por cada 30 C que aumente la temperatura. En sistemas abiertos que permitan escapar el oxígeno disuelto, la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura hasta cerca de los 80 C comenzando entonces a disminuir hasta alcanzar valores muy bajos en el punto de ebullición. Esta disminución de la corrosión esta asociada con el marcado descenso de la solubilidad del O_2 en el agua a medida que aumenta la temperatura, efecto que, al superar los 80 C predomina sobre la acción aceleradora propia del aumento de temperatura.

En el caso de los sistemas cerrados, como los de calefacción, en los que prácticamente no hay renovación de agua ni aporte de oxígeno, y en los que una vez agotado el O_2 que inicialmente contenía disuelto el agua del circuito, la corrosión se detiene.

Por tanto, se recomienda no sobrepasar en el agua caliente de los 60 C, temperatura suficiente para efectos prácticos de consumo doméstico, por encima de la cuál se aceleran los procesos de corrosión, favoreciendo la formación de tubérculos voluminosos, y se disminuye o anula la acción protectora de diversos inhibidores.

1.3.5. Resistividad: Corrosión galvánica.

Una forma especial de la reacción general de corrosión es la reacción galvánica. Esta forma relativamente común de corrosión resulta cuando dos metales distintos se conectan y se exponen a un ambiente acuoso; un metal se vuelve catódico y el otro anódico, estableciéndose una celda galvánica.

Un ejemplo familiar son los acoplamientos, llaves de paso, válvulas, grifos, serpentines, etc., normalmente de cobre o aleaciones de este metal, unidos directamente a tuberías de acero desnudo o galvanizado, y que pueden conducir a la formación de intensos pares galvánicos.

Cuando el acero y el cobre se conectan en agua, el acero se convierte en ánodo. Se dice que es anódico respecto al cobre, que es el cátodo. La pérdida de metal ocurre en el ánodo, de manera que el acero se corroe. Los mismos principios sobre las relaciones de área de superficie cátodo-ánodo que se aplican a la relación general de corrosión se aplican a la celda galvánica: cátodo más grande -velocidad de corrosión más alta; cátodo más pequeño -velocidad de corrosión más baja; ánodo más grande -pérdida de metal por corrosión general; ánodo más pequeño -ataque tipo picadura. La velocidad de corrosión del par galvánico depende de los metales que se conecten. La conexión de estos metales en un ambiente acuoso (un par galvánico) corroe más al anódico.

La presencia de accesorios o tramos de cobre en los sistemas de distribución puede, además, ocasionar otros problemas diferentes. Trazas de dicho metal disueltas se depositan posteriormente en contacto con otros materiales metálicos más activos dando lugar a pares galvánicos alejados de la fuente real del problema, y que pueden originar puntos de intenso ataque. La relativamente insignificante corrosión del Cu puede disolver cantidades

suficientes del mismo para acelerar notablemente el ataque del acero galvanizado, habiéndose comprobado que concentraciones tan bajas como 0,1 ppm son suficientes para ejercer dicho efecto.

I.3.6 Sales minerales disueltas.

Los iones a los que se ha dedicado mayor atención, son los Cl^- . Los iones Cl^- reducen la eficacia de las posibles capas protectoras (que pueden ser permeables a ellos dado su pequeño radio iónico), actúan como despolarizantes en los procesos de corrosión y de forma análoga a los demás iones, aumentan la conductividad eléctrica del agua.

Los iones SO_4^{2-} parecen tener, en general, un comportamiento análogo, habiéndose observado que pequeñas concentraciones en agua destilada aumentan la corrosión más que los iones Cl^- en concentraciones similares.

Los iones NO_3^- son también muy parecidos en sus efectos a los Cl^- , pero normalmente se encuentran en concentraciones mucho menores.

I.3.7. Sólidos disueltos.

La influencia de los sólidos disueltos sobre la corrosividad en sistemas de distribución de agua es muy compleja. No sólo la concentración es importante, sino también las especies de iones participantes. Por ejemplo, algunos sólidos disueltos (como carbonatos o bicarbonatos) pueden reducir la corrosión, mientras que otros (como cloruro y sulfato) pueden incrementarla interfiriendo en la película protectora.

TABLA 1.3.- Indicación numérica de la tendencia a la incrustación (a) o corrosión (b) de un agua.

pH _{agua} -pH _h			Calidad del agua
a)			
0	a	0.5	pequeña o no incrustante
0.5	a	1.0	pequeña o ligeramente incrustante.
1.0	a	2.0	pequeña o significativa
	>	2.0	significativa o grande
b)			
0	a	-0.5	pequeña o no corrosiva
-0.5	a	-1.0	pequeña o ligeramente corrosiva
-1.0	a	-2.0	ligera o significativa
	<	-2.0	significativa o grande

I.4.- METODOS PARA LA DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.

La inmensa mayoría de los fenómenos de corrosión que afectan a los materiales metálicos presentan severos problemas siendo uno de los principales los daños económicos ocasionados por éstos. Por ello el hombre desde hace tiempo ha emprendido la tarea de inventar y mejorar métodos de protección contra la corrosión. Por lo que ha sido necesario:

- 1) Descubrir el mecanismo por el cual ocurre la corrosión e
- 2) Idear métodos eficientes para evaluar la velocidad de corrosión y así mismo, que sean lo más prácticos posible.

El hombre antes de descubrir el mecanismo por el que ocurre la corrosión, sólo pudo medir las consecuencias de este proceso. Así surgieron los métodos gravimétricos y analíticos que determinan la cantidad de material que se transforma y pierde por corrosión, midiendo las variaciones de peso o determinando la cantidad de material que pasa a forma iónica en solución corrosiva.

Estos métodos requieren de tiempos relativamente largos.

Más tarde, en 1905 Tafel descubre una relación empírica entre ΔE y la I_p con la que se empezó a correr el telón del mecanismo de la corrosión. Fue hasta 1938 cuando Wagner y Traud sentaron las bases de la teoría del potencial mixto. la cual postula que aún sin asumir la existencia de ánodos y cátodos locales, se pueden explicar las reacciones de corrosión si se asume que las reacciones parciales de oxidación y reducción ocurren en la interfase metal/electrolito y que estas reacciones están en constante cambio bajo una distribución estadística de posición de tiempo.

Wagner y Traud también mostraron que bajo ciertas circunstancias es posible calcular la velocidad de reacción usando métodos electroquímicos, y obtuvieron buenas correlaciones de velocidad de corrosión a través de curvas de polarización usando lo que ahora se llama "Extrapolación de Tafel". Estos resultados experimentales fueron considerados una evidencia de los postulados generales de la teoría del potencial mixto.

Finalmente se aceptó que el mecanismo por el que ocurre la corrosión es de naturaleza electroquímica

Posteriormente algunos autores encontraron cierta relación entre la pendiente de la curva de polarización en el potencial mixto y la velocidad de corrosión.

En 1957 Stern y Geary, basados en las ecuaciones de la cinética electroquímica y en la teoría del potencial mixto, derivaron una ecuación que relaciona cuantitativamente la pendiente de la curva de polarización en la vecindad del potencial de corrosión, dando origen al método de resistencia de polarización, actualmente utilizado para el cálculo y monitoreo de la velocidad de corrosión en casi cualquier sistema metal/metálico.

I.4.1. Método: PERDIDA DE PESO.

La medición de la pérdida de peso fue el primer método de evaluar cuantitativamente el proceso de corrosión de un material en contacto con una disolución corrosiva.

El fundamento consiste en relacionar la cantidad de material disuelto por corrosión a través de un cierto tiempo, con la densidad y área del material en proceso para poder calcular la pérdida de espesor del material por unidad de tiempo.

$\text{gMetal/hr} \times 1/\rho\text{Metal} \times 1/\text{Area Metal} = \text{cm de penetración/hr.}$

De esta manera se conoce la penetración de ataque por tiempo del material. Este método no proporciona idea alguna sobre el mecanismo de la corrosión, ni es posible hacer predicciones teóricas acerca de materiales nuevos.

Además los valores de corrosión obtenidos por este método son valores promedio y no se tiene acceso a conocer los cambios de velocidad de corrosión en cada momento.

1.4.2. Método: EXTRAPOLACION DE TAFEL.

El Método esta basado en la teoría del potencial mixto propuesto por Wagner y Traud en 1938. La cual postula que la reacción total de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales, las cuales son en principio independientes entre sí.

Para el caso de la corrosión de un metal en medio ácido, la reacción total puede escribirse así:



la cual es el resultado de una reacción de oxidación (anódica):



y una reducción (catódica):

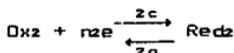
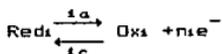


Esta teoría asume que las reacciones anódica y catódica ocurren en cualquier sitio de la superficie en constante cambio, con una distribución estadística de posición y tiempo de las reacciones individuales.

La interacción que ocurre entre las reacciones de oxidación y reducción en el metal que se corroe puede ser

descrita con base en la teoría del potencial mixto, usando las bien conocidas relaciones entre densidad de corriente (velocidad de reacción electroquímica) y potencial (fuerza electromotriz).

La relación entre la corriente "I" y el potencial "p" puede ser escrita utilizando las ecuaciones de Butler-Volmer de la cinética electroquímica:



$$\begin{aligned} I_1 &= I_{1a} + I_{1c} = I_{01} \left[e^{(\rho - \rho_{01}/b'_{1a})} - e^{(-\rho - \rho_{01}/b'_{1c})} \right] \\ I_2 &= I_{2a} + I_{2c} = I_{02} \left[e^{(\rho - \rho_{02}/b'_{2a})} - e^{(-\rho - \rho_{02}/b'_{2c})} \right] \end{aligned} \quad (1)$$

$$I_T = I_1 + I_2 = I_{1a} + I_{1c} + I_{2a} + I_{2c}$$

Donde:

I_{1a} e I_{2a} = Corrientes anódicas de los pares Ox_1/Red_1 y Ox_2/Red_2 , respectivamente (+)

I_{1c} e I_{2c} = Corrientes catódicas de los pares Ox_1/Red_1 y Ox_2/Red_2 , respectivamente (-)

I_T = Corriente total (medida experimentalmente)

ρ_{01} = Potencial de equilibrio del par Ox_1/Red_1

ρ_{02} = Potencial de equilibrio del par Ox_2/Red_2

I_{01} = Corriente de intercambio para el par Ox_1/Red_1 en el ρ_{01}

I_{02} = Corriente de intercambio para el par Ox_2/Red_2 en el ρ_{02}

por

$$b'_{1a} = RT / (1 - \alpha_1) n_1 F$$

$$b'_{2c} = RT / (1 - \alpha_2) n_2 F$$

$$b'_{1c} = RT / -\alpha_1 n_1 F$$

$$b'_{2a} = RT / -\alpha_2 n_2 F$$

Estas pendientes están relacionadas con las pendientes de Tafel de la siguiente manera:

$$b \quad = \quad 2.303b'$$

(escala log) (escala ln)

y de estas pendientes depende el mecanismo de la reacción.

Haciendo el desarrollo matemático con las ecuaciones básicas de la cinética electroquímica se llega a la ecuación del proceso de corrosión:

i_{corr} del proceso de corrosión =

$$i_{corr} \left[e^{(\rho - \rho_{corr}/b'_{1a})} - e^{-(\rho - \rho_{corr}/b'_{2c})} \right] \quad (2)$$

Para la extrapolación de Tafel es necesario poner en forma gráfica (diagrama de Evans) el desarrollo matemático (4).

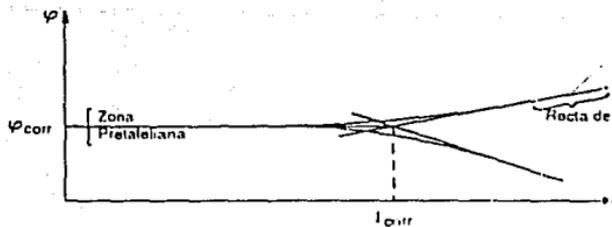
El diagrama de Evans linealiza los comportamientos exponenciales de la ecuación (2), sin embargo, en la práctica el comportamiento lineal, sólo se observa cuando una de las componentes de la i_T predomina sobre el otro y sólo existe control activacional (por transferencia de e^-).

A la zona lineal se le conoce como recta de Tafel (fig.2), porque en 1905 él encontró la siguiente relación lineal:

$$\eta = a + b \log i \cong \Delta\rho = a + b \log i \quad (3)$$

Donde b = Pendiente de Tafel $\cong 2.3b'$.

Figura (2):



1.4.3. Método : RESISTENCIA DE POLARIZACION.

Desde la década de los cincuenta, varios autores reportaron haber encontrado cierta relación entre la pendiente $\Delta E/\Delta I$ de una curva de polarización con el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión.

En 1951, Bonhoeffer y Jena definieron esta pendiente como "resistencia de polarización", pero no fue sino cuando Stern y Geary demostraron que existe una relación lineal entre el potencial y la corriente aplicada a potenciales poco alejados del potencial de corrosión, y se definió la resistencia de polarización así:

$$R_p = \left(\frac{d\eta}{dI} \right)_{\rho_{corr}} \quad (4)$$

La resistencia de polarización, R_p , se define como la tangente a la curva de polarización en el potencial de corrosión. ρ_{corr} (fig.3).

Para el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la corriente de corrosión está relacionada con la R_p por la ecuación de Stern-Geary:

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \cdot 1/R_p \quad (5)$$

donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel de las reacciones anódicas y catódicas. Cuando el proceso catódico está controlado por difusión ($b_c = \alpha$), la ecuación anterior se reduce a:

$$I_{corr} = \frac{b_a}{2.3 R_p} \quad (6)$$

A partir de la ecuación de Butler-Volmer de la cinética electroquímica y en el supuesto de que no existan caídas óhmicas de voltaje, ni polarizaciones de concentración y además de que el potencial de corrosión esté lo suficientemente desplazado de los potenciales reversibles de las reacciones anódicas y catódicas, se deduce la siguiente

relación entre corriente y potencial:

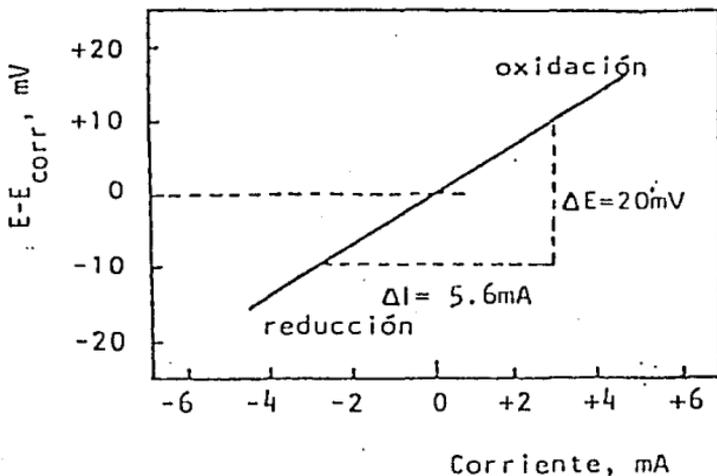
$$I_T = I_{corr} \left[e^{2.3(\rho - \rho_{corr})/ba} - e^{-2.3(\rho - \rho_{corr})/bc} \right]$$

La ecuación se vuelve lineal cuando $\Delta\rho = \rho - \rho_{corr} \rightarrow 0$, por tanto:

$$I_{corr} = \frac{ba \cdot bc}{2.3 (ba + bc)} \quad 1/R_p = B/R_p \quad (7)$$

La determinación de la R_p se lleva a cabo normalmente en las proximidades del ρ_{corr} ($|\eta| = |\rho - \rho_{corr}| < RT/F$), de preferencia con un barrido potenciodinámico.

Figura (8):



CAPITULO II

II.-TECNICAS EXPERIMENTALES.

II.1.-ANALISIS QUIMICO DEL AGUA.

II.1.1. TOMA DE MUESTRAS.

La toma de una muestra de agua es una operación delicada, que debe llevarse a cabo con el mayor cuidado; esto condiciona los resultados analíticos y la interpretación que nos será dada. De una manera general, la muestra debe ser homogénea y representativa y no modificar las características fisicoquímicas del agua (gases disueltos, materias en suspensión, etc.)

El sistema de la toma de muestras variará según el origen del agua.

Para el caso de la toma de muestra del agua de Ciudad Universitaria, tomada del grifo, es indispensable dejar correr el agua durante un determinado tiempo, el cuál no debe ser menor de 10 minutos.

II.1.2. MEDIDA DEL pH.

PRINCIPIO.

La concentración de ión hidrógeno puede medirse con un medidor de pH. También puede titularse cuando la concentración sea lo bastante grande, para que sea detectada mediante el análisis químico. Puesto que el pH es una función logarítmica, la concentración de ión hidrógeno aumenta en factor de 10 por cada unidad de reducción del pH.

$$\text{pH} = \log 1/|\text{H}^+| = -\log|\text{H}^+|$$

Cuando el pH desciende hasta aproximadamente 5, el ión hidrógeno empieza a alcanzar los niveles de mg/l, lo

suficientemente concentrado para determinarse por titulación, utilizando el indicador orgánico correcto.

De tal forma que la determinación del pH con un medidor de pH (ó mediante un comparador colorimétrico adecuado) puede ser muy valiosa para determinar las concentraciones de iones hidrógeno e hidroxilo en el rango de pH arriba de 4.2-4.4.

También puede utilizarse por debajo de este pH en ausencia de reactivos para llevar a cabo la titulación ácida real.

II.1.3. DETERMINACION DE LA ALCALINIDAD.

La alcalinidad de un agua corresponde a la presencia de los bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos.

Independientemente de las dificultades que pueda tener el operador para apreciar el viraje del indicador, el empleo del método volumétrico se debe evitar en presencia de sustancias tales como los ácidos húmicos, fosfatos, citratos, tartratos, etc., que tamponando los iones hidrógeno en las zonas de pH 4,5 y 8,3, retardan el viraje. Se recomienda igualmente el método potenciométrico en el caso de aguas turbias y coloreadas, y también en presencia de materias en suspensión.

METODO VOLUMETRICO.

PRINCIPIO.

Estas determinaciones se basan en la neutralización de un cierto volumen de agua por un ácido mineral diluido, en presencia de un indicador.

Reactivos.

- Acido clorhídrico 0.1N.
- Solución anaranjado de metilo.

-Agua exenta de anhídrido carbónico libre.

PROCEDIMIENTO.

Añadir 2 gotas de solución de anaranjado de metilo a un cierto volumen de agua.

Valorar con HCl hasta el viraje del indicador de amarillo al amarillo naranjado.

Sea V_1 el volumen en mililitros del ácido HCl empleados desde el principio de la determinación. Sea V_2 el volumen en mililitros de agua.

EXPRESION DE RESULTADOS.

ppm de $\text{CaCO}_3 = V_1 \times N_{\text{HCl}} \times P.E. \text{CaCO}_3 \times 1 / V_2 \times 1000$

II.1.4. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.

La conductancia de una solución es el recíproco de su resistencia y sus unidades son mhos. La conductancia específica, K, de una solución es la conductancia de 1cc de solución entre electrodos de 1 cm^2 de área que se encuentran separados a 1 cm. La conductancia específica tiene unidades de mho/cm.

PRINCIPIO.

Las medidas de conductividad se llevan a cabo en una celda de conductividad utilizando un puente de Wheatstone AC en realidad se determina la resistencia que se convierte en conductancia en la escala del instrumento. Como la celda utilizada para determinar conductividad no tiene electrodos con un área exacta de 1 cm^2 y una distancia de 1 cm, la lectura debe corregirse a condiciones estándar utilizando una constante de celda, q.

$$K = K_m q$$

donde K_m = valor determinado de conductividad para condiciones específicas (casi siempre KCL 0.01 N a 25 C).

K = conductancia específica.

q = constante de la celda.

Material especial.

-Conductímetro.

-Una celda.

-Termómetro.

PROCEDIMIENTO.

-Medida Directa.

Lavar varias veces la celda de conductividad con agua destilada, sumergirla en el recipiente que contiene el agua a examinar; hacer la medida en un segundo recipiente, cuidando que los electrodos de platino estén completamente sumergidos. Agitar el líquido (agitador magnético), a fin de que la concentración iónica de los electrodos sea idéntica a la del líquido ambiente. Esta agitación permite así eliminar las burbujas de aire que se forman en los electrodos. Introducir el termómetro lo más cerca posible de la celda.

La temperatura del líquido no deberá en ningún caso variar durante la medida. La utilización de un baño termostático facilita el equilibrio térmico y mejora los resultados de la medida.

Hacer variar la resistencia del puente hasta que no pase más corriente en el aparato de cero.. Anotar la cifra R dada por el puente.

La conductividad eléctrica del agua se da por la expresión:

$$C = K/R$$

donde K es la constante de calibración de la celda.

Tomar preferentemente dos lecturas de la misma muestra

y en caso necesario volver a empezar el proceso hasta que los resultados obtenidos tengan una precisión constante de un 0.2%.

Lavar con abundante agua destilada el electrodo después de cada medida. C se expresa en microsiemens por centímetro ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Según los países y las ordenanzas administrativas, ésta medida se da a temperaturas diferentes: 20 C en Francia, 25 C en E.U.

II.1.5. DETERMINACION DE Ca^{2+} .

METODO COMPLEXOMETRICO (EDTA).

PRINCIPIO.

La determinación se hace a pH elevado (12-13), dado que el magnesio precipita en forma de hidróxido y no interviene en la reacción. Además, el indicador elegido no se combina más que con el calcio.

Reactivos.

Etilendiamina Tetracético (EDTA).-Se disuelven 8 g versenato disódico, 1 g de hidróxido de sodio y 0.2 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 750 ml de agua destilada y se afora a 1 litro con agua destilada.

Valoración: titular con una solución tipo de carbonato de calcio. Se disuelven 1 g de carbonato de calcio O. P., previamente secado, en un vaso tapado con un vidrio de reloj; con HCl 1:1 el cual se añade poco a poco para evitar proyecciones, se afora a 1 l con agua destilada.

$$1 \text{ ml} = 1 \text{ mg de CaCO}_3$$

En un matraz se colocan 25 ml de la solución tipo de carbonato de calcio, se agrega 1 ml de la solución reguladora y el indicador de eriocromo negro T, se titula con la solución de EDTA hasta que la solución se torne azul.

Factor del EDTA = 25 ml/ml de EDTA gastados.

- Indicador Eriocromo Negro T
- Solución de NaOH al 20%

PROCEDIMIENTO.

Tomar una muestra de agua de un volumen de 50 ml, añadir 1 ml de solución de NaOH al 20% (Hasta alcanzar un pH de 13). Agregar a la solución cantidad suficiente del indicador. Titular con el versenato hasta el vire del indicador del rosa pálido al morado pálido.

EXPRESION DE RESULTADOS.

ppm de Ca^{2+} como $\text{CaCO}_3 = \text{ml de EDTA gastados} \times \text{factor}$
 $\times 1000/\text{ml de muestra.}$

ppm de $\text{Ca}^{2+} = \text{ppm de } \text{Ca}^{2+} \text{ como } \text{CaCO}_3 / 50 (\text{Vol. de}$
 $\text{muestra}) \times 20$

II.1.6. DETERMINACION DE SULFATOS.

Para la determinación de los sulfatos el analista puede elegir entre varios métodos:

- El método gravimétrico está considerado como un método de referencia, pero su ejecución es bastante larga y además requiere una cierta experiencia en su desarrollo.
- El método nefelométrico puede llevarse a la práctica más fácilmente y es idóneo para realizar análisis en serie. Sin embargo, el color del agua, las materias en suspensión y las materias orgánicas pueden alterar la determinación.
- El método volumétrico y el conductímetro permiten una cómoda ejecución y dan resultados satisfactorios para los análisis corrientes.

METODO GRAVIMETRICO.

PRINCIPIO.

Los iones SO_4^{-2} se hacen precipitar en forma de sulfato de bario y se evalúan gravimétricamente.

Reactivos.

- Solución de BaCl_2 al 10%
- Acido clorhídrico concentrado.
- Acido sulfúrico 1:5

PROCEDIMIENTO.

Se calienta a ebullición en un vaso de precipitado una muestra de 100 a 500 ml de agua. Añadir unas gotas de HCl conc. (la sol. debe estar ácida).

Se añade poco a poco y agitando 5ml de la sol. de BaCl_2 , se deja en reposo 24 hrs. Asegurarse de que la precipitación es completa por adición de una pequeña cantidad de cloruro de bario.

Filtrar la solución con papel filtro compacto de poros pequeños, de cenizas conocidas, y se lava el precipitado, hasta que las aguas de lavado no den precipitado con una gota de acido sulfúrico diluido.

Se calcina a 550 C hasta peso constante y se pesa.

EXPRESION DE RESULTADOS.

$$\text{ppm } \text{SO}_4^{-2} = \text{peso del } \text{BaSO}_4 \text{ en mg} \times \text{P.M. } \text{SO}_4^{-2} / \text{P.M. } \text{BaSO}_4 \times 1000 / \text{ml de muestra.}$$

II.1.7. DETERMINACION DE CLORUROS.

PRINCIPIO.

Los cloruros pueden determinarse volumétricamente con nitrato de plata por cualquiera de los métodos siguientes. El método de Mohr, queda limitado a las disoluciones casi neutras. El de Fajans puede utilizarse para disoluciones débilmente ácidas o alcalinas (pH entre 5 y 9). El método de Volhard es aplicable en presencia de ácido nítrico.

METODO DE MOHR.

Reactivos.

- Solución de nitrato de plata 0.1 N
- Solución de cromato de potasio o sodio al 5%
- Acido sulfúrico 1:20

PROCEDIMIENTO.

A una muestra de 50, 100 o más ml (previamente acidulada a la fenoftaleína con ácido sulfúrico 1:20), se agregan 6 gotas de la solución de cromato como indicador y se titula con la solución de AgNO_3 hasta el vire de color amarillo al color carne.

EXPRESION DE RESULTADOS.

$$\text{ppm Cl} = \text{ml de sol. AgNO}_3 \times 35.5 \times 1000/\text{ml de muestra}$$

II.1.8. DETERMINACION DE OXIGENO CONSUMIDO POR LA MATERIA ORGANICA.

PRINCIPIO.

La determinación consiste en medir, en medio ácido o alcalino, la cantidad de oxígeno utilizado para la reducción del permanganato potásico por las materias orgánicas de origen animal o vegetal contenidas en un agua.

Reactivos.

- Solución de $KMnO_4$ 0.1 N

Se pesan 3.2 gramos de $KMnO_4$ y se aforan a un litro con agua destilada. Después de aforar se pasa la solución a un vaso de precipitados y se calienta a ebullición manteniéndose así de 15 a 20 minutos, se deja enfriar (a veces se recomienda dejar una noche en reposo).

Se filtra la solución. a través de fibra de vidrio o asbesto purificado, se guarda en un frasco de vidrio ámbar, tapándola. Se valora la sol. con oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$) de la siguiente manera: se pesan 0.2 a 0.3 g de oxalato de sodio previamente secado a 100-110 C durante una hora, se coloca en un matraz erlenmeyer de 250 ml y se diluye con agua destilada (50-70 ml). Se agregan de 15 a 20 ml de H_2SO_4 diluido (1:8), se calienta a 70 C, se titula dejando gotear la solución de $KMnO_4$ lentamente, se agita hasta aparición de color rosa permanente.

$$N_{KMnO_4} = mg / (ml \text{ de } KMnO_4 \text{ utilizados}) (eq. Na_2C_2O_4)$$

- Solución de ácido oxálico 0.1 N

1ml = 10 microgramos de O_2 .

Disolver 5.5 g de ácido oxálico dihidratado en agua y aforar a un litro, también se puede poner 7.1 g de oxalato de amonio mono hidratado.

- Acido sulfúrico concentrado.

PROCEDIMIENTO.

Se colocan en dos matraces erlenmeyer de 250 ml una muestra de 50 a 100 ml de agua en uno, y en otro, un testigo con la misma cantidad de agua destilada. Se agregan a cada uno 5 ml. del ácido y 10 ml de la solución de permanganato, medidos con una bureta.

Se ponen en un baño de agua a 60 C durante 30 minutos. En caliente agregar 10 ml de la sol. de ácido oxálico (hasta decolorar), valorar con la solución de permanganato de potasio hasta aparición de color rosa persistente durante 5 minutos.

EXPRESION DE RESULTADOS.

$$\text{ppmO}_2 \text{ consumido} = (\text{ml KMnO}_4 \text{ problema} \times N) - (\text{ml ac. oxálico problema} \times N) - (\text{ml KMnO}_4 \text{ testigo} \times N) - (\text{ml ac. oxálico testigo} \times N) \times \text{dilución}$$

factor dilución = 1000/ ml de muestra utilizados.

II.1.9. DETERMINACION DE SOLIDOS DISUELTOS Y SOLIDOS TOTALES. PRINCIPIO.

La determinación de los sólidos disueltos y totales permiten estimar la cantidad de materias disueltas y en suspensión que lleva un agua, pero el resultado está influenciado por la temperatura y la duración de la desecación.

PROCEDIMIENTO.

A) Sólidos disueltos.

Se evaporan 100 ml de la muestra filtrada en una cápsula de porcelana, la cual ha sido puesta a peso constante y se seca el residuo a 100-110 C ,se pesa.

B) Sólidos totales.

Se agita vigorosamente la muestra y sin filtrar, se

toman 100 ml, se evaporan en una cápsula de porcelana la cual ha sido puesta a peso constante, se seca el residuo a 100-110 C y se pesa.

EXPRESION DE RESULTADOS.

Para ambas determinaciones, el peso del residuo en mg, se encuentra por diferencia entre la cápsula con el residuo seco y la cápsula vacía, se multiplica por 10, y equivale a los ppm de sólidos disueltos y sólidos totales.

$$\begin{array}{l} x \text{ mg} \text{-----} 100 \text{ ml} \\ y \text{ -----} 1000 \end{array}$$

donde $y=10$

II.2:- METODOS PARA EVALUAR LA VELOCIDAD DE CORROSION.

II.2.1. PERDIDA DE PESO.

PRINCIPIO.

Uno de los factores que más han contribuido al extenso uso de los métodos gravimétricos para la evaluación cuantitativa de la corrosión, es la disponibilidad general, en la mayoría de los laboratorios, de aparatos apropiados a este fin.

La determinación de pérdida de peso resulta a veces muy conveniente cuando se trata de medir la corrosión general y superficial.

Materiales.

- Tres muestras de diferente material de conducción:acero (SAE 1010), acero galvanizado (espesor=80.5 μ m y peso de recubrimiento= 580 g/m²) y cobre.
- Tres vasos de precipitados (del mismo volumen).
- Hilo nylon delgado para sostener la muestras.

Equipo.

- Un desecador
- Una balanza analítica (precisión de 0.1 mg).
- Pinzas para manipular las muestras.

Variables que se deben controlar.

- Peso de la muestra.
- Tiempo de inmersión (30 días).

Parámetro experimental: área geométrica de las muestras.

PROCEDIMIENTO.

- Preparación de materiales: Se toma una placa de cada material de área conocida (3 cm x 3 cm); la cual se perfora con una broca en el extremo de la misma, de tal manera que la placa pueda ser sostenida por un hilo de nylon.

- Limpieza inicial: Para que un ensayo de pérdida de peso sea correcto, la pieza sujeta debe estar perfectamente seca, sin grasa y sin óxidos poco adherentes. Todas las muestras se lijan con papel lija (núm. 240) en contacto con agua. Para desengrasar las muestras de los diferentes tipos de material, es necesario sumergir las muestras de cobre y zinc en sol. desengrasante de ácido clorhídrico conc. en baño maría durante 3 minutos (no más); y la muestra de acero se sumerge durante 10 minutos a baño maría en la misma solución. Para el decapado del cobre y el acero galvanizado, las muestras de estos materiales se sumergen en sol. de ácido acético al 5% cerca de ebullición, para el acero galvanizado sumergir durante 1 minuto y para el cobre de 1-3 minutos. Posteriormente las muestras se lavan con agua destilada, luego se enjuagan con acetona se secan con aire y se guardan en un desecador antes de sumergirlas en agua.

-Pesada: Las muestras se sacan del desecador para ser pesadas rápidamente en la balanza analítica. Deberá tomarse las muestras con pinzas para evitar una contaminación de humedad y grasas. Se registra el peso de cada placa y se les sujeta con el hilo de nylon.

-Inmersión: Se preparan tres volúmenes iguales de agua de la llave en tres vasos de precipitados y en cada uno se sumergen las tres muestras de materiales durante un período de 30 días.

Al término del periodo se retiran las muestras del agua, se observa su superficie y se enjuagan con agua destilada y acetona, se secan al aire antes de volver a pesarlas.

-Limpieza final: En los casos en que se formen productos de corrosión insolubles sobre la superficie del material, es conveniente someterlo a una limpieza química que disuelva esos productos insolubles, pero no al metal base.

EXPRESION DE RESULTADOS.

$$\text{cm de penetración/hr} = \frac{\text{gMaterial/hr} \times \text{cm}^3}{\text{gMaterial} \times \text{cm}^2}$$

II.2.2. EXTRAPOLACION DE TAFEL.

PRINCIPIO.

La extrapolación de las rectas de Tafel, anódica y catódica correspondientes a una reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , en el potencial de corrosión, $E=E_{corr}$.

Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o no estacionario, en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas, polarizando el electrodo hasta potenciales $\eta \gg RT/F$.

Materiales.

- Electrodo:

--Trabajo: acero, acero galvanizado y cobre montados sobre resina epoxi de colado frío en una superficie de 1 cm^2 .

--Auxiliar: electrodo de malla de Pt (puede sustituirse por electrodo de carbono que puede obtenerse de los electrodos para soldadura).

--Referencia: electrodo de calomelanos saturado de KCl (puede sustituirse por cualquier otro electrodo de referencia).

- Celda: celda de corrosión con cinco bocas (puede sustituirse por un vaso de precipitados de 1 litro con horadaciones en el tapón de hule).

--Punta de Luggin: para acercar lo más posible el electrodo de referencia al electrodo de trabajo y disminuir la IR. Esta punta puede fabricarse con un tubo que al calentarlo se alargue y en la punta del capilar se coloca un algodón compacto para hacer contacto iónico.

- Solución: agua de la llave.

Equipo.

- Potenciostato PARC Modelo 276.

Variables que se deben controlar.

E del electrodo de trabajo vs. E del electrodo de referencia

I que circula a través del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

Parámetro experimental: superficie del electrodo de trabajo: 1 cm^2 .

PROCEDIMIENTO.

- Preparación de materiales.

--Electrodo de trabajo: la superficie de los electrodos se lija con papel lija núm. 600 antes de sumergirlos en la solución.

- Obtención de curvas I-E: para cada electrodo de trabajo. Se selecciona un periodo de inmersión, tomando lectura en cada periodo y con diferente velocidad de barrido. Así se toman lecturas de I-E, al tiempo de sumergir el electrodo de trabajo en la solución, después de 1 hora, después de 12 horas, 24 horas, 48 horas y 72 horas de inmersión. Las velocidades de barrido serán de 5 mV/seg y de 2 mV/seg para cada electrodo de trabajo.

EXPRESION DE RESULTADOS.

De las pendientes de Tafel puede determinarse la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} . La velocidad de corrosión puede calcularse mediante:

$$\text{Velocidad de corrosión (mpy)} = 0.13 \times i_{\text{corr}} \times P.E./d$$

donde

mpy= milipulgadas por año.

P.E.= peso equivalente de la especie que se corroe en gramos.

d= densidad de la especie en gramos/cm³.

i_{corr}= densidad de corriente de corrosión en A/cm².

II.2.3 RESISTENCIA DE POLARIZACION.

PRINCIPIO.

Se aplica un pequeño voltaje ($\Delta E=5-20$ mv) a un metal que se corroe, se produce un desequilibrio eléctrico que se traduce en una corriente eléctrica medible, a partir de cuyo valor se estima la velocidad de corrosión con un factor máximo de error de 2, derivado de la imprecisión con que se conoce la constante B, cuando no se puede determinar experimentalmente.

Materiales.

- Electroodos.

--Trabajo: acero, acero galvanizado y cobre montados sobre resina epoxi de colado en frío con una superficie de 1cm².

--Auxiliar: electrodo de malla de Pt.

--Referencia: electrodo de calomelanos saturado de KCl.

- Celda: celda de corrosión con cinco bocas.

--Punta de Luggin: para acercar lo más posible el electrodo de referencia al de trabajo y disminuir la IR.

- Solución: agua de la llave.

Equipo.

- Potenciostato PARC Modelo 276.

Variables que se deben controlar.

E del electrodo de trabajo vs. E del electrodo de referencia

I que circula a través del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

Parámetro experimental: superficie del electrodo de trabajo = 1cm^2 .

PROCEDIMIENTO.

- Preparación de materiales.

--Electrodo de trabajo: la superficie de los electrodos de trabajo se lija con papel lija núm. 600 antes de sumergirlos en la solución.

- Obtención de curvas I-E: se toman lecturas de I-E para cada electrodo de trabajo a diferentes periodos de inmersión en la solución y a diferentes velocidades de barrido (5mV/seg y 2mV/seg). La primer lectura se hace al tiempo de sumergir el electrodo de trabajo en la solución, la segunda después de 1 hr, posteriormente después de 12 horas, 24 hrs., 48 hrs. y 72 hrs. de inmersión.

EXPRESION DE RESULTADOS.

$$I_{\text{corr}} = \frac{babc}{2.3(ba + bc)} \quad \frac{1}{R_p} \quad \frac{B}{R_p}$$

CAPITULO III

III.-RESULTADOS EXPERIMENTALES.

III.1.-ANÁLISIS QUÍMICO DEL AGUA POTABLE.

TABLA III.1.-*Resultados del análisis químico.*

pH= 7.45 a t= 20 C
Alcalinidad=200 ppm de CaCO ₃
Conductividad=1080 μmhos/cm a t=25 C
Ca ²⁺ =52.208 ppm de CaCO ₃
Sulfatos=8.39 ppm
Cloruros=81.5 ppm
Oxígeno consumido=3.3861 ppm
Sólidos disueltos=360 ppm
Sólidos totales=385 ppm

III.2.-VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

TABLA III.2-*Valores de velocidad de corrosión obtenidos por pérdida de peso.*

Material	Velocidad de corrosión (mm/año)
Cobre	0.087×10^{-2}
Acero galvanizado	8.18×10^{-2}
Acero	17.2×10^{-2}

TABLA III.3.-Valores de las pendientes de Tafel y velocidad de corrosión, obtenidos por el método de Extrapolación de Tafel.

Tiempo de inmersión	Material		
	Acero	Acero galv	Cobre
0hr	Ba=223.30	Ba=137.94	Ba=374.48
	Bc=288.28	Bc=680.30	Bc=155.67
	Icorr=10	Icorr=7.94	Icorr=2.5
1hr	Ba=346.51	Ba=122.76	Ba=274.01
	Bc=149.59	Bc=472.64	Bc=137.34
	Icorr=7.94	Icorr=5.62	Icorr=1.38
12hr	Ba=323.05	Ba=100.92	Ba=250.20
	Bc=94.12	Bc=419.50	Bc=130.36
	Icorr=7.94	Icorr=6.31	Icorr=1.02
24hr	Ba=289.68	Ba=157.77	Ba=205.13
	Bc=157.82	Bc=256.64	Bc=181.35
	Icorr=10	Icorr=3.16	Icorr=0.79
48hr	Ba=307.22	Ba=61.94	Ba=236.02
	Bc=156.84	Bc=377.61	Bc=176.11
	Icorr=10	Icorr=3.16	Icorr=0.33
72hr	Ba=261.65	Ba=158.55	Ba=232.43
	Bc=160.68	Bc=254.20	Bc=153.91
	Icorr=7.94	Icorr=3.16	Icorr=0.19

TABLA III.4.-Valores de velocidades de corrosión $I(\mu a)$, obtenidos por el método Extrapolación de Tafel.

Tiempo de inmersión	Material		
	Acero	Acero galv.	Cobre
0hr	Ia=12.59	Ia=6.31	Ia=2.8
	Ic=6.31	Ic=10	Ic=1.99
	Iprom=8.91	Iprom=7.94	Iprom=2.37
1hr	Ia=5.01	Ia=5.01	Ia=1.62
	Ic=3.16	Ic=5.62	Ic=1.00
	Iprom=3.98	Iprom=5.31	Iprom=1.28
12hr	Ia=8.91	Ia=6.31	Ia=1.02
	Ic=5.01	Ic=7.76	Ic=1.02
	Iprom=6.68	Iprom=6.99	Iprom=1.02
24hr	Ia=11.22	Ia=2.95	Ia=1.02
	Ic=4.47	Ic=2.95	Ic=0.98
	Iprom=7.08	Iprom=2.95	Iprom=1.0
48hr	Ia=6.31	Ia=3.71	Ia=0.38
	Ic=5.01	Ic=3.47	Ic=0.32
	Iprom=5.62	Iprom=3.59	Iprom=0.35
72hr	Ia=7.94	Ia=3.16	Ia=0.2
	Ic=4.26	Ic=3.16	Ic=0.2
	Iprom=5.82	Iprom=3.16	Iprom=0.2

TABLA III.5.-Velocidad de corrosión $I \times 10^{-6}$ (mpy).
Extrapolación de Tafel.

Tiempo de inmersión	Material		
	Acero	Acero galv	Cobre
0hr	I=4.6	I=4.72	I=1.15
1hr	I=3.66	I=3.34	I=0.636
12hr	I=3.66	I=3.75	I=0.470
24hr	I=4.6	I=1.88	I=0.364
48hr	I=4.6	I=1.88	I=0.152
72hr	I=3.66	I=1.88	I=0.087
Promedio	I=4.13	I=2.91	I=0.476

TABLA III.6.-Velocidad de corrosión. Extrapolación de Tafel.

Material	Velocidad de corrosión (mm/año)
Acero	10.4×10^{-8}
Acero galvanizado	7.3×10^{-8}
Cobre	1.2×10^{-8}

TABLA III.7.-Valores de la Resistencia de Polarización.

Tiempo de inmersión	Material		
	Acero	Acero galv	Cobre
0hr	Rp=2422	Rp=4534	Rp=11187
1hr	Rp=3241	Rp=7082	Rp=9553
12hr	Rp=2601	Rp=5089	Rp=15235
48hr	Rp=2471	Rp=8873	Rp=2100
72hr	Rp=2431	Rp=9020	Rp=195161
Promedio	Rp=2606	Rp=7087	Rp=55877

Figura III.1

VELOCIDAD DE CORROSION PERDIDA DE PESO

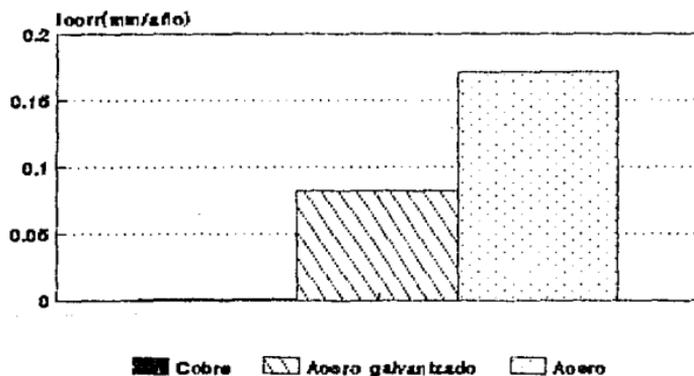


Figura III. 2

PENDIENTE TAFEL Extrapolacion de Tafel

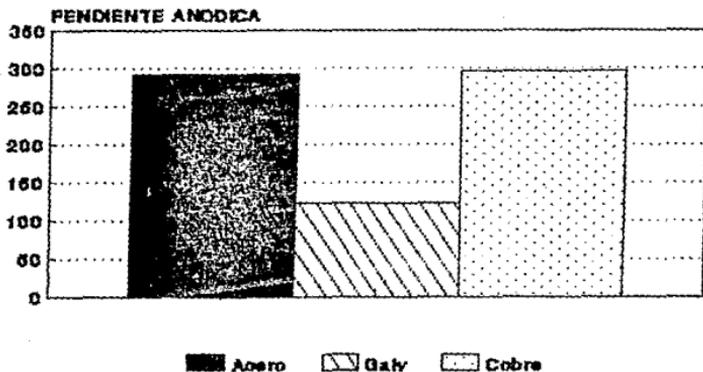


Figura III. 8

EXTRAPOLACION DE TAFEL i_{corr} vs t

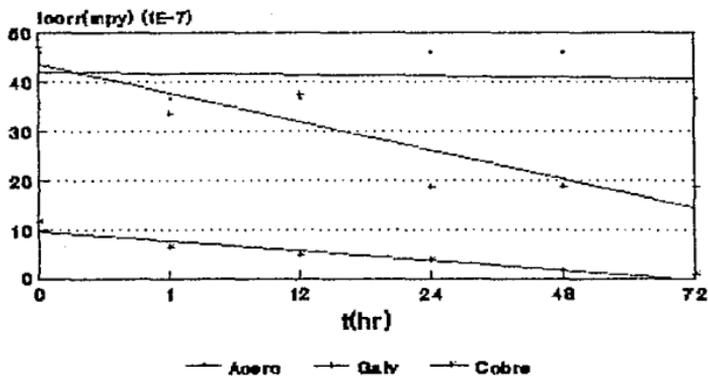


Figura III. 4

VELOCIDAD DE CORROSION i_{corr} Tafel

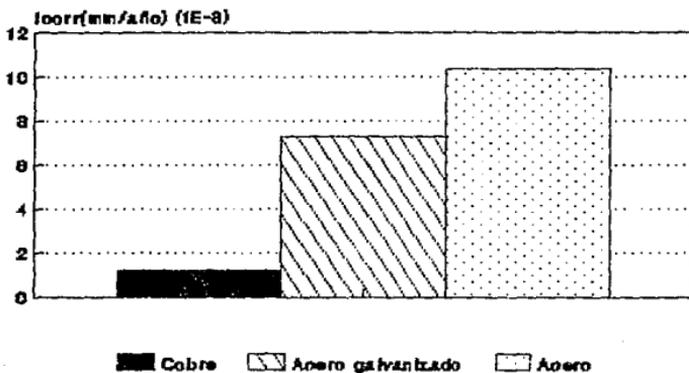


Figura III. 9

RP
Rp vs t

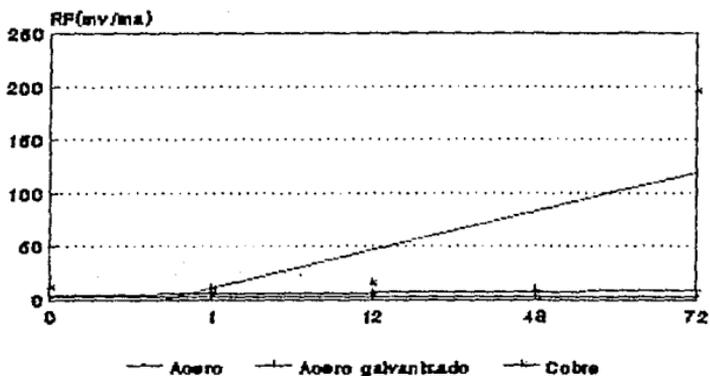


Figure III. 6

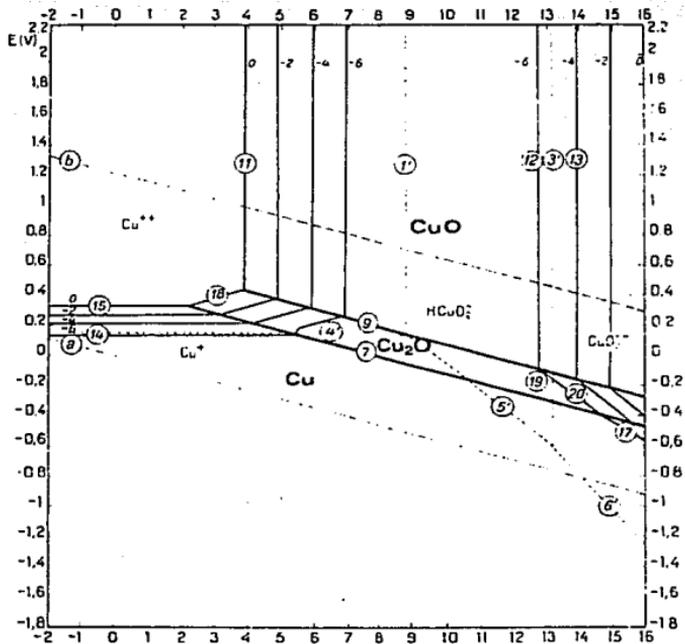


Figura III. 7

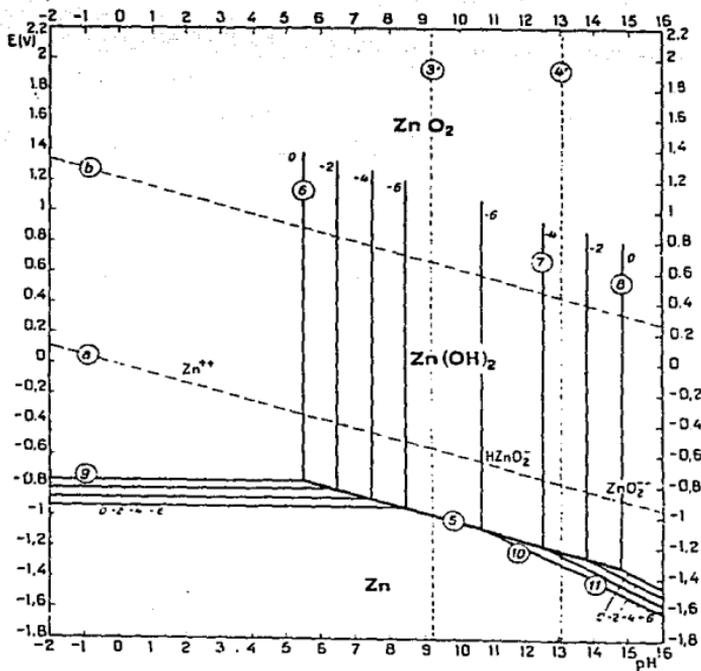
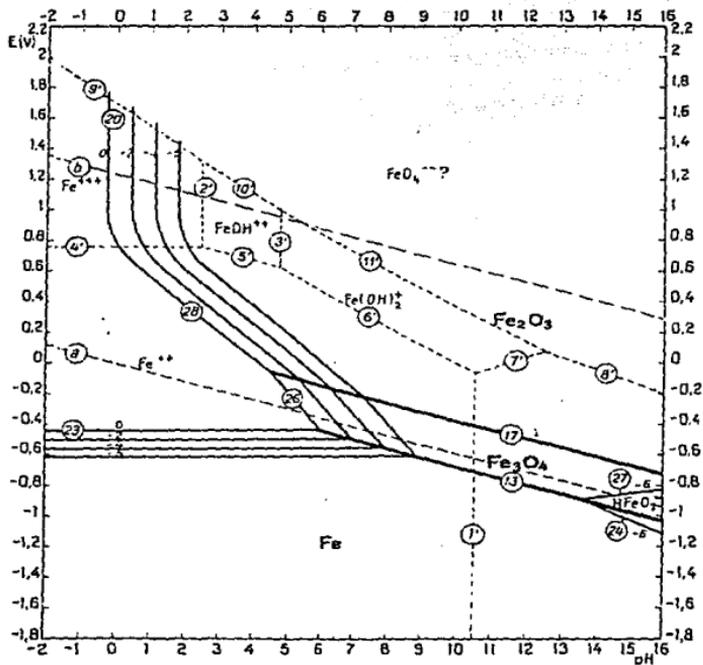


Figura III. 9



CAPITULO IV

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

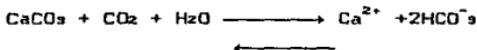
IV.-DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

El proceso corrosivo depende de la interacción del metal con el medio en que se halla y por ello, dependerá tanto del metal como del agua. El metal puede presentar mayor o menor reactividad según sea su naturaleza y grado de acabado de su superficie, o cuando existan por ejemplo, inclusiones no metálicas que pueden facilitar el ataque.

IV.1.-INFLUENCIA DE LA COMPOSICION DEL AGUA.

La composición del agua tiene un marcado efecto en la corrosión de las tuberías de distribución, ya que la velocidad de ataque puede disminuir extraordinariamente cuando sobre la superficie metálica se forman capas protectoras.

Aquellas aguas que no dan lugar a capas protectoras se llaman agresivas, ya que tienden a disolver las películas de CaCO_3 , según la reacción:



Las aguas agresivas serán al mismo tiempo, más corrosivas, que aquellas otras que sean incrustantes.

Desde el punto de vista de la agresividad de las aguas es importante conocer los índices de Langelier y de Ryznar.

Un índice de saturación (I.S.) negativo, significa una tendencia a disolver el CaCO_3 , es decir, que el agua será agresiva, y tanto más cuanto más negativo sea su I.S.

Según Bombará (12) un índice de estabilidad I.E. bajo, menor de 5, se identifica con aguas que tienden a depositar una película protectora, lo que rápidamente reduce la velocidad de corrosión. En el intervalo 5-7, que incluye una buena parte de las aguas naturales, las películas formadas son más permeables y se recomienda algún tipo de tratamiento anticorrosivo para disminuir el ataque del agua frente al material de conducción.

En el caso del agua estudiada, a partir de los análisis químicos y fisicoquímicos realizados, TABLA III.1, se obtiene un índice de saturación de I.S.=-0.47 y un I.E.=8.39.

Lo cuál indica, en principio, que el agua de Ciudad Universitaria no es incrustante y si agresiva.

Por lo anterior y en base a las características químicas que presenta el agua analizada, TABLA III.1, ésta se puede clasificar como un agua blanda (TABLA I.1) significativamente corrosiva (TABLA I.3).

IV.2.-INFLUENCIA DEL METAL.

Los valores de velocidad de corrosión obtenidos por el método de pérdida de peso, TABLA III.2, demuestran un mejor comportamiento para el cobre en comparación de los otros materiales estudiados, acero y acero galvanizado, frente al agua. Puede decirse en principio, que para este tipo de agua, el cobre presenta una velocidad de corrosión menor, mientras que el acero presenta la mayor velocidad de corrosión (Figura III.1).

Tratándose de un agua blanda, no incrustante y agresiva, el diferente comportamiento de los metales estudiados frente a la corrosión dependerá fundamentalmente del tipo de películas pasivantes formadas y de la naturaleza de los productos de corrosión.

En los diagramas E-pH del hierro, zinc y cobre (Figs. III.6,7,8) se puede estudiar el tipo de óxido que puede estar presente en las condiciones estudiadas. La estabilidad de las películas formadas dependerá de la presencia en el agua de aniones despasivantes, muy especialmente iones Cl^- , presentes en este caso en una concentración de 81.5 ppm. A la naturaleza agresiva del agua, propia de su incapacidad para formar capas calcáreas de CaCO_3 , debe unirse la presencia de iones Cl^- , iones agentes despasivantes.

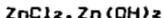
El mejor comportamiento del cobre frente a los otros dos metales estudiados hay que atribuirlo a la alta estabilidad de la película de óxidos hidratados formados, como el $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ que sin embargo es susceptible al ataque por picaduras.

En presencia de Cl^- se tiene:

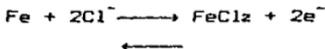
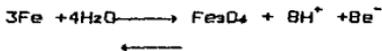


De acuerdo a la Figura III.3, para el caso del cobre, no se observa un descenso más acusado de la I_{corr} , lo cual prueba que el proceso de formación de una película protectora (película pasivante) es muy lento. De una manera similar sucede con el acero galvanizado, Figura III.3, la I_{corr} disminuye con el tiempo, aunque no de una manera tan acusada. Puede pensarse que en este caso, la película formada sería una mezcla de película pasivante y productos

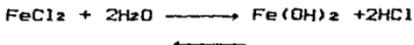
de corrosión, del tipo de hidroxidocloruro de zinc:



En el caso del acero, el aumento de la velocidad de corrosión con el tiempo, es un fuerte indicio de la poca estabilidad de la película pasivante formada, según:



dado que las sales de Fe son hidrolizables:



En la Figura III.2 se presentan los resultados experimentales correspondientes a las pendientes de Tafel anódicas para los tres metales estudiados. Queda de manifiesto que el acero posee un alto control anódico (zona de dilución del material en cuestión) en las curvas de extrapolación de Tafel con respecto al acero galvanizado y el cobre.

La TABLA III.4 presenta los diferentes valores de intensidad de corriente I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtenidos por extrapolación de Tafel en el potencial de corrosión $E=E_{\text{corr}}$, para cada material de conducción a diferente tiempo de inmersión. En términos generales el acero presenta una mayor intensidad de corriente anódica (I_a) con respecto a la corriente catódica (I_c), al igual que el acero galvanizado.

El cobre tiene una I_a menor que la I_c .

Con respecto a la I_{corr} (TABLA III.3) se observa que el cobre presenta una menor I_{corr} , posteriormente le sigue el acero galvanizado y el acero que presenta una mayor I_{corr} .

Así mismo, evaluando la velocidad de corrosión para cada material de conducción con respecto al tiempo (Figura III.3), el cobre presenta una disminución de la velocidad de corrosión durante el periodo de inmersión. El acero galvanizado muestra un comportamiento lineal durante las primeras horas de inmersión, posteriormente la velocidad de corrosión tiende a disminuir ligeramente en las próximas horas. Sin embargo la velocidad de corrosión del acero tiende a aumentar de manera proporcional con el tiempo.

Esto conduce, a que el cobre tiende a pasivarse en poco tiempo frente al agua, impidiendo de esta forma el proceso de corrosión. Mientras que el acero muestra un comportamiento que permite la aceleración del proceso de corrosión.

La TABLA III.6 y la Figura III.4 presentan en forma general el comportamiento de los diferentes materiales frente al agua, comparando éstos resultados de velocidad de corrosión por extrapolación de las curvas de Tafel, con los resultados obtenidos por el método pérdida de peso, éstos coinciden con tal comportamiento. El cobre es el material que presenta una menor velocidad de corrosión, le sigue el acero galvanizado y por último el acero.

La TABLA III.7 y la Figura III.5 muestran los resultados obtenidos por el método de Resistencia de Polarización (R_p).

En la TABLA III.7 el cobre presenta una mayor R_p en comparación al acero y acero galvanizado.

La Figura III.5 presenta el comportamiento de la R_p vs el tiempo de inmersión para cada tipo de material. Se observa que el cobre tiene un comportamiento lineal uniforme

durante el período de inmersión.

El acero galvanizado presenta a partir de las 24 hrs. de inmersión un ligero aumento de la Rp. La Rp del acero aumenta gradualmente con el tiempo.

La Rp que es una medida indirecta de la velocidad de corrosión, nos indica que el cobre es el material que alcanza un valor máximo en la Rp en poco tiempo; mientras que el acero después de aproximadamente 96 hrs de inmersión en agua alcanza su valor máximo, lo que favorece el proceso de corrosión.

CAPITULO V

V.-CONCLUSIONES.

En base a los resultados experimentales obtenidos del análisis químico del agua de Ciudad Universitaria y de la velocidad de corrosión, de los diferentes tipos de materiales de conducción, se puede concluir lo siguiente:

1. Las características del agua de Ciudad Universitaria corresponden a un agua blanda, no incrustante y agresiva.
2. Para el agua de Ciudad Universitaria el cobre presentó mejor comportamiento y el acero la más alta velocidad de corrosión.
3. Las técnicas electroquímicas utilizadas, extrapolación de Tafel y R_p , permiten efectuar una selección del mejor material para el agua en estudio, en tiempos muy cortos (24hrs).
4. De las dos técnicas electroquímicas utilizadas, el método de extrapolación de Tafel es más concluyente, aunque implica una mayor complicación experimental.
5. Ha quedado demostrado la validez del cálculo de los índices de saturación y de estabilidad, para predecir la tendencia a la agresividad o incrustación de un agua.
6. El análisis de la tendencia de un agua a ser incrustante o agresiva puede ser una buena alternativa para evaluar dicha agua. Sin embargo, esto no es concluyente respecto al material a utilizar, que presente la menor velocidad de corrosión.

RECOMENDACIONES.

Dado que los índices utilizados no toman en cuenta la presencia de los iones Cl^- , se recomienda, cuando se da este caso, efectuar pruebas de corrosión en los metales objeto de estudio.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Kemmer Frank N. "MANUAL DEL AGUA", su naturaleza, tratamiento y aplicaciones. Tomo I, Tomo II y Tomo III. Editorial McGraw-Hill.
2. Nordell Eskel. "WATER TREATMENT FOR INDUSTRIAL AND OTHER USES": Editorial Reinhol, 1981.
3. Rodier J. "ANALISIS DE AGUA". Editorial Omega, Mex., 1981.
4. Whlig H. Herbert. "THE CORROSION HANDBOOK". Editorial Chapman and Hall.
5. American Water Works Association. "WATER QUALITY AND TREATMENT". Editorial McGraw-Hill.
6. Weber W.J. "PHYSICOCHEMICAL PROCESSES FOR WATER QUALITY CONTROL". Editorial John Wiley and Sons, 1972.
7. Purschel Wolfgang. "LA CALIDAD DE LAS AGUAS Y SU TRATAMIENTO". Tomo IV. Editorial URMO, S. A., 1976.
8. Pourbaix Marcel. "LECTURES ON ELECTROCHEMICAL CORROSION". Editorial Plenum Press, New York-London, 1973.
9. García Garrido José. "EL AGUA EN LA PRODUCCION", la calidad del agua. Volumen I. Editorial PRENSA XXI, S. A. 1985.
10. Gonzales F. "TEORIA Y PRACTICA DE LA LUCHA CONTRA LA CORROSION". Editorial Madrid, 1984.

11. West John M. "CORROSION Y OXIDACION". Fundamentos. Editorial Limusa. 1979.
12. Ryznar, J.W., "A NEW INDEX FOR DETERMINING AMOUNT OF CALCIO CARBONATE SCALE FORMED BY A WATER". Journal of The American Water Works Association, num. 36, 1944. p. 472.
13. Langelier, W.F., Journal of The American Water Works Association, num. 38, 1946. p. 189.
14. Genescá Llongueras y de Gyves Josefina., "DETERMINACION DE LA TENDENCIA A LA INCRUSTACION O CORROSION DEL AGUA"., Ingeniería Hidráulica en México/mayo-agosto , 1990.
15. American Society for Testing Materials (ed), "MANUAL DE AGUAS PARA USOS INDUSTRIALES", Editorial Limusa, 1962.
16. Larson, T.E. y A.M. Buswell, "CALCIUM CARBONATE SATURATION INDEX AND ALKALINITY INTERPRETATIONS", Journal of The American Water Works Association, num. 34, 1942. p.1667.
17. Corrosion Cost: \$10 Billions Per Year, Materials Protection 6.4, 1989, p.29.
18. Fontana and Greene. "CORROSION ENGINEERING". Editorial McGraw-Hill, 1968.