

00580



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CUANTIFICACIÓN DE LA DISTANCIA EN UNA SEÑAL  
EN FRECUENCIA SOBRE UNA ESTRUCTURA ENTERRADA  
POR MEDIO DE FUNCIONES DE TRANSFERENCIA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA**

P R E S E N T A :

**RAUL SEGURA ROJAS**



MÉXICO, D.F.

2005

m343965



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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: DR. JUAN MENDOZA FLORES  
VOCAL: M. C. RUBÉN DURÁN ROMERO  
SECRETARIO: DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS  
1er. SUPLENTE: DR. ELICEO SOSA HERNÁNDEZ  
2do. SUPLENTE: DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Corrosión y Protección.  
Edificio D Facultad de Química.  
Ciudad Universitaria.  
UNAM

ASESOR DEL TEMA:



DR. HOMERO CASTAÑEDA LÓPEZ

SUSTENTANTE:

  
ING. RAÚL SEGURA ROJAS

## AGRADECIMIENTOS

*A mi familia y en especial gracias a mi madre por el apoyo incondicional estos últimos dos años.*

*A los doctores Homero Castañeda y Joan Genescá, por las enseñanzas no sólo a nivel académico sino también en diversos aspectos de la vida mundana.*

*Al Ing. Omar Rosas y el M en I. Sergio Téllez por el apoyo desinteresado en la realización de este trabajo.*

*A los miembros del jurado por los comentarios hechos para la mejora de este trabajo.*

*Al grupo hedonista de metalurgia que se reúne en el jardín a las tardes de discusión, haciendo la estancia en el edificio "D" más amena.*

*Al Ing. José Luis García Villalobos y a su grupo de trabajo por mostrarme de forma pragmática lo que no se debe hacer en la vida.*

*El hombre es una cuerda tendida entre la bestia y el Superhombre, una cuerda tendida sobre un abismo. La travesía es peligrosa, peligroso es detenerse en el camino, peligroso vacilar y temblar. Lo grande del hombre es que es un puente y no una meta.*

*Lo que se puede amar en el hombre es que es un tránsito y un acabamiento. Yo amo a los que saben extinguirse viviendo, por que esos son los que pasan al otro lado.*

*Amo a los que no buscan una razón detrás de las estrellas para perecer y para ofrecerse en sacrificio, sino que se sacrifican a la tierra para que esta pertenezca algún día al Superhombre.*

*Amo al que vive para conocer y quiere conocer para que un día viva el Superhombre porque así quiere él su propio acabamiento.*

*Amo al que es libre de corazón y espíritu, por que así no sirve su cabeza más que de entrañas a su corazón y este le empuja a perecer.*

*Federico Nietzsche*

## RESUMEN

Se construyó un prototipo híbrido que consiste de elementos físicos reales (estructura metálica recubierta) acoplado con elementos eléctricos pasivos (resistencias y capacitores); con la finalidad de simular grandes distancias de un sistema "Estructura metálica recubierta\Suelo". La ventaja que presenta este modelo híbrido reside en el hecho de que pueden reproducirse diversas condiciones de campo a nivel laboratorio.

Se midió el decaimiento en la amplitud de la señal en corriente alterna y se realizaron pruebas de impedancia electroquímica; esto con el objeto de determinar la máxima distancia hasta la cual puede ser utilizada una señal de corriente alterna para detectar cambios en la interfase de un ducto enterrado. El sistema fue sometido a diversas condiciones ambientales, esas comprenden: tres diferentes niveles de resistividad de suelo, tres diferentes valores de potencial de electrodo, diferentes distancias simuladas del sistema, diferentes posiciones del contraelectrodo y la aparición de superficie metálica desnuda.

Se desarrolló un modelo matemático de Líneas de transmisión bidimensional, este modelo consideró las diferentes variaciones de los parámetros del sistema y fue desarrollado para validar los resultados experimentales.

Fue posible observar ciertos patrones en los espectros de impedancia electroquímica obtenidos dependiendo de la variación en algunas propiedades del sistema. La resistencia a la polarización es directamente proporcional a la resistividad del suelo. La capacitancia del sistema metal/recubrimiento aumenta con la disminución de la resistividad del suelo. Cuando se presenta una falla en el recubrimiento (5 cm<sup>2</sup> de área) la resistencia a la polarización del sistema disminuye alrededor del 80% para el modelo físico (sección de tubería enterrada),

en el caso del modelo híbrido la disminución va del 15% al 40%. La resistencia a la polarización varía de forma directamente proporcional con la distancia presente entre la falla del recubrimiento y la posición del contraelectrodo.

La reproducibilidad de los espectros experimentales obtenida con el modelo matemático, sugiere que una vez que se tiene bien caracterizado el sistema y se tiene bien ajustado el modelo matemático es posible hacer predicciones del comportamiento del sistema sin la necesidad de efectuar más trabajo experimental.

## CONTENIDO

|                                                                                                        |          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES .....</b>                                                                   | <b>1</b> |
| ANTECEDENTES.....                                                                                      | 1        |
| <br>                                                                                                   |          |
| <b>CAPÍTULO 2 PROPUESTA DE TRABAJO.....</b>                                                            | <b>7</b> |
| 2.1. ALCANCES .....                                                                                    | 7        |
| 2.2. OBJETIVOS .....                                                                                   | 7        |
| <br>                                                                                                   |          |
| <b>CAPÍTULO 3 MARCO TEÓRICO .....</b>                                                                  | <b>9</b> |
| 3.1. ELECTROQUÍMICA BÁSICA .....                                                                       | 9        |
| 3.1.1. POTENCIAL DE ELECTRODO E INTERFASE ELECTROQUÍMICA .....                                         | 9        |
| 3.1.2. CELDA ELECTROQUÍMICA .....                                                                      | 11       |
| 3.1.3. ELECTRODOS DE REFERENCIA Y MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE<br>ELECTRODO .....                         | 13       |
| 3.1.4. POLARIZACIÓN Y FACTORES QUE AFECTAN LA RAPIDEZ DE REACCIÓN EN<br>EL ELECTRODO.....              | 17       |
| 3.1.5. POTENCIAL DE CORROSIÓN Y ECUACIÓN DE WAGNER-TRAUD .....                                         | 19       |
| 3.1.6. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.....                                                       | 21       |
| 3.1.7. ARREGLO DE CELDA .....                                                                          | 24       |
| <br>                                                                                                   |          |
| 3.2. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA .....                                                 | 25       |
| 3.2.1 FUNDAMENTOS.....                                                                                 | 26       |
| 3.2.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES OBTENIDAS DE EIS EN UNA INTERFASE<br>ELECTRODO ELECTROLITO SIMPLE..... | 30       |
| 3.2.3. PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA Y TRANSFERENCIA DE MASA.....                                 | 32       |



|                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.4. APLICACIÓN DE EIS AL ESTUDIO DE LA INTERFASE ELECTROQUÍMICA METAL RECUBRIMIENTO ..... | 39        |
| 3.2.5. MODELOS PARA DESCRIPCIÓN DE LA SEÑAL DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA .....               | 40        |
| 3.3 CORROSIÓN DE ESTRUCTURAS ENTERRADAS .....                                                | 41        |
| 3.3.1 PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN.....                                                        | 42        |
| 3.3.2. PROTECCIÓN CATÓDICA .....                                                             | 42        |
| 3.3.3. CRITERIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA .....                                                | 44        |
| 3.3.4. RECUBRIMIENTOS .....                                                                  | 46        |
| 3.3.4. RECUBRIMIENTOS EN TUBERÍAS ENTERRADAS .....                                           | 47        |
| 3.3.6. RESISTIVIDAD DE SUELOS .....                                                          | 47        |
| 3.3.7. MEDICIÓN DE RESISTIVIDAD DE SUELOS .....                                              | 48        |
| <b>CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>                                              | <b>50</b> |
| 4.1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL .....                                | 51        |
| 4.1.1. SELECCIÓN DE MATERIALES PARA LA CELDA.....                                            | 51        |
| 4.1.2. PREPARACIÓN DE COMPONENTES DE LA CELDA Y ENSAMBLE DE LA CELDA .....                   | 53        |
| 4.1.3. DIMENSIONES Y CARACTERÍSTICAS DEL MODELO FÍSICO.....                                  | 58        |
| 4.2. ACONDICIONAMIENTO DE CELDA.....                                                         | 59        |
| 4.2.1. MÉTODO DE EJUSTE DE LA RESISTIVIDAD.....                                              | 59        |
| 4.2.2. MÉTODO DE AJUSTE DEL POTENCIAL .....                                                  | 61        |
| 4.2.3. SIMULACIÓN DE LA FALLA EN EL RECUBRIMIENTO .....                                      | 62        |
| 4.3. CONSTRUCCIÓN DE MODELO HÍBRIDO .....                                                    | 63        |

|                                                                                                                                        |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3.1. DETERMINACIÓN DE LOS ELEMENTOS PASIVOS QUE REPRESENTAN CADA SEGMENTO DEL SISTEMA EN EL MODLEO HÍBRIDO .....                     | 64        |
| 4.3.2. VARIACIÓN DE LAS DIMENSIONES (DISTANCIA) DEL SISTEMA .....                                                                      | 67        |
| 4.3.3 VARIACIÓN DE LA POSICIÓN DEL CONTRAELECTRODO .....                                                                               | 68        |
| 4.4. EJECUCIÓN DE PRUEBAS .....                                                                                                        | 69        |
| 4.4.1 MEDICIONES DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA .....                                                                  | 69        |
| 4.4.2 MEDICIÓN DE LA ATENUACIÓN DE LA SEÑAL EN CORRIENTE ALTERNA .....                                                                 | 70        |
| 4.4.3 EXPERIMENTOS REALIZADOS .....                                                                                                    | 71        |
| <b>CAPÍTULO 5 RESULTADOS EXPERIMENTALES .....</b>                                                                                      | <b>76</b> |
| 5.1 DECAIMIENTO DE LA SEÑAL EN CORRIENTE ALTERNA .....                                                                                 | 76        |
| 5.2. INFLUENCIA DE LA DISTANCIA SIMULADA EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA .....                      | 77        |
| 5.3. INFLUENCIA DE LA RESISTIVIDAD DEL SUELO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA .....               | 82        |
| 5.4. INFLUENCIA DE PRESENCIA DE FALLAS EN EL RECUBRIMIENTO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA ..... | 87        |
| 5.5. INFLUENCIA DEL VALOR DEL POTENCIAL DE ELECTRODO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA .....       | 96        |
| 5.6. INFLUENCIA DE LA POSICIÓN DEL CONTRAELECTRODO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA .....         | 100       |

|                                                                               |      |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|
| CAPÍTULO 6 MODELO MATEMÁTICO Y VALIDACIÓN DE RESULTADOS .....                 | 105  |
| 6.1. MODELOS MATEMÁTICOS DE LÍNEAS DE TRANSMISIÓN.....                        | 105  |
| 6.1.1. INTRODUCCIÓN .....                                                     | 105  |
| 6.1.2. LÍNEAS DE TRANSMISIÓN.....                                             | 107  |
| 6.2. CARACTERÍSTICAS DEL MODELO DE LÍNEAS DE TRANSMISIÓN<br>DESARROLLADO..... | 110  |
| 6.3 CIRCUITOS UTILIZADOS PARA REPRESENTAR LA IMPEDANCIA INTERFACIAL.....      | 115  |
| 6.4 VALIDACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO .....                                  | 118  |
| 6.4.1 VERIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL MODELO.....                 | 118  |
| 6.4.2 COMPARACIÓN DE RESULTADOS TEÓRICOS Y RESULTADOS<br>EXPERIMENTALES ..... | 128  |
| CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES.....                                                  | 132  |
| BIBLIOGRAFÍA .....                                                            | I    |
| APÉNDICE A MEDICIÓN DE RESISTIVIDAD DEL SUELO .....                           | VIII |
| APÉNDICE B ECUACIONES DEL MODELO.....                                         | XI   |

## NOMENCLATURA

| Símbolo                       | Significado                                                                            | Unidades           |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A                             | Área del electrodo                                                                     | cm <sup>2</sup>    |
| A                             | Área transversal al flujo de corriente                                                 | cm <sup>2</sup>    |
| a <sub>oxidada</sub>          | Actividad de la especie oxidada                                                        |                    |
| a <sub>reducida</sub>         | Actividad de la especie reducida                                                       |                    |
| C <sub>C</sub>                | Capacitancia del recubrimiento                                                         | μF                 |
| C <sub>dl</sub>               | Capacitancia de la doble capa                                                          | μF                 |
| C <sub>i</sub>                | Concentración                                                                          | mol/L              |
| C <sub>i</sub> <sup>a,b</sup> | Concentración en el seno del electrolito                                               | mol/L              |
| C <sub>i</sub> (t,x)          | Concentración dependiente de la posición y el tiempo                                   | mol/L              |
| C <sub>CC</sub>               | Capacitancia de la interfase metal-recubrimiento en estado activo (presencia de falla) | μF                 |
| C <sub>NC</sub>               | Capacitancia de la interfase metal-recubrimiento en estado pasivo (libre de falla)     | μF                 |
| C <sub>o</sub>                | Concentración inicial                                                                  | mol/L              |
| CE                            | Contraelectrodo                                                                        |                    |
| D <sub>i</sub>                | Coefficiente de difusión                                                               | cm <sup>2</sup> /s |
| E, E <sub>eq</sub>            | Potencial de equilibrio                                                                | V                  |
| E <sub>ap</sub>               | Potencial aplicado                                                                     | V                  |
| E°                            | Potencial estándar de reducción                                                        | V                  |
| E <sub>celda</sub>            | Potencial de celda electroquímica                                                      | V                  |
| E <sub>ánodo</sub>            | Potencial del ánodo                                                                    | V                  |
| E <sub>cátodo</sub>           | Potencial del cátodo                                                                   | V                  |
| E <sub>corr</sub>             | Potencial de corrosión                                                                 | V                  |
| F                             | Constante de Faraday                                                                   | 96500 C/eq         |
| K <sub>sh</sub>               | Constante de rapidez de reacción                                                       | cm/s               |
| H(s)                          | Función de transferencia en el dominio de Laplace                                      |                    |
| I, i                          | Corriente eléctrica                                                                    | A                  |
| I(s)                          | Corriente eléctrica en el dominio de Laplace                                           | A                  |
| i <sub>corr</sub>             | Corriente de corrosión                                                                 | A/cm <sup>2</sup>  |
| i <sub>lim</sub>              | Densidad de corriente límite                                                           | A/cm <sup>2</sup>  |
| I <sub>línea</sub>            | Corriente total de la línea de transmisión                                             | A                  |
| i <sub>o</sub>                | Densidad de corriente de intercambio                                                   | A/cm <sup>2</sup>  |
| i <sub>r</sub>                | Densidad de corriente                                                                  | A/cm <sup>2</sup>  |

| Símbolo            | Significado                                                                       | Unidades                 |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| L                  | Longitud                                                                          | cm                       |
| n                  | Número de equivalentes intercambiados en la reacción                              | eq                       |
| N                  | Densidad de flujo másico o Flux                                                   | mol/s-cm <sup>2</sup>    |
| R                  | Constante universal de los gases                                                  | 8.314 J/mol-K            |
| R                  | Resistencia eléctrica                                                             | Ohm                      |
| R <sub>e</sub>     | Resistencia del electrolito                                                       | Ohm                      |
| R <sub>p</sub>     | Resistencia a la polarización                                                     | Ohm                      |
| R <sub>po</sub>    | Resistencia del recubrimiento                                                     | Ohm                      |
| R <sub>CC</sub>    | Resistencia a la polarización para superficie corroída (estado activo).           | Ohm                      |
| R <sub>NC</sub>    | Resistencia a la polarización para superficie no corroída (estado pasivo).        | Ohm                      |
| (s)                | Denota dominio de Laplace                                                         |                          |
| T                  | Temperatura en escala absoluta                                                    | K                        |
| t                  | tiempo                                                                            | S                        |
| u                  | Movilidad iónica                                                                  | cm <sup>2</sup> -mol/J-s |
| V(s)               | Voltaje en el dominio de Laplace                                                  | V                        |
| V <sub>Línea</sub> | Voltaje total de la línea de transmisión                                          | V                        |
| X <sub>i</sub>     | Fracción del componente "i"                                                       |                          |
| Z <sub>C</sub>     | Impedancia interfacial considerando falla en el recubrimiento (superficie activa) | Ohm                      |
| Z <sub>NC</sub>    | Impedancia interfacial libre de defectos en el recubrimiento (superficie pasiva)  | Ohm                      |
| Z <sub>f</sub>     | Impedancia faradaica                                                              | Ohm                      |
| Z <sub>eq</sub>    | Impedancia equivalente de la línea de transmisión                                 | Ohm                      |
| Z <sub>Total</sub> | Impedancia equivalente de la línea de transmisión                                 | Ohm                      |
| α                  | Coefficiente de transferencia de carga                                            |                          |
| β <sub>a</sub>     | Pendiente de Tafel anódica                                                        | V                        |
| β <sub>c</sub>     | Pendiente de Tafel catódica                                                       | V                        |
| δ                  | Capa de difusión de Nernst                                                        | cm                       |
| ΔG                 | Energía libre de Gibbs                                                            | KJ/mol                   |
| ΔE                 | Perturbación en potencial                                                         | V                        |
| φ                  | Parámetro que relaciona las fracciones de superficie en estado activo y pasivo    |                          |
| η                  | Sobrepotencial                                                                    | V                        |

| Símbolo       | Significado                             | Unidades                               |
|---------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| $\eta_a$      | Sobrepotencial anódico                  | V                                      |
| $\eta_c$      | Sobrepotencial catódico                 | V                                      |
| $\eta_\Omega$ | Sobrepotencial Óhmico                   | V                                      |
| $v$           | Velocidad del electrolito               | cm/s                                   |
| $\rho$        | Resistividad                            | Ohm-cm                                 |
| $\sigma$      | Coefficiente de warburg                 | Ohm-cm <sup>2</sup> -s <sup>-0.5</sup> |
| $\sigma_i$    | Conductividad del componente "i"        | Ohm <sup>-1</sup> -cm <sup>-1</sup>    |
| $\Theta$      | resistencia a la transferencia de carga | Ohm                                    |
| $\nabla$      | Operador matemático nabra               |                                        |

#### UTILIZADA EXCLUSIVAMENTE EN EL ALGORITMO DEL MODELO MATEMÁTICO

| Símbolo     | Significado                                               | Unidades |
|-------------|-----------------------------------------------------------|----------|
| $R_{me_j}$  | Resistencia de la estructura metálica                     | Ohm      |
| $Z_{1,j}$   | Impedancia de la interfase estructura-electrolito         | Ohm      |
| $Z_{i,j}$   | Resistencia del suelo en dirección perpendicular al ducto | Ohm      |
| $R_{s,i,j}$ | Resistencia del suelo en la dirección paralela al ducto   | Ohm      |
| $I_{i,j}$   | Representa la corriente en cada malla                     | A        |
| $I_b$       | Representa la corriente alterna impuesta al sistema       | A        |

## CAPÍTULO 1

### ANTECEDENTES

La economía de nuestro país depende en gran medida de los ingresos producidos por la industria petrolera, desafortunadamente dichos beneficios se ven reducidos por diversos factores. Entre éstos, destacan los problemas derivados del transporte de petróleo y los diversos combustibles que fueron obtenidos a partir de la refinación de este, ya que el envío y almacenamiento de estos fluidos se realiza por medio de estructuras metálicas de acero a través largas distancias y por diferentes procesos desde la extracción hasta la refinación. Por necesidades mecánicas, económicas y de seguridad, es común enterrar en el suelo estas estructuras, las cuales, presentan fallas de diversos tipos; algunas de ellas se clasifican como daño estructural directo por medios naturales, otra clasificación es la que se conoce como terceras causa. En nuestro país existe un problema adicional comúnmente conocido como toma clandestina.

Es entonces que resulta atractivo desarrollar un sistema de monitoreo eficiente que pueda detectar cualquier falla superficial en la integridad de los ductos que transportan gasolina o diferentes productos derivados de los procesos en la industria petrolera, aún cuando la falla se presente a una gran distancia de la estación de monitoreo; consiguiéndose con esto prever accidentes y por lo tanto cualquier pérdida material o humana. La forma de proteger las estructuras consiste en la aplicación combinada de un recubrimiento y protección catódica.

En la literatura [1-19] se pueden encontrar una buena cantidad de metodologías y tecnologías desarrolladas para monitorear y detectar la aparición de defectos en tuberías enterradas recubiertas.

Existen tecnologías no destructivas como las emisiones acústicas, el ultrasonido, la reflectometría en el dominio del tiempo; donde el principio fundamental se basa en aplicar una señal por medio de un transmisor a través de la estructura y en base a la respuesta obtenida detectar la posición de la falla.

Existe una tecnología que tiene como fundamento la aplicación de una señal en corriente alterna aplicada en un intervalo de frecuencias; donde dependiendo del intervalo de frecuencia usado, el monitoreo se puede hacer en tiempo real con una sensibilidad capaz de detectar cualquier evento en la superficie del ducto.

La tecnología que se basa en el uso de señales en corriente alterna sigue los principios de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es capaz de determinar y detectar la presencia de variaciones en el comportamiento del sistema electroquímico que se forma naturalmente (Ducto-Suelo) debidos a la presencia de cambios en la actividad de la superficie metálica.

Kending y Mansfeld [1] utilizaron la técnica de EIS para estudiar la degradación del recubrimiento al asociar los aumentos en la capacitancia de éste con la absorción de agua, usando este cambio de la capacitancia como un indicador del comportamiento a largo plazo del recubrimiento. Tsai y Mansfeld [5,6] además de analizar los cambios en las propiedades del recubrimiento para predecir las propiedades a largo plazo, también desarrollaron un método cualitativo que permitía predecir las propiedades del recubrimiento de forma casi inmediata al hacer un análisis de la impedancia ocupando sólo altas frecuencias (permitiendo evaluación en campo). Este método consiste en analizar la frecuencia del punto de rompimiento que depende de parámetros del recubrimiento como la constante dieléctrica y la resistividad de éste.



En los trabajos hechos por Deflorian [8] y Zhang [9] se analiza el efecto del tamaño de los poros inherentes del recubrimiento (microdefectos) y la consecuente humectación de la superficie metálica provocando cambios en el área reactiva y el área humectada, sin embargo, sólo se obtienen criterios cualitativos que relacionan el área metálica expuesta con la capacitancia de la doble capa. De igual forma en el trabajo de V. Lavaert [10] sólo hace un estudio cualitativo y se propone una expresión que describe el comportamiento dieléctrico del sistema recubrimiento-metal dependiendo de los diversos tipos de defectos que pueden producirse por deformación física, absorción de electrolito, degradación etc.

Macdonald [12] desarrolló una técnica capaz de localizar daños en el recubrimiento de estructuras enterradas por medio de señales en corriente alterna y un análisis con modelos de líneas de transmisión, en los resultados obtenidos se observó que la capacidad de la técnica para detectar fallas en el recubrimiento se ve afectada al aumentar las dimensiones de la estructura enterrada.

Brasil y Telles [13] desarrollaron un modelo matemático utilizando el método de elemento frontera que reconoce los cambios producidos en la densidad de corriente y potencial al conectar eléctricamente cupones metálicos en ciertos lugares del sistema que simulan fallas en ductos recubiertos.

Tantawy y Macdonald [14] discutieron la capacidad de las técnicas electroquímicas para detectar corrosión como es el caso de EIS, la cual, se basa en la medición de la función de transferencia del sistema; aquí determinaron que ésta técnica tienen una sensibilidad limitada en cierto número y tamaño de defectos presentes en la superficie metálica. Por lo que la técnica carecía de aplicación práctica

Rivola [15] logró obtener registros en tiempo real de daños provocados a tuberías recubiertas introduciendo una señal de pulsos cíclicos en corriente y obteniendo la correspondiente señal en voltaje, sin embargo esta técnica producía polarización en corriente directa del sistema.

Por su parte Kumar [16] y Masuda [17] patentaron métodos alternativos para determinar el estado físico de tuberías recubiertas dañadas. Kumar [16] desarrolló una técnica que utiliza una carga eléctrica en corriente directa sobre una superficie metálica delimitada, la velocidad con que la carga decae al interrumpir la corriente, fue relacionada con el grado de corrosión de la estructura. Esta metodología resultó inefectiva económica y operativamente, ya que los requerimientos de la fuente de corriente directa dependían del área a muestrear con su respectivo consumo energético y de tiempo. Por otro lado, Masuda [17] desarrolló una técnica para detectar discontinuidades en el recubrimiento basándose en la aplicación señales eléctricas producidas por una fuente de corriente alterna y registrando los gradientes del campo magnético producidos donde se presenta la falla. La forma de monitorear el campo magnético es por medio de dos bobinas, éstas se colocan sobre el nivel del suelo por encima de la estructura a monitorear, consiguiéndose así un mapa de campos magnéticos que podrían identificar las zonas de falla.

Sistemas electroquímicos como los de las estructuras enterradas, dependen de la variación de múltiples parámetros (resistencia a la polarización, valor de potencial, posición de los electrodos, resistividad del suelo etc.) que pueden ser asociadas con algún cambio en la función de transferencia, por lo que cambios en la impedancia del sistema, el tiempo de relajación o bien las propiedades magnéticas, pueden prestarse a interpretaciones erróneas respecto a la integridad física del

metal, cuando las respuestas suelen asociarse con la alteración de sólo uno de los parámetros del sistema.

Sin embargo, al realizar un monitoreo continuo de estructuras metálicas enteradas y coleccionar datos de EIS obtenidos de las variaciones de diversos parámetros, se pueden establecer patrones debidos a la alteración de cada variable que afectan al sistema en un tiempo específico. Algunos modelos matemáticos han sido desarrollados para predecir y analizar el comportamiento específico de diversas estructuras enterradas sujetas a protección catódica [18, 19].

En el rubro correspondiente al análisis determinístico de los espectros de EIS se encuentra reportado en la literatura [20-31] la aplicación de modelos de líneas de transmisión, los cuales han resultado ser muy eficaces para caracterizar interfases electroquímicas que son predominantemente asimétricas respecto al a distribución de corrientes. Dichos modelos han sido empleados principalmente en caracterizaciones de electrodos porosos [20-25], sin embargo, en los últimos 15 años se ha extendido su aplicación a sistemas de corrosión en especial a metales con recubrimientos orgánicos [26-31]. Una de las principales ventajas que presentan los modelos de líneas de transmisión es que se puede efectuar una discretización del sistema de tal forma que se pueden representar sistemas con propiedades muy heterogéneas o bien con geometrías muy complejas.

En el presente trabajo se aplicó una tecnología que tiene como fundamento la aplicación de la espectroscopia de impedancia electroquímica para detectar cambios en la interfase metálica. Esta tecnología fue aplicada a tuberías de acero inicialmente por Macdonald y Urquidí-Macdonald [12,27,30]. La originalidad de este trabajo es la medición en condiciones de laboratorio con un prototipo híbrido que simula condiciones de campo; permitiendo observar como afecta cada variable al sistema.

Además permite estimar el alcance de la señal en corriente alterna bajo diferentes medios (suelos) que pueden rodear a la estructura. Otro aspecto importante consistió en desarrollar un algoritmo basado en el modelo líneas de transmisión con el cual se puedan interpretar los cambios en los espectros de frecuencia obtenidos de realizar pruebas de impedancia electroquímica al sistema, el modelo matemático desarrollado es capaz de detectar cambios en diferentes variables del sistema; destacándose la posibilidad de evaluar los cambios producidos por la variación de la posición del contraelectrodo.

## CAPÍTULO 2

### PROPUESTA DE TRABAJO

#### 2.1 ALCANCES

El propósito general de este trabajo es determinar la distancia máxima hasta la cual puede llegar una señal de corriente alterna de baja amplitud (30 mV) sobre una estructura metálica recubierta que se encuentra enterrada. Esto respecto a la atenuación producida en la amplitud de la señal en corriente alterna cuando se varía la resistividad del suelo y las dimensiones del sistema. Además se estudió la influencia en la respuesta del sistema cuando se varían diversos parámetros como son: la resistividad del medio, el nivel de protección catódica, la posición relativa en el sistema de los electrodos y la presencia o ausencia de superficies metálicas expuestas (fallas). Esta tarea se realizó basándose en los análisis de la respuesta de señales de espectroscopia de impedancia electroquímica obtenidos, y con el desarrollo de un modelo matemático (modelo de líneas de transmisión bidimensional) para analizar la función de transferencia obtenida.

#### 2.2 OBJETIVOS

- I. Construcción de un modelo híbrido capaz de simular a una tubería enterrada en condiciones de campo. Dicho modelo cuenta con elementos físicos reales (tubería, suelo) y la simulación de grandes distancias con ayuda de circuitos eléctricos por medio de elementos pasivos (resistencias y capacitores).
- II. Determinación de la distancia hasta la cuál se puede utilizar una señal en corriente alterna para diferentes condiciones de la resistividad del suelo.

- III. Identificación de los parámetros que afectan en mayor grado la respuesta en la impedancia electroquímica del sistema.
- IV. Desarrollar un Algoritmo matemático capaz de detectar la aparición de defectos en la interfase metal-recubrimiento, así como también detectar los cambios en las diferentes variables del sistema como son: la resistividad del medio, el nivel de protección catódica, la posición relativa en el sistema de los electrodos,

## CAPÍTULO 3

### MARCO TEÓRICO

#### 3.1 ELECTROQUÍMICA BÁSICA

La electroquímica estudia los fenómenos químicos que se relacionan con el paso de una corriente eléctrica. Se entiende por corriente eléctrica al flujo de electrones, el cual, ocurre durante las reacciones químicas de óxido-reducción (Redox). Una reacción de óxido-reducción está compuesta por dos semi-reacciones: una de reducción y otra de oxidación. En la reacción de oxidación se liberan electrones con el aumento del estado de oxidación de la especie involucrada y en la de reducción se aceptan los electrones liberados por la oxidación con la correspondiente disminución del estado de oxidación de la otra especie que participa en esta reacción [32,33].

Existe una clasificación para las reacciones químicas de acuerdo al lugar donde ocurren: las homogéneas y las heterogéneas; las reacciones homogéneas se llevan a cabo en una sola fase y las heterogéneas entre dos o más fases. Las reacciones redox se llevan a cabo entre dos fases; los fenómenos electroquímicos son de naturaleza interfacial por lo que dependen íntimamente del tipo de superficie y del área de contacto entre el electrodo y el electrolito [32].

##### 3.1.1 POTENCIAL DE ELECTRODO E INTERFASE ELECTROQUÍMICA [32]

Si se considera un metal colocado en una solución acuosa de sus propios iones se establece el equilibrio:  $M \Leftrightarrow M^{n+} + ne^{-}$

Las dos fases (metal y electrolito) tienen una afinidad electrónica diferente, debido a esto se produce una transferencia de cargas en la interfase. La transferencia de cargas continua hasta que la afinidad electrónica de la solución y el metal son iguales y se alcanza un estado de equilibrio. Al alcanzarse el equilibrio el metal queda con carga negativa (figura 3.1). Considerado este sistema como una media celda, los cationes son atraídos al metal formando una doble capa eléctrica de forma análoga a un capacitor de placas paralelas creando una diferencia de potencial eléctrico entre el metal y la solución denominado potencial del electrodo. [33].



Figura 3.1. Un metal sumergido en un electrolito que contiene sus iones en solución.

Existen varios modelos cuyo propósito es explicar los fenómenos que ocurren en la superficie de un electrodo o bien la interfase electroquímica. Los modelos clásicos son el de Helmholtz, el de Guy-Chapman y el modelo de Stern. El primero supone que la interfase se comporta como un condensador plano, una capa de iones en solución acuosa es sujeta firmemente a la superficie cargada del metal, lo cual solo se aplica a soluciones concentradas. El segundo modelo involucra soluciones



diluidas y cambia las distribuciones de las cargas en una capa móvil hacia el cuerpo del electrolito. El tercer modelo contempla los cambios en el electrolito y propone una combinación de ambos dependiendo del avance del proceso [33].

Entre el electrodo y el electrolito se forma un potencial de electrodo, el potencial absoluto de un electrodo no puede ser medido, cualquier intento de conectar la solución a un medidor de voltaje, implica la alteración del medio y la formación involuntaria de otra interfase con la formación de su respectivo potencial de electrodo. Es un principio de la electrostática que una diferencia de potencial no puede ser definida entre dos puntos que se encuentren en diferentes fases, por lo que es necesario comparar potenciales de electrodos en una celda electroquímica que pueda producir una respuesta [32].

### 3.1.2 CELDA ELECTROQUÍMICA [32]

Una celda electroquímica esta conformada de cuatro elementos; dos electrodos donde ocurren la oxidación y la reducción, el electrolito y un conductor eléctrico. Al arreglo que comprende un electrodo donde se efectúa la reducción o la oxidación en presencia de su electrolito se le denomina media celda (figura 3.2). La unión de dos medias celdas conforma una celda completa: dos electrodos (ánodo y cátodo), electrolito y conductor eléctrico (figura 3.2). Ánodo es la media celda en la que se lleva la reacción de oxidación y cátodo es el electrodo en el que se lleva la reacción de reducción.

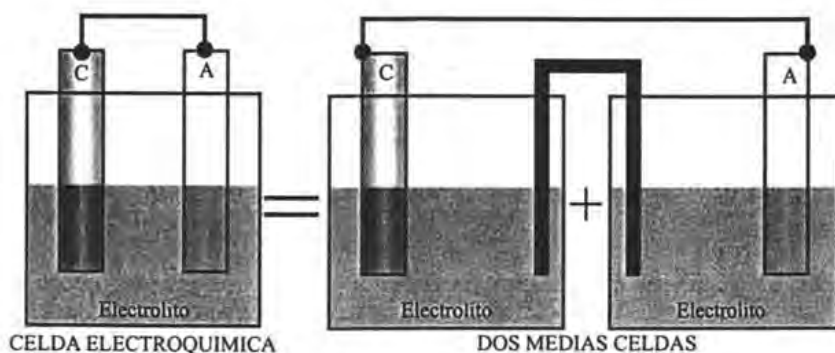


Figura 3.2. Celda Electroquímica formada por dos medias celdas. Las dos medias celdas están comunicadas por un puente salino que provee un contacto iónico entre las dos celdas.

El potencial de una celda electroquímica ( $E_{celda}$ ) se define como la diferencia de potenciales de media celda entre el cátodo menos el potencial del ánodo [33], ecuación 3.1.

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \dots \dots \dots (3.1)$$


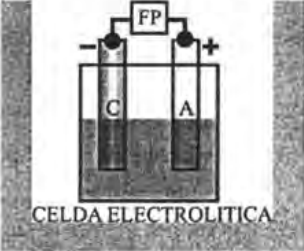
El potencial de pila se relaciona con la energía libre de Gibbs según la ecuación 3.2.

$$\Delta G = -nFE_{celda} \dots \dots \dots (3.2)$$

Donde  $F$  es la constante de Faraday (96485 C/eq) que es la cantidad de carga que contiene un mol de electrones y  $n$  el número de equivalentes intercambiados en la reacción redox. De acuerdo a esta última ecuación termodinámica se clasifican las celdas electroquímicas en dos tipos de celdas: celdas galvánicas y las electrolíticas. En las celdas galvánicas o pilas la reacción electroquímica es espontánea, mientras que en la electrolítica no lo es y es necesario aplicar externamente corriente para

que ocurra la reacción deseada. La tabla 3.1 señala las propiedades de cada una de estas celdas a partir de las ecuaciones 3.1 y 3.2.

TABLA 3.1. Características de las celdas galvánica y electrolítica.

|                                                                                   |                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |
| Proceso Espontáneo                                                                | Proceso no espontáneo                                                             |
| Si: $\Delta G < 0$                                                                | Si: $\Delta G > 0$                                                                |
| Entonces: $E_{celda} > 0$                                                         | Entonces: $E_{celda} < 0$                                                         |
| (+) $E_{catodo} > E_{anodo}$ (-)                                                  | (-) $E_{catodo} < E_{anodo}$ (+)                                                  |

Debido a las heterogeneidades que posee la superficie de un metal (en una superficie metálica, límites de grano, interfases metálicas, soluciones sólidas, defectos, etc.); cuando este es sumergido en un electrolito se forman zonas anódicas y catódicas a lo largo de su cara en contacto con el electrolito, por esta razón el electrodo adquiere un potencial de electrodo.

### 3.1.3 ELECTRODOS DE REFERENCIA Y MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE ELECTRODO [32,33]

Dependiendo del estado en que se encuentre la interfase metal-medio, ésta manifestará un valor de potencial de electrodo en particular; debido a esto la medición del potencial de electrodo resulta ser una herramienta indispensable en la caracterización de interfases electroquímicas. Es imposible medir el potencial

absoluto de un solo electrodo, pero si arbitrariamente se asigna el valor de cero al potencial de un electrodo en particular, éste puede usarse para medir los potenciales relativos de otros electrodos. El electrodo normal de hidrógeno sirve como referencia para este propósito, en condiciones de estado estándar (cuando la presión de  $H_2$  es 1 atm. y la actividad de HCl es 1 a una temperatura de  $25^\circ C$ ), el potencial de electrodo para la siguiente reacción se define con un valor exacto de cero, ecuación 3.3.



La serie electromotriz fue construida al comparar los demás electrodos (en estado estándar), contra el de hidrógeno y se midió su potencial estándar de reducción en el equilibrio. El potencial estándar de reducción ( $E^0$ ), se define como aquel que se produce cuando ocurre una reacción de reducción sobre un electrodo el que los iones y los gases tienen una actividad unitaria.

Los electrodos que tienen un potencial positivo respecto al electrodo de hidrógeno se dice que tienen potenciales más nobles, por su parte los electrodos con potencial negativo respecto al hidrógeno se dice que son más activos.

La ecuación Nernst (Ecuación 3.5) permite calcular el potencial de equilibrio de un electrodo (E), como una función de las actividades de los reactivos y productos en una reacción redox.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{reducida}}{a_{oxidada}} \right) \dots\dots\dots(3.4)$$

Donde:

E= potencial de equilibrio

$E^0$ = potencial estándar de reducción.

n= número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

R= constante universal de los gases.

T= temperatura en la escala absoluta.

$a_{oxidada}$  = actividad de la especie oxidada.

$a_{reducida}$  = actividad de la especie reducida.

### ELECTRODO DE REFERENCIA DE Cu/CuSO<sub>4</sub> [34]

El electrodo normal de hidrógeno (ENH o SHE por sus siglas en inglés) no es un tipo de electrodo de referencia práctico, ya que el gas debe ser alimentado continuamente y algunas aplicaciones requieren electrodos de referencia que no sean voluminosos. Debido a esto han sido desarrollados otros electrodos de referencia que se usan dependiendo su aplicación.

Un electrodo de referencia debe tener ciertas características para poder ser considerado como tal:

- I. Un potencial conocido y estable.
- II. Un bajo coeficiente de variación de su potencial con la temperatura.
- III. Comportarse como una interfase idealmente no polarizable.

Para este trabajo resulta de especial interés realizar mediciones de potencial de una estructura enterrada en el suelo, para este propósito el electrodo de referencia usado es el electrodo de cobre-sulfato de cobre. Dicho electrodo está formado por una barra cilíndrica de cobre sumergida en una solución de CuSO<sub>4</sub> saturada. El contacto electrolítico con la solución o suelo se realiza mediante un puente salino constituido por un tapón de material poroso que generalmente es un cerámico [34].

La reacción electródica es la siguiente:



Su potencial a 25°C vs ENH es

$$E = 0.340 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}] \dots\dots\dots(3.6)$$

Con la solución de  $\text{CuSO}_4$  saturada el potencial es  $E = 0.318\text{V}$ . Tiene un coeficiente de temperatura de  $-0.9\text{mV}/^\circ\text{C}$ .

Este tipo de electrodo puede utilizarse en el suelo o aguas dulces. Entre otras ventajas, presenta la sencillez de su preparación y su gran estabilidad. Cuando se utiliza en agua de mar puede contaminarse con cloruros, por lo cual es aconsejable su uso en el suelo y aguas dulces. En la figura 3.3 se muestra el esquema del electrodo ( $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ):

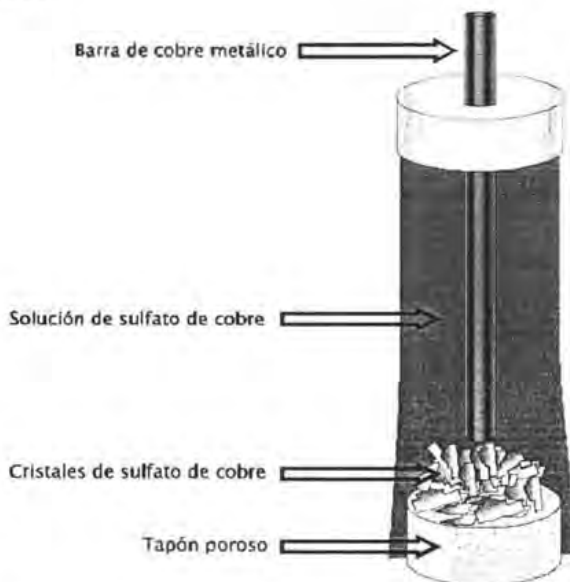


Figura 3.3. Electrodo de Referencia de Cobre/Sulfato de cobre saturado.

### 3.1.4 POLARIZACIÓN Y FACTORES QUE AFECTAN LA RAPIDEZ DE REACCIÓN EN EL ELECTRODO.

Se dice que un electrodo está polarizado si su potencial muestra un valor diferente al valor del potencial de equilibrio (predicho por la ecuación de Nernst). Este cambio en el potencial del electrodo es debido al paso de una corriente a través de éste. El grado de polarización de un electrodo se cuantifica por medio del sobrepotencial ( $\eta$ ) (ecuación 3.7). La diferencia entre el potencial de equilibrio y el potencial real registrado es el sobrepotencial, este sobrepotencial es la fuerza motriz extra que se requiere para llevar a cabo una reacción redox a una rapidez deseada.

$$\eta = E_{ap} - E_{eq} \dots\dots\dots(3.7)$$

Donde:

$\eta$  = sobrepotencial

$E_{ap}$  = potencial aplicado.

$E_{eq}$  = potencial de equilibrio.

Existen diversos tipos de polarización:

- **Polarización Óhmica [49].** Es debida a la formación de productos sólidos (óxidos) en la superficie del metal, los cuales tienen una resistividad eléctrica mayor a la del electrodo. Este tipo de polarización es descrita por la ley de Ohm (ecuación 3.8).

$$\eta_o = I R \dots\dots\dots(3.8)$$

Donde:

$\eta_o$  = sobrepotencial óhmico.

$I$  = corriente que fluye a través del electrodo.

$R$  = resistencia eléctrica de los productos formados.

- Polarización por transferencia de carga [63]. Es descrita por la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 3.9). Esta ecuación representa la relación entre la velocidad del proceso (la corriente) y el sobrepotencial aplicado en una reacción controlada únicamente por transferencia de carga.

$$i_T = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \dots\dots\dots (3.9)$$

Donde:

$i_T$  = densidad de corriente.

$i_0$  = densidad de corriente de intercambio.

$\alpha$  = coeficiente de transferencia de carga.

$\eta$  = sobrepotencial.

$n$  = número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

$R$  = constante universal de los gases.

$T$  = temperatura en la escala absoluta.

$F$  = constante de Faraday.

- Polarización por difusión [49]. Es descrita por la corriente límite (ecuación 3.10). esta ecuación establece que el proceso esta controlado por la rapidez con que difunde la materia a través de una capa denominada "capa de difusión de Nernst" que se forma entre la superficie metálica y el electrolito.

$$i_{lim} = nFD_i \frac{C_i}{\delta} \dots\dots\dots (3.10)$$

Donde:

$i_{lim}$  = densidad de corriente límite.

$D_i$  = coeficiente de difusión de la especie "i".

$\delta$  = capa de difusión de Nernst.



$n$  = número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

$F$  = constante de Faraday.

Si se considera a la reacción electroquímica en general; como:



Esta ecuación no dice mucho de cómo se llevó a cabo la reacción, es la suma de una serie de pasos, que en conjunto producen la conversión de la especie oxidada  $O$  a la reducida  $R$ , en general la rapidez de reacción global está gobernada por procesos que a continuación se describen:

- Transporte de la sustancia que reaccionará desde el seno de la disolución hasta la interfase o doble capa eléctrica.
- Transferencia de carga donde ocurre el intercambio de electrones desde el metal a la sustancia reaccionante y ésta cambia su estado de oxidación.
- Reacción química previa o siguiente a la transferencia de carga.

La velocidad global del proceso está controlada por la etapa que resulte más lenta, comúnmente denominada "la etapa controlante del proceso"; dependiendo de las condiciones presentes en la interfase electroquímica alguna de las etapas antes descritas determinará la velocidad global del proceso.

### 3.1.5 POTENCIAL DE CORROSIÓN Y ECUACIÓN DE WAGNER-TRAUD [63].

Si se consideran dos procesos que se desarrollan simultáneamente sobre la superficie del electrodo:



Cada uno está caracterizado por su potencial de equilibrio predicho por la ecuación de Nernst. La ecuación de Butler-Volmer se puede aplicar a un sistema

mixto, por ejemplo en el caso de corrosión de acero en HCl los procesos de las ecuaciones 3.12 y 3.13 corresponden las ecuaciones 3.14 y 3.15 respectivamente.



Al alcanzar el equilibrio estos dos procesos se polarizan y se obtiene un nuevo "potencial de equilibrio mixto o potencial de reposo", el cual es diferente de los dos potenciales de equilibrio originales de los dos procesos.

Si se toma al acero como electrodo de trabajo y se mide la corriente, esta corriente corresponde a la suma de las corrientes parciales:

$$i_T = i_{Fe} + i_H = i_{a,Fe} + i_{c,Fe} + i_{a,H} + i_{c,H} \dots\dots\dots(3.16)$$

Los subíndices "Fe" y "H" se refieren a las reacciones redox de los dos procesos. Suponiendo que la densidad de corriente de cada reacción obedece a la ecuación de Butler-Volmer, se tiene:

$$i_{Fe} = i_{a,Fe} + i_{c,Fe} = i_{0,Fe} \left\{ \exp \left[ \frac{\eta_{Fe}}{\beta_{a,Fe}} \right] - \exp \left[ \frac{\eta_{Fe}}{\beta_{c,Fe}} \right] \right\} \dots\dots\dots(3.17)$$

$$i_H = i_{a,H} + i_{c,H} = i_{0,H} \left\{ \exp \left[ \frac{\eta_H}{\beta_{a,H}} \right] - \exp \left[ \frac{\eta_H}{\beta_{c,H}} \right] \right\} \dots\dots\dots(3.18)$$

Donde:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \dots\dots\dots(3.19)$$

$$\beta_c = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \dots\dots\dots(3.20)$$

Cerca del valor de potencial mixto, también denominado potencial de corrosión la contribución de la  $i_{c,Fe}$  y la  $i_{a,H}$  se puede considerar despreciable y la ecuación 3.16 queda simplificada.

$$i_T = i_{a,Fe}(E_{corr}) + i_{c,H}(E_{corr}) \dots\dots\dots(3.21)$$

El equilibrio existente al valor del potencial de corrosión establece que la corriente neta es cero, es decir:

$$i_T = i_{a,Fe}(E_{corr}) + i_{c,H}(E_{corr}) = 0 \dots\dots\dots(3.22)$$

$$i_{a,Fe}(E_{corr}) = i_{c,H}(E_{corr}) = i_{corr} \dots\dots\dots(3.23)$$

De las ecuaciones 3.19 y 3.20 se puede establecer que al valor del potencial mixto o de corrosión la corriente neta es cero, por lo tanto las corrientes anódica y catódica son iguales y corresponden al valor de la corriente de corrosión. Cuando no se esta en ese valor de equilibrio la corriente total es la suma algebraica de los dos procesos parciales obteniéndose la ecuación 3.21 conocida como la ecuación de Wagner y Traud.

$$i_T = i_{a(E_{corr})} + i_{c(E_{corr})} = i_{corr} \left\{ \exp\left[\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)n F \eta_c}{RT}\right] \right\} \dots\dots\dots(3.24)$$

### 3.1.6 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL [63]

Se basa en la naturaleza de la relación lineal que existe entre los cambios de potencial aplicado y los cambios de densidad de corriente resultante, todo esto cuando los potenciales aplicados están dentro del intervalo de +10mV y de -10mV alrededor del potencial de corrosión. La técnica se basa en la suposición de que la

interfase metal-electrolito se comporta como un resistor simple cuya magnitud es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión. La densidad de corriente neta que circula a través de un la interfase de un electrodo corroyéndose esta dada por la ecuación de Wagner y Traud (ecuación 3.25).

$$i_T = i_{corr} \left\{ \exp \left[ \frac{\eta_a}{\beta_a} \right] - \exp \left[ \frac{\eta_c}{\beta_c} \right] \right\} \dots\dots\dots(3.25)$$

La aplicabilidad de esta relación reside en la suposición de la presencia de que reacciones anódica y catódica están controladas por la transferencia de carga. Las ecuaciones 3.26 y 3.27 se definen como las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente, las cuales son parámetros que dependen del mecanismo de reacción presente.

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \dots\dots\dots(3.26)$$

$$\beta_c = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \dots\dots\dots(3.27)$$

La ecuación 3.25 muestra que la corriente se relaciona exponencialmente con el sobrepotencial. Sin embargo, esta ecuación puede ser linealizada haciendo una expansión en series de Maclaurin y despreciado los términos de grado mayor a 1, suponiendo que los incrementos de  $\eta$  son menores a 0.1.

$$i_T = i_{corr} \left\{ \left[ \frac{E_a - E_{Corr}}{\beta_a} \right] - \left[ \frac{E_a - E_{Corr}}{\beta_c} \right] \right\} \dots\dots\dots(3.28)$$

Derivando la corriente respecto al potencial y evaluando al potencial de corrosión tenemos:

$$\left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_{corr}} = i_{corr} \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) \dots\dots\dots(3.29)$$

Por ley de Ohm:

$$\left( \frac{\partial i}{\partial E} \right)_{E_{corr}} = \frac{1}{Rp} \dots\dots\dots(3.30)$$

$$\frac{1}{Rp} = i_{corr} \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) \dots\dots\dots(3.31)$$

Esto nos lleva a la ecuación de Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \dots\dots\dots(3.32)$$

Siendo

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \dots\dots\dots(3.33)$$

La ecuación de Stern-Geary establece que la resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la corriente de corrosión (velocidad de corrosión), es decir que entre mayor sea la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) menor será la

velocidad a la corrosión. Esta ecuación es valida siempre y cuando el proceso este controlado por transferencia de carga.

### 3.1.7 ARREGLO DE CELDA [34]

Cuando se desea conocer el potencial del electrodo en equilibrio o estado estable de una interfase electroquímica (electrodo de trabajo), sólo es necesario conectarlo con un electrodo de referencia en paralelo con un voltímetro. Cuando se quieren investigar los fenómenos electroquímicos fuera del equilibrio es necesario aplicar una perturbación externa al sistema, por lo tanto es necesario introducir un electrodo adicional (contraelectrodo) a los dos mencionados arriba. Este contraelectrodo conectado en serie al electrodo de trabajo cierra un circuito al que se le hace pasar una corriente de perturbación con el objetivo de estudiar los procesos que ocurren en el electrodo de trabajo. A continuación se muestra la configuración de una celda de tres electrodos (ver figura 3.4). De esta forma, en el circuito formado por el contraelectrodo y el electrodo de trabajo se mide la corriente y con el circuito formado entre el electrodo de referencia y el contraelectrodo se mide la diferencia de potencial o polarización real que esta sufriendo el sistema.

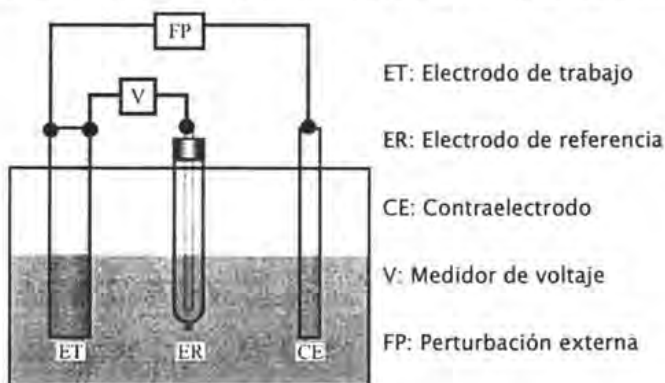


FIGURA 3.4. Celda con arreglo de tres electrodos.

La corriente de perturbación al sistema puede ser de dos tipos: Corriente Alterna (CA) y Corriente Directa (CD), entonces, de esta forma se puede hacer una clasificación DE las técnicas experimentales en electroquímica en dos grandes categorías, técnicas de corriente alterna (dominio de la frecuencia) y técnicas de corriente directa (dominio del tiempo).

### 3.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA. [36-40]

Hoy en día la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se encuentra establecida como uno de los métodos más útiles para extraer información mecanística, para analizar sistemas electroquímicos y cada uno de los elementos que los conforman[35].

La utilidad de esta técnica reside en el hecho de que es una técnica de "estado estable" capaz de acceder a fenómenos cuyo tiempo de relajación es de varios ordenes de magnitud [36-40]. El amplio rango de frecuencias que puede ser estudiado permite abarcar un amplio intervalo de fenómenos interfaciales. Una de las principales ventajas radica en la aplicación de muchos conceptos utilizados en el análisis de circuitos eléctricos puede ser aplicado al análisis de los datos obtenidos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Sin embargo no se debe caer en el error de abusar de estas analogías por lo que resulta útil destacar ciertas diferencias:

- Los sistemas eléctricos están compuestos de elementos pasivos que no siempre pueden ser utilizados para aproximar interfases electroquímicas.

- Los sistemas electroquímicos son generalmente no lineales, siendo la relación Corriente voltaje en éstos exponencial como la ecuación de Butler–Volmer. Por el contrario los sistemas eléctricos suelen ser lineales (ley de Ohm).
- Los sistemas electroquímicos cambian con el tiempo, esa inestabilidad no aparece en los sistemas eléctricos pasivos.
- Los sistemas pasivos o bien eléctricos no muestran resistencias o capacitancias negativas, las cuales se presentan en los sistemas electroquímicos en las transiciones activo–pasivas [38,40].

### 3.2.1 FUNDAMENTOS

La función de transferencia impedancia electroquímica está definida en el dominio de la frecuencia sólo para sistemas que satisfacen las restricciones de los sistemas lineales, por lo que para que un sistema electroquímico sea analizado en términos de su análogo eléctrico, los datos del sistema electroquímico deben cumplir con las restricciones de la teoría lineal [40]. Se denomina sistemas lineales a aquellos que pueden ser descrito a a partir de ecuaciones diferenciales lineales. Dichas condiciones que se deben cumplir son:

- I. Causalidad: la respuesta del sistema no puede preceder a la perturbación aplicada.
- II. Linealidad: la relación entre la respuesta y la perturbación debe ser descrita en términos de ecuaciones lineales. Aunque las ecuaciones que describen la relación entre la corriente y el potencial son de naturaleza no lineal, éstas pueden ser aproximadas por términos lineales cuando son desarrolladas en forma de serie.



- III. Estabilidad: el sistema debe regresar a su estado original una vez que la perturbación es removida.
- IV. La impedancia debe de ser finita en todas las frecuencias, incluyendo cuando la frecuencia ( $\omega$ ) tiende a cero y a infinito.

Para el caso de técnicas que utilizan señales de pequeña amplitud de la perturbación como es el caso de impedancia electroquímica, sólo se consideran los términos de primer orden de la respuesta (ecuaciones 3.34 y 3.35).

$$\Delta I = \left( \frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{E0,I0} \Delta E + \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta^2 I}{\Delta E^2} \right)_{E0,I0} \Delta E^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{\Delta^3 I}{\Delta E^3} \right)_{E0,I0} \Delta E^3 + \dots \dots \dots (3.34)$$

Cuando la amplitud de la perturbación en potencial  $\Delta E$  tiende a 0, los términos de segundo orden y mayores se vuelven despreciables en comparación con el de primer orden.

$$\Delta I = \left( \frac{\Delta I}{\Delta E} \right)_{E0,I0} \Delta E + \dots \dots \dots (3.35)$$

Debido a esto se puede extrapolar el incremento en corriente  $\Delta I$  siempre y cuando la amplitud de la perturbación sea pequeña.

Una función de transferencia es un operador que relaciona la salida o respuesta con la entrada o perturbación a la que es sometido un sistema. La respuesta de cualquier sistema lineal a una perturbación puede ser descrita por una función de transferencia, en el caso que la perturbación sea una señal de corriente alterna se tiene a la ecuación 3.6.

$$H(s) = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{V(s)}{I(s)} \dots \dots \dots (3.36)$$

En la que  $s$  es la frecuencia,  $V(s)$  y  $I(s)$  son el voltaje y corriente en el dominio de Laplace, respectivamente. Si la frecuencia es de tipo senoidal, entonces la transformación  $s=j\omega$ , puede ser que la función de transferencia se convierta en:

$$H(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \dots\dots\dots (3.37)$$

En la ecuación (3.37) el voltaje y la corriente son del tipo senoidal y dependientes de la frecuencia  $\omega$ . Con la condición de que el sistema se comporte linealmente, es decir, que aunque se aumente la magnitud de la perturbación la función de transferencia devuelva el mismo valor, entonces, la función de transferencia  $H$  puede ser reconocida como una impedancia  $Z$ . Desde un punto de vista teórico, la impedancia es una de las variables más importantes en electroquímica, esto se debe a que si se determina la impedancia sobre un amplio intervalo de valores de frecuencia, se puede obtener información mecánica del sistema, por procedimientos puramente eléctricos. Debido a que  $Z(\omega)$  es dependiente de la frecuencia puede ser representada como un vector o fasor en un diagrama de Argand [63], ver Ecuación 3.38.

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \dots\dots\dots (3.38)$$

De donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $Z'$  es la impedancia real y  $Z''$  es la impedancia imaginaria ambos números dependientes del valor de la frecuencia  $\omega$ . La ecuación (3.38) conduce a un método de representar los datos de impedancia en forma gráfica, este es el diagrama de Nyquist o también conocido como plano complejo, en este diagrama no se grafica directamente la variable independiente. Al eje de las ordenadas le corresponden los valores de  $-Z''$  y al eje de las abscisas los valores de

$Z'$ , (figura 3.5). El vector impedancia a un valor de frecuencia  $\omega$  dado,  $Z(\omega)$  parte del origen y llega al par ordenado  $(Z', -Z'')$ , por lo que se puede calcular su magnitud y de su ángulo de fase  $\theta$  para cada valor de la frecuencia.

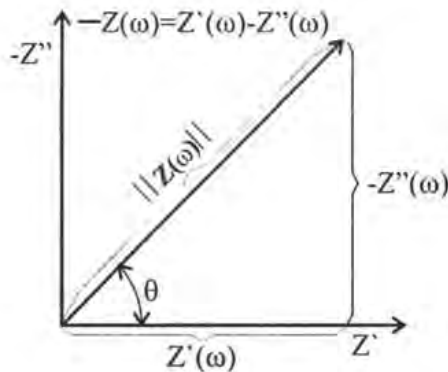


FIGURA 3.5. Fasor impedancia en su representación rectangular y polar.

De la figura 5 se pueden deducir la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase a partir de las transformación de un número complejo a su representación polar, ecuaciones 3.39. y 3.40.

$$\|Z(\omega)\| = \sqrt{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2} \dots\dots\dots (3.39)$$

$$\tan(\theta) = \frac{-Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \dots\dots\dots (3.40)$$

De las ecuaciones 3.39 y 3.40 surge otra forma de representar la impedancia del sistema, los diagramas de Bode para la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase respectivamente, en ambos se grafica directamente el logaritmo de la frecuencia contra la magnitud de la impedancia y ángulo de fase. En estos diagramas sí se

compara el comportamiento del sistema contra la variable independiente, de tal forma que con esta representación se logran obtener información que no es evidente en la representación de Nyquist.

### 3.2.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES OBTENIDAS DE EIS EN UNA INTERFASE ELECTRODO ELECTROLITO SIMPLE

La impedancia de una interfase es dependiente de la frecuencia en todo momento. Para sistemas que tienen un comportamiento ideal (figura 3.6), la resistencia del electrolito "Re" se detecta en la intercepción con el eje real en el límite de las altas frecuencias(10 KHz); en el límite de bajas frecuencias suele presentarse otra intersección con el eje real, este valor corresponde a (Re+Rp), siendo "Rp" la resistencia a la polarización que es la pendiente de la curva I/E en estado estable sólo que aquí se obtiene de forma directa la corrección de la "Re". Entre esos dos límites la dependencia de  $Z(\omega)$  sigue un comportamiento no resistivo [39], existen dos posibles causas para este comportamiento:

- I. Una contribución capacitiva debida a la doble capa electroquímica.
- II. Contribuciones denominadas faradaicas debidos a los cambios en parámetros que determinan el estado de la superficie del electrodo (concentración superficial de especies, rugosidad de la superficie, cambios en los factores de cobertura).

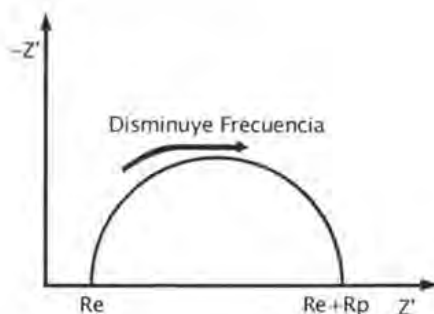


Figura 3.6. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico equivalente que representa una interfase electroquímica idealizada.

A pesar de que por medio de EIS (perturbaciones de alrededor de 10 mV.) en efecto se mide la " $R_p$ " en el potencial de corrosión, en la mayoría de los sistemas ésta incluye no sólo contribuciones debidas a la transferencia de carga, también incluye fenómenos como la variación con el potencial de los factores de cobertura de las diferentes especies adsorbidas [39,58]. De acuerdo a Epelboin [58], si se desea asociar la impedancia medida en una interfase electroquímica con el proceso de corrosión, es más acertado utilizar como parámetro de comparación la resistencia a la transferencia de carga que la resistencia a la polarización. La resistencia a la transferencia de carga sólo considera las contribuciones debidas a las rapidezces de reacción anódica y catódica sin considerar fenómenos superficiales y de transporte de masa.

Una de las principales ventajas de EIS se debe al hecho de que es posible hacer analogías entre circuitos eléctricos equivalentes y el sistema electroquímico. Dichos circuitos la mayoría de las ocasiones resultan simples, pero sirven para ilustrar un requerimiento muy importante en las mediciones de impedancia; el intervalo de frecuencias necesario para acceder a la detección de los diferentes

fenómenos que pueden estar presentes. En el caso de corrosión el intervalo de frecuencias que normalmente da resultados satisfactorios va de 1mHz hasta los 10kHz [37,38]. El primer paso en la elucidación de un mecanismo de corrosión por lo regular consiste en postular un circuito equivalente que ofrezca el mismo espectro de impedancia que el del sistema de estudio. Sin embargo, dicho circuito brinda una explicación parcial del mecanismo involucrado, la situación se complica más con el hecho de que en los sistemas electroquímicos los procesos de transferencia de carga no siguen la ley de Ohm, dado que la corriente varía exponencialmente y en formas no lineales con el voltaje y la capacitancia de la doble capa resulta ser dependiente del voltaje.[38] Otra característica importante de los procesos electrodo es que involucran procesos de transporte de masa, dicho comportamiento se ilustra en la siguiente sección.

### 3.2.3 PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA Y TRANSFERENCIA DE MASA [36,39]

Muchos procesos de corrosión están controlados ya sea por la transferencia de carga en la interfase o bien el transporte de materia entre el seno y la superficie del electrodo. Debido a la importancia de estos fenómenos en la cinética de la corrosión este tópico se trata con más detalle en la presente sección. La reacción redox para este sistema está representada fundamentalmente por la ecuación general:



A partir de la ecuación de continuidad que gobierna los mecanismos de transporte en sistemas electroquímicos (ecuación 3.42), se hacen simplificaciones para considerar sólo los fenómenos que controlan el proceso

$$\frac{dC}{dt} = -\nabla N \dots\dots\dots(3.42)$$

Donde "N" representa el flux (densidad de flujo de materia) de especies, en la parte derecha ecuación 3.43 se muestra n las tres posibles contribuciones, siendo la migración, la difusión y la convección respectivamente. Estos los mecanismos por medio de los cuales se transporta la masa en sistemas electroquímicos.

$$N = -nFuC\nabla\phi - D\nabla C + vC \dots\dots\dots(3.42)$$

Donde

n= carga del ión o número de equivalentes intercambiados.

F= constante de Faraday.

u= movilidad iónica.

C= concentración de la especie iónica.

$\phi$ = potencial.

D= coeficiente de difusión.

v= velocidad del electrolito.

La difusión de estas especies cercanas a la superficie del metal es el único mecanismo participante, ya que la velocidad del electrolito es cero cerca de la superficie metálica y, además se suponen condiciones de electroneutralidad. Por lo tanto las ecuaciones que describen el transporte de masa para cada especie se presentan en la tabla 3.2.

TABLA 3.2. Ecuaciones que gobiernan el transporte de masa para la especie O y R.

| Especie O                                                                                      | Especie R                                                                                      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}$                    | $\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2}$                    |
| $D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} - \frac{\partial C_O}{\partial t} = 0 \text{ (3.43)}$ | $D_R \frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} - \frac{\partial C_R}{\partial t} = 0 \text{ (3.44)}$ |

Donde  $C_i = C_i(t, x)$  es la concentración de la especie  $i$  (O ó R) al tiempo "t" en la posición "x" que es la distancia desde la superficie metálica hasta el seno de la solución, "D<sub>i</sub>" el coeficiente de difusión de la especie  $i$ .

Estas ecuaciones (3.43) y (3.44) contenidas en la tabla 3.2. deben resolverse sujetas a las condiciones inicial y de frontera que se muestran en la tabla 3.3:

TABLA 3.3 Condiciones inicial y de frontera para las ecuaciones 3.43 y 3.44.

|                         | Especie O                                                                           | Especie R                                                                            |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Condición Inicial       | $C_O(t, x) = C_O^b, t=0 \text{ y } x \geq 0$                                        | $C_R(t, x) = C_R^b, t=0 \text{ y } x \geq 0$                                         |
| Condiciones de Frontera | $C_O(t, x) \rightarrow C_O^b \text{ cuando } t > 0 \text{ y } x \rightarrow \infty$ | $C_R(t, x) \rightarrow C_R^b \text{ cuando } t > 0 \text{ y } x \rightarrow \infty$  |
|                         | $D_O \frac{\partial C_O(t, x)}{\partial x} = \frac{i}{AnF}, t > 0 \text{ y } x = 0$ | $D_R \frac{\partial C_R(t, x)}{\partial x} = -\frac{i}{AnF}, t > 0 \text{ y } x = 0$ |

Donde "A" es el área superficial del electrodo, "F" la constante de Faraday, "n" número de equivalentes intercambiados.

El signo negativo de la última condición a la frontera, se debe a que la velocidad de reacción electroquímica de la especie O mas la velocidad de reacción electroquímica de la especie R debe ser cero, es decir, como se asume que el



proceso esta controlado por una reacción Óxido-Reducción los equivalentes liberados en la reacción de oxidación deben ser los que acepta la reacción catódica por lo tanto los moles transformados de  $O$  son iguales a los transformados de  $R$ :

$$D_O \frac{\partial D_O}{\partial x} + D_R \frac{\partial D_R}{\partial x} = 0 \dots\dots\dots(3.45)$$

Para resolver las ecuaciones (3.43) y (3.44) se transforman en ecuaciones diferenciales ordinarias haciendo un cambio de variable (se cambia a  $t$  por  $s$ ) mediante la transformada de Laplace. La transformada de Laplace de una función se encuentra definida en la ecuación (3.46):

$$F(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t) dt \dots\dots\dots(3.46)$$

La resolución de las ecuaciones diferenciales ordinarias resultantes, son expresadas en el dominio de Laplace. Se denotan con una línea horizontal en la parte superior de la función para indicar el dominio de Laplace; la letra "s" es la variable de Laplace. Las soluciones que satisfacen las condiciones iniciales y de frontera son las siguientes (tabla 3.4):

Tabla 3.4. Concentraciones expresadas en el dominio de Laplace

| Especie $O$                                                                      | Especie $R$                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $\bar{C}_O(x) = \frac{C_o^b}{s} - \frac{i}{nFAD_O\sqrt{sD_O}} e^{-\sqrt{sD_O}x}$ | $\bar{C}_R(x) = \frac{C_R^b}{s} + \frac{i}{nFAD_R\sqrt{sD_R}} e^{-\sqrt{sD_R}x}$ |

Evaluando estas ecuaciones cuando  $x=0$  se conoce la concentración del reactivo  $O$  y del producto  $R$  en la superficie del electrodo (ver tabla 3.5), nótese que es donde se lleva a cabo la reacción de transferencia de carga por lo que son

ecuaciones que caracterizan la transferencia de carga para estas condiciones de frontera:

Tabla 3.5. Concentraciones evaluadas en  $x=0$

| Especie O                                                      | Especie R                                                      |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $\bar{C}_O(0) = \frac{C_O^b}{s} - \frac{i}{nFAD_O\sqrt{sD_O}}$ | $\bar{C}_R(0) = \frac{C_R^b}{s} + \frac{i}{nFAD_R\sqrt{sD_R}}$ |

Ahora, la corriente para la ecuación general redox  $O^* + ne^- \leftrightarrow R$  puede escribirse en términos del potencial aplicado;

$$I = nFAk_{sh} \left\{ \bar{C}_O(0)e^{-b_a(E-E^{*eq})} - \bar{C}_R(0)e^{-b_c(E-E^{*eq})} \right\} \dots\dots\dots(3.47)$$

Donde "E<sup>o</sup>" y "k<sub>sh</sub>" son el potencial de equilibrio y la constante de rapidez estándar, respectivamente, b<sub>a</sub> y b<sub>c</sub> son los inversos de las constantes de Tafel. Para garantizar linealidad, es necesario usar una pequeña perturbación de la forma:

$$E(t) = E_i + \Delta E(t) \dots\dots\dots(3.48)$$

Donde E<sub>i</sub> es una constante y ΔE es tal que los términos exponenciales pueden ser linealizados. Combinando las ecuaciones (3.47) y (3.48) la corriente es ahora expresada como:

$$I = nFAk_{sh} \left\{ \bar{C}_O(0)(1 - b_a\Delta E)e^{-b_a(E_i - E^{*eq})} - \bar{C}_R(0)(1 - b_c\Delta E)e^{-b_c(E_i - E^{*eq})} \right\} \dots\dots\dots(3.49)$$

De acuerdo a esta ecuación, la corriente es función de tres variables: C<sub>O</sub>(x=0), C<sub>R</sub>(x=0), y el potencial de perturbación es ΔE. Por lo tanto, el cambio en I debido a algunos cambios arbitrarios en alguna o todas estas cantidades es dado por la diferencial total (en forma de Transformada de Laplace).

$$\overline{d(I)} = \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_O, C_R} \overline{d(E)} + \left( \frac{\partial I}{\partial C_O} \right)_{E, C_R} \overline{d(C_O)} + \left( \frac{\partial I}{\partial C_R} \right)_{E, C_O} \overline{d(C_R)} \dots\dots\dots(3.50)$$

Dividiendo (3.50) entre  $dE$ , y sabiendo que la impedancia esta dada por:

$$\frac{d(E)}{d(I)} = Z_f \dots\dots\dots(3.51)$$

Ahora, las diferenciales de las ecuaciones de la tabla 4 con respecto a  $dE$ :

$$\frac{d(C_R)}{dE} = \frac{1}{nFAD_R^{1/2} s^{1/2}} \frac{d(I)}{dE} = (nFAD_R^{1/2} s^{1/2} Z_f)^{-1} \dots\dots\dots(3.52)$$

$$\frac{d(C_O)}{dE} = \frac{1}{nFAD_O^{1/2} s^{1/2}} \frac{d(I)}{dE} = (nFAD_O^{1/2} s^{1/2} Z_f)^{-1} \dots\dots\dots(3.53)$$

Substituyendo estas expresiones en la ecuación (3.51) entonces la Impedancia queda como:

$$Z_f = \left[ \frac{1}{\left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_O, C_R}} \right] + \frac{\left( \frac{\partial I}{\partial C_O} \right)_{E, C_R}}{nFAD_O^{1/2} s^{1/2} \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_O, C_R}} + \frac{\left( \frac{\partial I}{\partial C_R} \right)_{E, C_O}}{nFAD_R^{1/2} s^{1/2} \left( \frac{\partial I}{\partial E} \right)_{C_O, C_R}} \dots\dots\dots(3.54)$$

Representando las cantidades en corchetes cuadrados como  $\Theta$  (resistencia a la transferencia de carga); haciendo " $\beta$ " y " $\gamma$ " los términos de los numeradores de la ecuación (3.54) se obtiene (3.55). Bajo condiciones de estado estacionario, usando una perturbación senoidal, la impedancia en el dominio de la frecuencia, es obtenida a partir de la transformada de Heaviside substituyendo  $s = j\omega$ , donde  $j = \sqrt{-1}$ . A partir del Teorema de Demoivre  $j^{-1/2} = (1 - j) / 2^{1/2}$ , por lo tanto se obtiene (3.56):

$$Z_f = \Theta + \frac{\beta}{nFAD_O^{1/2} s^{1/2}} - \frac{\gamma}{nFAD_R^{1/2} s^{1/2}} \dots\dots\dots(3.55)$$

$$Z_f = \Theta + \left[ \frac{\beta}{D_o^{1/2}} - \frac{\gamma}{D_R^{1/2}} \right] \frac{1-j}{\sqrt{2nFA}} \omega^{-1/2} \dots\dots\dots(3.56)$$

Sustituyendo  $\sigma$  en esta ecuación 3.56, donde  $\sigma$  representa las magnitudes que están en corchetes cuadrados:

$$Z_f = \Theta + \sigma \omega^{-1/2} - j \sigma \omega^{-1/2} \dots\dots\dots(3.57)$$

Esta última ecuación (3.57) muestra que además de la transferencia de carga se toma en cuenta la transferencia de masa en la impedancia faradaica, la segunda parte del lado derecho de la ecuación es una Impedancia de Warburg. Por lo tanto la función de transferencia aquí obtenida describe las contribuciones debidas a los fenómenos de transferencia de carga y masa en la impedancia faradaica. De esta expresión se puede deducir que la resistencia a la transferencia de carga y la impedancia de Warburg son fenómenos que se presentan en serie los cuales a su vez se encuentran en paralelo con la capacitancia de la doble capa. En la figura 3.7 se muestran los circuitos equivalentes para esta interfase.

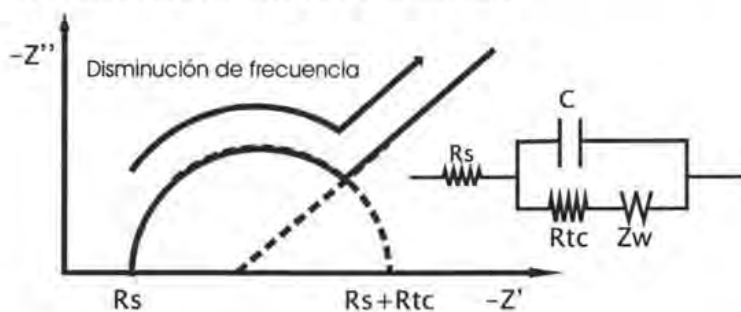


Figura 3.7. Diagrama de Nyquist donde se muestra el circuito equivalente donde se encuentran colocadas en serie la impedancia de Warburg y la resistencia a la transferencia de carga.

### 3.2.4 APLICACIÓN DE EIS AL ESTUDIO DE LA INTERFASE ELECTROQUÍMICA METAL/RECUBRIMIENTO

La espectroscopia de impedancia electroquímica ha demostrado ser una técnica muy útil en la evaluación del desempeño y degradación de recubrimientos comúnmente usado [1,5,6,8-10,28,30,54-57]. De manera general la aproximación al estudio de estos sistemas incluye dos etapas; la primera consiste en obtener los espectros de impedancia en un amplio intervalo de frecuencias ( $10^5$  a  $10^{-3}$  Hz.) como función del tiempo de exposición del recubrimiento con el medio agresivo; la segunda etapa consiste en analizar el sistema, clásicamente el análisis de estos sistemas se ha hecho a través de analogías con circuitos equivalentes [1,5,6,8,9,10,54-57].

En los últimos 20 años Mansfeld [55,56] desarrolló y utilizó un modelo (su circuito equivalente mostrado en la figura 3.8) que ha resultado ser el más utilizado para evaluar los cambios en las propiedades de sistemas metal/recubrimiento polimérico. Donde " $C_c$ " y " $R_{po}$ " representan la capacitancia y resistencia del recubrimiento respectivamente;  $C_{dl}$ ,  $R_p$  y  $R_s$  representan la capacitancia de la doble capa electroquímica y la resistencia a la polarización y la resistencia de electrolito respectivamente; de acuerdo a este modelo los cambios en las propiedades del recubrimiento pueden ser determinados en las altas frecuencias, y la corrosión del metal puede ser analizada en bajas frecuencias.

Debido a las restricciones de tiempo la medición de la  $R_p$  y la capacitancia de la doble capa se complica, puesto que se puede acceder a los valores de estas sólo en las bajas frecuencias. La relación entre el tiempo requerido para obtener la respuesta del sistema a una frecuencia dada y la frecuencia de muestreo es inversamente proporcional.

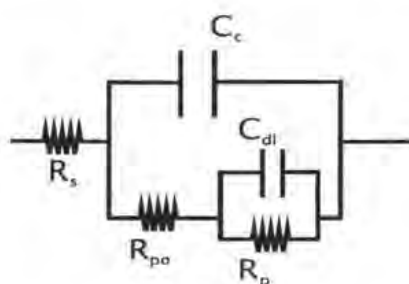
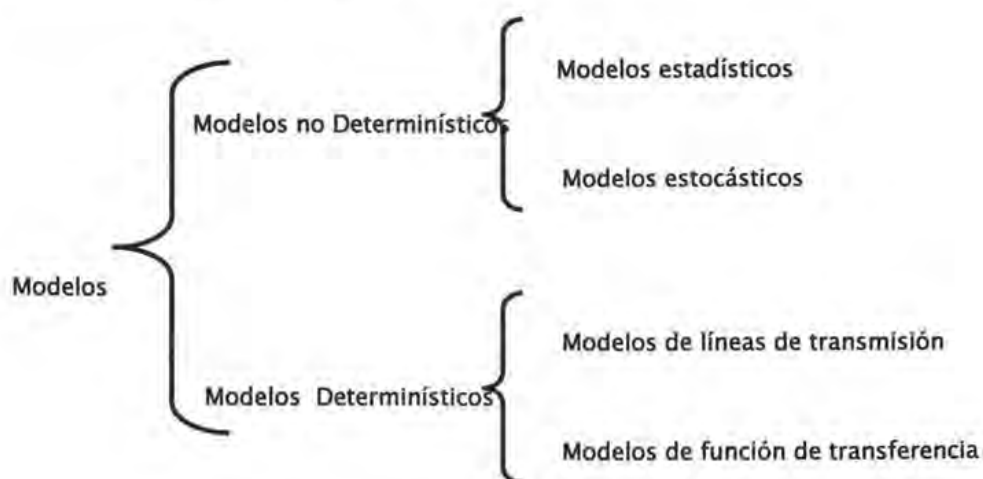


Figura 3.8. Circuito equivalente de del modelo utilizado para representar sistemas metal/recubrimiento.

### 3.2.5 MODELOS PARA LA DESCRIPCIÓN DE LA SEÑAL DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La clasificación general de los modelos utilizados para describir la señal de EIS se presenta en el siguiente diagrama:



Los modelos no determinísticos se basan solamente en el reconocimiento y clasificación de datos obtenidos de la medición de diversos parámetros del sistema.

Como ejemplo de este tipo de modelos se tienen las Redes Neuronales Artificiales, éstas son simples herramientas matemáticas que clasifican, organizan y caracterizan variables por medio de simples operaciones algebraicas. Una red neuronal artificial puede ser "entrenada" por medio de la adquisición y clasificación de datos de las diferentes variables del sistema para reconocer diversos patrones de impedancia [31].

En contraste los modelos determinísticos se desarrollan a partir de ecuaciones fundamentales, en el presente trabajo se desarrolló un modelo de líneas de transmisión bidimensional del cual se detalla en el capítulo 6. Por otra parte los modelos de función de transferencia contemplan los diversos procesos que ocurren en un proceso de electrodo considerando un mecanismo de reacción [59]:

### 3.3 CORROSIÓN DE ESTRUCTURAS ENTERRADAS

Se aplica el término corrosión a todo proceso de deterioro o degradación de estructuras y materiales metálicos que conduce a la destrucción de éstos o la interrupción en el funcionamiento adecuado de los diversos objetos constituidos por dichos materiales, cuando se encuentran en un ambiente agresivo. Este deterioro obedece la tendencia de los metales a regresar al estado de oxidación más estable en las condiciones ambientales a las que está sujeto el material [41].

Puesto que el deterioro es debido a cambios en el estado de oxidación se propone que la corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica. Cuando la corrosión ocurre, a menudo se presenta una ganancia o pérdida de peso, esta característica es la que comúnmente se utiliza para cuantificar la corrosión. Debido a

que la corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica, resulta entonces útil aproximarnos al estudio de ese fenómeno a través de la electroquímica.

### 3.3.1 PREVENCIÓN LA CORROSIÓN

Es posible clasificar de manera general los métodos disponibles para prevenir y controlar la corrosión [42]:

- Selección adecuada de materiales.
- Modificación del medio.
- Aplicación de inhibidores.
- Aplicación de recubrimientos.
- Protección catódica.

Cuando se desea proteger una estructura metálica enterrada en el suelo los métodos más convenientes a utilizar son la aplicación de recubrimientos en conjunto con la protección catódica [42,43].

### 3.3.2 PROTECCIÓN CATÓDICA [42,43]

La protección catódica consiste en hacer que la estructura que se desea proteger se comporte como un cátodo, en la figura 3.9 se muestra un esquema donde se ilustra este procedimiento. Existen dos formas de proteger catódicamente un metal:

- I. **Ánodos de sacrificio.** Conectando la estructura con un metal más activo que se comportará como ánodo de sacrificio.
- II. **Corriente impresa.** Conectando el metal a una fuente de corriente directa para formar una celda electrolítica, y suministrar de corriente a la estructura por medio de un flujo de electrones.



Los dos métodos consisten en conectar eléctricamente un ánodo que puede ser de sacrificio o uno inerte al metal a proteger. De este modo el ánodo de sacrificio, debido a la reacción de oxidación que se lleva en él, se disuelve liberando los electrones suficientes para que se complete la reacción catódica del metal a proteger o bien la fuente de corriente brinda los electrones necesarios para convertir en un cátodo a la estructura a proteger. La principal diferencia entre aplicar protección catódica con ánodos de sacrificio y corriente impresa radica en la cantidad de corriente que puede ser suministrada y el valor de potencial de electrodo que se puede alcanzar. Los ánodos de sacrificio no pueden polarizar la estructura a un valor de potencial más allá del propio potencial de equilibrio del ánodo.

Como su nombre lo indica en los ánodos de sacrificio se utilizan ánodos consumibles constituidos de materiales activos como el aluminio, magnesio, zinc y aleaciones de estos metales, los cuales, tienen un potencial de reducción estándar más negativo que el metal a proteger. Entre las principales características que se demandan de estos ánodos, es que no se polaricen y que no se pasiven.

Por el contrario en el caso de la protección por corriente impresa se utilizan ánodos hechos de materiales con potenciales de reducción más nobles que el metal a proteger. Los electrodos más utilizados son los de grafito, plomo, aleaciones de Hierro-silicio-cromo, platino, acero inoxidable e incluso chatarra de hierro. Actualmente se han desarrollado ánodos que dan un mejor rendimiento, estos electrodos están compuestos de aleaciones de platino o de metales recubiertos con este metal como el titanio platinado, niobio platinado. Estos electrodos pueden ser consumibles como los de chatarra de hierro y los de acero, o bien pueden ser permanentes como los de platino y de grafito.

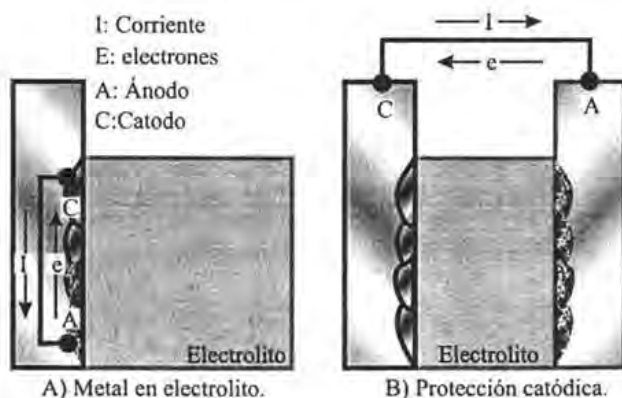


FIGURA 3.9. Principio de la Protección Catódica. En la figura A se forman zonas anódicas y catódicas a lo largo de la superficie metálica. En la figura B la estructura se conecta ya sea a un ánodo de sacrificio o a una fuente de poder y se eliminan las zonas anódicas de la estructura comportándose esta como un cátodo.

El uso de la protección catódica como método para abatir la corrosión se ha ido convirtiendo en la técnica más efectiva para proteger todo tipo de estructuras metálicas que se encuentran sumergidas en un electrolito (instalaciones submarinas, estructuras enterradas, etc.). En el caso de estructuras parcialmente sumergidas este método de protección no alcanza a proteger las zonas por arriba del nivel del agua, ya que la corriente impresa no se distribuye en áreas donde no hay contacto con el electrolito.

### 3.3.3 CRITERIOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA [43,44,45,46]

Una premisa en la implementación de un sistema de protección catódica, es que este debe proveer un adecuado nivel de protección sin un gasto innecesario de energía. Debido a esto se siguen ciertos criterios para decidir cuando un sistema está protegido catódicamente. Los criterios más comúnmente usados son tres:

- I. El valor del potencial estructura suelo de  $-850\text{mV vs Cu/CUSO}_4$  (sat).
- II. El desplazamiento de  $-300\text{ mV}$ . en el valor de potencial respecto al potencial de reposo de la estructura.
- III. El obtenido de la curva  $E_{\text{vs}} \text{ Log } I$

El primero criterio, el cual es el más usado, en el caso de aceros el valor de potencial requerido para que la estructura este protegida es un valor de  $-850\text{mV vs Cu/CuSO}_4$ . Supone que a ese valor de potencial las zonas anódicas formadas en la estructura a proteger son suprimidas y en la superficie del metal sólo ocurren reacciones catódicas. Este valor se deriva del diagrama de Pourbaix, haciendo el cálculo termodinámico del potencial del hierro cuando está en equilibrio con sus iones en una concentración molar de  $1 \cdot 10^{-6}$  se considera que la disolución del hierro es despreciable [45].

El criterio del cambio de potencial, es la alternativa más común a seguir cuando no se satisface el criterio de los  $-850\text{mV vs Cu/CuSO}_4$ , consiste en hacer polarizaciones sucesivas a la estructura a proteger hasta lograr que haya un desplazamiento en el potencial de la estructura de  $300\text{mV}$  en sentido catódico Este criterio se basa en el hecho de asumir que no existe una diferencia mayor a los  $300\text{mV}$  entre el potencial de equilibrio de la estructura (potencial de equilibrio del hierro) y el potencial de corrosión [44,46].

El criterio de la construcción de la curva  $E_{\text{vs}} \text{ Log } I$ , es el criterio con mayor fundamento electroquímico [44,45,46]. El método consiste en hacer una curva de polarización catódica a la estructura a proteger, una vez que se tiene la curva de polarización se traza la pendiente de Tafel y se extrapola al valor del potencial de corrosión. El valor de corriente que corresponde a  $I$  potencial de corrosión el la cantidad de corriente que se aplica para proteger a la estructura.

En la práctica es muy común que se utilice la protección catódica en conjunto con la aplicación de algún recubrimiento con el objetivo de evitar la corrosión, especialmente en aplicaciones marinas y para estructuras enterradas, siempre y cuando la corriente aplicada no provoque la delaminación del recubrimiento.

### 3.3.4 RECUBRIMIENTOS

La protección de metales por medio de la aplicación de recubrimientos es tal vez la práctica más común, sin embargo, resulta ser la que provoca mayores costos en relación a su efectividad [43,44]. Los recubrimientos pueden ser sustancias orgánicas, inorgánicas e incluso suelen usarse metales para recubrir a otros metales. Algunos recubrimientos funcionan proveyendo una barrera física entre el metal a proteger y el medio que lo rodea, ejemplo de estos es el epoxi-alquitrán de hulla. Otros recubrimientos proveen protección disolviéndose estos en lugar del metal a proteger, ejemplo de estos es el zinc en el acero galvanizado [43,44,].

Puede afirmarse que los recubrimientos orgánicos están formados por dos fases:

- Una fase continua llamada resina, aglutinante o vehículo, por tratarse de aquel componente que mantiene unidos a los que forman la fase dispersa;
- Una fase dispersa, que incluye a todos los pigmentos, ya se trate de colorantes, inhibidores de la corrosión, microbicidas, aditivos, agentes secantes, plastificantes, etcétera. Las características del recubrimiento vienen dadas en buena parte por las propiedades del polímero que lo constituye (procesabilidad, propiedades eléctricas, estabilidad química, ambiental, térmica y mecánica).

### 3.3.5 RECUBRIMIENTOS EN TUBERÍAS ENTERRADAS

Cuando se piensa utilizar un recubrimiento en una estructura que estará enterrada, se debe seleccionar uno que resista los esfuerzos a los que será sometido durante la instalación y una vez que la estructura estará enterrada al estar en contacto con las partículas abrasivas del suelo [11,43,46,47].

En un principio las sustancias utilizadas fueron grasas y derivados del petróleo los cuales hasta la fecha son utilizados en combinación con cintas adhesivas. Algunas de estas sustancias tienen una alta tendencia a absorber agua por lo que su resistencia disminuye con el tiempo.

En grandes longitudes de tubería se acostumbra utilizar asfalto o epoxi-alquitrán de hulla. Los recubrimientos de alquitrán de hulla proveen una protección superior al asfalto. Correctamente aplicado y mezclado con fibras cerámicas, este alquitrán aplicado tendrá una muy alta resistencia eléctrica que permanecerá constante con el tiempo, sin embargo, la desventaja de este recubrimiento es su estrecho intervalo de temperatura efectiva de trabajo, ablandándose el recubrimiento con el aumento de temperatura y provocando el colapso de la capa de éste.

### 3.3.6 RESISTIVIDAD DE SUELOS

Uno de los parámetros más importantes que se deben considerar cuando se estudia el fenómeno de corrosión y en especial cuando se quiere aplicar protección catódica a una estructura enterrada es la resistividad eléctrica del electrolito. La resistencia que opone un cuerpo al paso de una corriente eléctrica es proporcional a la relación entre longitud y el área transversal a través de las cuales fluye la corriente eléctrica.

$$R \propto \frac{L}{A} \dots\dots\dots(3.58)$$

A esa constante de proporcionalidad se le conoce como la resistividad "ρ" con unidades de Ohm-cm.

$$R = \rho \frac{L}{A} \dots\dots\dots(3.59)$$

A diferencia de la resistencia eléctrica que depende de las dimensiones consideradas, la resistividad es una propiedad intrínseca de cada electrolito que indica la habilidad relativa de un medio para permitir el paso de corriente eléctrica.

El valor de la resistividad de los electrolitos varía considerablemente, yendo desde el agua de mar con valores de 20-30 Ohm-cm. hasta las rocas de granito con valores de 500,000 Ohm-cm. Mientras el agua de mar se puede considerar como un electrolito con resistividad uniforme, los suelos presentan unas propiedades muy heterogéneas. Las áreas de menor resistividad son las que tienden a crear zonas anódicas en la estructura, pero así mismo son las zonas más aptas para instalación de las camas de ánodos

### 3.3.7 MEDICIÓN DE LA RESISTIVIDAD DE SUELOS

La resistividad eléctrica de un suelo después de la medición del potencial de corrosión es probablemente el criterio de corrosión más común porque es sencilla su medición. La resistividad de un suelo depende de su composición química, contenido de humedad, y la temperatura.

Existen numerosos métodos para determinar la resistividad de un medio. Los ensayos de laboratorio con cajas de resistividad de suelos son probablemente los más exactos para propósitos de comparación, ya que están generalmente hechos

bajo condiciones estandarizadas de saturación y temperatura, haciendo este método el más útil en laboratorio. Por otro lado, para hacer mediciones de campo el método más usado es el método de Wenner o denominado de los cuatro electrodos. El método de los cuatro electrodos fue el utilizado en el presente trabajo para hacer mediciones de resistividad (apéndice A).

## CAPÍTULO 4

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este estudio se utilizó la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para evaluar los efectos que tienen las variables que se muestran en la tabla 4.1, sobre la respuesta obtenida de un sistema que consiste de un modelo físico híbrido que simula una tubería de acero recubierta que se encuentra enterrada. Todo esto con el objetivo de evaluar si la señal en corriente alterna puede detectar cambios en la interfase de sistemas a los que se les simulan grandes distancias.

Tabla 4.1. Variables a estudiar

| Variable                                                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Resistividad del medio.                                                           |
| Simulación de diferentes longitudes del sistema.                                  |
| Valor del potencial de corrosión (nivel de protección catódica).                  |
| Posición del contraelectrodo.                                                     |
| Presencia y ausencia de superficie metálica expuesta (Falla en el recubrimiento). |

De manera muy general el procedimiento experimental se puede dividir en 4 partes.

- I. Diseño y construcción del dispositivo experimental.
- II. Acondicionamiento de celda.
- III. Construcción del modelo híbrido
- IV. Ejecución de pruebas.



## 4.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

### 4.1.1 SELECCIÓN DE MATERIALES PARA LA CELDA

Se construyó un modelo físico que permitió simular diferentes condiciones reales en laboratorio, utilizando una sección de ducto metálico de acero con grado X-52 (60) recubierto con RP-5 (61). Por razones de disponibilidad de espacio se buscó construir un modelo físico con las mínimas dimensiones posibles.

Una característica principal que se requirió del modelo físico, reside en el hecho de que permitiera simular resistividades del medio en un amplio intervalo de valores, la forma más simple de conseguir esto es utilizar un estrato poroso con un material muy resistivo y de una granulometría tal que permita la circulación de un fluido que se adicione para disminuir la resistividad del medio. Debido a esto se decidió usar un material de alta resistividad y pureza como la arena sílica ( $\text{SiO}_2$  99.9%). Como la absorción de líquido a través del lecho de arena suele ser lenta y se requiere de mucho tiempo para alcanzar un perfil de conductividad homogénea, se debió construir un sistema de riego que permitiera mojar la parte media e inferior del sustrato de arena. La señal de corriente alterna es enviada a través de la celda electroquímica; ésta sigue múltiples caminos y prefiere los que ofrecen menor resistencia como el caso de las superficies metálicas expuestas, es por esto que el sistema de riego debe estar constituido de un material rígido y poco conductor de la electricidad, en este caso se utilizó tubería de PVC. De igual forma cualquier otro objeto dentro de la celda no debe estar hecho de algún material metálico para así sólo analizar la superficie metálica del ducto. Es necesario observar si la absorción de líquido esta ocurriendo de forma homogénea, por lo que se requiere que el contenedor de la celda esté constituido de un material transparente y con buena

resistencia mecánica debido a las presiones a las que estará sujeto; el material empleado para construir esta celda fue acrílico de ½ pulgada de espesor. A continuación se presenta una lista de los materiales utilizados en la construcción de la celda.

#### MATERIALES UTILIZADOS EN LA CELDA

- 1 Sección de tubería de acero X-52 (60) de 1m de longitud y 6 pulgadas de diámetro recubierta con Alquitrán de Hulla RP-5 (61)
- 6 placas de acrílico que conforman el contenedor.
- Tubos de PVC de 3/8 de pulgada de diámetro.
- Piezas de madera cortadas en diferentes formas y longitudes que harán las veces de soportes del sistema de riego y de la sección metálica.
- Arena sílica con número de malla 80-90.
- Pegamento de silicón.
- Sellador.
- Pegamento para material acrílico con la capacidad de fundir el material.
- Conexiones de PVC en forma de T y L para unir los tubos de PVC.
- Barras de pegamento epóxico.
- Cinta metalizada para tuberías.

#### MATERIALES PARA EL SOPORTE EXTERNO DE LA CELDA

- Soleras de acero de ¼ de pulgada de espesor.
- Ángulos metálicos de 3/8 de pulgada de espesor.
- Tornillos.
- Tuercas.
- Rondanas.

- Varillas con cuerda (diámetro de varilla  $\frac{3}{4}$  de pulgada).
- Brocas que se utilizaran para barrenar las soleras y los ángulos metálicos (el espesor debe coincidir con el diámetro de los tornillos).

#### 4.1.2 PREPARACIÓN DE COMPONENTES DE LA CELDA Y ENSAMBLE DE CELDA

La estructura metálica fue recibida ya con el recubrimiento aplicado de acuerdo a las norma RP-5 PEMEX (61) para los ductos que se utilizan en el transporte de hidrocarburos. Un aspecto a notar es el hecho de que se cuidó que el recubrimiento estuviera libre de defectos, puesto que uno de los objetivos del presente estudio consistió en detectar y localizar fallas era necesario que el epóxico cubriera el 100% de la superficie metálica externa, debido a que después se provocarían fallas intencionalmente y se efectuaría su respectiva detección. Debido a esto se realizó una inspección del recubrimiento mediante la prueba de voltaje de la norma ASTM C536-83 (62) para probar la continuidad del recubrimiento; se colocó material epóxico donde existió falla alguna.

El recubrimiento protege toda la superficie externa de la tubería, sin embargo por tratarse de una estructura cilíndrica hueca existe una cara interior que no fue recubierta, por lo tanto, es necesario aislar completamente toda la estructura y la forma de hacer esto es crear una barrera física que impida la exposición de la superficie interior desnuda del ducto. En este estudio la forma de acondicionar tapas al ducto en los dos extremos se realizó colocando cinta adhesiva aislante para tuberías (figura 4.1), sin embargo también se pudieron haber hecho de cualquier material con alta resistencia eléctrica y mecánica.

Fue necesario hacer indentaciones en el recubrimiento para obtener dos conexiones eléctricas que se utilizarían para conectar la estructura al sistema de

protección catódica y la otra al analizador de respuestas en frecuencia para realizar los ensayos de impedancia. La forma de conseguir dichas conexiones se realizó soldando dos regiones de la tubería con cables de cobre por medio de cargas de aluminotermia, las dos regiones soldadas a su vez fueron aisladas con material epóxico (ver figura 4.1).

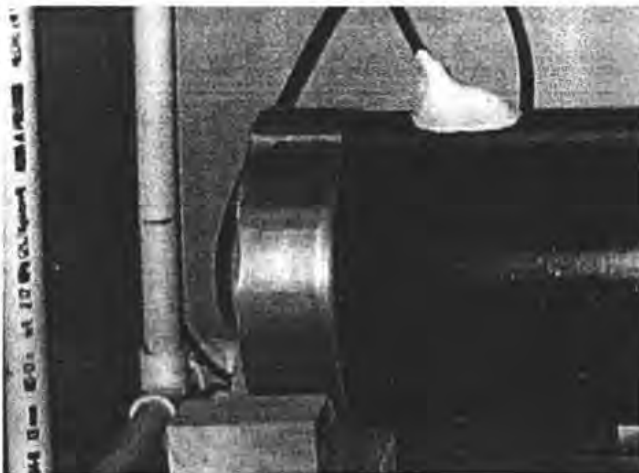


Figura 4.1. Ducto con las tapas ensambladas y las conexiones eléctricas soldadas y recubiertas con material epóxico.

La siguiente tarea consistió en ensamblar el sistema de riego, este fue diseñado de tal forma que distribuyera líquido (por medio de orificios de  $1/32$  de pulgada que se le hicieron a las secciones de PVC) en todas las regiones alrededor del tubo recubierto. Otro aspecto importante del sistema de riego consistió en que se pudiera adicionar fácilmente líquido desde la parte superior de la celda una vez que la estructura estuviera cubierta con arena. No se utilizó ningún sistema de bombeo mecánico, sólo se aprovechó la presión hidrostática. La estructura no podía

estar descansando sobre la base de acrílico, por lo que se utilizó un par de "durmientes" o bases de madera para recargar sobre estos la sección de tubería habiendo un espacio entre ésta y la base de acrílico de aproximadamente 8cm, siendo éste un espacio suficiente para que pasara una parte del sistema de riego por debajo de la tubería. De igual forma el sistema de riego fue colocado sobre bases de madera que fueron pegadas al acrílico (ver figura 4.2).

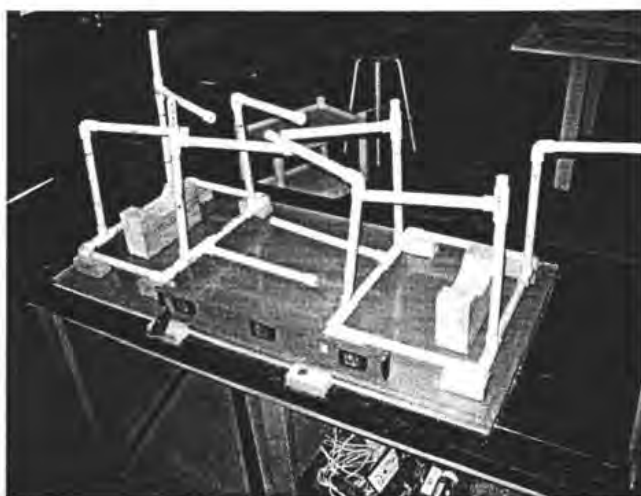


Figura 4.2. Sistema de riego colocado sobre su base.

Una vez preparados y colocados todos los componentes de la celda se procedió a su ensamble. Se colocaron y pegaron todos los paneles de acrílico, en todos los vértices interiores y exteriores se colocó silicón y sellador con el fin de evitar futuras fugas del interior de la celda (figura 4.3). Como soporte mecánico externo y para auxiliar la resistencia de la celda a la presión hidrostática se colocaron por fuera algunas soleras como se muestra en la figura 4.3 y 4.5.

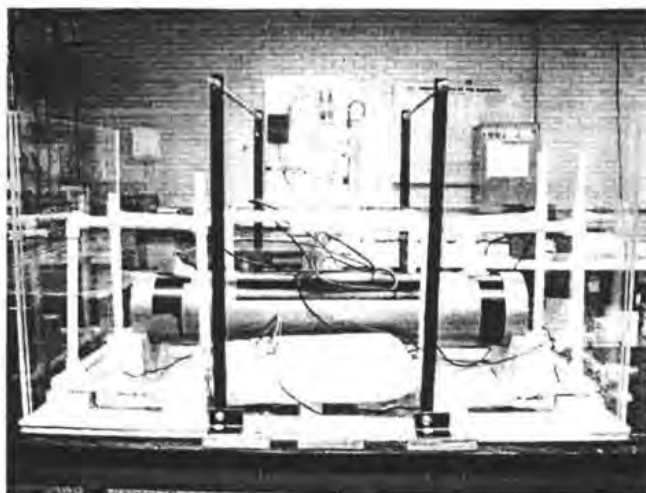


Figura 4.3. Celda ensamblada con las paredes de acrílico pegadas y selladas.

Se utilizó una barra de grafito de aproximadamente 30cm de largo por 1 de diámetro como contraelectrodo, este se colocó a un costado del tubo a una altura que coincidió con la altura del centro del tubo recubierto, procurando con esto una distribución de corriente homogénea entre el contraelectrodo y electrodo de trabajo en las pruebas electroquímicas. La barra de grafito se incluyó en la celda sólo hasta después de haberse adicionado suficiente arena sílica para alcanzar un nivel igual a la altura deseada del contraelectrodo (ver figura 4.4). Fue necesario unir el ánodo de grafito con un cable y como el electrodo estaría sumergido en todo momento en el medio fue necesario aislar el par galvánico formado con epóxico.

En la figura 4.5 también se observa la celda parcialmente cubierta de arena, como esta se encuentra seca no presenta mucha viscosidad y rellena todos los huecos adecuadamente consiguiéndose una buena compactación de la misma. La adición de arena continuó hasta que se consiguió una capa de arena de aproximadamente 20cm. sobre el nivel de la tubería metálica (electrodo de trabajo).

La siguiente operación consistió en medir la resistividad del medio utilizando el método de los cuatro electrodos (ver apéndice A); previamente a la medición de resistividad se realizó la primera adición de agua destilada con el objeto de producir una consistencia del medio que permitiera una mejor sujeción de los electrodos enterrados.

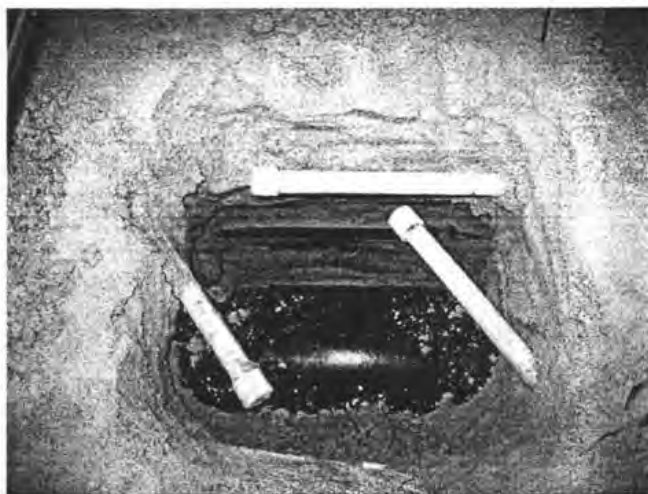


Figura 4.4. Electrodo de grafito colocado a un costado del electrodo de trabajo  
(Estructura enterrada).

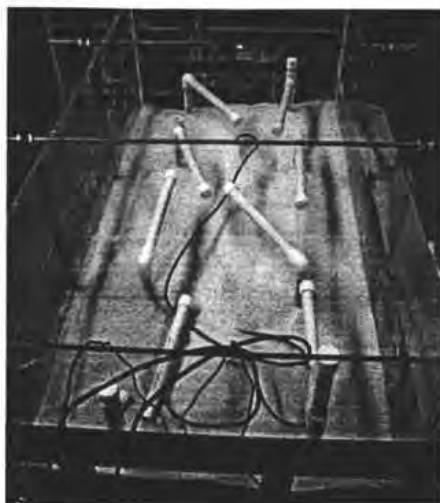


Figura 4.5. Celda parcialmente cubierta con arena donde se muestra la disposición de la parte superior del sistema de riego.

#### 4.1.3 DIMENSIONES Y CARACTERÍSTICAS DEL MODELO FÍSICO

En la tabla 4.2 se muestran las dimensiones de la celda construida. El ajuste de las variables descritas en la tabla 4.1 se hizo considerando las dimensiones de la celda experimental, pues algunas variables son propiedades extensivas.

Tabla 4.2. Dimensiones del modelo físico construido.

|                                                                         |                          |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Ancho de la celda                                                       | 57 cm.                   |
| Altura de la celda                                                      | 61 cm.                   |
| Longitud de la celda                                                    | 118 cm.                  |
| Longitud de ducto                                                       | 100 cm.                  |
| Diámetro externo del ducto                                              | 17 cm.                   |
| Diámetro interno del ducto                                              | 15.4 cm.                 |
| Altura de el arena                                                      | 50 cm.                   |
| Volumen ocupado al interior de la celda (tubo +arena +sistema de riego) | 332000 cm <sup>3</sup> . |



## 4.2 ACONDICIONAMIENTO DE CELDA

### 4.2.1 MÉTODO DE AJUSTE DE LA RESISTIVIDAD

La disminución de la resistividad se efectuó adicionando cantidades controladas de solución de cloruro de sodio, se escogió esta sal debido a que es uno de los compuestos de los que se tiene mejor caracterizada su conductancia equivalente. En la tabla 4.3 se enlistan los valores de la conductancia equivalente para diferentes valores de concentración de NaCl con su respectiva conductividad molar [49]. En este trabajo se utilizaron soluciones de molaridad 0.005 y 0.01M para aumentar la conductividad del medio. La razón para utilizar alguna de estas dos concentraciones se debió a que entre mayor fuera la cantidad de solución que se adicionara a la celda más fácil se obtenía una resistividad homogénea, otra razón fue que la cantidad de sal necesaria para esas concentraciones era la mínima que se podía pesar sin mucha dificultad.

Tabla 4.3. Conductancia equivalente de NaCl como función de la molaridad [49].

| Concentración (moles/Litro) | Conductancia equivalente<br>(cm <sup>2</sup> /ohm-equiv) | Conductividad molar<br>(ohm <sup>-1</sup> -cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 0.0005                      | 124.5                                                    | 0.00006225                                                    |
| 0.001                       | 123.7                                                    | 0.0001237                                                     |
| 0.005                       | 120.6                                                    | 0.000603                                                      |
| 0.01                        | 118.5                                                    | 0.001185                                                      |
| 0.05                        | 111.1                                                    | 0.005555                                                      |
| 0.1                         | 106.7                                                    | 0.01067                                                       |
| 0.5                         | 93.6                                                     | 0.0468                                                        |
| 1                           | 85.8                                                     | 0.0858                                                        |

El procedimiento utilizado para ajustar la resistividad a un valor deseado se describe a continuación. Descontando el volumen ocupado por los diversos componentes de la celda, el arena húmeda ocupa un volumen de aproximadamente 300 L dentro de la celda de acrílico. Al ser este suelo simulado (arena y solución) un medio poroso se puede hacer la suposición de considerarlo como un medio continuo [50], esto significa que si se toman regiones infinitesimales de este medio poroso, se puede suponer que en cada uno de estos volúmenes de control se encuentran presentes las dos fases (arena y solución). Por todo lo anterior se puede suponer que el valor de la resistividad es continuo en todas las regiones de la celda.

Puesto que era posible conocer la conductividad (o bien su inverso la resistividad) del material contenido en la celda así como también la de la solución de NaCl a adicionar, entonces, se podía aplicar una ecuación de propiedades parciales (Ec. 4.1) con su respectivo balance de materia (Ec. 4.2) para saber la cantidad de solución que se debía adicionar para obtener la conductividad deseada.

$$\sigma_{mezcla} = X_{celda} * \sigma_{celda} + X_{solución} * \sigma_{solución} \dots\dots\dots (4.1)$$

$$1 = X_{celda} + X_{solución} \dots\dots\dots (4.2)$$

Donde  $\sigma_{mezcla}$  es la conductividad que se desea obtener,  $X_{celda}$  y  $\sigma_{celda}$  son la fracción que representa la celda del volumen total y la conductividad de la celda; de igual forma  $X_{solución}$ , y  $\sigma_{solución}$  representan la parte de la solución que se debe agregar. A partir de estas dos ecuaciones se pudo conocer la fracción de solución y por lo tanto la cantidad de solución salina que se debió adicionar. Con este método se consiguieron resultados con un error máximo del 25%.

Posteriormente a la adición de solución salina se realizaba la medición de la resistividad del suelo por medio del método de Wenner o de los cuatro electrodos

que se describe en el apéndice A. En este trabajo debido a las dimensiones del modelo físico se utilizó una separación de electrodos de 8 cm.

En el presente estudio se utilizaron tres condiciones de de resistividad para las cuales se muestran los valore en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores de resistividad del suelo utilizados.

| Condición de resistividad | Valor (Ohm-cm) |
|---------------------------|----------------|
| Resistividad Alta         | 120,000        |
| Resistividad Media        | 15,000         |
| Reisitividad Baja         | 3,000          |

#### 4.2.2 MÉTODO DE AJUSTE DEL POTENCIAL

La variación del potencial de electrodo se realizó aplicando una polarización en corriente directa con el mismo equipo (Potencostato-FRA) que se utilizó para realizar las pruebas de impedancia electroquímica. Es decir que a la perturbación en corriente alterna se le añadió una polarización en corriente directa y las dos señales fueron enviadas de forma paralela. Los valores de potencial respecto al electrodo de Cobre/sulfato de cobre satura para cada nivel de protección se listan en la tabla 4.5:

Tabla 4.5. Valores de potencial de electrodo utilizados.

| Nivel de protección | Potencial de la estructura respecto al electrodo de catódica |
|---------------------|--------------------------------------------------------------|
| Sin protección      | -600 mV.                                                     |
| Con protección      | -900 mV.                                                     |
| Sobreprotección     | -1500 mV.                                                    |

### 4.2.3 SIMULACIÓN DE LA FALLA EN EL RECUBRIMIENTO

Existen diversos métodos para simular la aparición de fallas en una superficie metálica recubierta [13,28,31]. En este trabajo la forma en que se realizó dicha operación consistió en retirar mecánicamente una parte del recubrimiento y exponer una región de la superficie metálica (figura 4.6). Se hizo una indentación circular que abarcó un área de 5 cm<sup>2</sup>. La mitad de los ensayos se realizaron con la presencia de la falla y la otra mitad sin ésta. Todas las pruebas que se efectuaron con la simuló la falla, esto se indujo estrictamente en la celda experimental y nunca con elementos pasivos utilizados en el modelo híbrido que se construyó; del cual se detalla en la siguiente sección. Cuando fue necesario volver a ejecutar pruebas sin discontinuidad del recubrimiento la falla era tapada con material aislante; la ventaja de utilizar este tapón desmontable era que permitía volver a simular la aparición de la falla con sólo retirarlo. El material del tapón utilizado era un aislante que aunque no era del mismo tipo que el del recubrimiento, permitió reproducir las condiciones del recubrimiento intacto.

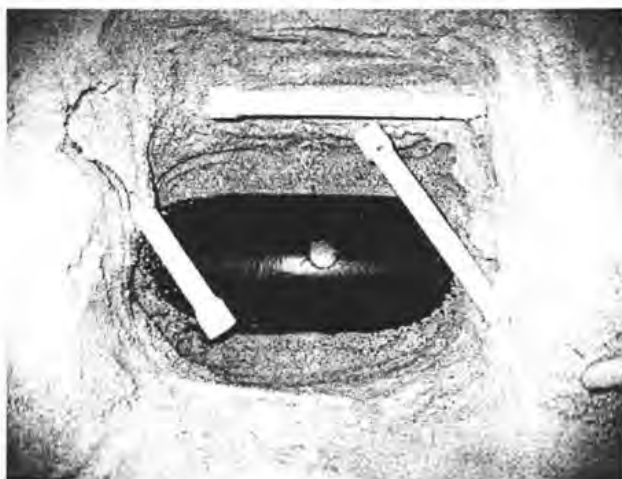


Figura 4.6. Apariencia de la falla provocada en el recubrimiento orgánico.

### 4.3 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO HÍBRIDO

Un aspecto muy importante en este trabajo consistió en verificar la aplicabilidad de la técnica de EIS en sistemas que abarcan grandes distancias. La celda que se construyó simula un sistema ducto-suelo de solamente 1m de longitud; resulta impráctico simular en el laboratorio sistemas con dimensiones del orden de kilómetros, es por eso que se decidió utilizar componentes eléctricos para construir un modelo híbrido que permitiera simular grandes distancias del sistema [12]. Este modelo permitió simular grandes distancias del sistema y diversas posiciones del contraelectrodo eliminando la desventaja debida a la falta de espacio. En la figura 4.7 se muestra un esquema donde se señalan las analogías entre los elementos físicos de un sistema real, (estructura enterrada en el suelo) y los componentes eléctricos que pueden representar a cada parte del sistema.

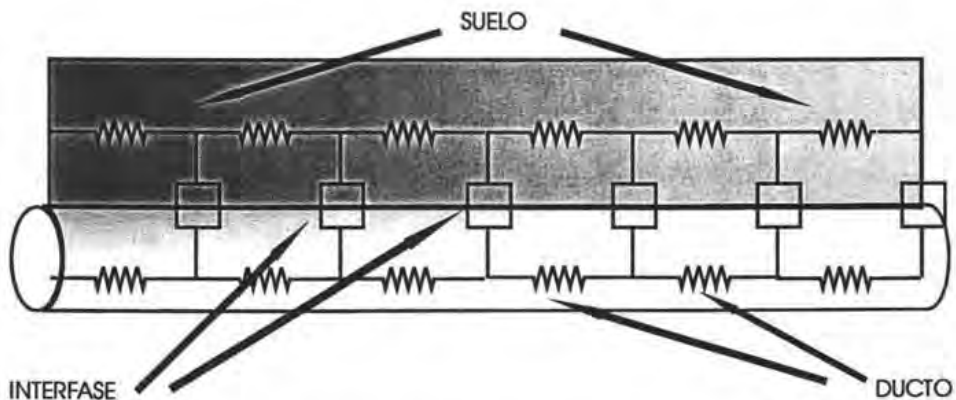


Figura 4.7. Representación del sistema físico por medio de circuitos equivalentes donde se muestran los elementos pasivos que representan a las diferentes partes de este.

Los fundamentos para construir un sistema híbrido se basan en el hecho de que el suelo y el ducto tienen una resistividad caracterizada, por lo que al considerar las dimensiones del modelo físico construido se pueden hacer las conversiones correspondientes para representar grandes secciones de ambos (suelo y ducto) por medio de resistencias eléctricas. La interfase electroquímica se puede representar por medio de capacitores o incluso con circuitos equivalentes similares a los que se utilizan para modelar interfases a partir de espectros de impedancia (circuito de Randles). En este trabajo el mayor interés yace en evaluar la sensibilidad de la técnica electroquímica cuando se analizan sistemas de grandes dimensiones. Es necesario de determinar hasta que distancia es posible detectar cambios en la interfase electroquímica por medio de señales en corriente alterna; lo anterior se determinó cuantificando el decaimiento de la corriente alterna conforme esta se propaga a través del sistema.

#### 4.3.1 DETERMINACIÓN DE LOS ELEMENTOS PASIVOS QUE REPRESENTAN CADA SEGMENTO DEL SISTEMA EN EL MODELO HÍBRIDO

A partir de la ecuación 4.3 se calculó el valor de las resistencias que representarían al suelo y al ducto. La resistividad del suelo se obtuvo de las mediciones realizadas antes de cada prueba electroquímica, los valores utilizados se encuentran contenidos en la tabla 4.3. En el caso del acero su resistividad es constante para una designación, de acuerdo a datos reportados [51] el acero X-52 tiene una resistividad de  $1.59 \cdot 10^{-5}$  ohm-cm.

$$R = \rho \frac{L}{A} \dots\dots\dots (4.3)$$

Donde R es la resistencia calculada,  $\rho$  es la resistividad del suelo o en su caso del ducto, A es el área transversal al flujo de corriente del ducto y del suelo y L es la

longitud que se desea simular. Fue sencillo determinar el área transversal del ducto metálico ya que se tenían las dimensiones del diámetro externo e interno; siendo el área transversal de  $40.715 \text{ cm}^2$ . En el caso del suelo el área transversal al flujo no se puede determinar ya que la corriente se propaga en todas direcciones. En el presente estudio se hizo la suposición de que el área transversal al flujo presenta la forma de una semiesfera de diámetro igual a la longitud. En la tabla 4.6 se muestran las relaciones Longitud/Área para el ducto metálico y para el suelo que fueron considerados en el presente trabajo.

Tabla 4.6. Relaciones Longitud/Área utilizadas para hacer las conversiones de resistividad a resistencia.

| Componente     | Relación L/A ( $\text{cm}^{-1}$ )                |
|----------------|--------------------------------------------------|
| Ducto metálico | $\frac{L}{40.715 \text{ cm}^2}$                  |
| Suelo          | $\frac{L}{2 * \pi * \left(\frac{L}{2}\right)^2}$ |

Para representar cada segmento interfacial del sistema se utilizó un capacitor de  $1 \mu\text{F}$ . Esto se debió a que la impedancia a través de ese elemento esta controlada por la reactancia capacitiva. En los valores de frecuencias bajas esta reactancia toma un valor muy alto y no permite el paso de corriente, con esto se logró forzar a que la corriente pase a través de las resistencias que representan al suelo hasta encontrar una zona de la interfase con una reactancia capacitiva pequeña.

En la tabla 4.7 se muestran los valores de los elementos pasivos que se utilizaron en cada malla del modelo híbrido para representar sistemas reales de

grandes longitudes; en la tabla se muestran las equivalencias de cada elemento dependiendo los tres valores de resistividad del suelo que se utilizaron. En el caso de simulación de la tubería metálica una resistencia de magnitud igual a 1 Ohm. equivale a 25.6 Km. de tubería, sin embargo se utilizó 1 Ohm. para representar 1Km de ducto.

Tabla 4.7. Equivalencias entre las resistencias usadas y la longitud de sistema real que representa

| Resistividad (Ohm-cm) | Resistencia que representa al suelo (Ohm.) | Resistencia que representa al ducto (Ohm.) | Equivalencia en distancia (m.) |
|-----------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------|
| 120,000               | 8,000                                      | 1                                          | 500                            |
| 15,000                | 3,000                                      | 1                                          | 1,500                          |
| 3,000                 | 1,000                                      | 1                                          | 5,000                          |

En la figura 4.8 se muestra un diagrama del modelo híbrido, las resistencias presentes pueden simular diversas longitudes de acuerdo a las equivalencias mostradas en la tabla 4.7. El modelo híbrido consta de circuitos eléctricos (elementos pasivos) ensamblados con la celda experimental construida (sección de tubo enterrado). Cada malla esta delimitada por un número de nodo, y representa una longitud de sistema fija dependiendo las condiciones de resistividad del suelo.



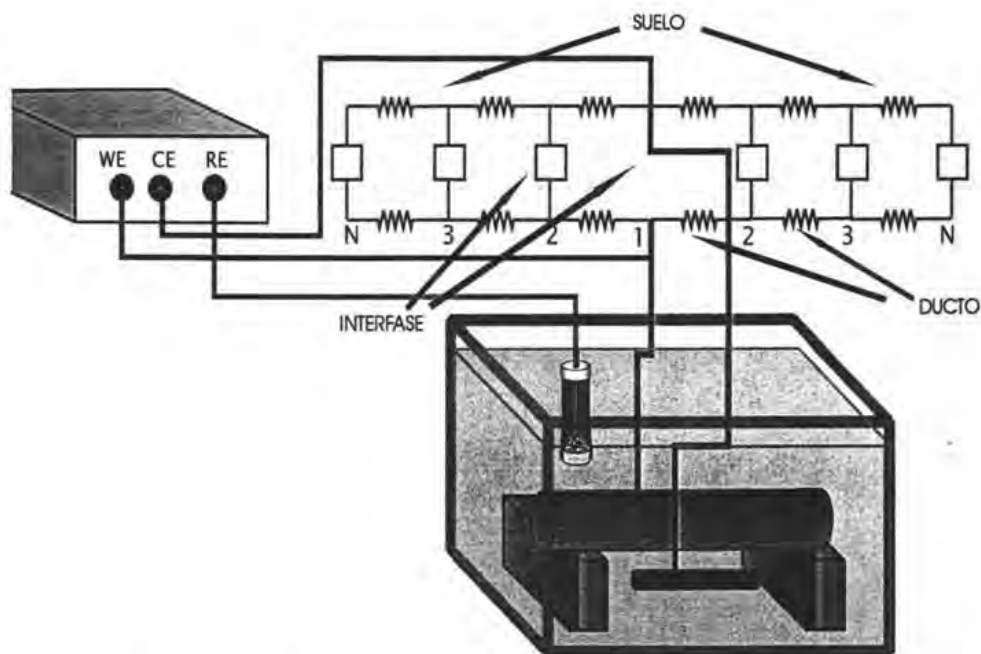


Figura 4.8. Diagrama de modelo híbrido donde se muestran las conexiones entre los componentes eléctricos y el sistema físico. El punto donde se realiza la conexión de contraelectrodo entre el equipo de impedancia y el modelo híbrido es el punto de drenaje de corriente. Cada una de las resistencias que representan al suelo y el ducto equivalen a una longitud de acuerdo a los valores de la tabla 4.4. En este modelo se usó un capacitor de  $1\ \mu\text{F}$  para representar la impedancia de la interfase. Los nodos se enumeran del 1 a N, correspondiendo el nodo 1 al nodo central del modelo híbrido y los nodos N a la orilla del mismo.

#### 4.3.2 VARIACIÓN DE LAS DIMENSIONES (DISTANCIA) DEL SISTEMA

Cuando se deseó variar la longitud del sistema, la configuración del modelo híbrido se hizo de tal manera que este fuera simétrico y que el punto de drenaje de corriente se situara en el centro del modelo híbrido, es decir en el nodo marcado con

el número uno en la figura 4.8. Se denomina punto de drenaje de corriente al nodo donde se introduce la corriente alterna y/o directa al modelo híbrido.

El procedimiento para simular diferentes distancias consistió en ir añadiendo elementos eléctricos partiendo de un arreglo con sólo una malla a cada lado del sistema físico (sección de tubería). Para cada resistividad del suelo dada, las mallas que se fueron añadiendo al arreglo representaban la misma longitud, es decir las magnitudes que representaba cada malla en el modelo híbrido fueron uniformes.

#### 4.3.3 VARIACIÓN DE LA POSICIÓN DEL CONTRAELECTRODO

En la figura 4.9 se observa la configuración del modelo híbrido y las conexiones eléctricas que se hacen respecto a los cables que vienen del equipo utilizado para las pruebas electroquímicas (EIS). Es posible colocar la celda electroquímica en diferentes posiciones del modelo híbrido (desde el nodo 1 hasta N) para una longitud fija de un sistema simulado (número fijo de circuitos eléctricos adicionados al sistema híbrido). Además, es posible conectar el cable del contraelectrodo que viene del equipo de impedancia (punto de drenaje de corriente) en diferentes posiciones a lo largo del sistema híbrido.

El método utilizado para variar la posición del contraelectrodo respecto a la falla en el recubrimiento presente en el modelo híbrido se hizo de la siguiente forma:

- I. La celda electroquímica o sistema físico se colocó en uno de los extremos del modelo híbrido (nodo N).
- II. El punto de drenaje de corriente o bien la posición del contraelectrodo se hizo inicialmente en el nodo N.
- III. Se realizó la prueba de impedancia electroquímica.

- IV. La posición del contraelectrodo se fue cambiando desde el nodo N hasta el nodo 1 (ver figura 4.9) con la respectiva realización de pruebas electroquímicas.

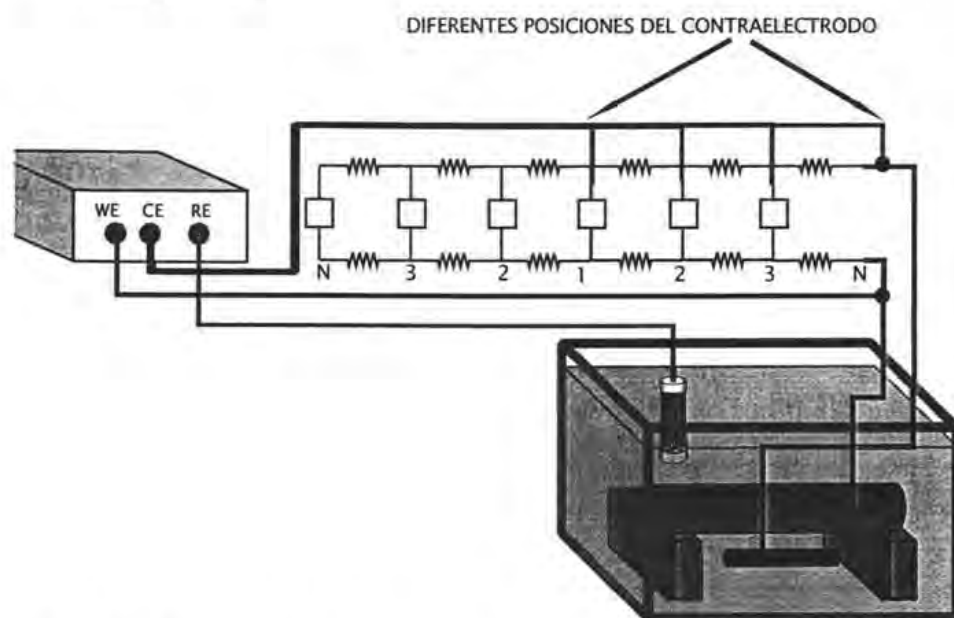


Figura 4.9. Diagrama del modelo híbrido utilizado durante las pruebas donde se varió la posición del contraelectrodo. Se observa que la celda experimental donde se encuentra la falla está colocada en uno de los extremos del modelo híbrido. La posición del contraelectrodo se fue variando desde la posición N hasta la 1.

## 4.4 EJECUCIÓN DE PRUEBAS

### 4.4.1 MEDICIONES DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Se utilizó un arreglo de 3 electrodos, el electrodo de referencia utilizado fue uno de Cobre/sulfato de cobre saturado ( $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ). Las mediciones de impedancia se

realizaron con dos diferentes equipos de impedancia utilizando en ambos un intervalo de frecuencias de 10 KHz. a 100 mHz. con 8 ciclos de integración. Los modelos de los potenciómetros utilizados se presentan a continuación:

- Máquina de campo ACM Instruments serie 1034 de la marca Gill.
- Interfase electroquímica avanzada modelo PAR STAT 2263 de la marca PAR.

En el caso de la máquina de campo Gill ACM se utilizó un amplificador externo que permite medir impedancias del orden de  $10^{13}$  Ohm, lo cual permitió hacer mediciones cuando el medio tuvo una resistividad mayor a 100,000 Ohm-cm. Los ensayos con menor resistividad del medio se realizaron con el equipo PAR STAT 2263.

#### 4.4.2 MEDICIÓN DE LA ATENUACIÓN DE LA SEÑAL EN CORRIENTE ALTERNA

De manera paralela a los experimentos de impedancia electroquímica se registraron por medio de un voltímetro las variaciones de potencial debidas a la señal en corriente alterna. Conforme se iban aumentando las dimensiones del sistema simulado, se colocó el voltímetro en la zona que representaba la zona más alejada del sistema respecto al punto de drenaje de corriente (nodos del extremo en el modelo híbrido). Por medio de esta operación se determinó el alcance de la señal en corriente alterna o bien la atenuación de la amplitud de la señal. El alcance de la señal es medido al comparar la amplitud de la señal obtenida en los puntos de medición remotos con la amplitud registrada en el punto de drenaje de corriente. En este trabajo se consideró que la señal podía detectar los cambios en la interfase cuando la amplitud medida en el punto remoto del modelo híbrido representó un 30% de la amplitud suministrada en el punto de drenaje de corriente (decaimiento de 30 a 10 mV).

## 4.4.3 EXPERIMENTOS REALIZADOS

De manera general se pueden dividir los experimentos en dos grupos; en el primero se simularon diferentes distancias con el modelo híbrido colocando el contraelectrodo en la posición central del modelo híbrido; en el segundo se varió la posición del contraelectrodo para una distancia simulada fija:

- I. **Simulación de diferentes distancias.** Se fue modificando el modelo híbrido para simular diferentes distancias del sistema dependiendo el valor de la resistividad (tabla 4.4). Para cada longitud simulada se utilizaron tres valores de potencial de electrodo de acuerdo a tres condiciones de protección catódica (tabla 4.5). Además para todas esas condiciones de resistividad y protección catódica se hicieron pruebas en ausencia y presencia de falla. En la tabla 4.8 se resumen los experimentos realizados.

Tabla 4.8. Matriz experimental donde se muestran las pruebas longitudes simuladas para cada valor de resistividad, además en la tercer columna se muestran los niveles de protección catódica utilizados.

| Resistividad<br>( $\Omega \cdot m - cm$ ) | Longitud simulada<br>en (Km)             | Niveles de protección<br>catódica | Presencia de falla |
|-------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| 120,000                                   | Sistema Físico<br>(Celda electroquímica) | Sin protección                    | Sí                 |
|                                           |                                          |                                   | No                 |
|                                           |                                          | Con protección                    | Sí                 |
|                                           |                                          |                                   | No                 |
|                                           |                                          | Sobreprotección                   | Sí                 |
|                                           |                                          |                                   | No                 |
| 120,000                                   | 0.500                                    | Sin protección                    | Sí                 |
|                                           |                                          |                                   | No                 |
|                                           |                                          | Con protección                    | Sí                 |
|                                           |                                          |                                   | No                 |
|                                           |                                          | Sobreprotección                   | Sí                 |
|                                           |                                          |                                   | No                 |

| Resistividad (Ohm-cm) | Longitud simulada en (Km) | Niveles de protección catódica | Presencia de falla |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 120,000               | 1.000                     | Sin protección                 | Sí                 |
|                       |                           |                                | No                 |
|                       |                           | Con protección                 | Sí                 |
|                       |                           | No                             |                    |
|                       | Sobreprotección           | Sí                             |                    |
|                       |                           | No                             |                    |
| 120,000               | 3.500                     | Sin protección                 | Sí                 |
|                       |                           |                                | No                 |
|                       |                           | Con protección                 | Sí                 |
|                       |                           | No                             |                    |
|                       | Sobreprotección           | Sí                             |                    |
|                       |                           | No                             |                    |
| 120,000               | 5.000                     | Sin protección                 | Sí                 |
|                       |                           |                                | No                 |
|                       |                           | Con protección                 | Sí                 |
|                       |                           | No                             |                    |
|                       | Sobreprotección           | Sí                             |                    |
|                       |                           | No                             |                    |
| 15,000                | Sistema Físico            | Sin protección                 | Sí                 |
|                       |                           |                                | No                 |
|                       |                           | Con protección                 | Sí                 |
|                       |                           | No                             |                    |
|                       | Sobreprotección           | Sí                             |                    |
|                       |                           | No                             |                    |
| 15,000                | 1.500                     | Sin protección                 | Sí                 |
|                       |                           |                                | No                 |
|                       |                           | Con protección                 | Sí                 |
|                       |                           | No                             |                    |
|                       | Sobreprotección           | Sí                             |                    |
|                       |                           | No                             |                    |
| 15,000                | 3.000                     | Sin protección                 | Sí                 |
|                       |                           |                                | No                 |
|                       |                           | Con protección                 | Sí                 |
|                       |                           | No                             |                    |
|                       | Sobreprotección           | Sí                             |                    |
|                       |                           | No                             |                    |
| 15,000                | 10.500                    | Sin protección                 | Sí                 |
|                       |                           |                                | No                 |
|                       |                           | Con protección                 | Sí                 |
|                       |                           | No                             |                    |
|                       | Sobreprotección           | Sí                             |                    |
|                       |                           | No                             |                    |

| Resistividad (Ohm-cm) | Longitud simulada en (Km) | Niveles de protección catódica | Presencia de falla |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 15,000                | 10.500                    | Sobreprotección                | No                 |
|                       |                           | Sin protección                 | Sí                 |
| 15,000                | 15.000                    | Con protección                 | No                 |
|                       |                           | Sobreprotección                | Sí                 |
|                       |                           | Sin protección                 | No                 |
|                       |                           | Sin protección                 | Sí                 |
| 3,000                 | Sistema Fisico            | Con protección                 | No                 |
|                       |                           | Sobreprotección                | Sí                 |
|                       |                           | Sin protección                 | No                 |
|                       |                           | Sin protección                 | Sí                 |
| 3,000                 | 5.000                     | Con protección                 | Sí                 |
|                       |                           | Sin protección                 | No                 |
| 3,000                 | 5.000                     | Sobreprotección                | Sí                 |
|                       |                           | Sobreprotección                | No                 |
| 3,000                 | 10.000                    | Sin protección                 | Sí                 |
|                       |                           | Con protección                 | No                 |
|                       |                           | Sobreprotección                | Sí                 |
| 3,000                 | 35.000                    | Sin protección                 | No                 |
|                       |                           | Con protección                 | Sí                 |
|                       |                           | Sobreprotección                | No                 |
| 3,000                 | 50.000                    | Sin protección                 | Sí                 |
|                       |                           | Con protección                 | No                 |
|                       |                           | Sobreprotección                | Sí                 |

- II. En el segundo conjunto de experimentos la variable más importante fue la posición del contraelectrodo respecto a la posición de la falla, a cada valor de resistividad le correspondió una distancia fija simulada. La posición del contraelectrodo fue variada de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.3.3. De esta manera se evaluó como cambia la distribución de corriente cuando se varía la distancia existente entre el contraelectrodo y la falla presente en el recubrimiento. En la tabla 4.9 se muestra un resumen de las pruebas realizadas.

Tabla 4.9. Matriz experimental donde se muestran las posiciones del contraelectrodo utilizadas en cada una de las tres condiciones de resistividad.

CE=posición del contraelectrodo.

| Resistividad (Ohm-cm) | Posición del contraelectrodo para una distancia fija simulada (Km.) | Posición de la falla (Km.) |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 120,000               | CE en 0 Km. de 5 Km.                                                | 5                          |
|                       | CE en 0.5 Km. de 5 Km.                                              | 5                          |
|                       | CE en 1.0 Km. de 5 Km.                                              | 5                          |
|                       | CE en 1.5 Km. de 5 Km.                                              | 5                          |
|                       | CE en 2.0 Km. de 5 Km.                                              | 5                          |
|                       | CE en 2.5 Km. de 5 Km.                                              | 5                          |
|                       | CE en 3.0 Km. de 5 Km.                                              | 5                          |
|                       | CE en 4.0 Km. de 5 Km.                                              | 5                          |
| 15,000                | CE en 0 Km. de 15 Km.                                               | 15                         |
|                       | CE en 1.5 Km. de 15 Km.                                             | 15                         |
|                       | CE en 3.0 Km. de 15 Km.                                             | 15                         |
|                       | CE en 4.5 Km. de 15 Km.                                             | 15                         |
|                       | CE en 6.0 Km. de 15 Km.                                             | 15                         |
|                       | CE en 7.5 Km. de 15 Km.                                             | 15                         |
|                       | CE en 9.0 Km. de 15 Km.                                             | 15                         |
|                       | CE en 12.0 Km. de 15 Km.                                            | 15                         |
| 3,000                 | CE en 0 Km. de 50 Km.                                               | 50                         |
|                       | CE en 7.00 Km. de 50 Km.                                            | 50                         |
|                       | CE en 10.0 Km. de 50 Km.                                            | 50                         |
|                       | CE en 15.0 Km. de 50 Km.                                            | 50                         |



| Resistividad (Ohm-cm) | Posición del contraelectrodo para una distancia fija simulada (Km.) | Posición de la falla (Km.) |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 3,000                 | CE en 20.0 Km. de 50 Km.                                            | 50                         |
|                       | CE en 25.0 Km. de 50 Km.                                            | 50                         |
|                       | CE en 30.0 Km. de 50 Km.                                            | 50                         |
|                       | CE en 40.0 Km. de 50 Km.                                            | 50                         |

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos en las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica realizadas bajo las condiciones descritas en el capítulo 4. Además, se presentan las mediciones del decaimiento de la señal en corriente alterna para las diferentes distancias simuladas. Estas mediciones fueron utilizadas para determinar el alcance de la perturbación en corriente alterna suministrada durante las pruebas de impedancia.

#### 5.1 DECAIMIENTO DE LA SEÑAL EN CORRIENTE ALTERNA

En la figura 5.1 se presenta el gráfico que muestra la atenuación de la señal en corriente alterna comparando las tres resistividades utilizadas (120 KOhm-cm, 15 KOhm-cm, 3KOhm-cm). La amplitud de la señal impuesta por el equipo de impedancia fue de 30 mV (rms). En los tres casos el decaimiento de la señal es logarítmico conforme aumenta la distancia simulada. Para los tres niveles de resistividad se detuvieron las simulaciones de sistemas con mayores longitudes cuando la señal llegó a tener una amplitud de alrededor de los 10 mV. La figura 5.1 muestra que conforme aumenta la resistividad del medio (suelo) el decaimiento de la señal es más pronunciado (el valor de la pendiente aumenta).

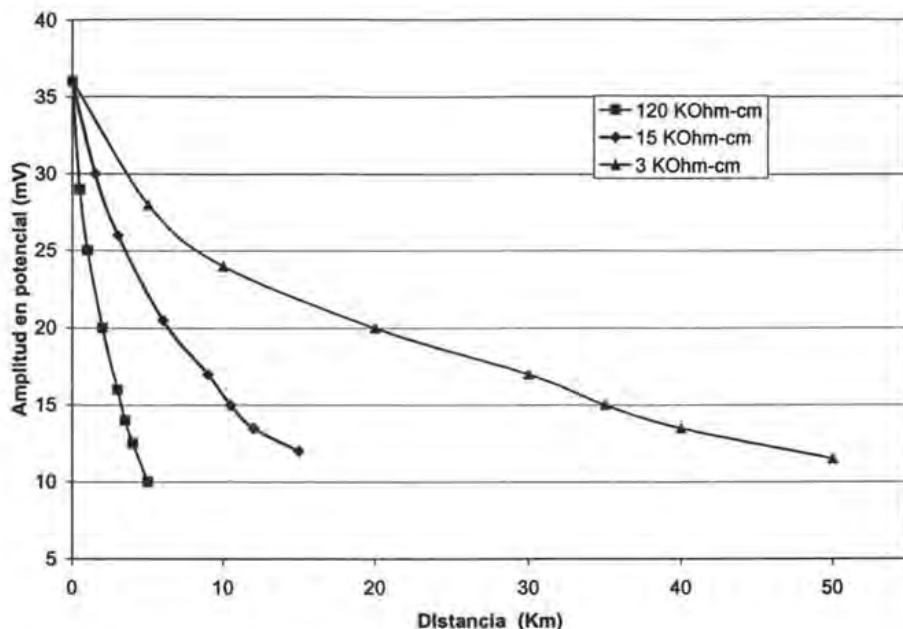


Figura 5.1. Decaimiento de la amplitud de la señal en corriente alterna para diferentes distancias. Se muestran las tres condiciones de resistividad.

## 5.2 INFLUENCIA DE LA DISTANCIA SIMULADA EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA

En las figuras 5.2 a 5.4 se presentan los espectros de impedancia, donde se muestra la influencia de las dimensiones del sistema (longitud simulada) en los obtenidos para un sistema sin protección catódica, sin falla en el recubrimiento y con resistividades de 120 Kohm-cm, 15 Kohm-cm. y 3 Kohm-cm. respectivamente.

En la figura 5.2 (resistividad de 120 KOhm-cm) se observa que los semicírculos muestran una depresión respecto al eje real en bajas frecuencias,

indicando que se trata de sistemas con distribución característica de una línea de transmisión [20,21,31]. De acuerdo a Gileadi [33], los sistemas que presentan heterogeneidades en las propiedades del electrolito o en la superficie (donde la corriente se distribuye de forma heterogénea), también presentan una gran cantidad de constantes de tiempo que se encuentran en un arreglo secuencial. Debido a esto en lugar de observarse una gran cantidad de semicírculos más bien se forma un semicírculo desplazado hacia abajo del eje real en las bajas frecuencias.

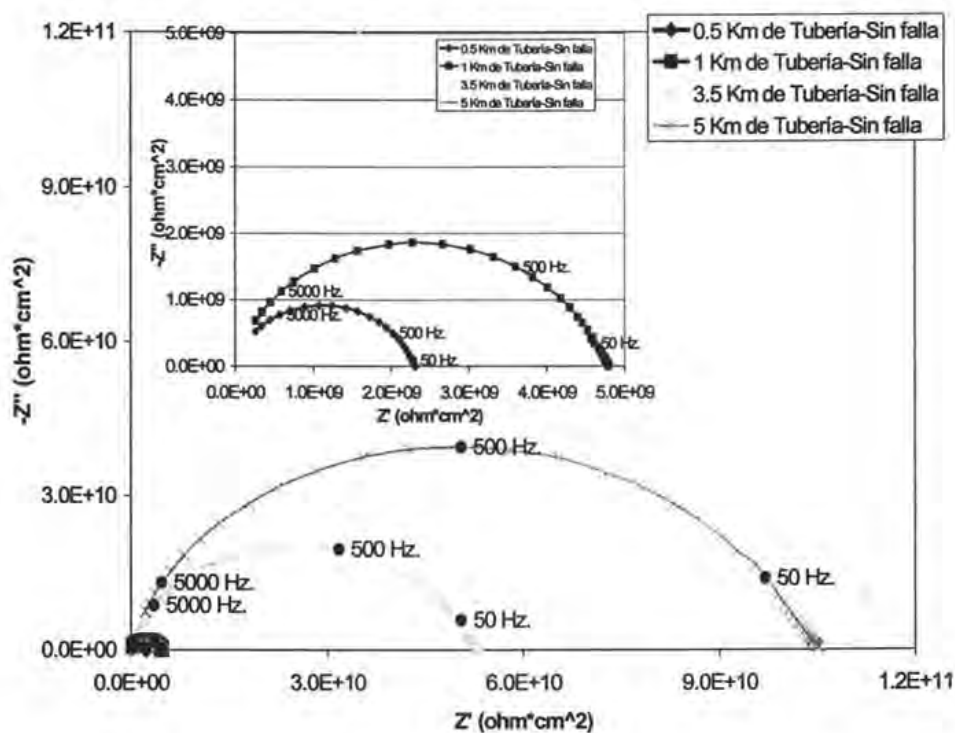


Figura 5.2. Diagrama de Nyquist para un sistema con resistividad de 120 KOhm-cm, sin protección catódica y libre de defectos en el recubrimiento.

En la figura 5.3 se muestra la influencia de la variación en la distancia simulada sobre los espectros obtenidos para un sistema sujeto a las mismas condiciones del apartado anterior sólo que con una resistividad de valor medio (15 Kohm-cm.), se presenta la misma tendencia respecto al aumento de la longitud del sistema. De igual forma se presenta un espectro de impedancia característico de una línea de transmisión.

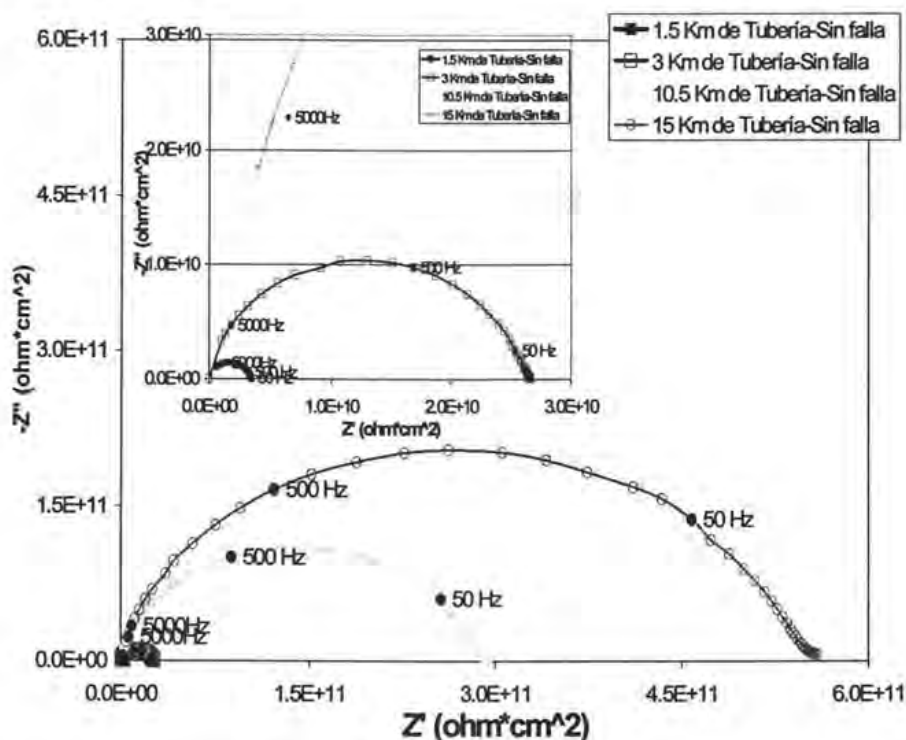


Figura 5.3. Diagrama de Nyquist para un sistema con resistividad de 15 KOhm-cm, sin protección catódica y libre de defectos en el recubrimiento.

La figura 5.4 muestra los resultados obtenidos para las condiciones de resistividad baja (3 Kohm-cm) y nuevamente se repite el comportamiento observado en las pruebas realizadas con valores de resistividad alta y media.

Es evidente que existe una relación directa entre el diámetro del semicírculo del gráfico de Nyquist con el aumento de las dimensiones del sistema. En la figura 5.5 se muestra un gráfico comparativo de la Resistencia a la polarización (diámetro del semicírculo) contra la distancia contemplando los tres niveles de resistividad. Se puede observar que para los tres valores de resistividad el aumento de la  $R_p$  conforme se aumenta la distancia es logarítmico.

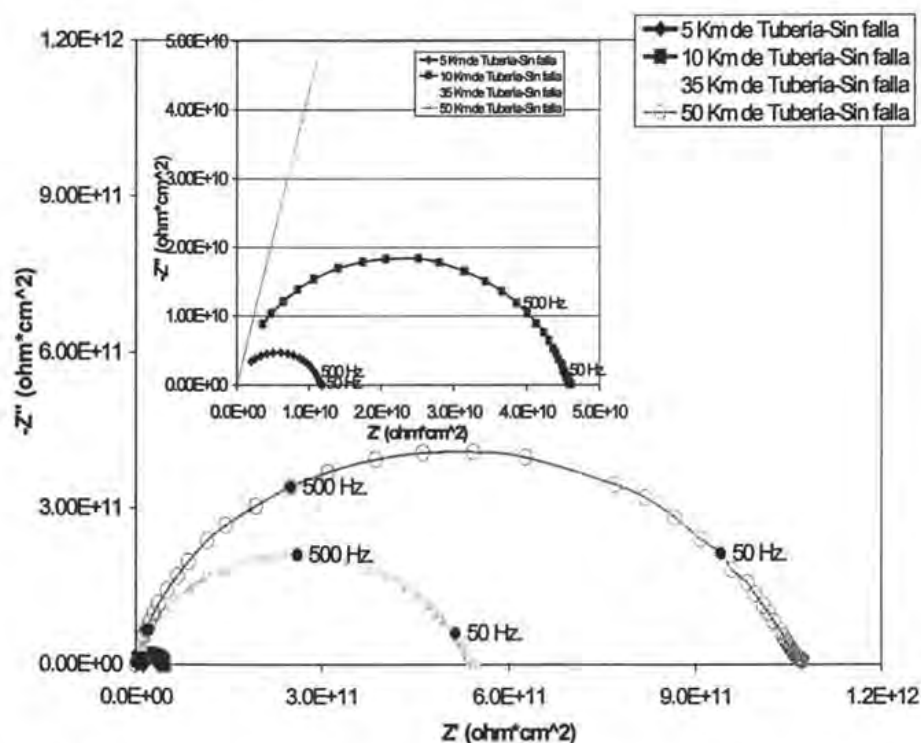


Figura 5.4. Diagrama de Nyquist para un sistema en condiciones de resistividad baja, sin protección catódica y libre de defectos en el recubrimiento.

Una desventaja que se presenta respecto a la simulación de grandes longitudes con elementos pasivos se puede observar en las figuras 5.6 y 5.7, donde se aprecia que a bajas frecuencias se presentan procesos de transporte de masa, fenómenos que no pueden ser representados por los elementos pasivos usados. Sin embargo, el objetivo de este trabajo no yace en hacer un análisis mecánico riguroso de la interfase, sólo se desea dilucidar los efectos de los cambios de diversas variables críticas en la respuesta obtenida por parte del sistema.

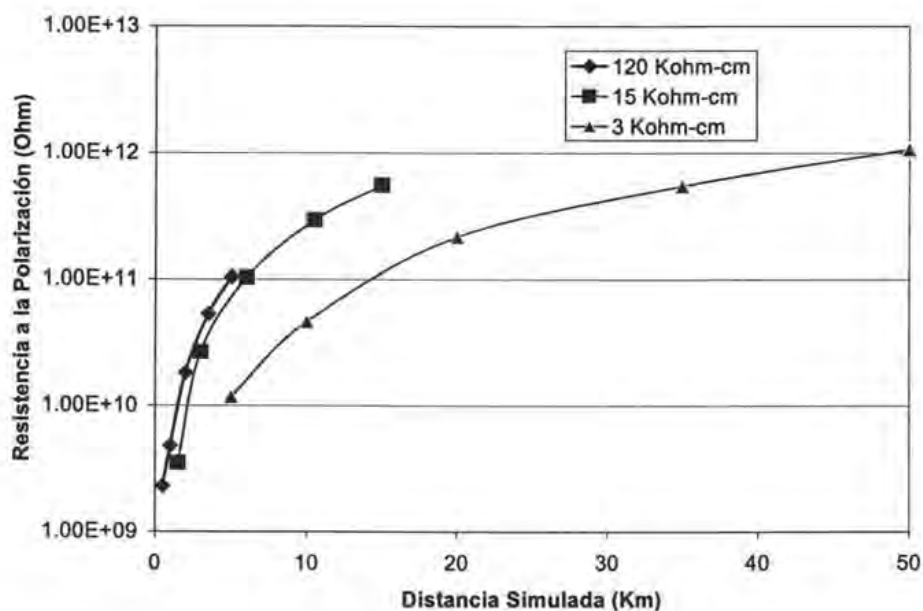


Figura 5.5. Comparativo entre la resistencia a la polarización contra la distancia. Se muestran las curvas para los tres valores de resistividad

### 5.3 INFLUENCIA DE LA RESISTIVIDAD DEL SUELO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA.

#### PROTOTIPO FÍSICO

La segunda variable a analizar es la resistividad del electrolito, en las figuras 5.6 y 5.7 se muestra los diagramas de Nyquist donde se presenta la influencia de los cambios en la resistividad sobre la respuesta del sistema utilizando sólo el prototipo físico (sin simulación de longitudes de tubería con elementos pasivos), sin falla en el recubrimiento y con la presencia de ésta respectivamente. Los sistemas presentados en estas dos figuras consideran condiciones de ausencia de protección catódica.

En la figura 5.6 se aprecia que al pasar de la resistividad alta a media hay una disminución apreciable en el diámetro del semicírculo, sin embargo al pasar de la resistividad media a la baja ya no se presentan cambios. Esto puede deberse a que al cambiar las condiciones del electrolito de conductividades bajas (arena muy seca) a medias por medio de la adición de la solución salina, se aumentó la humedad del sustrato así como también la cantidad de iones disueltos, facilitando con esto la humectación del recubrimiento provocando la difusión de especies a través de este con el correspondiente aumento de la capacitancia del recubrimiento debido a la absorción de agua [1,55,56]. Cuando se pasa de resistividad media a baja ya no hay cambios evidentes en los espectros obtenidos (figura 5.6). Lo anterior sugiere que la difusión de especies iónicas ya no cambia más a pesar de la adición de solución salina puesto que no aumenta la concentración de oxígeno disuelto en el electrolito, estando el proceso global controlado por la difusión de oxígeno a través del recubrimiento. En la tabla 5.1 se muestran los valores de la capacitancia del recubrimiento y  $R_p$  como función de la resistividad del suelo, con la presencia y



ausencia de falla. Se puede apreciar que cuando se pasa de una resistividad de 15 KOhm-cm a una de 3KOhm-cm (ambos en ausencia de falla), la capacitancia pasa de un valor de 9.24  $\mu\text{F}$  a uno de 9.30  $\mu\text{F}$ .

Tabla 5.1. Capacitancia del recubrimiento y  $R_p$  a diferentes valores de resistividad.

| Presencia de falla | Resistividad (KOhm-cm) | Capacitancia del recubrimiento ( $\mu\text{F}$ ) | $R_p$ (Ohm-cm <sup>2</sup> ) |
|--------------------|------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------|
| No                 | 120                    | 6.50                                             | $1.87 \cdot 10^8$            |
| No                 | 15                     | 9.24                                             | $1.31 \cdot 10^8$            |
| No                 | 3                      | 9.30                                             | $1.30 \cdot 10^8$            |
| Sí                 | 120                    | 1.09                                             | $4.30 \cdot 10^7$            |
| Sí                 | 15                     | 4.48                                             | $2 \cdot 10^7$               |
| Sí                 | 3                      | 9.60                                             | $8 \cdot 10^6$               |

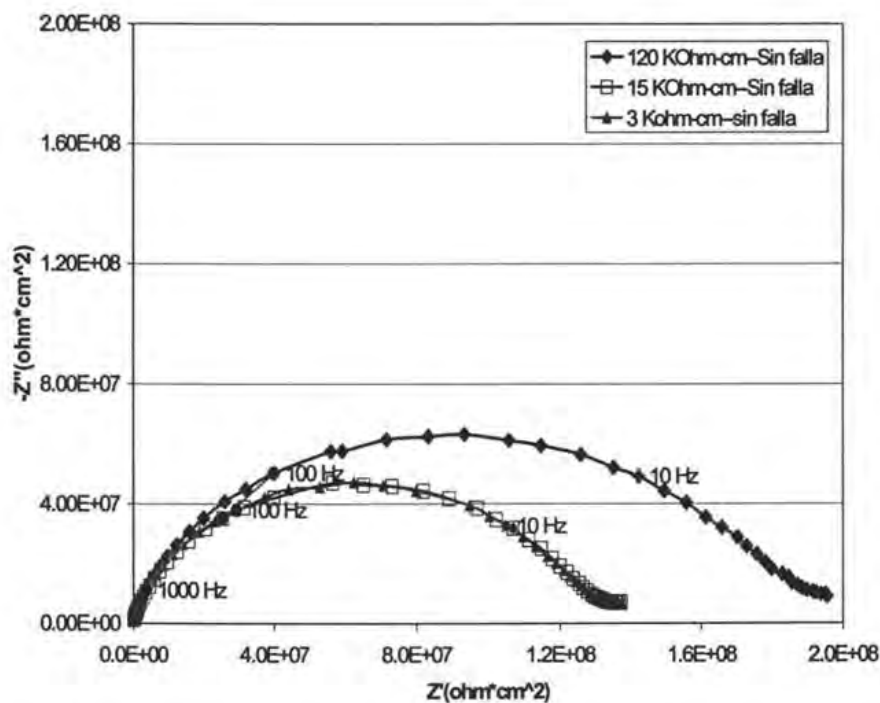


Figura 5.6. Diagrama de Nyquist del prototipo físico, sin protección catódica y sin falla a diferentes resistividades.

Por otro lado, en el caso de la presencia del macrodefecto en el recubrimiento, si hay una disminución continua de la  $R_p$  del sistema conforme va disminuyendo la resistividad y aumentando la capacitancia del recubrimiento (figura 5.7 y tabla 5.1). La corriente siempre elige el camino menos resistivo para viajar, al encontrarse una pequeña superficie metálica desnuda (resistividad muy baja) la corriente viajará a través de esa zona donde la transferencia de cargas ya no está limitada por la difusión a través del recubrimiento.

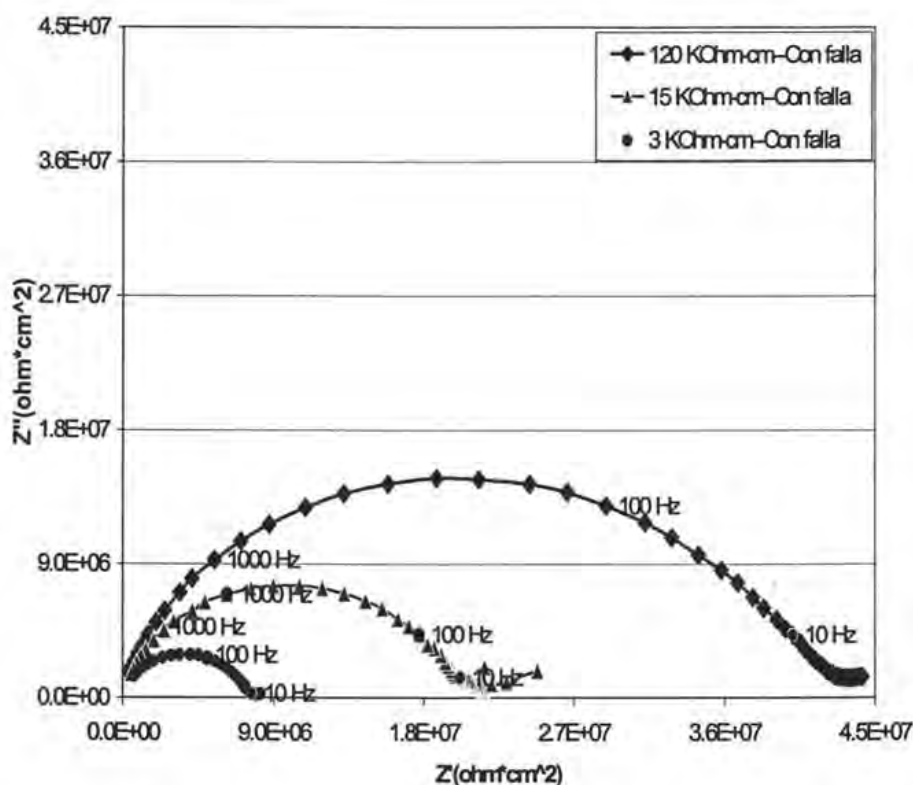


Figura 5.7. Diagrama de Nyquist del prototipo físico, sin protección catódica y con falla a diferentes resistividades.

En la figura 5. 12 se muestra un gráfico comparativo de los diagramas de bode (Ángulo de fase) donde se comparan las tres resistividades y los dos casos de ausencia y presencia de falla. Conforme se va disminuyendo la resistividad el ángulo de fase para los sistemas sin falla no cambia pero en el caso de los sistemas con la presencia de falla se presenta una continua disminución del ángulo conforme disminuye la resistividad.

### MODELO HÍBRIDO

En la figura 5.8 se muestran los diagramas de Nyquist donde se comparan los cambios en los espectros de impedancia de diferentes longitudes simuladas con el modelo híbrido en función de los tres valores de resistividad (considerando todo el modelo híbrido).

Se observa una relación directa entre la disminución de la  $R_p$  del sistema con la disminución de la resistividad. Al comparar una distancia simulada de 3.5 Km. en resistividad alta (100 Kohm-cm.) contra 3 Km. en resistividad media (15 Kohm-cm.) se aprecia una disminución de alrededor del 50% del diámetro del semicírculo pasando de los  $5.3 \cdot 10^{10}$  Ohm-cm<sup>2</sup> a un valor de  $2.6 \cdot 10^{10}$  Ohm-cm<sup>2</sup>. La tercera y cuarta serie de la figura 5.8 corresponden a la longitud misma longitud de 5Km, pero con resistividades alta y baja respectivamente. Al pasar de los 100 Kohm-cm. a 1.5 Kohm-cm. la impedancia del sistema disminuye a una décima parte de valor en resistividad alta ( $1 \cdot 10^{11}$  Ohm-cm<sup>2</sup>) hasta  $1 \cdot 10^{10}$  Ohm-cm<sup>2</sup>. Las últimas dos series (ver figura 5.8) comparan la impedancia de un sistema con una distancia simulada de alrededor de 10 Km., en este caso hay de nuevo una disminución a la décima

parte de la impedancia en resistividad media  $3 \cdot 10^{11}$  Ohm-cm<sup>2</sup> hasta  $4.5 \cdot 10^{10}$  Ohm-cm<sup>2</sup> que es el valor para la resistividad baja.

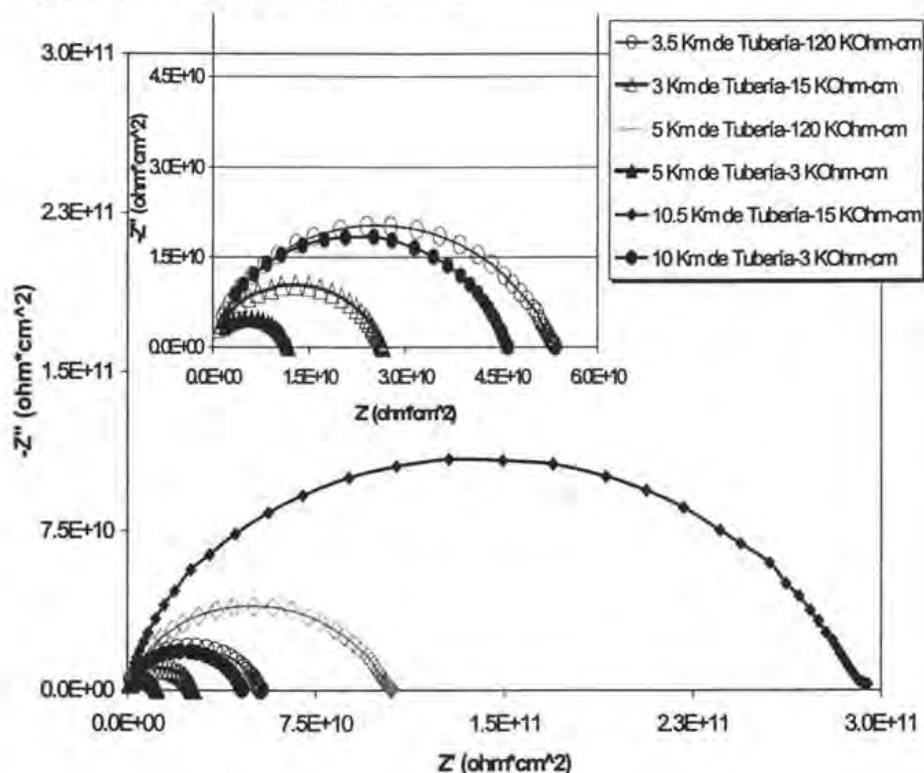


Figura 5.8. Diagrama de Nyquist que muestra un comparativo de los espectros obtenidos a diferentes distancias simuladas como función de la resistividad, sin protección catódica y sin falla.

En la figura 5.9 se muestra una gráfica que compara los valores de la Resistencia a la polarización de sistemas de las mismas dimensiones contra la resistividad. Se presentan datos que corresponden a sistemas de de 10,5 y 3Km, todos con la presencia y ausencia de falla. En los seis casos se observa que para una longitud del sistema fija, la  $R_p$  aumenta directamente con el aumento de la resistividad del sistema.

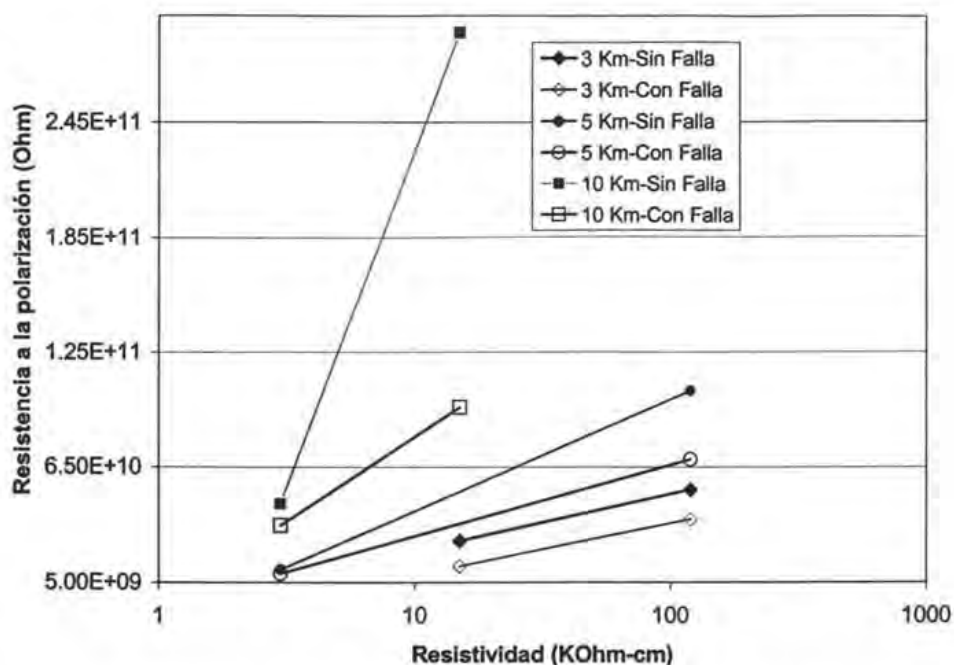


Figura 5.9. Comparativo entre la resistencia a la polarización contra la resistividad. Se muestran las curvas para distancias simuladas de 3,5 y 10 Km con presencia y ausencia de falla.

#### 5.4 INFLUENCIA DE PRESENCIA DE FALLAS EN EL RECUBRIMIENTO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA.

En las figuras 5.6 y 5.7 se observa claramente el efecto de la exposición de una superficie metálica desnuda al electrolito, produciéndose una disminución de la impedancia del sistema con la aparición de la falla.

## PROTOTIPO FÍSICO

En las figuras 5.10 a 5.12 se muestran los diagramas de Nyquist, bode de módulo de impedancia y bode en fase respectivamente para el prototipo físico. En la figura 5.10 se comparan los espectros de impedancia obtenidos del modelo físico con la presencia y ausencia de falla en el epóxico, los cambios en el comportamiento de la interfase electroquímica son evidentes al presentarse la falla, ya que disminuye el diámetro del semicírculo con la exposición directa del metal al electrolito (ver tabla 5.1). Sin embargo, como se explicó anteriormente, los sistemas con falla y sin falla no siguen la misma tendencia ya que los primeros muestran una relación directa entre el aumento de la conductividad del electrolito y el aumento de la rapidez de reacción (disminución de la impedancia), por su parte cuando el recubrimiento está intacto al pasar de las condiciones de resistividad media a resistividad baja no hay cambios significativos en la impedancia electroquímica del sistema.

Todos los espectros de Nyquist presentan la depresión del semicírculo respecto al eje real y un punto de inflexión en las bajas frecuencias mostrando una tendencia hacia valores imaginarios mayores. Estos cambios de pendiente son características propias de fenómenos de difusión en las dos condiciones (con falla y sin falla), la principal diferencia reside en el hecho de que cuando la superficie metálica está desnuda la difusión se da a través de esta superficie, la cual está libre de la barrera física que es el recubrimiento. Cuando no existe macrodefecto en el recubrimiento también se presenta difusión; sin embargo, al ser este un material menos poroso y con menor contenido de humedad en relación al suelo el transporte de iones se dificulta.

Este comportamiento se puede observar de forma más notoria en los diagramas de bode (figuras 5.11 y 5.12), en la figura 5.11 se observa que al

presentase la falla en el recubrimiento el modulo de impedancia disminuye. Otro aspecto importante aparece en las bajas frecuencias donde el módulo de impedancia muestra la tendencia de aumentar indefinidamente hacia valores mayores con la disminución de la frecuencia, siendo esta otra prueba de la existencia procesos de transporte de masa.

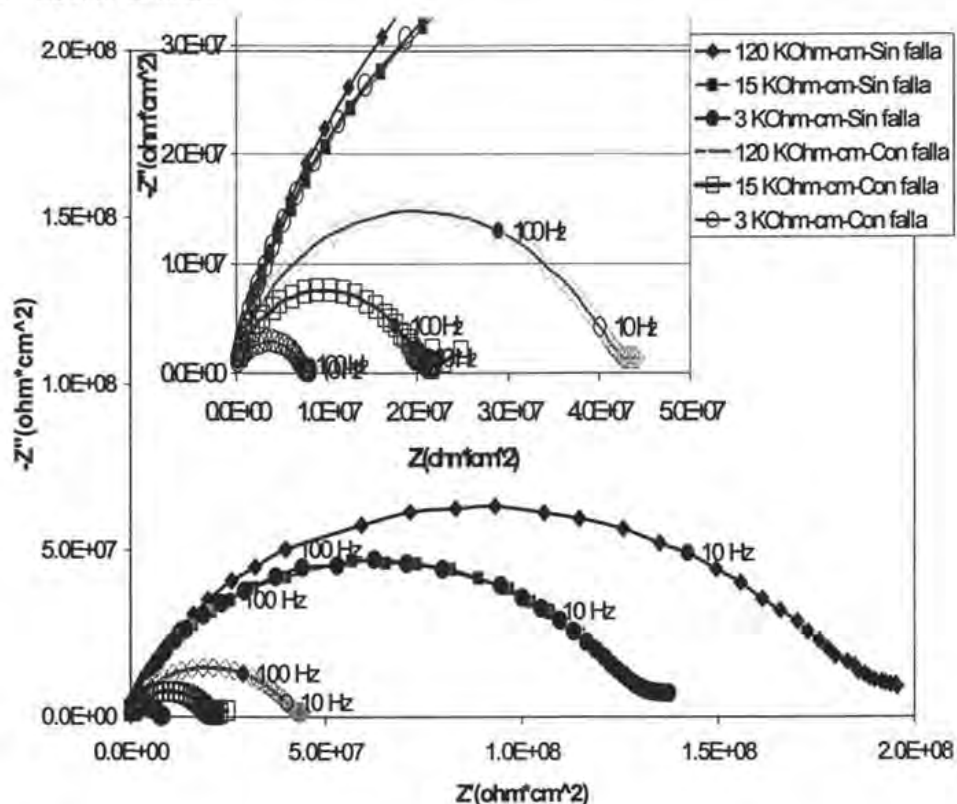


Figura 5.10. Espectros de Nyquist obtenidos del modelo físico en los tres diferente valores de resistividad en condiciones de presencia y ausencia de falla, sin protección catódica.

En el diagrama de Bode (figura 5.12) en ángulo de fase muestra que al existir la falla en el recubrimiento hay una disminución fácilmente perceptible en el ángulo de fase, yendo desde las altas frecuencias (10KHz) hasta niveles de 1Hz. Conforme se va disminuyendo la resistividad el ángulo de fase para los sistemas sin falla no cambia pero en el caso de los sistemas con la presencia de falla se presenta una continua disminución del ángulo conforme disminuye la resistividad.

Esta disminución en el ángulo puede asociarse al hecho de que la capacitancia interfacial promedio del sistema aumenta conforme disminuye la resistividad el electrolito (ver tabla 5.1). Estos cambios producidos en el ángulo de fase en altas frecuencias sugieren que no es necesario obtener datos de todo un barrido de frecuencias para detectar cuando se presenta una falla en el recubrimiento. De acuerdo a Mansfeld [5,6], los valores de la impedancia electroquímica en las altas frecuencias (100kHz-1Khz) se asocian con las propiedades del recubrimiento. Por lo tanto si se deseará saber de forma instantánea sí hay un cambio en la continuidad del epóxico sólo es necesario conocer los valores del ángulo en altas frecuencias, consiguiéndose con esto un ahorro sustancial en consumo de tiempo para determinar el desempeño del recubrimiento (la frecuencia es inversamente proporcional al tiempo).



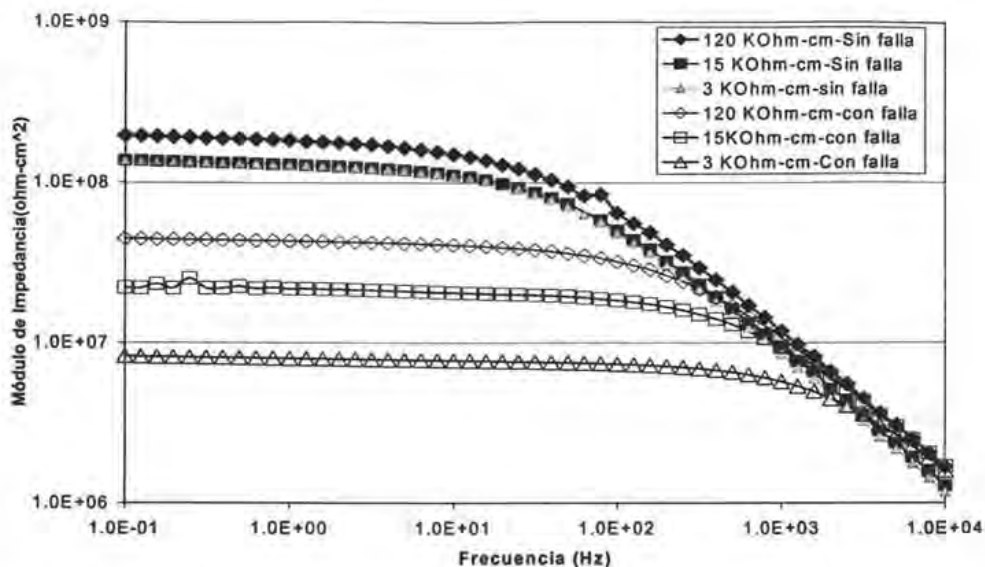


Figura 5.11. Diagramas de bode del modelo físico en los tres diferentes valores de resistividad en condiciones de presencia y ausencia de falla, sin protección catódica.

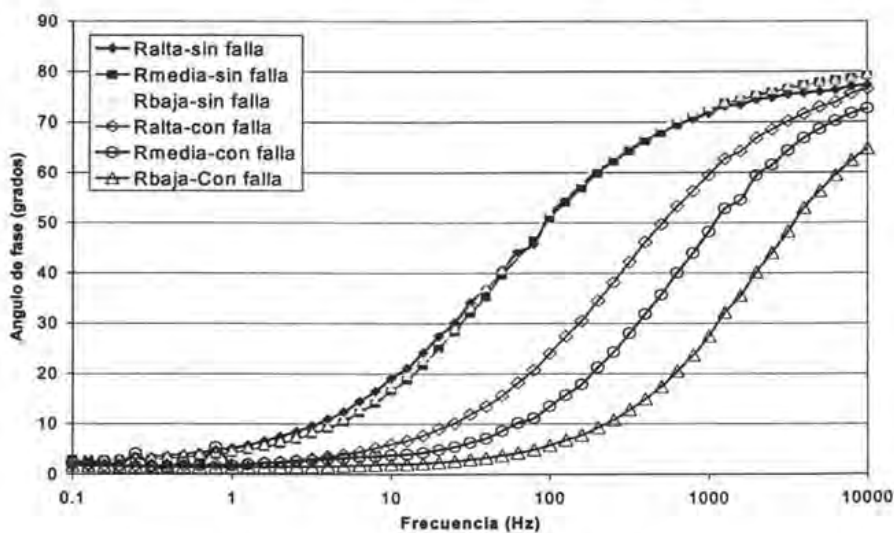


Figura 5.12. Diagramas de bode del modelo físico en los tres valores de resistividad con presencia y ausencia de falla, todos sin aplicación de protección catódica.

## MODELO HÍBRIDO

En las figuras 5.12 a 5.14 se presentan diagramas de Nyquist donde se observa el efecto de la discontinuidad en el recubrimiento para diferentes distancias del sistema. La figura 5.12 corresponde a las mediciones en condiciones de resistividad alta (120 KOhm-cm). Se puede observar que tanto para 0.5 Km. como para 3.5 Km. de longitud simulados hay una disminución en el semicírculo formado.

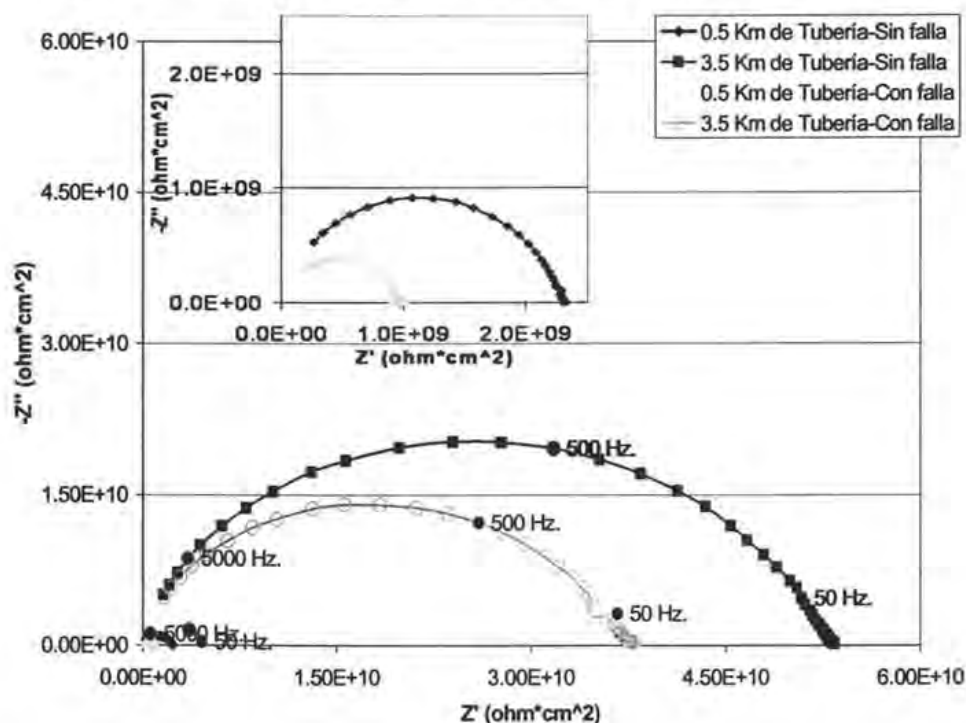


Figura 5.12. Espectros de Nyquist obtenidos del modelo híbrido donde se muestra el efecto de la falla en el recubrimiento para diferentes longitudes simuladas. Resistividad alta (120KOhm-cm).

En las figuras 5.13 y 5.14 que corresponden a las condiciones de resistividad media (15 KOhm-cm) y baja (3 KOhm-cm) respectivamente, se muestran los diagramas de Nyquist donde se observa la misma conducta seguida por los sistemas

en resistividad alta, donde hay una disminución en el semicírculo del diagrama de Nyquist con la aparición de la falla.

En la figuras 5.15 y se muestran gráficos donde se compara la resistencia a la polarización para sistemas con ausencia y presencia de falla. Se puede observar que para los tres valores de resistividad, la resistencia a la polarización del sistema disminuye con la aparición la superficie metálica desnuda.

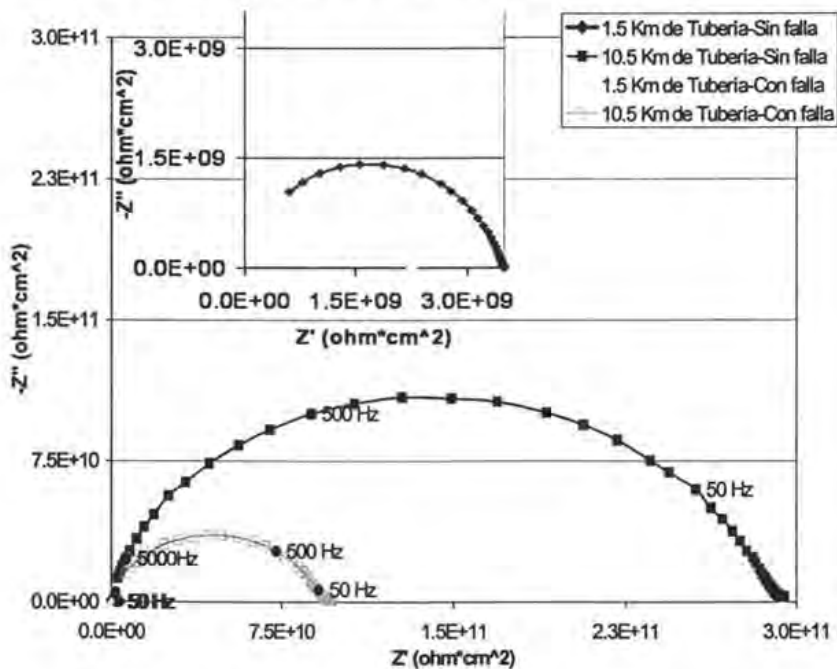


Figura 5.13. Espectros de Nyquist obtenidos del modelo híbrido donde se muestra el efecto de la falla para diferentes longitudes simuladas. Resistividad de  $15 \text{ KOhm}\cdot\text{cm}$ .

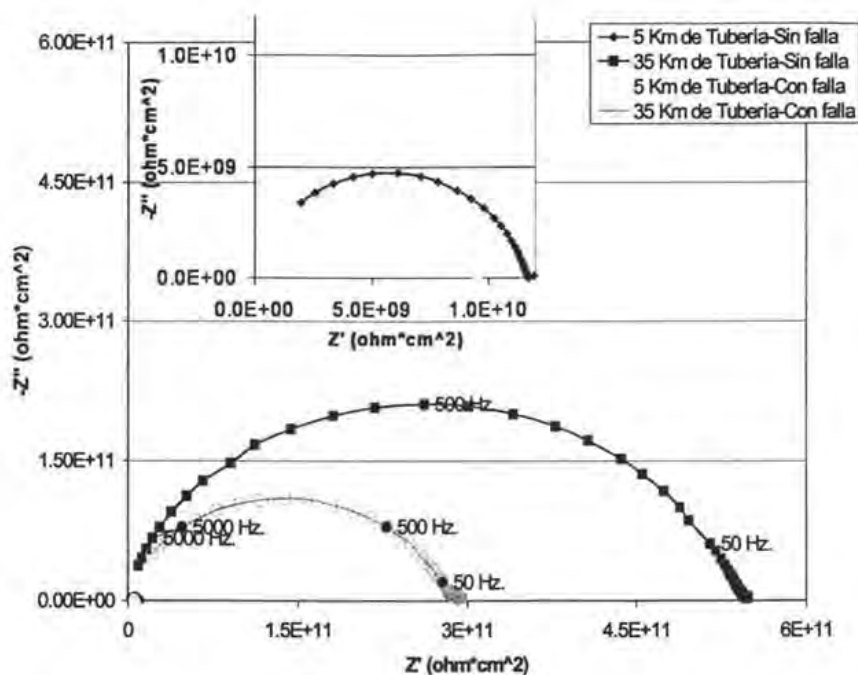


Figura 5.14. Espectros de Nyquist obtenidos del modelo híbrido donde se muestra el efecto de la falla para diferentes longitudes simuladas. Resistividad de 3 KOhm-cm.

En la tabla 5.2 se muestra el aumento de la capacitancia del sistema (disminución de la reactancia capacitiva) cuando se presenta la falla en el recubrimiento. En esta tabla se muestran valores para un sistema con resistividad de 120 KOhm-cm.

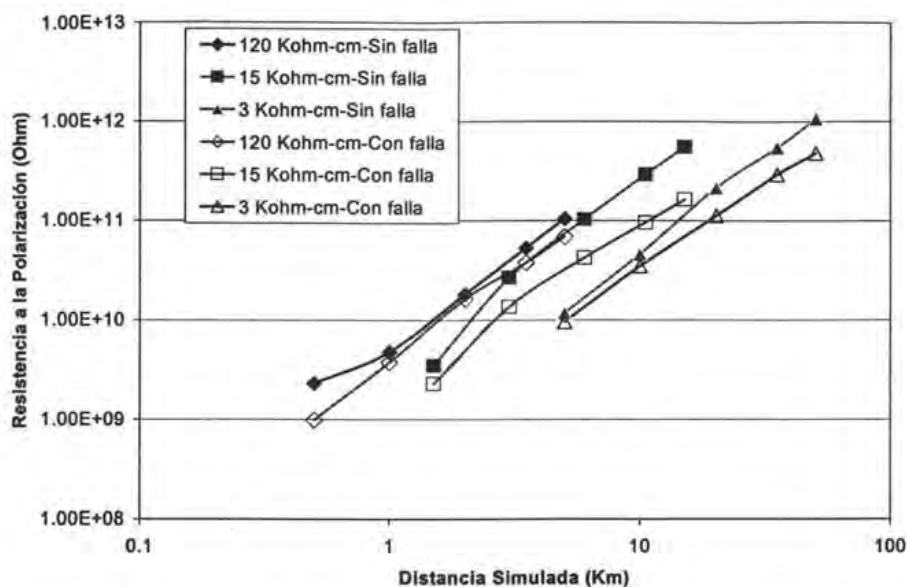


Figura 5.15. Comparativo donde se muestra el efecto de la falla en el recubrimiento para diferentes longitudes simuladas. Se muestran curvas para los tres niveles de resistividad.

Tabla 5.2. Capacitancia del recubrimiento para diferentes distancias simuladas, con presencia y ausencia de falla. Resistividad correspondiente a 120 KOhm-cm.

| Presencia de falla | Distancia (Km) | Frecuencia (Hz) | Rp (Ohm) | Capacitancia (µF) |
|--------------------|----------------|-----------------|----------|-------------------|
| No                 | 0.5            | 2511            | 2.28E+09 | 4.23575E-07       |
| No                 | 1              | 1258.92         | 7.80E+09 | 4.93909E-07       |
| No                 | 3.5            | 794.32          | 5.24E+10 | 4.07829E-07       |
| No                 | 5              | 501.1           | 1.05E+11 | 4.63096E-07       |
| Sí                 | 0.5            | 3981.07         | 9.36E+08 | 6.50783E-07       |
| Sí                 | 1              | 1995.26         | 3.68E+09 | 6.60532E-07       |
| Sí                 | 3.5            | 630.95          | 3.67E+10 | 7.33067E-07       |
| Sí                 | 5              | 398.97          | 6.13E+10 | 6.26977E-07       |

## 5.5 INFLUENCIA DEL VALOR DEL POTENCIAL DE ELECTRODO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA

En las figuras 5.16 a 5.18 se presentan diagramas de Nyquist donde se comparan los posibles cambios producidos por la protección catódica para sistemas con el recubrimiento intacto en condiciones de resistividad alta, media y baja respectivamente. En las tres figuras se observa que no hay cambio alguno para los sistemas al variar los niveles de protección catódica.

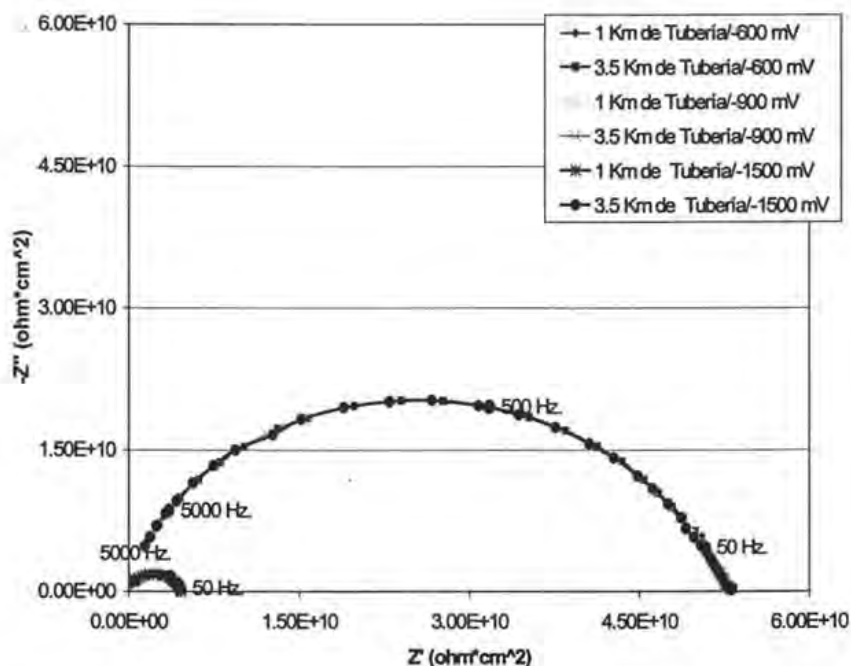


Figura 5.16 Diagramas de Nyquist donde se muestra el efecto de la protección catódica para diferentes longitudes simuladas, resistividad alta, sin falla.

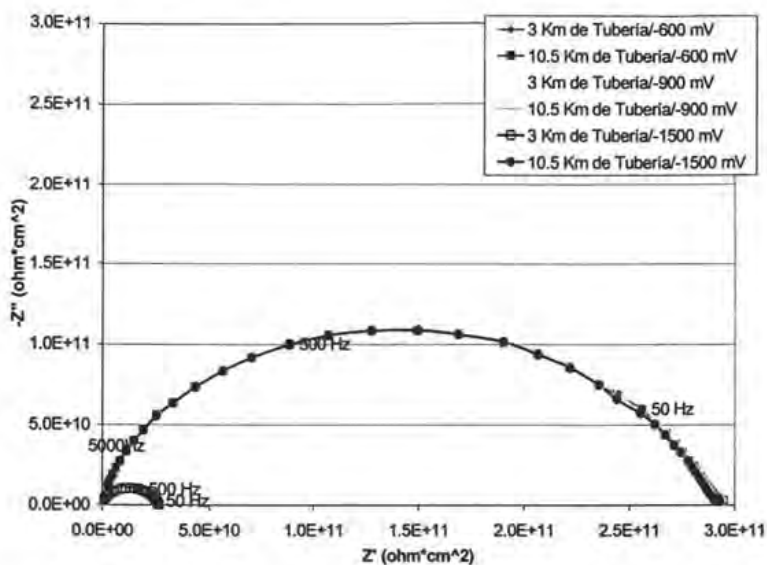


Figura 5.17 Diagramas de Nyquist donde se muestra el efecto de la protección catódica para diferentes longitudes simuladas, resistividad media, sin falla.

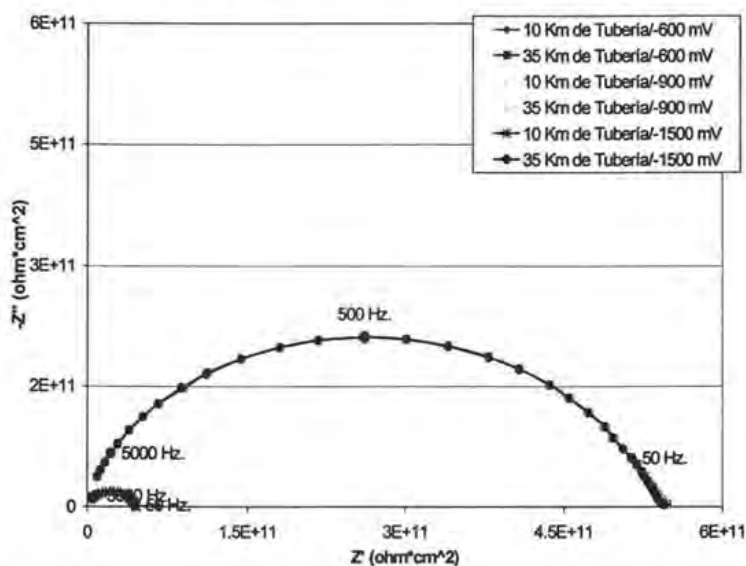


Figura 5.18 Diagramas de Nyquist donde se muestra el efecto de la protección catódica para diferentes longitudes simuladas, resistividad baja, sin falla.

Por otra parte las gráficas 5.19 a 5.21 muestran los diagramas de Nyquist que corresponden a sistemas equivalentes a los mostrados en las figuras 5.15 a 5.18 sólo que esta vez se considera la presencia de la falla en el recubrimiento. Como puede apreciarse tampoco se producen cambios en los diagramas de Nyquist al variarse los niveles de protección catódica.

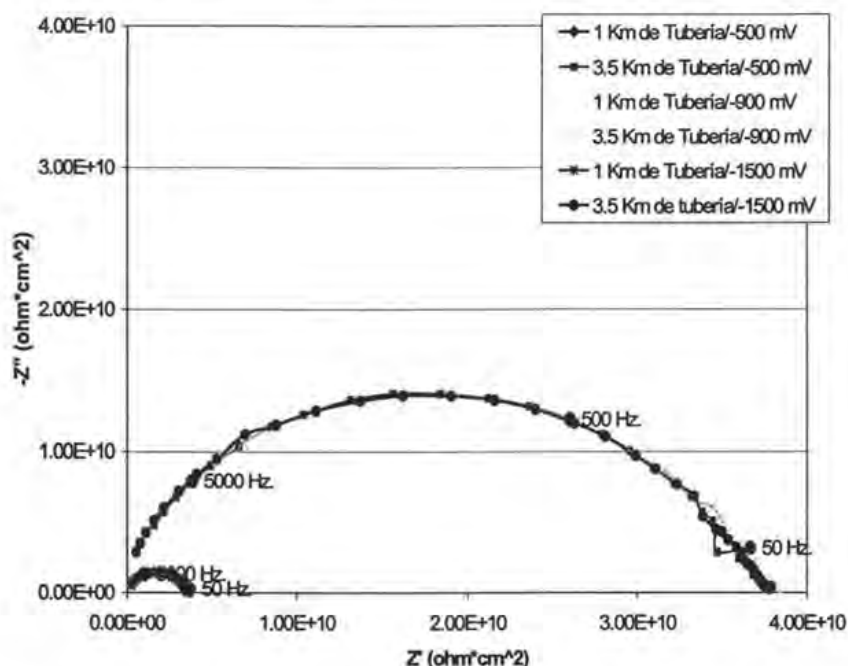


Figura 5.19 Diagramas de Nyquist donde se muestra el efecto de la protección catódica para diferentes longitudes simuladas, resistividad alta, con falla.

Estos resultados difieren de lo obtenido por Castañeda [30] donde se reporta que con la aplicación de protección catódica se provoca la disminución en el semicírculo del diagrama de Nyquist para un sistema dado, sin embargo, la protección catódica en el trabajo de Castañeda fue efectuada con ánodos de magnesio. Esta diferencia



sugiere que el equipo utilizado en el presente estudio para aplicar las dos señales de forma paralela (AC y DC) realiza internamente algún tipo de compensación, de forma similar a la compensación óhmica disponible en muchos potencióstatos actuales.

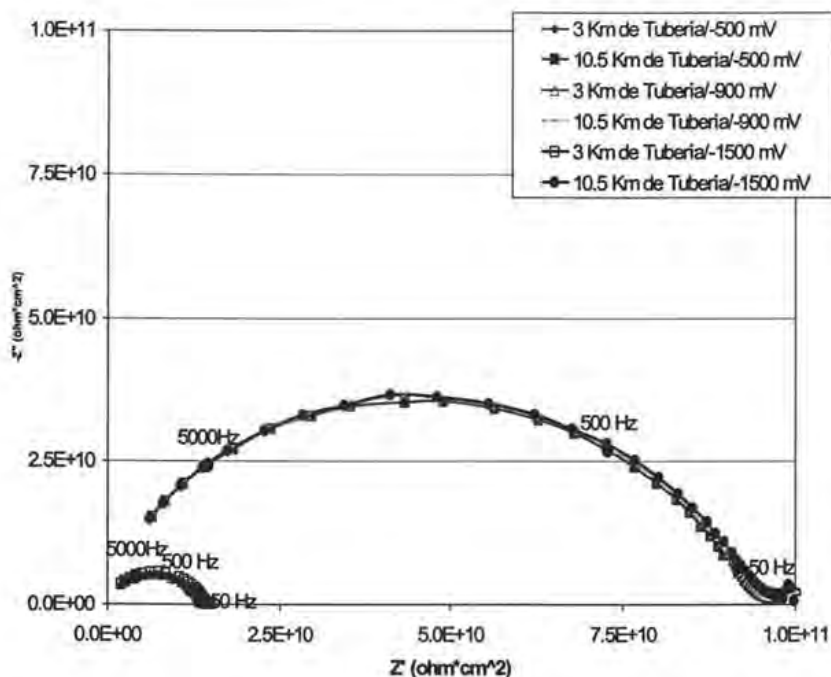


Figura 5.20 Diagramas de Nyquist donde se muestra el efecto de la protección catódica para diferentes longitudes simuladas, resistividad media, con falla.

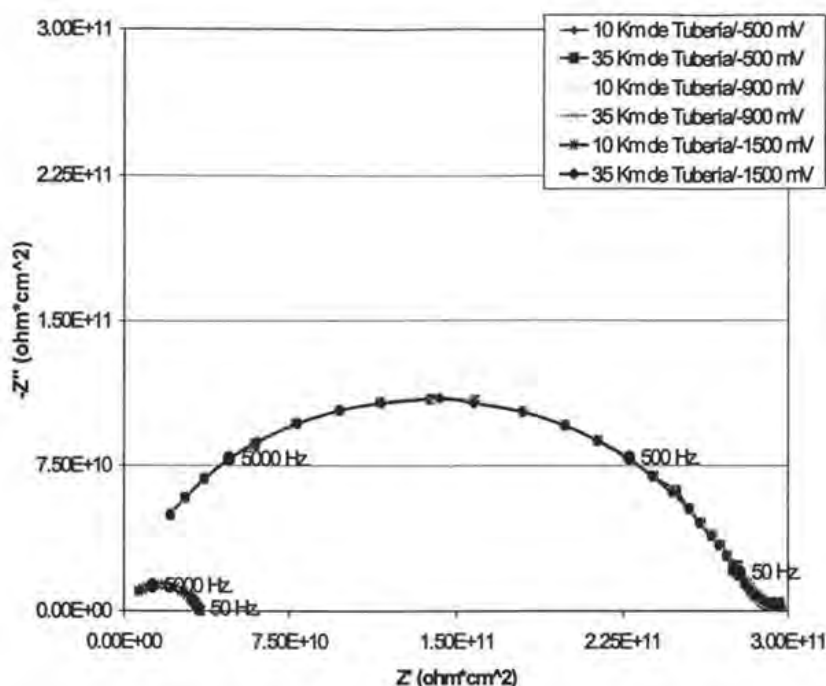


Figura 5.21 Diagramas de Nyquist donde se muestra el efecto de la protección catódica para diferentes longitudes simuladas, resistividad baja, con falla.

## 5.6 INFLUENCIA DE LA POSICIÓN DEL CONTRAELECTRODO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DE LA IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA

La última variable de la que se analizó su efecto sobre la repuesta del sistema, fue la posición del contraelectrodo; en especial la influencia que tiene ésta sobre los espectros de impedancia obtenidos cuando existe la presencia de falla en el recubrimiento en una posición fija del modelo híbrido. La variación de la posición del contraelectrodo se describe a detalle en la sección 4.3.3.

En las figuras 5.22 a 5.24 se presentan los diagramas de Nyquist donde se comparan los cambios producidos en la impedancia electroquímica con la variación del contraelectrodo para una distancia simulada fija; en todos los sistemas se considera la presencia de falla.

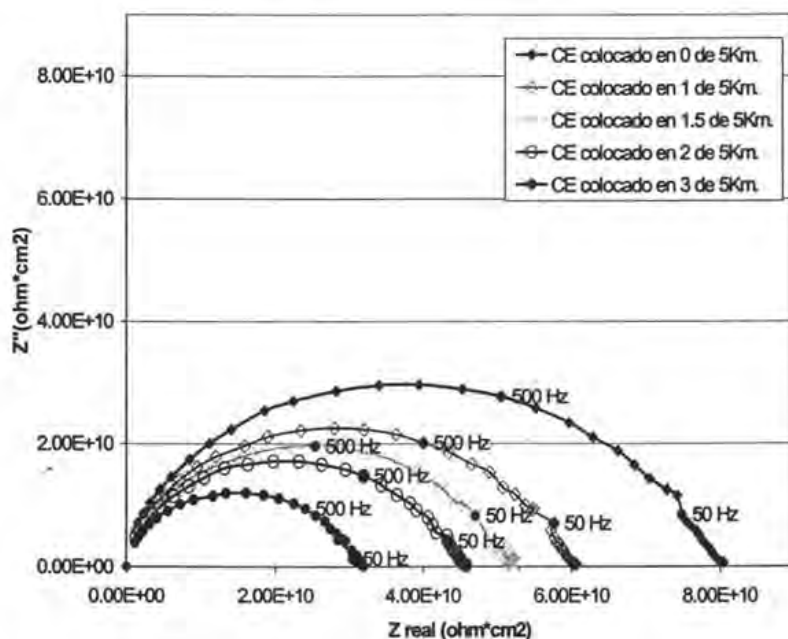


Figura 5.21. Diagramas de Nyquist donde se muestra el efecto de la posición del contraelectrodo para un sistema que simula 5 Km. de ducto. La falla está localizada en el kilómetro 5. El valor de la resistividad corresponde a  $120 \text{ KOhm-cm}$ .

La figura 5.21, corresponde a sistemas bajo condiciones de resistividad alta y la falla se encuentra colocada en el kilómetro 5; es evidente que la distribución de corriente se modifica al variar la posición del contraelectrodo. La magnitud del semicírculo formado en el diagrama de Nyquist disminuye conforme se varía la posición del contraelectrodo, en especial existe una relación directa entre la

magnitud del semicírculo y la distancia que separa a la falla de la posición del contraelectrodo. Es decir al aumentarse la separación entre la posición de la falla y la posición del contraelectrodo, aumenta el tamaño del semicírculo en el diagrama.

Las figuras 5.22. y 5.23. muestran los diagramas de Nyquist para sistemas bajo condiciones de resistividad media y baja respectivamente. Para el caso de sistemas en resistividad media (figura 5.22.) la falla se encuentra localizada en la posición que corresponde a los 15 Km. del sistema híbrido; en el caso de las condiciones de resistividad baja (figura 5.23.), la falla esta situada en el kilómetro 50 del sistema híbrido.

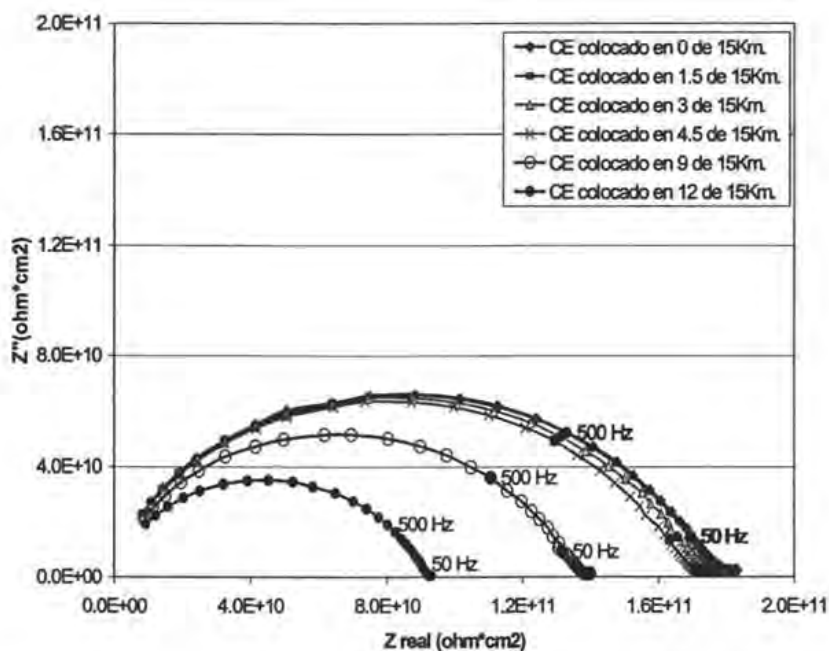


Figura 5.22. Diagramas de Nyquist donde se muestra el efecto de la posición del contraelectrodo para un sistema que simula 15 Km. de ducto. La falla está localizada en el kilómetro 15. . El valor de la resistividad corresponde a 15 KOhm-cm.

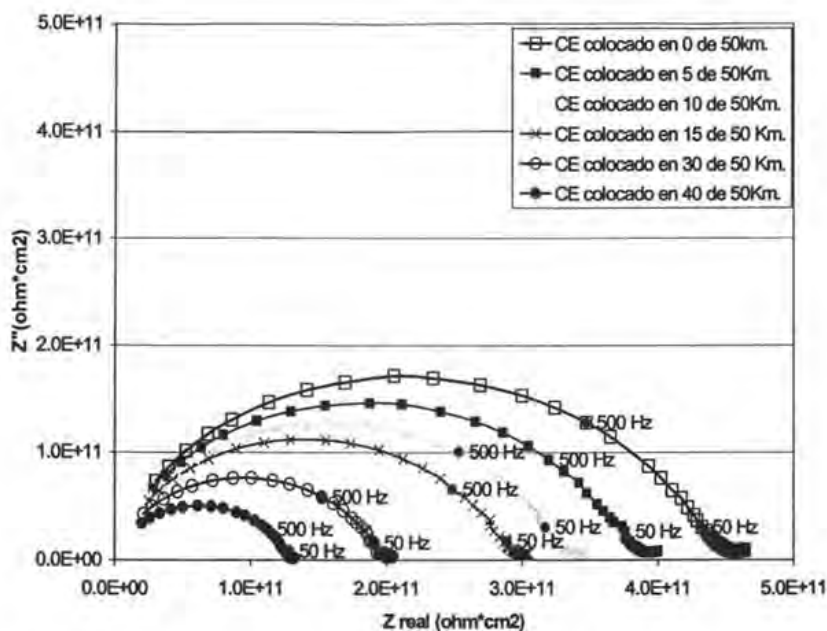


Figura 5.23. Diagramas de Nyquist donde se muestra el efecto de la posición del contraelectrodo para un sistema que simula 50 Km. de ducto. La falla está localizada en el kilómetro 50. . El valor de la resistividad corresponde a 3 KOhm-cm.

En ambos sistemas (15 KOhm-cm. y 3 KOhm-cm.) se aprecia el mismo comportamiento observado bajo condiciones de resistividad alta; esto es, se repite la relación directa entre el aumento del diámetro del semicírculo del diagrama de Nyquist con el aumento en la distancia entre la posición de la falla y la posición del contraelectrodo. En las condiciones de resistividad media y baja; se observa en el diagrama de Nyquist la aparición del control por transporte de masa.

En la tabla 5.3 se muestra un comparativo donde se observa la influencia de la posición del contraelectrodo en la resistencia a la polarización del sistema. Se muestran las curvas para los tres valores de resistividad. Para los tres casos la falla

esta situada en el extremo del sistema, es decir en el kilómetro 5 de 5 Km. simulados para resistividad baja, en el kilómetro 15 de 15 Km. simulados, y en 50 Km. de 50 Km. simulados

Tabla 5.3. Resistencia a la polarización como función de la posición del contraelectrodo, se presentan los datos para las tres condiciones de resistividad.

| 120 Kohm-cm. (5 Km. simulados) |          | 15 Kohm-cm. (15 Km. simulados) |          | 3 Kohm-cm. (50Km simulados) |          |
|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| Posición del CE                | Rp(Ohm)  | Posición del CE                | Rp(Ohm)  | Posición del CE             | Rp(Ohm)  |
| 0                              | 8.02E+10 | 0                              | 1.81E+11 | 0                           | 4.58E+11 |
| 1                              | 6.02E+10 | 1.5                            | 1.80E+11 | 5                           | 3.95E+11 |
| 1.5                            | 5.22E+10 | 3                              | 1.76E+11 | 10                          | 3.43E+11 |
| 2                              | 4.56E+10 | 4.5                            | 1.72E+11 | 15                          | 3.01E+11 |
| 3                              | 3.19E+10 | 9                              | 1.40E+11 | 30                          | 2.02E+11 |
|                                |          | 12                             | 9.27E+09 | 40                          | 1.32E+11 |

## CAPÍTULO 6

### MODELO MATEMÁTICO Y VALIDACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 6.1 MODELOS MATEMÁTICOS DE LÍNEAS DE TRANSMISIÓN

##### 6.1.1 INTRODUCCIÓN

Casi desde mediados del siglo pasado los métodos electroquímicos han sido ampliamente usados para caracterizar y monitorear la corrosión de estructuras metálicas enterradas [1-6, 13,]. Hasta hace veinte años resultaba suficiente utilizar modelos de interfase muy simples para interpretar los datos obtenidos de impedancia electroquímica para analizar los sistemas físicos, ya que los sistemas estudiados resultaban ser simples.

Sin embargo, hoy en día se presenten problemas en la interpretación de los datos obtenidos de las pruebas electroquímicas debido a la tendencia que existe a tratar de ajustar los datos obtenidos a modelos simplificados que no representan satisfactoriamente los fenómenos físicos estudiados. En los últimos años se han realizado esfuerzos para elaborar modelos más complejos y explicar los datos obtenidos de sistemas de corrosión donde los conductores son altamente asimétricos.

En particular en el caso de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) suele interpretarse los datos en términos de un circuito eléctrico equivalente muy simple (que se pretende represente la totalidad de la interfase electroquímica del sistema) como el de Randles; no obstante que los datos de impedancia

reportados para tuberías enterradas son característicos de sistemas distribuidos donde el componente imaginario en baja frecuencia se encuentra desplazado hacia abajo respecto al eje real [14,30,31]. De acuerdo a Gileadi [33], los sistemas que presentan heterogeneidades en las propiedades del electrolito o en la superficie (donde la corriente se distribuye de forma heterogénea), también presentan una gran cantidad de constantes de tiempo que se encuentran en un arreglo secuencial. Debido a esto en lugar de observarse una gran cantidad de semicírculos más bien se forma un semicírculo desplazado hacia abajo del eje real en las bajas frecuencias.

Es entonces que resulta insatisfactorio describir el comportamiento de este tipo de sistemas en términos de circuitos equivalentes sencillos para obtener parámetros del sistema. Parte del problema reside en el hecho de que conforme la frecuencia va disminuyendo el voltaje sinusoidal impuesto a la estructura se propaga más a lo largo de ésta, por lo que el área que recibe la perturbación resulta ser dependiente de la frecuencia.

En general, la distribución de corriente (corriente alterna) es función de la frecuencia impuesta y la diferencia de potencial a través de la interfase [26]. Existen dos formas de aproximarse a este problema:

1. Obtener la solución del problema de la distribución de corrientes (AC) para una geometría explícita.
2. Utilizar una aproximación macroscópica, en la cuál se usen valores promedio de las propiedades de la interfase de forma efectiva.

La conveniencia para usar alguna de los dos metodologías no es clara; por ejemplo, el modelo desarrollado por de Levie [20,21] que describe la distribución dentro de un poro simple, puede aplicarse a regiones macroscópicas del electrodo que presentan la misma distribución de corriente.



### 6.1.2 LÍNEAS DE TRANSMISIÓN

Este tipo de sistemas donde la corriente tiene múltiples vías para viajar pueden ser descritos por medio de modelos de líneas de transmisión.

El fundamento de los modelos de líneas de transmisión se basa en aplicar los principios utilizados en las líneas de transmisión eléctricas. Una línea de transmisión se puede definir como un dispositivo para transmitir o guiar energía de un punto a otro, como se observa en la figura 6.1 [53,64]. A diferencia de los Circuitos eléctricos sencillos, en las Líneas de Transmisión (LT) se manejan normalmente tensiones y corrientes con longitudes de onda pequeñas en relación a la longitud total de la línea empleada. Esto implica un tratamiento diferente para las tensiones y corrientes, involucrando una nueva variable que es la posición a lo largo de la línea. En principio se hará relevante una atenuación de la señal a medida que ésta se propaga a lo largo de la línea y de la misma manera existirá una también una modificación del desfaseamiento entre la corriente y el potencial. El estudio de las líneas de transmisión uniformes se basa en el análisis de circuitos con coeficientes distribuidos por unidad de longitud, el cual se deriva de aplicar las leyes básicas del análisis de circuitos eléctricos (leyes de Kirchoff) a sistemas descritos por los siguientes postulados:

1. El sistema o línea uniforme consiste de dos conductores rectos y paralelos. Figura 6.1. El adjetivo "uniforme" significa que los materiales, dimensiones y sección transversal de la línea y el medio que la rodea, permanecen constantes en todo el trayecto. Típicamente en un extremo se conecta una fuente de señal y en el otro una carga, como se muestra:

- II. Las corrientes en los conductores de la línea fluyen únicamente en la dirección de la longitud de la línea.
- III. En la intersección de cualquier plano transversal a los conductores de una línea de transmisión, las corrientes instantáneas totales en los dos conductores son iguales en magnitud, pero fluyen en direcciones opuestas.
- IV. El comportamiento eléctrico de la línea se describe completamente por cuatro coeficientes del circuito eléctrico distribuido, cuyos valores por unidad de longitud de la línea son constantes en cualquier parte de esta. Estos coeficientes de circuito eléctrico son resistencias e inductancias uniformemente distribuidas como elementos de circuito en serie a lo largo de la línea, junto con capacitancias y conductancias uniformemente distribuidas como elementos de circuito en paralelo a lo largo de la línea. Ver figura 6.2.

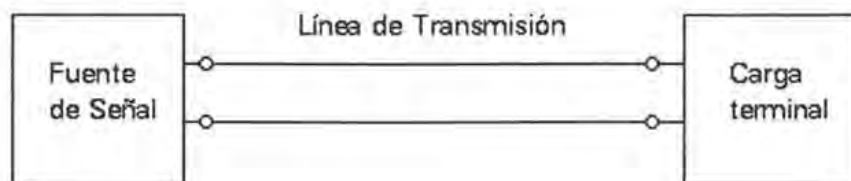


Figura 6.1. Representación de una Línea de Transmisión. La señal se transmite a través de los dos conductores paralelos

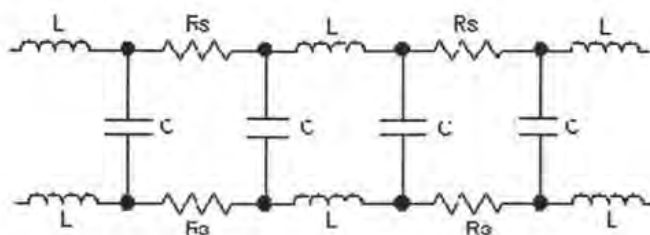


Figura 6.2. Circuito eléctrico que representa la línea de transmisión eléctrica a través de elementos pasivos [53]. Las resistencias ( $R_s$ ) e inductancias ( $L$ ) están distribuidas como elementos de circuito en serie a lo largo de la línea. Las capacitancias ( $C$ ) uniformemente distribuidas como elementos de circuito en paralelo a lo largo de la línea.

El voltaje entre los cables de la línea de transmisión y la corriente total que fluye a través de estos fijará una característica muy importante del sistema, la "Impedancia equivalente de la línea o bien Impedancia característica", ecuación 6.1.

$$Z_{eq} = \frac{V_{Linea}}{I_{Linea}} \dots\dots\dots (6.1)$$

Por lo tanto si se conoce la distribución de corrientes de la línea y el voltaje impuesto a la línea, se puede conocer la expresión de impedancia que describe el sistema. Es evidente la posibilidad de la aplicación de estos principios a estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica. Resulta especialmente atractivo utilizar EIS para estudiar sistemas que ofrecen una distribución de impedancias predominantemente asimétrica donde el área muestreada resulta depender de la frecuencia de la señal impuesta, y, efectuar la interpretación en términos de modelos de líneas de transmisión.

Existen trabajos reportados que utilizan los modelos de líneas de transmisión para representar sistemas electroquímicos, en especial suelen aplicarse dichos

modelos al estudio de electrodos porosos [20–26] y metales con algún tipo de recubrimiento [27–31]. Una de las mayores ventajas de los modelos de líneas de transmisión se deriva del hecho de que geometrías complejas pueden ser representadas, se puede discretizar el sistema y elegir elementos tan pequeños como se desee.

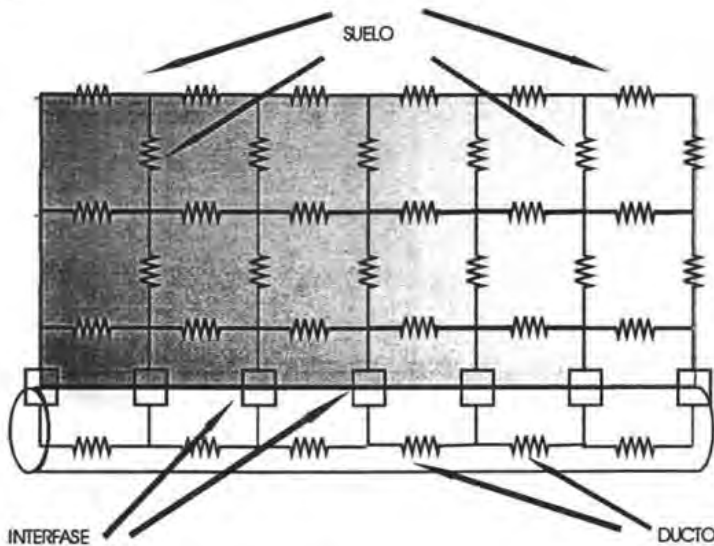
El objetivo de desarrollar un modelo de líneas de transmisión es determinar si los resultados experimentales pueden ser entendidos a partir de circuitos eléctricos que incorporen las características heterogéneas del sistema.

## 6.2 CARACTERÍSTICAS DEL MODELO DE LÍNEAS DE TRANSMISIÓN DESARROLLADO

En el presente trabajo se desarrolló un modelo de líneas de transmisión bidimensional, dicho modelo es capaz de considerar variaciones de la impedancia del suelo en la dirección paralela y perpendicular al ducto, así como también cambios en la impedancia de la interfase ducto–suelo. La discretización permite obtener una distribución de corrientes para un sistema con propiedades tan heterogéneas como se desee. Puede simular las longitudes del sistema que se requieran, así como también puede considerar diferentes posiciones del contra electrodo.

Siempre es recomendable hacer consideraciones que simplifiquen el trabajo realizado a partir de conocimientos empíricos. Debido a esto se puede considerar que la resistividad del ducto (acero) es constante a lo largo de toda la línea, las características eléctricas del suelo son puramente resistivas (figura 6.3). La impedancia de la interfase electroquímica puede ser representada por modelos de

interfase simples (circuito de Randles, circuitos propuestos para metales recubiertos).



**Figura 6.3** Representación discretizada del sistema donde se muestran los elementos pasivos que representan a las diferentes partes de este.

De acuerdo a la secuencia experimental realizada, se simularon diversas longitudes del sistema, así como también para una longitud fija se varió la posición del contraelectrodo. Por lo tanto resultó necesario que el modelo considerara la posición del contra-electrodo, ya que esta tiene una incidencia directa en la distribución de corriente. En la figura 6.4 se presenta el diagrama del modelo de líneas de transmisión que representa al sistema estructura-suelo, en este diagrama se muestran la señal de perturbación en corriente alterna y la posición del electrodo de referencia y contra electrodo.

Se aplican las leyes de Kirchoff para cada sección del circuito de acuerdo al camino que sigue cada corriente en su respectivo elemento de control. Las leyes de Kirchoff son dos y a continuación se enuncian:

- I. Ley de Nodos: La suma algebraica de las corrientes que entran a un nodo es siempre cero, ecuación 6.2.

$$\sum_{K=1}^n I_K = 0 \dots\dots\dots (6.2)$$

- II. Ley de Mallas: En toda trayectoria cerrada en un circuito, la suma algebraica de las 'fem' y las caídas de potencial ( $R$ ) es igual a cero, ecuación 6.3

$$\sum_{K=1}^n V_K = 0 \dots\dots\dots (6.3)$$

El procedimiento para generar el modelo de líneas de transmisión consiste principalmente de cuatro etapas:

- I. Obtención de la impedancia equivalente de la línea ( $Z_{eq}$  o  $Z_{Total}$ ). Dependiendo de la posición del contraelectrodo la expresión de la  $Z_{Total}$  será diferente, existen 2 casos cuando el contraelectrodo se coloca en la posición 1 o cuando se coloca en cualquier posición mayor a 1, ver tabla 6.1. en ambos casos se aplican las leyes de Kirchoff considerando las mallas por donde pasa la corriente  $I_b$  que es la corriente de perturbación.

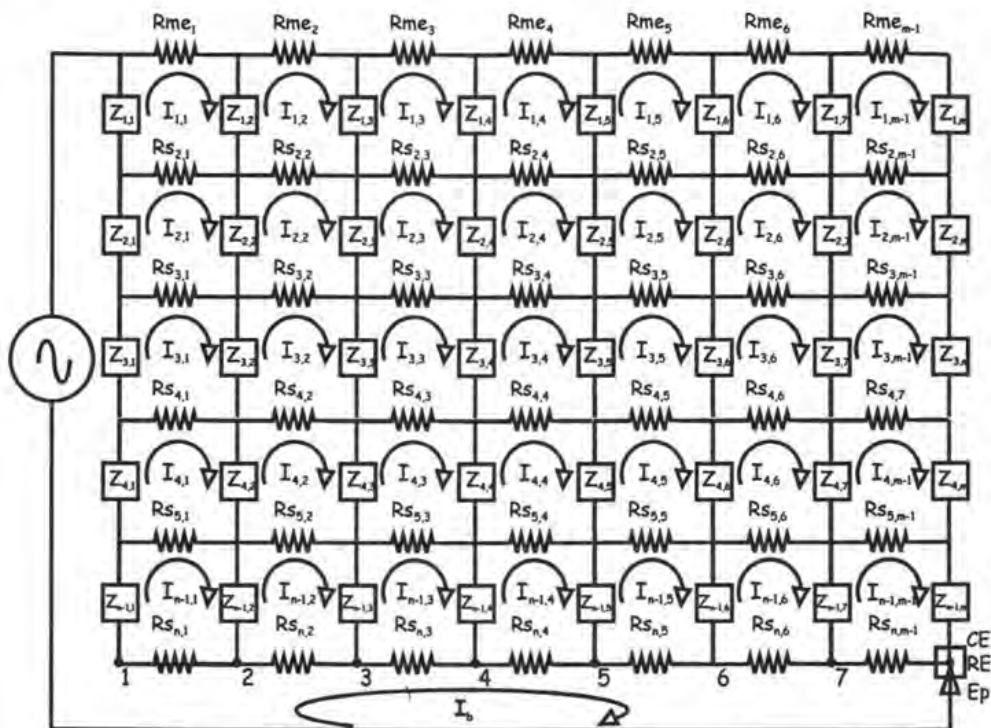


Figura 6.4 Diagrama del modelo de líneas de transmisión bidimensional.

Tabla 6.1. Expresiones utilizadas para la  $Z_{Total}$

| Posición del contraelectrodo | Expresión de la impedancia equivalente utilizada                                                                                                                                                 |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nodo 1                       | $Z_{Total}(\omega) = \sum_{i=1}^{n-1} Z_{i,1} - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{Z_{i,1} * I_{i,1}}{I_b}$                                                                                                  |
| Nodo 2 hasta N               | $Z_{Total}(\omega) = \sum_{i=1}^{n-1} Z_{i,1} + \sum_{j=1}^{Ep} R_{s_{n,j}} \left( \sum_{i=1}^{n-1} \frac{Z_{i,1} * I_{i,1}}{I_b} + \sum_{j=1}^{Ep} \frac{R_{s_{n,j}} * I_{n-1,j}}{I_b} \right)$ |

- II. Obtención de las ecuaciones nodales para cada elemento de control a partir de la ley de Kirchoff de mayas. Como ejemplo se muestra la obtención de la ecuación nodal de la malla 1,1 (ver figura 6.5) que corresponde a la corriente  $I_{1,1}$  y se obtiene la ecuación 6.4.

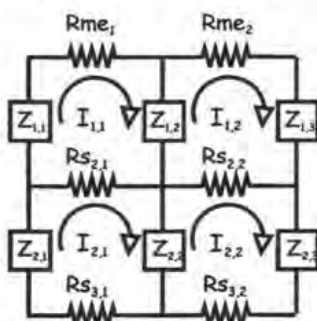


Figura 6.5. circuito equivalente donde se muestran la malla 1,1 que corresponde a la corriente  $I_{1,1}$ .

$$I_{1,1}(Z_{1,1} + Z_{1,2} + R_{me,1} + R_{s,2,1}) - I_{1,2}Z_{1,2} - I_{2,1}R_{s,2,1} = 0 \dots\dots\dots(6.4).$$

- III. Se calcula el valor de las corrientes que pasan a través de cada nodo.
- IV. Se sustituyen los valores de las corrientes calculadas en la expresión de la  $(Z_{Total})$ .
- V. Se repiten los pasos I a IV para cada frecuencia a la que se desea simular la impedancia del sistema.

En el Apéndice B se describe de forma detallada el procedimiento para obtener la impedancia equivalente de toda la línea de transmisión. Desde la obtención de las ecuaciones nodales hasta el método numérico desarrollado para la solución del sistema lineal resultante.



### 6.3 CIRCUITOS UTILIZADOS PARA REPRESENTAR LA IMPEDANCIA INTERFACIAL

Mckubre [12] definió una expresión en términos de circuitos equivalentes para representar las características de la impedancia interfacial estructura-suelo, que toma en cuenta la contribución de las zonas de superficie que se están corroyendo y las que zonas que no lo están. La superficie del electrodo puede encontrarse en un estado "pasivo", entonces se dice que la impedancia muestra características de una superficie no activa (se denota como  $Z_{NC}$ ). Por otro lado cuando la interfase presenta características de una superficie que esta sufriendo corrosión, se obtiene una impedancia de una interfase activa que se denota como  $Z_C$ .

Por lo tanto, la impedancia interfacial, " $Z_j$ " de cada segmento de la línea puede ser representado considerando la contribución de cualquiera de los dos estados (activo a pasivo), por medio de un parámetro de superficie [12,31] denominado " $\Phi$ ". La ecuación 6.5 se utilizó para representar la impedancia interfacial de cada elemento " $Z_j$ " de la línea de transmisión. Este parámetro  $\Phi$  cuantifica las contribuciones de la impedancia cuando la superficie esta sufriendo corrosión o esta en un estado pasivo. Por lo tanto, para valores de  $\Phi=0$ ; la  $Z_{NC}$  (superficie en condiciones pasivas) será favorecida y cuando  $\Phi=1$ ;  $Z_C$  (superficie sufriendo corrosión) describirá la impedancia de la interfase en esa posición de la línea de transmisión.

$$Z_{eq} = \frac{Z_C Z_{NC}}{(1 - \Phi)Z_C + \Phi Z_{NC}} \dots\dots\dots (6.5)$$

Donde:

$Z_C$ = representa la impedancia interfacial considerando la falla en el recubrimiento.

$Z_{NC}$ = representa la impedancia interfacial libre de defecto en el recubrimiento.

Para representar la  $Z_{NC}$  en la interfase se puede utilizar un circuito R-C en paralelo (ver figura 6.6). Con  $R_{NC}$  siendo la resistencia a la transferencia de carga

para la superficie no corroída, y la  $C_{NC}$  representa la capacitancia de la interfase de la superficie pasiva. La expresión de impedancia que representa a la  $Z_{NC}$  se muestra en la ecuación 6.6.

$$Z_{NC} = \frac{R_{NC}}{\beta} - j \frac{\mu}{\beta} \dots\dots\dots (6.6)$$

Donde:

$$\beta = 1 + (\omega C_{NC} R_{NC})^2$$

$$\mu = \omega C_{NC} R_{NC}^2$$

Cuando se presenta la falla del recubrimiento, se puede suponer que el proceso está controlado por la difusión de oxígeno en la interfase [57]. En este caso resulta muy adecuado utilizar la impedancia de Warburg (descrita en el capítulo 3) que considera la influencia de la difusión. La impedancia interfacial de la zona con falla puede representarse como un circuito de Randles (ver figura 6.6).). Con  $R_{cc}$  siendo la resistencia a la transferencia de carga para la superficie corroída, y la  $C_{cc}$  representa la capacitancia de la interfase de la superficie sufriendo corrosión. Por su parte sigma "σ" representa el coeficiente de Warburg.

La expresión de impedancia que representa a la  $Z_c$  se muestra en la ecuación 6.7.

$$Z_c = \frac{\gamma_1}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} - j \frac{\gamma_2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} \dots\dots\dots (6.7)$$

Donde:

$$\alpha_1 = \left( 1 + \left( C_{cc} * \sigma * \omega^{-1/2} \right) \right)^2$$

$$\alpha_2 = \omega * C_{cc} \left( R_{cc} + \sigma * \omega^{-1/2} \right)$$

$$\gamma_1 = R_{CC} + \sigma * \omega^{-1/2}$$

$$\gamma_2 = \omega * C_{CC} \left( R_{CC} + \sigma * \omega^{-1/2} \right)^2 + \sigma * \omega^{-1/2} \left( 1 + \left( C_{CC} * \sigma * \omega^{1/2} \right) \right)$$

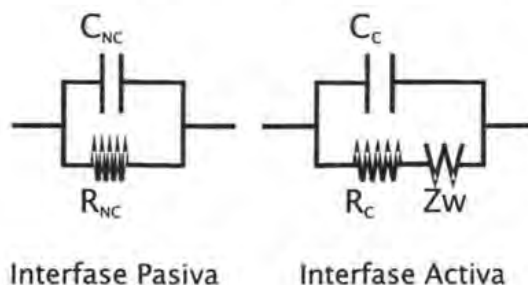


Figura 6.6. Circuitos eléctricos utilizados para representar la interfase sujeta a condiciones de corrosión y no corrosión.

Después de sustituir las ecuaciones 6.3 y 6.4 en la ecuación 6.2, y hacer un arreglo algebraico, la expresión final de la impedancia interfacial para cada elemento de la línea de transmisión queda descrita por la ecuación 6.8.

$$Z_{eq} = \frac{C_1 C_2 + D_1 D_2}{C_2^2 + D_2^2} + j \frac{C_1 D_2 + D_1 C_2}{C_2^2 + D_2^2} \dots\dots\dots (6.8)$$

Donde:

$$C_1 = A_1 * A_2 - B_1 * B_2 ; C_2 = \Delta * A_1 + \Phi * A_2$$

$$D_1 = A_1 * B_2 - B_1 * A_2 ; D_2 = \Delta * B_1 + \Phi * B_2$$

$$A_1 = \frac{\gamma_1}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2} ; B_1 = \frac{\gamma_2}{\alpha_1^2 + \alpha_2^2}$$

$$A_2 = \frac{R_{NC}}{\beta} ; B_2 = \frac{\mu}{\beta} ;$$

$$\Delta = 1 - \Phi$$

Fue necesario realizar una versión computacional del algoritmo desarrollado para obtener la impedancia equivalente del modelo de líneas de transmisión desarrollado en el presente trabajo. El lenguaje computacional que se utilizó para realizar el programa fue BASIC en su versión Visual Basic 6.0.

## 6.4 VALIDACIÓN DEL MODELO DESARROLLADO

### 6.4.1 VERIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DEL MODELO

Antes de hacer predicciones con un modelo resulta necesario evaluar si este calcula resultados lógicos, además es útil analizar la sensibilidad del modelo a las variaciones de los diferentes parámetros del sistema. Esto se realiza modificando los valores de una de las variables que se introducen al programa ( $R_s$ ,  $R_{NC}$ ,  $C_{NC}$ ,  $R_{CC}$ ,  $C_{CC}$ ,  $\sigma$ ,  $\Phi$ , Corriente de perturbación, posición del contraelectrodo, distancia simulada, posición de la falla) y manteniendo las demás con un valor constante. Los resultados de los estudios de sensibilidad se muestran a continuación:

En la figura 6.7 se muestra el efecto de la variación en la magnitud de  $R_{NC}$  sobre la función de transferencia del sistema, se puede apreciar que conforme el valor de esta aumenta el diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist también aumenta.

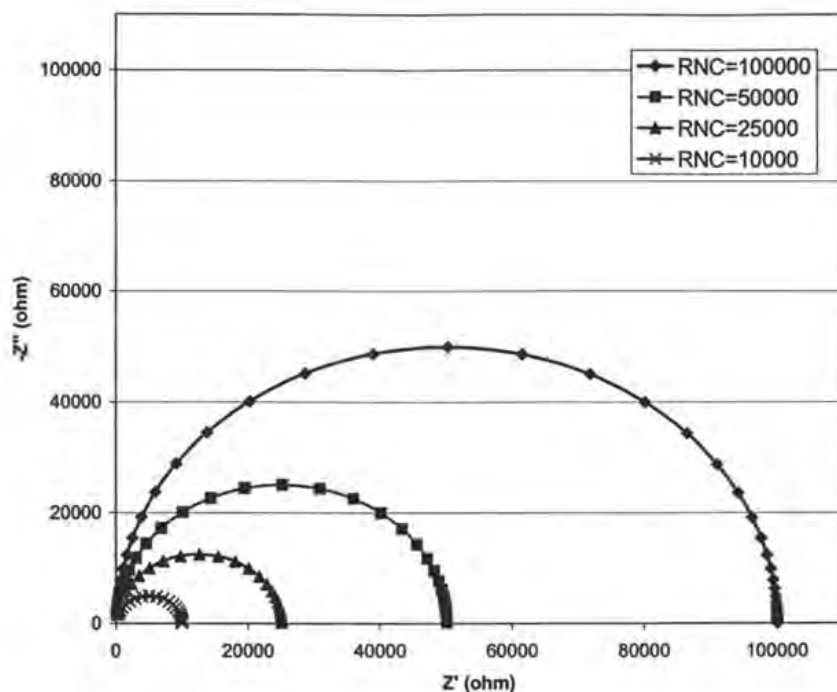


Figura 6.7. Efecto de la variación de RNC teórica en la impedancia electroquímica del sistema.

Por otro lado, en la figura 6.8 se muestra el efecto de la variación de RCC en la respuesta del sistema, se forma análoga a lo que ocurre con la RNC, existe una relación directa entre la magnitud de esta resistencia interfacial y el diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist. Otro aspecto importante a destacar es la disminución en la contribución debida al transporte de masa (línea recta en bajas frecuencias) conforme aumenta la magnitud de la RCC. De acuerdo a Mendoza [63] la magnitud relativa de  $R_{ct}$  y  $Z_w$  a una frecuencia dada, es una medida del balance entre el control por transferencia de carga y el control por transferencia de masa del proceso electroquímico. Por lo tanto entre mayor sea la magnitud de  $R_{ct}$  (en este caso

RCC), esta será el término dominante y la zona del diagrama que indica control por difusión será menor.

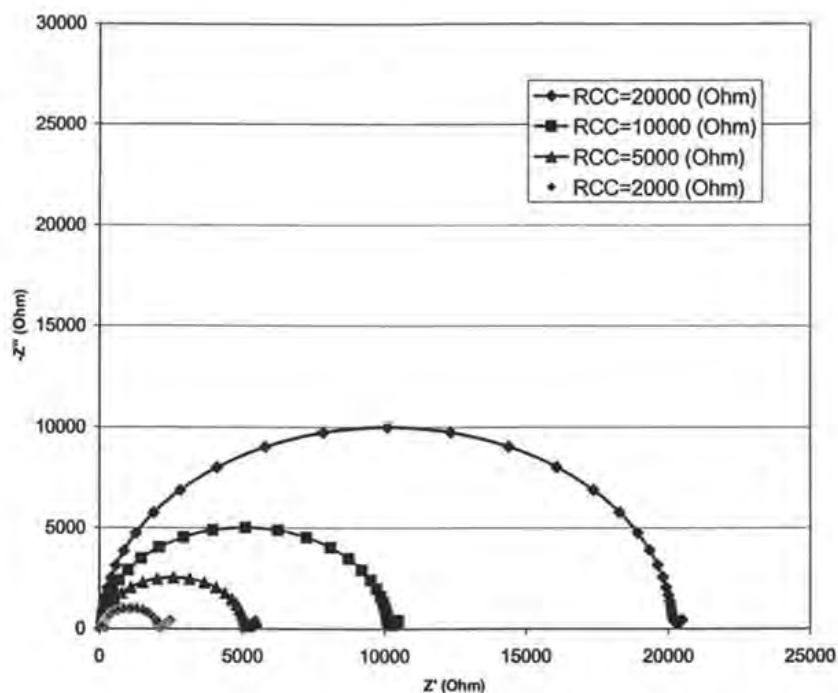


Figura 6.8. Efecto de la variación de RCC en la impedancia electroquímica del sistema.

En las figuras 6.9 y 6.10 se muestran los diagramas de Bode en ángulo de fase donde se aprecia el efecto de la variación de la CNC y CCC respectivamente. En los diagramas de Nyquist no es posible apreciar de forma clara la influencia de estos parámetros en la respuesta del sistema, debido a esto se presentan los diagramas de bode donde se observa el cambio en el valor del ángulo de fase para una frecuencia dada. En los dos casos (CNC y CCC) se aprecia que conforme se aumenta el valor de la capacitancia interfacial, el ángulo de fase aumenta en su magnitud.

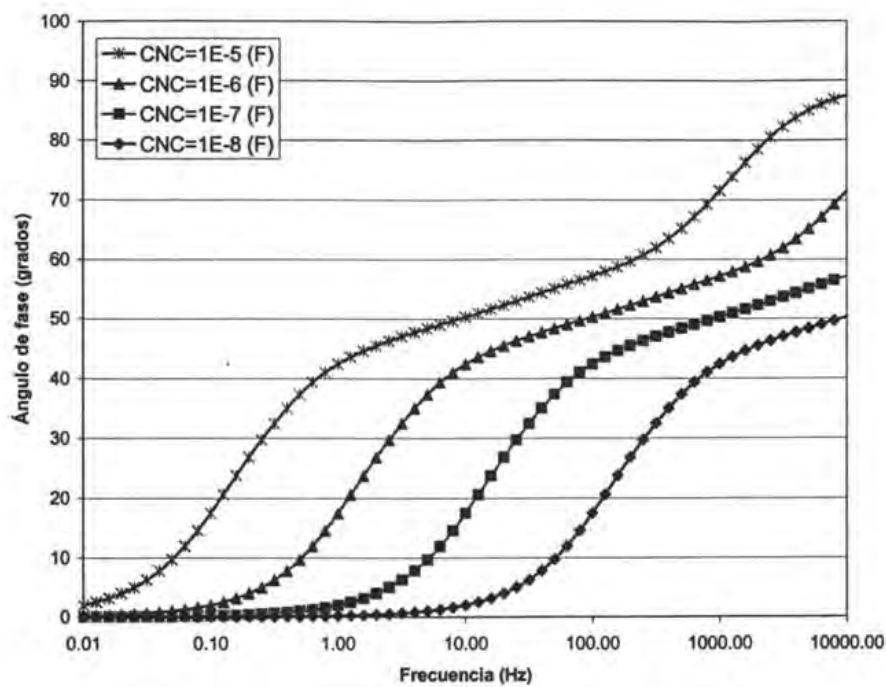


Figura 6.9. Influencia de la variación de CNC sobre la respuesta del sistema.

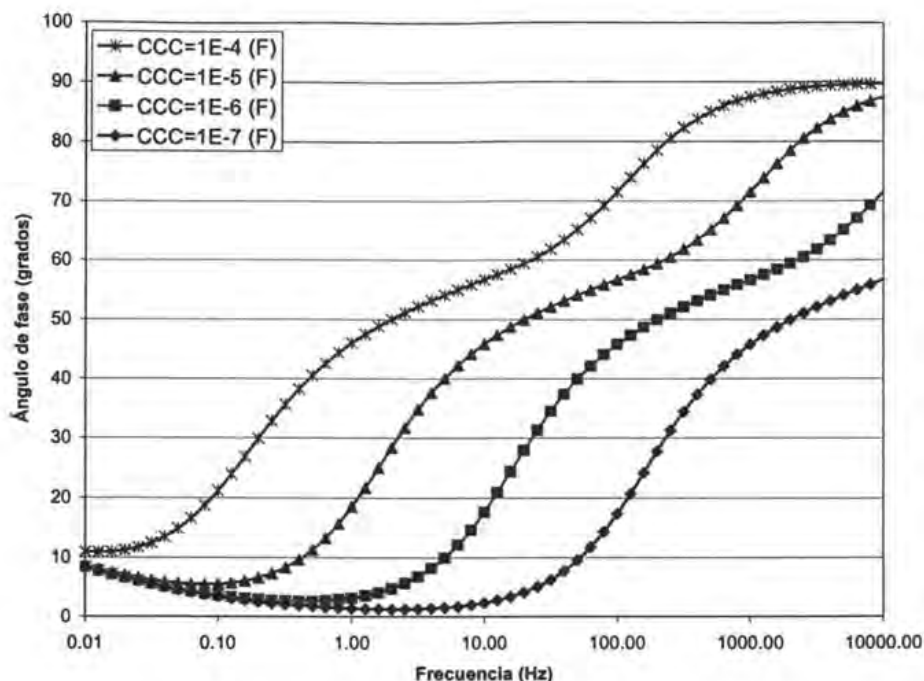


Figura 6.10 Influencia de la variación de CCC sobre la respuesta del sistema.

Todas las simulaciones donde se varió la CCC consideran un valor del coeficiente de Warburg constante, en este caso sí es posible apreciar un cambio en el diagrama de Nyquist; conforme se incrementa el valor de CCC la contribución de la impedancia de Warburg en bajas frecuencias tiende a desaparecer (ver figura 6.11).



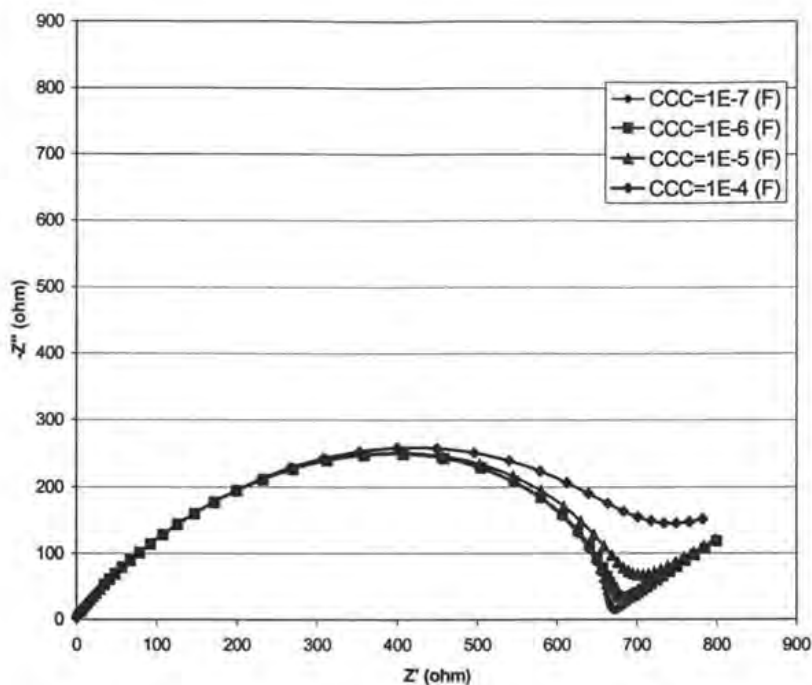


Figura 6.11. Influencia de la variación de CCC sobre la aparición de la impedancia de Warburg.

En la figura 6.12 se muestra el efecto del coeficiente de Warburg (SIGMA) sobre la impedancia de l sistema. Se aprecia que conforme aumenta el valor de sigma la contribución de la impedancia de Warburg se manifiesta con un aumento de la longitud de la línea recta formada. En todos las simulaciones se considera que todos los elementos de la interfase están descritos por la "Zc" anteriormente definida, debido a esto se observa que efectivamente la línea recta forma un ángulo de 45°, característico de difusión semi-infinita en un electrodo plano.

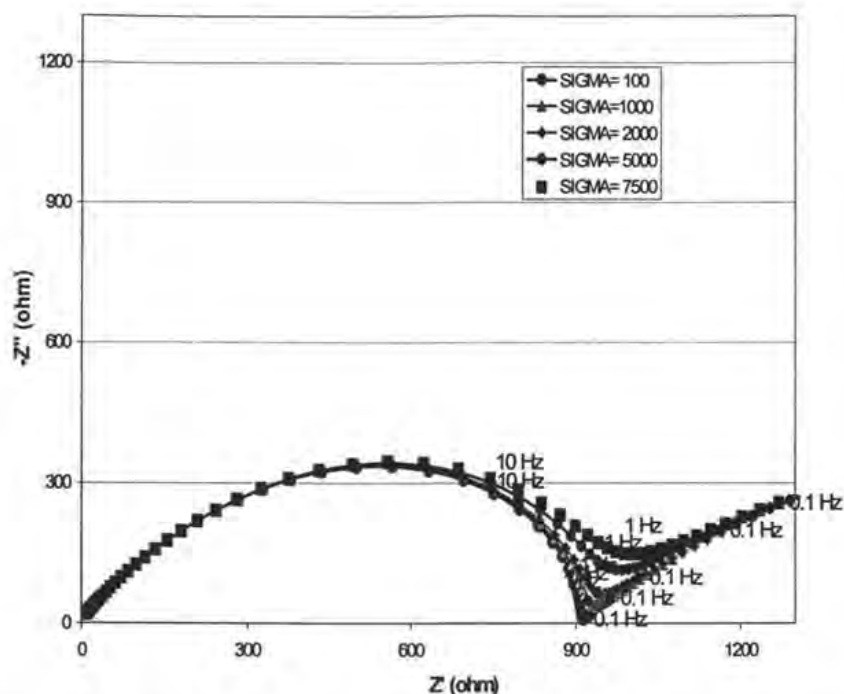


Figura 6.12. Efecto del coeficiente de Warburg en la respuesta del sistema.

Un aspecto importante del modelo consistió en considerar la presencia de zonas bajo condiciones de corrosión y no corrosión. En la figura 6.13 se muestra el efecto de la variación en el parámetro " $\phi$ " (FI), sobre la función de transferencia; se puede apreciar que al cambiar el valor de FI=1 (Condiciones de Corrosión) hasta FI=0 (Condiciones de recubrimiento intacto) se presentan cambios en el diagrama de Nyquist tanto en sus magnitudes como en su forma. Un aspecto a resaltar se aprecia en el cambio que sufre la pendiente de la línea recta formada debido a la impedancia de Warburg, mostrando valores del ángulo menores a  $45^\circ$  correspondientes a sistemas distribuidos [14,31].

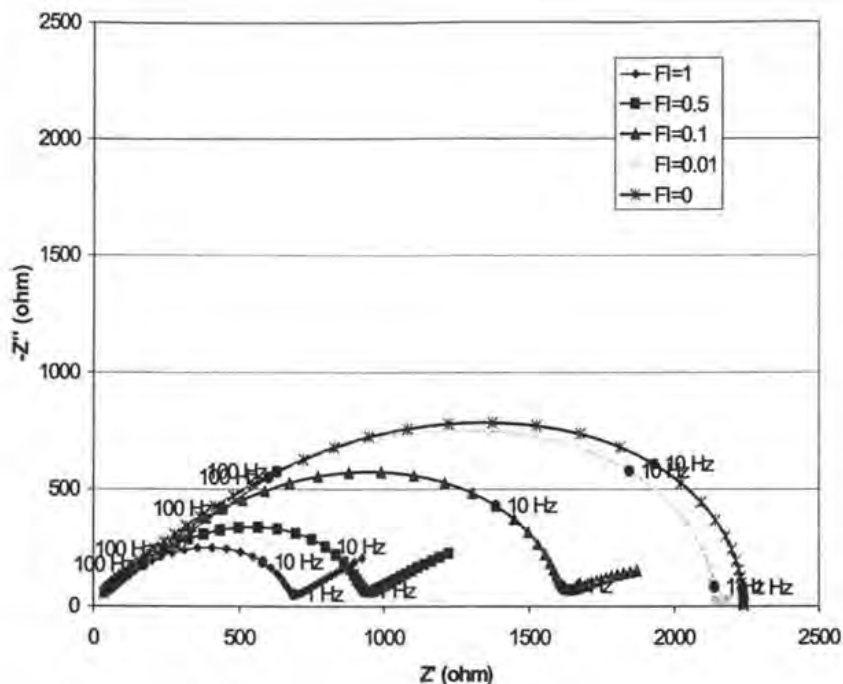


Figura 6.13. Efecto de la variación del parámetro FI en la impedancia electroquímica del sistema.

En la figura 6.14 se muestra la influencia de la variación en la resistividad del electrolito sobre la respuesta del sistema. Se observa en el diagrama de Nyquist que el único cambio producido se manifiesta en el traslado del semicírculo hacia la derecha sobre el eje real del diagrama conforme la resistividad aumenta.

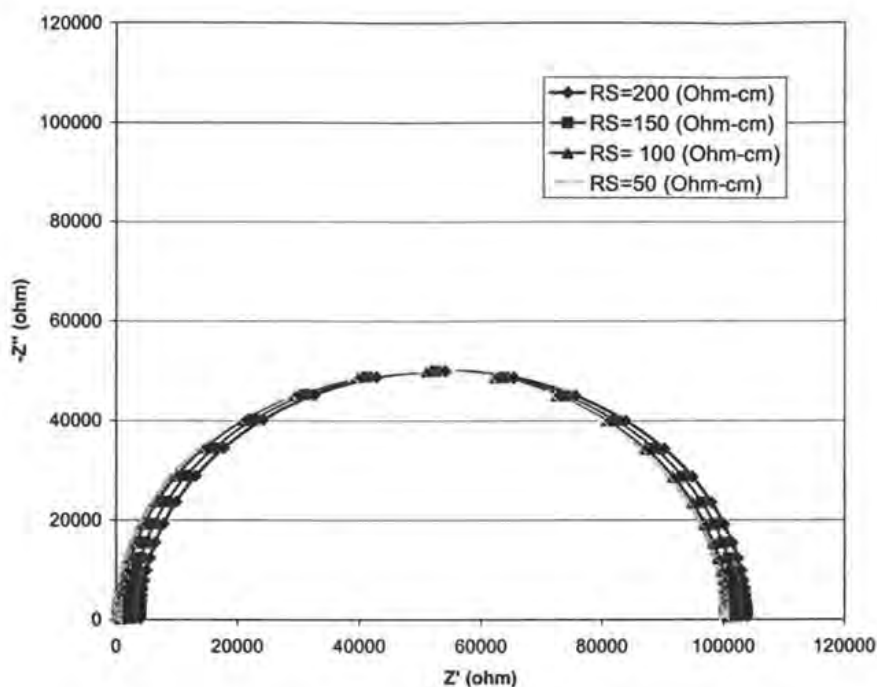


Figura 6.14. Efecto de la variación de la resistividad en la impedancia del sistema.

Una de las principales ventajas ofrecidas por el modelo de líneas de transmisión desarrollado reside en el hecho de que permite evaluar la influencia de la posición del contraelectrodo así como también la influencia de la posición de falla en el recubrimiento. En la figura 6.15 se muestra el efecto de la variación de la falla; en todas las simulaciones el contraelectrodo está situado en el nodo 1, se aprecia que conforme la falla se localiza en un punto más lejano la depresión en el semicírculo del diagrama de Nyquist aumenta, manifestándose aumentos sólo en el componente real de la impedancia.

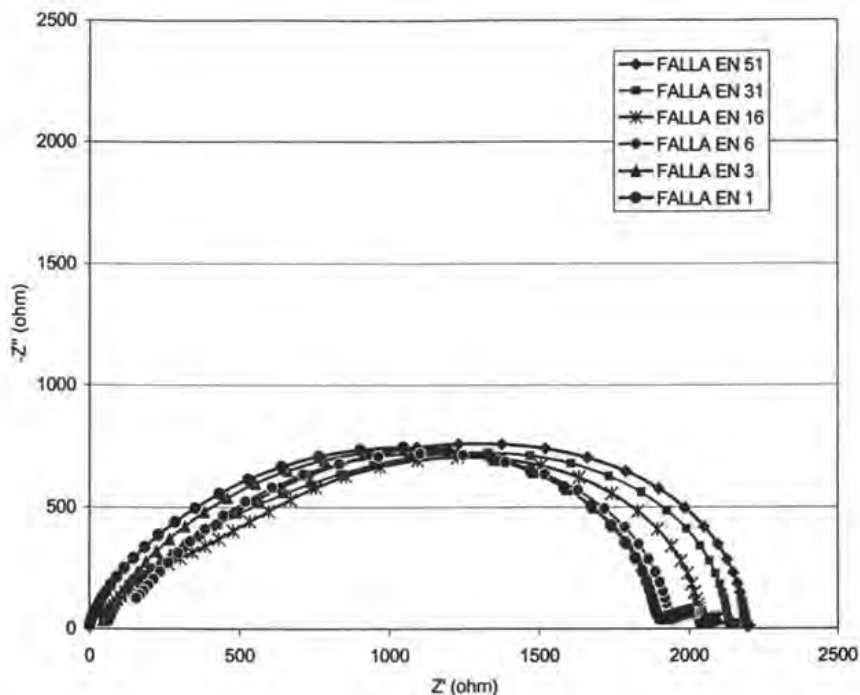


Figura 6.15. Influencia de la posición de la falla sobre la distribución de impedancias. El contraelectrodo está colocado en el nodo 1.

En la figura 6.16 se muestra en diagrama de Nyquist donde se observa el efecto de la variación del contraelectrodo respecto a la posición de la falla, la zona con falla es el segmento del sistema donde la impedancia es menor y por lo tanto es la región hacia donde la corriente será drenada. Al alejar la posición del contraelectrodo respecto a la zona de falla aumentará la caída óhmica provocada por la resistencia del electrolito; esta tendencia puede observarse en la figura 6.16 donde se observa un desplazamiento hacia la derecha (valores reales mayores) del espectro de impedancia

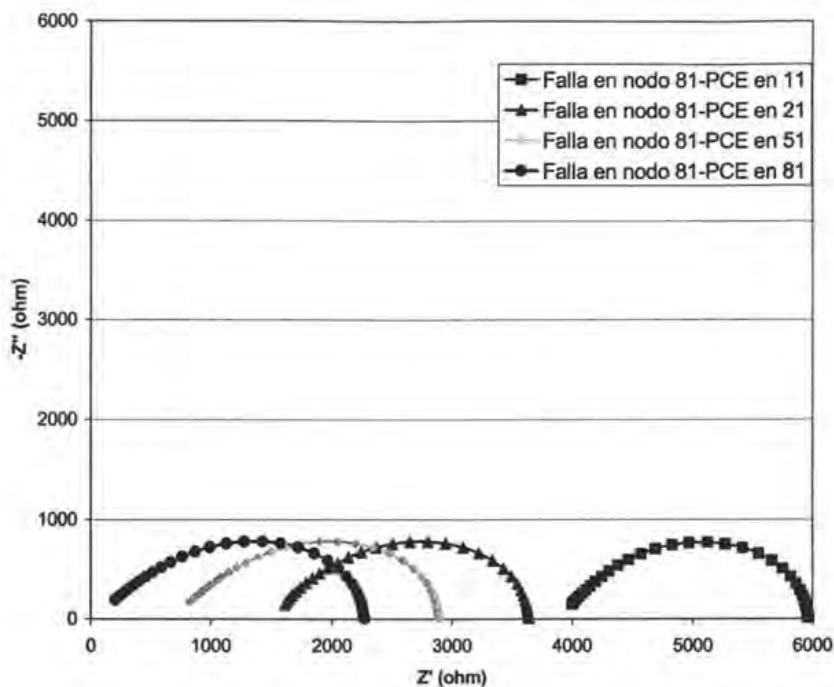


Figura 6.16. Influencia de la posición del contraelectrodo.

#### 6.4.2. COMPARACIÓN DE RESULTADOS TEÓRICOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la presente sección se comparan algunos resultados experimentales con las predicciones obtenidas con el modelo matemático.

En la tabla 6.2 se presentan los valores de los parámetros utilizados como datos suministrados al modelo para hacer la validación de los resultados experimentales obtenidos para el sistema físico (Tubo solo) en condiciones de resistividad media, sin falla y sin protección catódica. La discretización utilizada consistió de 101 nodos en la dirección paralela al ducto recubierto y 11 nodos en la dirección perpendicular al ducto. El punto de partida para seleccionar los nodos fue

de 10 y 2 en las direcciones paralela y perpendicular al ducto respectivamente; se tomaron estos valores debido a que fue el máximo número de mallas que se utilizaron en el modelo híbrido. El valor del coeficiente de Warburg fue obtenido del reportado en la literatura [31]. Se puede observar que la impedancia del sistema teórica y experimental tienen mayores discrepancias en las bajas frecuencias.

Tabla 6.2. Valores experimentales utilizados como datos de entrada en el modelo.

| PARÁMETROS | VALOR EXPERIMENTAL    | VALOR DE AJUSTE        |
|------------|-----------------------|------------------------|
| RCC        | $1.0 \cdot E^5$ (Ohm) | $1.0 \cdot E^5$ (Ohm)  |
| RNC        | $1.2 \cdot E^8$ (Ohm) | $2.8 \cdot E^8$ (Ohm)  |
| CNC        | $3.1 \cdot E^{-11}$ F | $2.06 \cdot E^{-11}$ F |
| CCC        | $2 \cdot E^{-10}$ F   | $2 \cdot E^{-10}$ F    |
| SIGMA      | VARIABLE              | VARIABLE               |

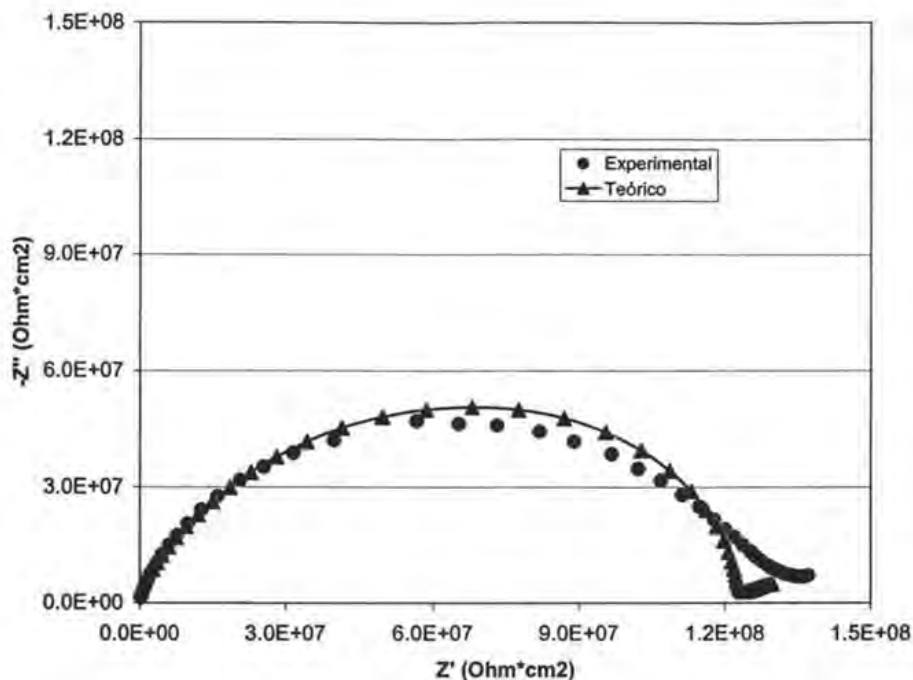


Figura 6.17. Comparación entre la Impedancia experimental y calculada para el modelo físico. Resistividad de  $15\text{ KOhm}\cdot\text{cm}$ . sin protección catódica y sin presencia de falla.

En la figura 6.18 se comparan los espectros de impedancia teórico (con modelo líneas de transmisión y circuitos equivalentes) y experimental para un sistema en condiciones de resistividad media ( $15\text{ KOhm}\cdot\text{cm}$ ), con la presencia de falla y sin protección catódica. En esta ocasión en lugar de hacerse un ajuste con los valores de los componentes de la impedancia interfacial se hicieron variaciones a la posición de la falla en el modelo matemático. Originalmente la falla debió localizarse en el nodo 1 pero al trasladarla al nodo 3 la distribución de impedancia se asemejó más a los valores experimentales.



El ejemplo anterior muestra una de las principales ventajas que ofrece un modelo de líneas de transmisión en comparación a las analogías con circuitos equivalentes simples; ya que estos últimos no contemplan la distribución de impedancias debida a la posición del contraelectrodo y a la posición de la falla.

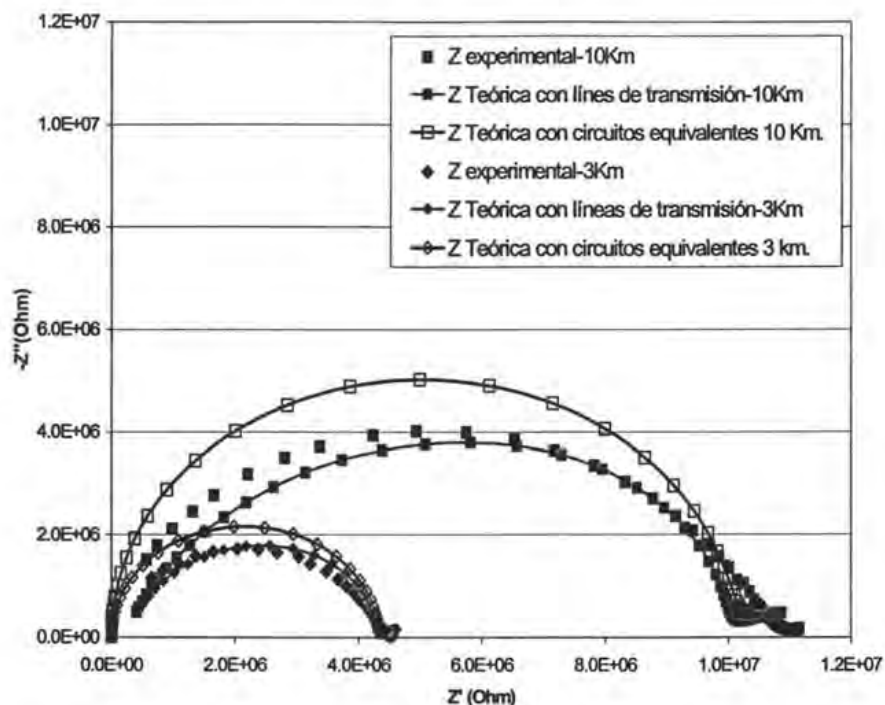


Figura 6.18. Comparación entre la Impedancia teórica y experimental. La impedancia teórica se obtuvo con el modelo de líneas de transmisión y con circuitos equivalentes.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES

- El modelo híbrido construido demostró ser una herramienta muy valiosa que permitió la simulación de diversas condiciones del sistema a nivel laboratorio; este prototipo resultó ser muy útil en la determinación de las variables que tienen mayor efecto en la impedancia electroquímica del sistema del sistema.
  
- Con los resultados obtenidos de las mediciones del decaimiento en la amplitud de la señal en corriente alterna, se demostró que es posible utilizar una señal en corriente alterna de baja amplitud (30 mV.) para muestrear la superficie de grandes distancias de estructura metálica enterrada. Para los valores de resistividad de 120 KOhm-cm, 15 KOhm-cm. y 3 KOhm-cm; se verificó que la señal tuviera un alcance de 5 Km, 15 Km y 50 Km respectivamente.
  
- Para los tres valores de resistividad el decaimiento de la señal es logarítmico respecto al aumento de la distancia. Entre mayor es la resistividad del suelo, la atenuación de la señal en corriente alterna es mayor, es decir aumenta el valor de la pendiente.
  
- En cuanto a los cambios de la impedancia electroquímica debidos a las variaciones de los parámetros estudiados se puede establecer lo siguiente:
  - I. La resistencia a la polarización es directamente proporcional a la resistividad del suelo.

- II. La capacitancia del sistema metal/recubrimiento aumenta con la disminución de la resistividad del suelo, es decir disminuye al aumentar la cantidad de electrolito en el suelo.
  - III. Cuando se presenta una falla en el recubrimiento (5 cm<sup>2</sup> de área) la resistencia a la polarización del sistema disminuye alrededor del 80% para el modelo físico (sección de tubería enterrada), en el caso del modelo híbrido la disminución va del 15% al 40%.
  - IV. La resistencia a la polarización varía de forma directamente proporcional con la distancia presente entre la falla del recubrimiento y la posición del contraelectrodo.
- De los resultados obtenidos con el modelo de líneas de transmisión desarrollado se puede enunciar lo siguiente:
    - I. Es posible describir de forma satisfactoria el comportamiento electroquímico del sistema con analogías eléctricas; aún cuando la distribución de corriente no es uniforme, y se presenta una depresión del semicírculo de Nyquist en bajas frecuencias respecto al eje real.
    - II. Se pueden detectar los cambios en diversos parámetros del sistema (posición del contraelectrodo, aparición de falla, variación de resistividad), por medio del análisis gráfico del espectro de impedancia electroquímica obtenido.
    - III. Se logra un ajuste o validación de los resultados experimentales más adecuado, en comparación con la utilización de circuitos equivalentes simples.

## BIBLIOGRAFÍA

1. M. Kending, F. Mansfeld and S. Tsai, "Determination of the Long Term Corrosion Behavior of Coated Steel with AC Impedance Measurements," *Corrosion Science*, 23, 4, (1983).
2. T. J. Barlo, R. R. Fessler, Interpretation of True Pipe-to-Soil Potentials on Coated Pipelines with Holidays, *Corrosion/83*, paper 292, Houston, TX: NACE, 1983.
3. T. R. Jack, Cathodic Protection Potential Penetration Under Disbonded Pipeline Coating, *Material Performance*, 8, pp. 17-21, 1994.
4. M.E. Orazem, K.J. Kennelly, and L. Bone, "Current and Potential Distribution on a Coated Pipeline with Holidays Part II-Comparison of the Effects of Discrete and Distributed Holidays," *Corrosion*, 49, 3 (1993).
5. F. Mansfeld, L.T. Han, C.C. Lee and G. Zhang, "Analysis of EIS and ENA Data for Polymer Coated Steel Exposed at Remote Test," *Materials Science Forum* 247, 51 (1997).
6. F. Mansfeld and C.H. Tsai, "Determination of Coating Deterioration with EIS: Part II. Development of a Method for Field Testing of Protective Coatings," *Corrosion*, 49, 9 (1993).
7. P.R. Roberge and V.S. Sastri, "On Line Corrosion Monitoring with Electrochemical Impedance Spectroscopy" *Corrosion*, 50, 10, (1994).
8. F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi and P.L. Bonora, "Defect dimension evaluation in organic coated galvanized steel by electrochemical impedance spectroscopy", *Journal of applied electrochemistry*, 32, (2002), p. 921-927.
9. S-Y. Zhang, W.F. Zhou, "Evaluation of thin defect-free epoxy coatings using electrochemical impedance spectroscopy," *Journal of applied electrochemistry*, 28, (1998), p. 1277-1281.

10. V. Lavaert, M. Moors and E. Wettinck "An EIS study of the influence of imperfections on the corrosion behaviour of an organic coated steel system," *Journal of applied electrochemistry*, 32, (2002), p.853-857.
11. J.J. Perdomo, I. Song, "Chemical and electrochemical conditions on steel under disbonded coatings: the effect of applied potential, solution resistivity, crevice thickness and holiday size", *Corrosion Science*, 42, (2000), p. 1389-1415.
12. M.C.H. McKubre, S.C. Leach, D.D. Macdonald and S. Hettiarachi, "A Study of Feasibility of Using Electrical Methods to Detect Defects in the Coatings of Cathodically Protected Pipelines," Final Report Project 8601 by SRI (1986).
13. S.L.D.C. Brasil, J.C.F. Telles and L.R.M. Miranda, "simulation of coating failures on cathodically protected pipelines: experimental and numerical results", *Corrosion*, 56, 11, (2000).
14. Y.A. El-Tantawy, R.C. Rocha-Filho, M. Urquidí-Macdonald and D.D. Macdonald, "Development of Ultralow Frequency AC Impedance Spectroscopy (ULFACIS) for Detecting and Locating Corrosion on Rebar in Reinforced Concrete," Final Report by SRI under contract SHRP-87-ID008 (1989).
15. Rivola Luigi, Milanese San Donato, Di Liberto Sebastiano, Milanese San Giuliano, Capitelli Giacomo, Milan, Di Biase Lucio, "Device and Method for Monitoring; and Locating Defects in, and Detachment of, the Protective Covering of Underground or Immersed Metal Structures or Pipelines", US Patent No. 5,404,104 (1995).
16. A. Kumar, E. Segan, and J. Bukowski, "Pipe Corrosion Monitor," US Patent No. 4,611,175 (1986).
17. T. Masuda, O. Toshio, G. Shinji, "Method and apparatus for locating coating faults on buried pipelines", US Patent No. 6,051,977 (2000).

18. M.E. Orazem, J.M. Esteban, K.J. Kennelly, and R. M. Degerstedt, "Mathematical Models for Cathodic Protection of an Underground Pipeline with Coating Holidays: Part 1—Theoretical Development," *Corrosion*, 53, 4, (1997).
19. M.E. Orazem, J.M. Esteban, K.J. Kennelly, and R. M. Degerstedt, "Mathematical Models for Cathodic Protection of an Underground Pipeline with Coating Holidays: Part 2— Case Studies of Parallel Anode Cathodic Protection Systems," *Corrosion*, 53, 6 (1997).
20. R. de Levie, *Electrochim. Acta*, 9, 1231 (1964).
21. R. de Levie, *Adv. Electrochem, Electrochem Eng.*, 6, 329 (1967).
22. R. de Levie, *Electrochim. Acta*, 11, 113 (1965).
23. J.R. Park, "Impedance studies of the growth of porous magnetite films on carbon steel in high temperature aqueous systems," *Corrosion science*, 23, 4, (1983), p. 295–315.
24. Scott W. Donne and John H. Kennedy, "Transmission line modeling of the manganese dioxide electrode in concentrated KOH electrolytes," *Journal of applied electrochemistry*, 34, (2004), p. 477–486.
25. O.E. Barcia, E.D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos and B. Tribollet, "Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes," *Electrochimica Acta*, 47, (2002), 2019–2116.
26. I.D. Raistrick, "Impedance studies of porous electrodes" *Electrochimica Acta*, 35, 10, (1990), p. 1579–1586.
27. D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald, I. Balachov, J. Sikora, and I. Kriksunov, "New Technique to Assess Level of Cathodic Protection in Underground Pipe system." (Phase I and II), Final Report, Submitted to Corrosion Supervisory Committee, 1996.

- 28.H. Katayama, K. Yagi, A. Nishitaka and T. Tsuru, " Impedance characteristics of organic-coated stainless steels with a macroscopic defect," *Electrochimica Acta*, 41, (1996), p.1093-1097.
- 29.A. Nishikata, Y. Ichihara and T. Tsuru, "Electrochemical impedance spectroscopy of metals covered with a thin electrolyte layer," *Electrochimica Acta*, 41, (1996), p. 1057-1062.
- 30.H. Castañeda and M. Urquidi-Mcdonald, "Detecting external failures in coated, buried pipelines: Theoretical model and experimental verification," *Corrosion*, 60, 6,(2004).
- 31.H. Castañeda, "Location of coating defects and assessment of level of cathodic protection on underground pipelines using AC impedance, Deterministic and Non-deterministic models," Ph D. Thesis, Penn State University, 2001.
- 32.Bard Allen, "Electrochemical Methods, Fundamentals and applications," 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley and Sons, 2001.
- 33.Gileadi Eliezer, "Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists," 1<sup>st</sup> Edition, Wiley-VCH, 1993.
- 34.Thompson Neil & Payer Joe, "DC Electrochemical Test Methods," NACE International, 1998.
- 35.Cottis & Turgoose, "Electrochemical Impedance and Noise," NACE International, 1999.
- 36.Digby D. Mcdonald, "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Electrochemistry and Corrosion Science," Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes, Ed. by Ravi Varma, j. r. Selman, sponsored by the Electrochemical Society, ic., John Wiley, 1991.

37. Florian Mansfeld, "Electrochemical Impedance Spectroscopy: Application in Corrosion Science and Technology," Techniques for characterization of electrodes and electrochemical processes, Ed. by Ravi Varma, J. R. Selman, sponsored by the Electrochemical Society, Inc., John Wiley, 1991.
38. D.D. McDonald and M.C.H. McKubre, "Electrochemical Impedance Techniques in Corrosion Science," Electrochemical Corrosion testing, ASTM Spec. Tech. Publ. STP 727, (1981).
39. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti, "Alternating-current Impedance Measurements Applied to Corrosion-Rate Determination," Electrochemical Corrosion testing, ASTM Spec. Tech. Publ. STP 727, (1981).
40. D.D. McDonald, E. Sikora and G. Engelhardt, "Characterizing electrochemical systems in the frequency domain," *Electrochimica Acta*, 43, (1998), p.87-107.
41. Van Droffelaar H., "Corrosion and its Control: an introduction to the subject" NACE international, 1995.
42. Schweitzer Philip A., "Corrosion Engineering Handbook," Marcel Dekker, New York, 1996.
43. Morgan John, "Cathodic Protection," 2<sup>nd</sup> edition, NACE international, 1993.
44. Rizzo Frank E., "Corrosion Prevention by Cathodic Protection," NACE Course No.2, 1976.
45. V. V. Krasnoyarskii, "Parameters of Cathodic Protection (Development of the Theory)," *Protection of metals*, Volume 38, No. 2, 2002, p. 157-160.
46. Freiman L.I., "Model Investigation of the peculiarities of the Corrosion and Cathodic Protection of Steel in the Insulation Defects on Underground Steel Pipelines," *Protection of metals*, Volume 37, No. 5, 2001, p. 484-490.



47. Margarit Isabel C. P. and Mattos Oscar, "About coatings and cathodic protection: Properties of the coatings influencing delamination and cathodic protection criteria" *Electrochimica Acta*, **44**, (1998), p. 363–371.
48. ASTM G57, "Standard test methods for field measurements of soil resistivity using the Wenner four electrode method," rev 04/15/1995 (R2001).
49. Prentice Geoffrey, "Electrochemical Engineering Principles," 1<sup>st</sup> edition, Prentice Hall, 1991.
50. Newman John S., "Electrochemical systems," 3<sup>rd</sup> edition, Prentice Hall, 2004..
51. ASM, "Metals Handbook, Volume 1," 10<sup>th</sup> Edition, Metals Park Ohio, 1996.
52. Joe D. Hoffman, "Numerical Methods for Engineers and Scientists", 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker, 1997.
53. Johnson, "Transmission lines and networks" 1<sup>st</sup> Edition, Mcgrawhill New York, 1963
54. J. D. Scantlebry, K. N. Ho, D. A. Eden, "Impedance Measurements on Organic Coatings on Mild Steel in Sodium Chloride Solutions," *Electrochemical Corrosion testing*, ASTM Spec. Tech. Publ. STP 727, (1981).
55. F. Mansfeld, M. W. Kending, and S. TSAI, "Evaluation of Corrosion Behavior of Coated Metals with AC Impedance Measurements", *Corrosion*, **38**, 9, (1982).
56. F. Mansfeld, S. L. Jeanjaquet, M. W. Kending, "An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of reactions at the Metal/Coating Interfase," *Corrosion Science*, **26**, 9, (1983), p 735–742.
57. A. Leng, H. Streckel, K. Hofmann, "The delamination of polymeric coatings from steel Part 2, Effect of the oxygen partial pressure on the delamination reaction and current distribution at the metal–polymer interface", *Corrosion Science*, **41**, (1999), p 599–620.

- 
- 58.I. Epelboin, M. Keddam, H. Takenouti, "Use of Impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion," *Journal of applied Electrochemistry*, 2, (1972), p. 71-79.
- 59.Digby. D. Macdonald, "Transient techniques in electrochemistry," 1<sup>st</sup> Edition, SRI international, Plenum Press, 1977. chapters 7 and 8.
- 60.Specification for Pipeline, American Petroleum Institute, API Specification 5L, 42<sup>th</sup> edition, (2000).
61. NRF-026-PEMEX-2001, "Protección con recubrimientos Anticorrosivos para Tuberías Enterradas y/o Sumergidas", (2001)
- 62.ASTM C536-83, "Standard Test Method for Continuity of Coatings in Glassed Steel Equipment by Electrical Testing", (2004).
- 63.J. Genescá, "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión," 1<sup>a</sup> edición, UNAM, Programa universitario de ciencia e ingeniería de materiales, 2002.
- 64.. Neri Vela Rodolfo, "Líneas de Transmisión", 1<sup>a</sup> edición, McGraw Hill, (1999).

## APÉNDICE A

### MÉTODO DE MEDICIÓN DE RESISTIVIDAD DEL SUELO.

#### Resistividad eléctrica.

La resistencia que opone un cuerpo al paso de una corriente eléctrica es proporcional a la relación entre longitud y el área transversal a través de las cuales fluye la corriente eléctrica.

$$R \propto \frac{L}{A}$$

A esa constante de proporcionalidad se le conoce como la resistividad "ρ" con unidades de ohm-cm.

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

A la resistividad se le puede definir como la resistencia eléctrica medida entre las caras opuestas de un cubo de volumen unitario. Se acostumbra expresar la resistividad de un medio en vez de su conductividad (la cual es el inverso de la resistividad) debido a la comodidad de manejar magnitudes enteras.

A diferencia de la resistencia eléctrica que depende de las dimensiones consideradas, la resistividad es una propiedad intrínseca de cada electrolito que indica la habilidad relativa de un medio para permitir el paso de corriente eléctrica.

#### Método de Wenner para la medición de resistividad de suelos

El método Wenner de los cuatro puntos, requiere que cuatro electrodos metálicos sean enterrados sobre el suelo equidistantemente en línea recta, la profundidad a la que deben ser enterrados no debe exceder el 5% de la distancia que

separa a los electrodos. La separación en tre electrodos debe ser seleccionada en base al estrato de suelo que se quiera estudiar. Se hace fluir corriente a través del par exterior de electrodos y la caída de potencial provocada es medida entre el par interior de electrodos (Ver figura A.1).

De aquí se obtiene un valor de resistencia del electrolito y considerando un factor geométrico es posible obtener el valor de resistividad.

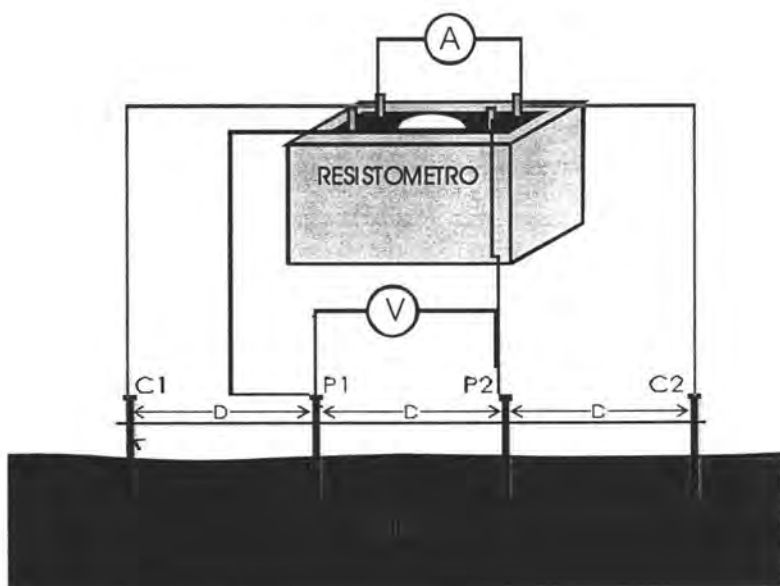
$$\rho = 2\pi aR$$

Donde:

R= resistencia (ohm).

a= distancia entre electrodos (cm).

P= resistividad (ohm-cm).



**Figura A.1. Medición de resistividad de suelos por el método Wenner o método de los cuatro puntos.**

La resistividad resultante obtenida por este método representa el valor promedio de una semiesfera de radio igual a la separación entre postes.

Debido a que la resistividad un suelo varía con la profundidad, las resistividades dadas por el método Wenner con diferente espaciamiento entre puntos dependerá de las características de cada estrato. Si el suelo subyacente es mas conductivo, que el suelo superficial, la resistividad aparente disminuirá cuando el espaciamiento entre puntos se incremente. Las condiciones heterogéneas del suelo tenderán a incrementar la velocidad de corrosión en la mayoría de tipos de suelo donde una tubería atraviesa los suelos diferentes.

## APÉNDICE B

## ECUACIONES PARA EL MODELO DE LÍNEAS DE TRANSMISIÓN

A continuación se muestra el desarrollo de las ecuaciones utilizadas en el modelo de líneas de transmisión bidimensional usado para simular la respuesta en impedancia del sistema estudiado en este trabajo. Se supone simetría del sistema respecto a la dirección en que se propaga la perturbación en corriente alterna "lb", aunque se sabe que la señal se distribuye en ambas direcciones desde el punto de drenaje de corriente.

## B.1. ECUACIONES DE IMPEDANCIA SIN APLICACIÓN DE PROTECCIÓN CATÓDICA

En la figura B.1. se muestra el diagrama que representa al sistema discretizado y en la tabla B.1. se encuentra contenido el significado de la notación utilizada. Todos los coeficientes mostrados en la tabla B.1. pueden tomar cualquier valor.

Tabla B.1. Notación utilizada.

|                                                                              |                                            |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| $R_{m,j}$ = resistencia de la estructura metálica. [ohm]                     | $1 \geq j \geq m-1$                        |
| $Z_{1,j}$ = impedancia de la interfase estructura-electrolito.[ohm]          | $1 \geq j \geq m$                          |
| $Z_{2,j}$ = resistencia del suelo en dirección perpendicular al ducto. [ohm] | $2 \geq i \geq n-1$<br>$1 \geq j \geq m$   |
| $R_{s_{1,j}}$ = resistencia del suelo en dirección paralela al ducto.[ohm]   | $2 \geq i \geq n$<br>$1 \geq j \geq m-1$   |
| $I_{i,j}$ = representa la corriente en cada malla. [A]                       | $1 \geq i \geq n-1$<br>$1 \geq j \geq m-1$ |
| $I_b$ = representa la corriente alterna total inyectada al sistema. [A]      |                                            |

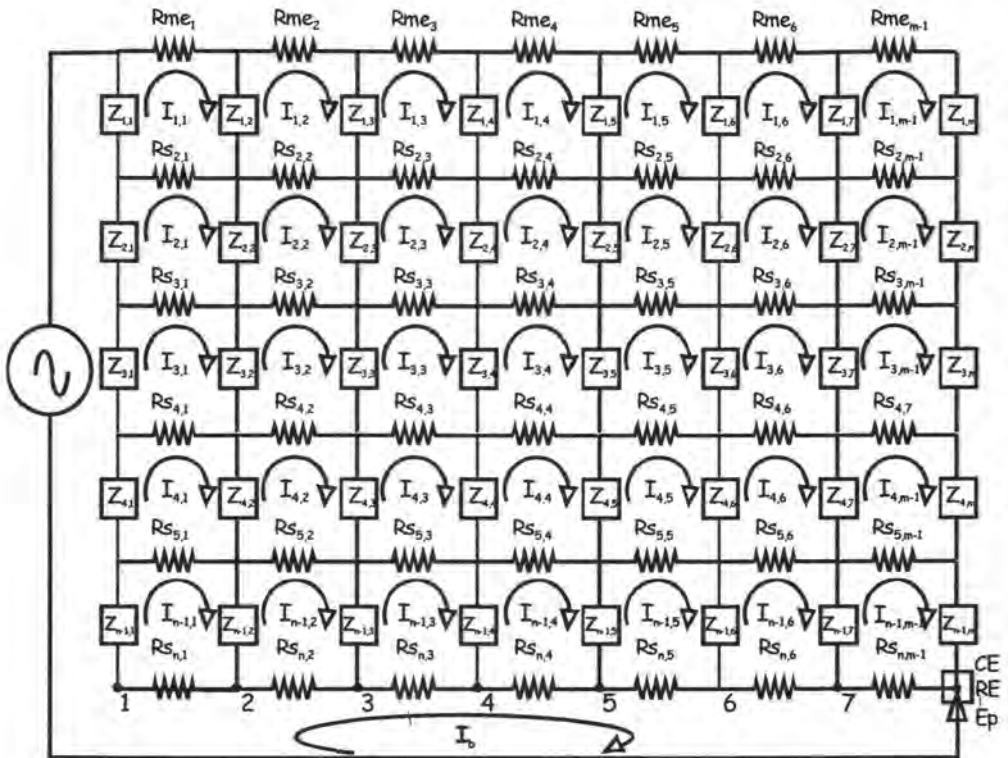


Figura B.1. Sistema discretizado sin considerar protección catódica.

Dentro de esta simulación se presentan dos posibles casos, cuando el contraelectrodo y electrodo de referencia se encuentran en la posición 1 (de acuerdo a la figura B.1) o cuando se encuentra en cualquier posición mayor a 1 hasta  $E_p$ .

**B.1.1 CONTRAELECTRODO Y ELECTRODO DE REFERENCIA COLOCADOS EN LA MISMA POSICIÓN EN EL PUNTO 1.**

A partir de las leyes de Kirchoff, se obtienen las ecuaciones de balance para cada segmento de la línea de transmisión. Entre mayor sea el número de elementos involucrados en la discretización, éstos involucrarán una región más

pequeña y la distribución obtenida se aproximará mejor al sistema real. Después de obtener la ecuación para cada elemento y observar los patrones que siguen las ecuaciones se obtuvieron 9 diferentes tipos de ecuaciones, las cuales se muestran a continuación.

### Ecuaciones generales

#### Parte superior

$$I_{1,1}(Z_{1,1} + Z_{1,2} + Rme_1 + Rs_{2,1}) - I_b Z_{1,1} - I_{1,2} Z_{1,2} - I_{2,1} Rs_{2,1} = 0$$

$$i=1 ; j=1$$

$$I_{1,j}(Z_{1,j} + Z_{1,j+1} + Rme_j + Rs_{2,j}) - I_{1,i-1} Z_{1,j} - I_{1,j+1} Z_{1,j+1} - I_{2,j} Rs_{2,j} = 0$$

$$2 \geq j \geq m-2 ; i=1$$

$$I_{1,m-1}(Z_{1,m-1} + Z_{1,m} + Rme_{m-1} + Rs_{2,m-1}) - I_{1,m-2} Z_{1,m-1} - I_{2,m-1} Rs_{2,m-1} = 0$$

$$i=1 ; j=m-1$$

#### Parte media

$$I_{i,1}(Z_{i,1} + Z_{i,2} + Rs_{i,1} + Rs_{i+1,1}) - I_b Z_{i,1} - I_{i,2} Z_{i,2} + I_{i-1,1} Rs_{i,1} + I_{i+1,1} Rs_{i+1,1} = 0$$

$$2 \geq i \geq n-2 ; j=1$$

$$I_{i,j}(Z_{i,j} + Z_{i,j+1} + Rs_{i,j} + Rs_{i+1,j}) - I_{i,j-1} Z_{i,j} - I_{i,j+1} Z_{i,j+1} - I_{i-1,j} Rs_{i,j} - I_{i+1,j} Rs_{i+1,j} = 0$$

$$2 \geq i \geq n-2 ; 2 \geq j \geq m-2$$

$$I_{i,m-1}(Z_{i,m-1} + Z_{i,m} + Rs_{i,m-1} + Rs_{i+1,m-1}) - I_{i,m-2} Z_{i,m-1} - I_{i-1,m-1} Rs_{i,m-1} - I_{i+1,m-1} Rs_{i+1,m-1} = 0$$

$$2 \geq i \geq n-2 ; j=m-1$$



## Parte inferior

$$I_{n-1,1}(Z_{n-1,1} + Z_{n-1,2} + Rs_{n-1,1} + Rs_{n,1}) - I_b Z_{n-1,1} - I_{n-1,2} Z_{n-1,2} - I_{n-2,1} Rs_{n-1,1} = 0$$

$$i=n-1 ; j=1$$

$$I_{n-1,j}(Z_{n-1,j} + Z_{n-1,j+1} + Rs_{n-1,j} + Rs_{n,j}) - I_{n-1,j-1} Z_{n-1,j} - I_{n-1,j+1} Z_{n-1,j+1} - I_{n-2,j} Rs_{n-1,j} = 0$$

$$i=n-1 ; 2 \leq j \leq m-2$$

$$I_{n-1,m-1}(Z_{n-1,m-1} + Z_{n-1,m} + Rs_{n-1,m-1} + Rs_{n,m-1}) - I_{n-1,m-2} Z_{n-1,m-1} - I_{n-2,m-1} Rs_{n-1,m-1} = 0$$

$$i=n-1 ; j=m-1$$

Se obtiene un sistema lineal de  $(n-1 \cdot m-1)$  ecuaciones con  $(n-1 \cdot m-1)$  incógnitas. Si se conocen los valores de las "Z", las "Rme", las "Rs" y la  $I_b$ ; entonces los valores de todas las  $I_{ij}$  pueden ser conocidos aplicando algún método de álgebra lineal. Al arreglar el sistema lineal obtenido nos queda una matriz "A" con los coeficientes que acompañan a cada corriente, que se multiplica por el vector columna que contiene las  $I_{ij}$ , estos están igualados al vector "b" que contiene los términos que no son incógnitas de cada ecuación. Después de ordenar el sistema obtenido en forma matricial se observa que la matriz de coeficientes sigue un patrón especial, es de tipo pentadiagonal (como la que se muestra enseguida).

$$\begin{pmatrix}
 N_{i,j} & N_{i,j+1} & 0 & \dots & N_{i+1,j} & 0 & \dots & 0 & 0 \\
 N_{i,j-1} & N_{i,j} & N_{i,j+1} & 0 & \dots & N_{i+1,j} & 0 & \dots & 0 \\
 0 & N_{i,j-1} & \ddots & \ddots & 0 & \dots & \ddots & 0 & \dots \\
 \vdots & 0 & \ddots & N_{i,j} & N_{i,j+1} & 0 & \dots & N_{i+1,j} & 0 \\
 N_{i-1,j} & \vdots & 0 & N_{i,j-1} & N_{i,j} & N_{i,j+1} & 0 & \dots & N_{i+1,j} \\
 0 & N_{i-1,j} & \vdots & 0 & N_{i,j-1} & \ddots & \ddots & 0 & \dots \\
 \vdots & 0 & \ddots & \vdots & 0 & \ddots & N_{i,j} & N_{i,j+1} & 0 \\
 0 & \vdots & 0 & N_{i-1,j} & \vdots & 0 & N_{i,j-1} & N_{i,j} & N_{i,j+1} \\
 0 & 0 & \vdots & 0 & N_{i-1,j} & \vdots & 0 & N_{i,j-1} & N_{i,j}
 \end{pmatrix}
 \begin{bmatrix}
 I_{1,1} \\
 I_{1,2} \\
 \vdots \\
 I_{1,m-1} \\
 I_{2,1} \\
 \vdots \\
 I_{n-1,1} \\
 \vdots \\
 I_{n-1,m-1}
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 I_b C \\
 0 \\
 0 \\
 \vdots \\
 I_b C \\
 0 \\
 I_b C \\
 0 \\
 \vdots
 \end{bmatrix}$$

Donde “N” y “C” representan a los coeficientes que multiplican a cada corriente “ $i_{ij}$ ”.

Existen reportados en la literatura métodos de resolución para sistemas lineales con matrices tridiagonales[52], sin embargo, esta matriz es pentadiagonal y en la bibliografía no existen métodos para resolver este sistema en especial. Por lo tanto se desarrolló un algoritmo similar al denominado “Algoritmo de Thomas” para el cual se presentan las ecuaciones de resolución.

**Algoritmo de solución**

**1. Eliminación de las diagonales inferiores**

$N_{1,1}=N_{1,1}$  Para  $i=1 ; j=1$

$$N_{r,c} = N_{r,c} - \left( \frac{N_{r,c-1}}{N_{r-1,c-1}} \right) N_{r-1,c} \text{ Para } i=1 ; 2 \leq j \leq m-2$$

$$N_{r,c} = N_{r,c} - \left( \frac{N_{r,c-m}}{N_{r-m,c-m}} \right) N_{r-m,c} \text{ Para } 2 \leq i \leq n-2 ; j=1$$

$$N_{r,c} = N_{r,c} - \left( \frac{N_{r,c-1}}{N_{r-1,c-1}} \right) N_{r-1,c} - \left( \frac{N_{r,c-m}}{N_{r-m,c-m}} \right) N_{r-m,c} \quad \text{Para } 2 \geq i \geq n-1 ; 2 \geq j \geq m-1$$

**2. Modificación del vector "b"**

$$b_1 = b_1 \quad \text{Para } i=1 ; j=1$$

$$b_r = b_r - \left( \frac{N_{r,c-1}}{N_{r-1,c-1}} \right) b_{r-1} \quad \text{Para } i=1 ; 2 \geq j \geq m-1$$

$$b_r = b_r - \left( \frac{N_{r,c-m}}{N_{r-m,c-m}} \right) b_{r-m} \quad \text{Para } 2 \geq i \geq n-2 ; j=1$$

$$b_r = b_r - \left( \frac{N_{r,c-1}}{N_{r-1,c-1}} \right) b_{r-1} - \left( \frac{N_{r,c-m}}{N_{r-m,c-m}} \right) b_{r-m} \quad \text{Para } 2 \geq i \geq n-1 ; 2 \geq j \geq m-1$$

**3. Sustitución en reversa de las  $I_{ij}$**

$$I_r = \left( \frac{b_r}{N_{r,c}} \right) \quad \text{Para } i=n-1 ; j=m-1$$

$$I_r = \frac{(b_r - N_{r,c+1} * I_{r+1})}{N_{r,c}} \quad \text{Para } i=n-1 ; j=m-2 \text{ hasta } j=1$$

$$I_r = \frac{(b_r - N_{r,c+1} * I_{r+1} - N_{r,c+m} * I_{r+m})}{N_{r,c}} \quad \text{Para } i=n-1 \text{ hasta } i=1 ; j=m-2 \text{ hasta } j=1$$

$$I_r = \frac{(b_r - N_{r,c+m} * I_{r+m})}{N_{r,c}} \quad \text{Para } i=n-1 \text{ hasta } i=1 ; j=m-1$$

Una vez que se conocen las corrientes se puede calcular la impedancia total (en función de la frecuencia) de la línea de transmisión a partir de la siguiente expresión:

$$Z_{Total}(\omega) = \sum_{i=1}^{n-1} Z_{i,1} - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{Z_{i,1} * I_{i,1}}{I_b}$$

### B.1.2 1 CONTRAELECTRODO Y ELECTRODO DE REFERENCIA COLOCADOS EN LA MISMA POSICIÓN EN EL PUNTO E<sub>p</sub> (2 HASTA m-1).

De forma similar a la sección anterior se aplican las leyes de Kirchoff y se obtienen las ecuaciones generales del sistema, sólo las ecuaciones de las mallas de la parte inferior de la discretización son diferentes respecto a las de la sección B.1.1.

#### Ecuaciones generales.

##### Parte superior

$$I_{1,1}(Z_{1,1} + Z_{1,2} + Rme_1 + Rs_{2,1}) - I_b Z_{1,1} - I_{1,2} Z_{1,2} - I_{2,1} Rs_{2,1} = 0$$

$$i=1 ; j=1$$

$$I_{1,j}(Z_{1,j} + Z_{1,j+1} + Rme_j + Rs_{2,j}) - I_{1,j-1} Z_{1,j} - I_{1,j+1} Z_{1,j+1} - I_{2,j} Rs_{2,j} = 0$$

$$2 \geq j \geq m-2 ; i=1$$

$$I_{1,m-1}(Z_{1,m-1} + Z_{1,m} + Rme_{m-1} + Rs_{2,m-1}) - I_{1,m-2} Z_{1,m-1} - I_{2,m-1} Rs_{2,m-1} = 0$$

$$i=1 ; j=m-1$$

## Parte media

$$I_{i,1}(Z_{i,1} + Z_{i,2} + Rs_{i,1} + Rs_{i+1,1}) - I_b Z_{i,1} - I_{i,2} Z_{i,2} + I_{i-1,1} Rs_{i,1} + I_{i+1,1} Rs_{i+1,1} = 0$$

$$2 \geq i \geq n-2 ; j=1$$

$$I_{i,j}(Z_{i,j} + Z_{i,j+1} + Rs_{i,j} + Rs_{i+1,j}) - I_{i,j-1} Z_{i,j} - I_{i,j+1} Z_{i,j+1} - I_{i-1,j} Rs_{i,j} - I_{i+1,j} Rs_{i+1,j} = 0$$

$$2 \geq i \geq n-2 ; 2 \geq j \geq m-2$$

$$I_{i,m-1}(Z_{i,m-1} + Z_{i,m} + Rs_{i,m-1} + Rs_{i+1,m-1}) - I_{i,m-2} Z_{i,m-1} - I_{i-1,m-1} Rs_{i,m-1} - I_{i+1,m-1} Rs_{i+1,m-1} = 0$$

$$2 \geq i \geq n-2 ; j=m-1$$

## Parte inferior

$$I_{n-1,1}(Z_{n-1,1} + Z_{n-1,2} + Rs_{n-1,1} + Rs_{n,1}) - I_b(Z_{n-1,1} + Rs_{n,1}) - I_{n-1,2} Z_{n-1,2} - I_{n-2,1} Rs_{n-1,1} = 0$$

$$i=n-1 ; j=1$$

$$I_{n-1,j}(Z_{n-1,j} + Z_{n-1,j+1} + Rs_{n-1,j} + Rs_{n,j}) - I_{n-1,j-1} Z_{n-1,j} - I_{n-1,j+1} Z_{n-1,j+1} - I_{n-2,j} Rs_{n-1,j} - I_b Rs_{n,j} = 0$$

$$i=n-1 ; 2 \geq j \geq E_p$$

$$I_{n-1,j}(Z_{n-1,j} + Z_{n-1,j+1} + Rs_{n-1,j} + Rs_{n,j}) - I_{n-1,j-1} Z_{n-1,j} - I_{n-1,j+1} Z_{n-1,j+1} - I_{n-2,j} Rs_{n-1,j} = 0$$

$$i=n-1 ; E_p + 1 \geq j \geq m-2$$

$$I_{n-1,m-1}(Z_{n-1,m-1} + Z_{n-1,m} + Rs_{n-1,m-1} + Rs_{n,m-1}) - I_{n-1,m-2} Z_{n-1,m-1} - I_{n-2,m-1} Rs_{n-1,m-1} = 0$$

$$i=n-1 ; j=m-1 ; \text{Si } E_p < m-1$$

$$I_{n-1,m-1}(Z_{n-1,m-1} + Z_{n-1,m} + R_{S_{n-1,m-1}} + R_{S_{n,m-1}}) - I_{n-1,m-1}Z_{n-1,m-1} - I_{n-2,m-1}R_{S_{n-1,m-1}} - I_b R_{S_{n,m-1}} = 0$$

$i=n-1$  ;  $j=m-1$  ; Si  $E_p=m-1$

Es evidente que al cambiar las ecuaciones de la parte inferior del sistema sólo se modifican algunos registros del vector "b" y la matriz obtenida sigue siendo de  $(n-1*m-1)$  renglones por  $(n-1*m-1)$  columnas. Si se conocen los valores de las "Z", las "Rme", las "Rs" y la  $I_b$ ; entonces los valores de todas las  $I_{i,j}$  pueden ser conocidos. La matriz de coeficientes sigue siendo de tipo pentadiagonal (como la que se muestra enseguida).

$$\begin{pmatrix} N_{i,j} & N_{i,j+1} & 0 & \dots & N_{i+1,j} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ N_{i,j-1} & N_{i,j} & N_{i,j+1} & 0 & \dots & N_{i+1,j} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & N_{i,j-1} & \ddots & \ddots & 0 & \dots & \ddots & 0 & \dots \\ \vdots & 0 & \ddots & N_{i,j} & N_{i,j+1} & 0 & \dots & N_{i+1,j} & 0 \\ N_{i-1,j} & \vdots & 0 & N_{i,j-1} & N_{i,j} & N_{i,j+1} & 0 & \dots & N_{i+1,j} & 0 \\ 0 & N_{i-1,j} & \vdots & 0 & N_{i,j-1} & \ddots & \ddots & 0 & \dots \\ \vdots & 0 & \ddots & \vdots & 0 & \ddots & N_{i,j} & N_{i,j+1} & 0 \\ 0 & \vdots & 0 & N_{i-1,j} & \vdots & 0 & N_{i,j-1} & N_{i,j} & N_{i,j+1} \\ 0 & 0 & \vdots & 0 & N_{i-1,j} & \vdots & 0 & N_{i,j-1} & N_{i,j} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} I_{1,1} \\ I_{1,2} \\ \vdots \\ I_{1,m-1} \\ I_{2,1} \\ \vdots \\ I_{n-1,1} \\ \vdots \\ I_{n-1,m-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_b C \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ I_b C \\ 0 \\ I_b (C1+C2) \\ I_b C \\ I_b C \end{bmatrix}$$

Donde "N" y "C" representan a los coeficientes que multiplican a cada corriente " $I_{i,j}$ ". Se sigue el mismo algoritmo de solución que el aplicado en la sección B.1.1. Una vez que se conocen las corrientes se puede calcular la impedancia total (en función de la frecuencia) de la línea de transmisión a partir de la siguiente expresión:

$$Z_{Total}(\omega) = \sum_{i=1}^{n-1} Z_{i,1} + \sum_{j=1}^{E_p} R_{S_{n,j}} - \left( \sum_{i=1}^{n-1} \frac{Z_{i,1} * I_{i,1}}{I_b} + \sum_{j=1}^{E_p} \frac{R_{S_{n,j}} * I_{n-1,j}}{I_b} \right)$$