



7
2 ej

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**“PROTECCION CATODICA CONTRA LA CORROSION
EN TUBERIAS ENTERRADAS, TANQUES Y RECIPIENTES
EN UNA PLANTA QUIMICA”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A N:
LAURA GARCIA MEJIA
MARCO ANTONIO ROJO GARCIA**

**A S E S O R:
M. EN C. ADOLFO OBAYA VALDIVIA**

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

"Protección catódica contra la corrosión en tuberías enterradas, tanques y recipientes en una planta química".

que presenta la pasante: Laura García Mejía
con número de cuentas: 8958730-0 para obtener el TITULO de:
Ingeniera Química ; en colaboración con :
Marco Antonio Esco Cárdena

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 8 de Abril de 1996

| | | |
|------------------|--|--|
| PRESIDENTE | <u>I. Q. I. Alvaro Leo Ramírez.</u> | |
| VOCAL | <u>I. Q. Gloria A. Borjón Apan Ruiz.</u> | |
| SECRETARIO | <u>M. en C. Adolfo Obaya Valdivia.</u> | |
| PRIMER SUPLENTE | <u>M. en C. Arnulfo Chavando Ramírez.</u> | |
| SEGUNDO SUPLENTE | <u>M. en C. Ricardo P. Hernández García.</u> | |



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVANZA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

'Protección catódica contra la corrosión en tuberías enterradas, tanques y recipientes en una planta química'.

que presenta el pasante: Marco Antonio Rojo García
con número de cuenta: 8612385-7 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico ; en colaboración con :
Laura García Mejía

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 8 de Abril de 1996

| | | |
|------------------|--|--|
| PRESIDENTE | <u>I. Q. I. Alvaro Leo Ramírez.</u> | |
| VOCAL | <u>I. Q. Gloria A. Borjón Apan Ruiz.</u> | |
| SECRETARIO | <u>M. en C. Adolfo Obaya Valdivia.</u> | |
| PRIMER SUPLENTE | <u>M. en C. Arnulfo Chavando Ramírez.</u> | |
| SEGUNDO SUPLENTE | <u>M. en C. Ricardo P. Hernández García.</u> | |

DEDICATORIAS:

A mis padres, por el apoyo brindado todos estos años de estudio y esfuerzo, por todo su cariño y comprensión, por lo que soy y puedo llegar a ser.

A mis hermanos, por el gran apoyo y amor que siempre nos ha mantenido juntos.

A Marco, por todo el amor, sus palabras en los momentos más difíciles, por todos estos años juntos que nunca me nego su apoyo, y sus consejos, por todo lo bueno y malo que me hizo aprender junto a él.

A mis amigos, por todos los momentos vividos, agradables y más.

AGRADECIMIENTOS:

A mis maestros que siempre me transmitieron sus conocimientos, en cualquier momento me dieron su apoyo.

Al profesor Adolfo Obaya, por el tiempo dedicado en el asesoramiento y elaboración de este trabajo, gracias.

A los sinodales por el tiempo empleado para la lectura y revisión del trabajo.

Agradezco de igual forma a todos los que estuvieron conmigo.

LAURA

DEDICATORIAS:

A mis padres, porque siempre estuvieron conmigo cuando más los necesité, por su gran apoyo y ayuda para poder lograrlo, por todo su cariño, amor y comprensión, por todo lo que he llegado a ser, por ellos.

A mis hermanos, por el apoyo y cariño que siempre me brindaron.

A mis amigos de carrera, por la ayuda que en muchos momentos nos brindamos, por la gran amistad que nos mantuvo unidos todos estos años de estudio, y que ahora en los momentos finales están conmigo.

AGRADECIMIENTOS:

A mis maestros que siempre me transmitieron todo su saber, sin reservas, que me orientaron para seguir por el camino del estudio, por su apoyo, gracias.

Al profesor Adolfo Obaya, que me brindó su tiempo y apoyo para lograr este trabajo y llegar al final.

Gracias a todos.

MARCO

INDICE

| | PAG. |
|--|------|
| OBJETIVOS | I |
| SIMBOLOGIA | II |
| 1. INTRODUCCION : El problema de la corrosión: concepto e importancia . | 1 |
| 2. CORROSION GALVANICA: | 4 |
| 2.1 Factores que influyen en la corrosión. | 10 |
| 2.2 Medidas de protección y control. | 15 |
| 2.2.1 Modificación del diseño. | 15 |
| 2.2.2 Modificación del medio | 17 |
| 2.2.3 Aplicación de películas protectoras. | 20 |
| 2.2.4 Protección anódica. | 24 |
| 2.2.5 Protección catódica | 29 |
| 3. PROTECCION CATODICA: | 30 |
| 3.1 Fundamentos de protección catódica. | 30 |
| 3.2 Diseño de un sistema de protección catódica. | 34 |
| 3.3 Tipos de protección catódica. | 37 |
| 3.3.1 Protección Catódica con ánodos de sacrificio (PCAS) | 37 |
| 3.3.2 Protección Catódica por corriente impresa (PCCI) | 49 |
| 4. APLICACION DE PROTECCION CATODICA EN TUBERIAS ENTERRADAS, TANQUES Y RECIPIENTES. | 58 |
| 4.1 Protección Catódica en tuberías enterradas | 58 |
| 4.1.1 Con ánodos de sacrificio | 58 |

| | |
|---|----|
| 4.1.2 Por corriente impresa | 62 |
| 4.2 Protección de tanques y recipientes | 65 |
| 4.2.1 Protección de exteriores | 65 |
| 4.2.2 Protección de interiores | 77 |
| 5. CONCLUSIONES | 80 |
| APENDICE I | 81 |
| APENDICE II | 87 |
| APENDICE III | 89 |
| BIBLIOGRAFIA | 92 |

OBJETIVOS:

Revisar los métodos para prevenir la corrosión fundamentados en la protección catódica: Mediante ánodos de sacrificio y mediante ánodos de corriente impresa.

Explicar la protección catódica en tuberías enterradas, tanques y recipientes.

SIMBOLOGIA Y ABREVIATURAS.

Normal.

A : Amperes, unidades de intensidad de corriente.

A/m² : Densidad de corriente.

A.año/Kg, A.h/Kg : Unidades de capacidad de corriente.

ASTM : American Standard Testing of Materials.

E : Potencial.

ENH : Electrodo Normal de Hidrógeno.

ESC : Electrodo Saturado de Calomel.

ESCu : Electrodo Saturado de Cobre.

I : Intensidad de corriente.

Kg/A.año : Densidad de corriente.

NACE : National Association of Corrosion Engineers.

n : Número de ánodos.

ohm·cm : Unidades de resistividad.

PCAS : Sistema de protección catódica mediante ánodos de sacrificio.

PCCI : Sistema de protección catódica por corriente impresa.

Q : Capacidad de corriente.

r : Velocidad de corrosión.

R : Resistencia del medio o circuito.

V : Volts, unidades de potencial.

w : Peso del ánodo.

Subíndices.

A : Referente al ánodo.

corr : corrosión.

p, prot : protección.

T : total del sistema.

Griegas.

ϕ : Rendimiento en por ciento del ánodo.

μ : Factor de utilización.

φ : Potencial de reducción.

π : 3.1416.

ρ : Resistividad del medio.

Ω : ohms, unidades de resistencia.

1. INTRODUCCIÓN : EL PROBLEMA DE LA CORROSIÓN : CONCEPTO E IMPORTANCIA.

La corrosión se define como el ataque destructivo de un metal por reacciones químicas o electroquímicas con sus alrededores.

Aunque otros materiales sufren degradación al igual que los metales, aquéllos no entran en la definición debido a que dicho deterioro no incluye reacciones galvánicas entre el material y su ambiente. Por este motivo, en este trabajo nos referiremos a la corrosión galvánica simplemente como corrosión.

Son tres los parámetros ⁽³⁰⁾ que hacen ser importante el estudio de la corrosión : aspectos de conservación, seguridad y economía.

a) CONSERVACION. Debido a que el metal se debe extraer de sus fuentes naturales, su desperdicio debido a la corrosión involucra grandes cantidades de energía y reservas de agua que se pierden durante ese proceso, sin contar además que los recursos minerales son limitados.

b) SEGURIDAD. Un equipo que esté corroído tiene un gran riesgo de falla y de producir accidentes que podrían ser fatales. Dentro de una planta, dichos equipos incluyen recipientes y tuberías a presión, intercambiadores de calor, calderas, reactores, etc.

c) ECONOMIA. Este es el factor más importante debido a que los dos parámetros anteriores terminan en un desembolso económico. Este punto además incluye las pérdidas directas e indirectas causadas por la corrosión. Entendemos por pérdidas directas a los costos que se generan debido a una acción extra para controlar la corrosión, sin remover al equipo atacado, así como los gastos por el reforzamiento del material. Dentro de este tipo de pérdidas, incluimos también las causadas por el reemplazo total o parcial de los equipos.

Respecto a las pérdidas indirectas, estas están estrechamente ligadas con el proceso de producción ⁽³⁰⁾. Algunos ejemplos se muestran enseguida :

a) DISEÑO DEFICIENTE Y SOBREDISEÑO. En el primer caso, un mal diseño en un equipo o tubería sin tomar en cuenta el factor de la corrosión provoca gastos adicionales innecesarios y pérdida de tiempo debido a un nuevo diseño y a la reinstalación, además de pérdidas de producción por paro. En el caso de un sobrediseño, esto implica también un gasto adicional debido a un mayor consumo de material. Esto es frecuente en diseños de recipientes y tuberías a presión.

b) PERDIDA DE EFICIENCIA. Debido a la corrosión, en el caso de los intercambiadores de calor, puede existir un decaimiento en el calor transferido, lo que provoca una disminución en la eficiencia del equipo.

c) CONTAMINACION DEL PRODUCTO. Esto se debe a que por causa de la corrosión se forman sales, contaminando el producto.

d) PERDIDAS DEL PRODUCTO. El proceso de corrosión hace que paulatinamente el material que contiene al producto se desgaste provocando su rompimiento, y haciendo que el producto se desperdicie. Esto incluye también las pérdidas de producto sufridas durante la reparación o reinstalación del equipo.

e) CIERRE. Este punto involucra las pérdidas de producción debidas a un cierre de la unidad o de la planta por reparación de los equipos corroídos.

En realidad, la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre. La corrosión de los metales contribuye por lo tanto, y con un alto grado de probabilidad, al despilfarro más grande que presenta la civilización moderna.

La sustitución de los calentadores, explosiones por fugas de gas en los tanques de almacenamiento o tuberías de conducción, son algunos de los problemas con los cuales se encuentra el hombre. Nada metálico parece ser inmune a este tipo de acontecimientos.

En ocasiones, los daños causados por un problema de corrosión pueden ser muy amplios. Pensemos en la reparación de un falla de un oleoducto de crudo, resultante de problemas de corrosión interna o externa. Además del costo inherente a la sustitución del tramo de tubería dañado, hay que tener en cuenta el daño causado por el aceite derramado al terreno, muchas veces irreversible, así como el posible paro de la refinería y los consiguientes problemas de desabastecimiento que ello puede llegar a ocasionar.

Un estudio hecho por el National Bureau of Standards de los Estados Unidos ('Efectos económicos de la corrosión metálica en los Estados Unidos ', Departamento de comercio, 1979) ⁽³⁰⁾ señala que, tomando como base el año 1975, los costos totales de la corrosión se estimaron en un orden de los 70 millones de dólares en ese año, lo cual supone un porcentaje de 4.2 del Producto Nacional Bruto (PNB).

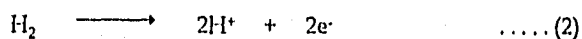
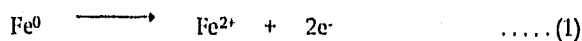
El costo total de corrosión pudiera haberse disminuido mediante una mejor aplicación de las diferentes técnicas anti-corrosión existentes, previendo los riesgos que conlleva la corrosión.

Debido a que los materiales de construcción de los equipos de proceso tienen como base al hierro, siendo la oxidación de este metal la más común, abarcaremos las diversas formas de control de la corrosión de éste, en especial la PROTECCION CATODICA.

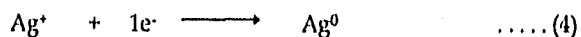
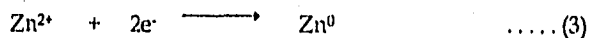
2. CORROSIÓN GALVÁNICA: FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSIÓN, MECANISMOS Y MEDIDAS DE PROTECCIÓN Y CONTROL.

La corrosión tiene lugar cuando un metal o aleación tienen contacto con otro metal mediante un electrólito. Su mecanismo incluye varios aspectos electroquímicos. La corriente fluye desde determinadas áreas del metal que es atacado hacia otras regiones por medio del electrólito.

Para describir este proceso, definiremos dos términos: Anodo y Cátodo. ANODO es la superficie del metal que se corroe; es decir, donde se lleva a cabo la oxidación, liberando electrones. CATODO es la superficie del metal donde ocurre la reducción, o sea la receptora de electrones. Algunos ejemplos de reacciones anódicas son:



Análogamente, algunos ejemplos de reacciones catódicas son:



Por lo tanto la corrosión se presenta siempre que exista un ánodo y un cátodo conectados entre sí e inmersos en un electrólito común, así como una diferencia de potencial. La figura 1 ilustra esa relación. Sin embargo, aún en sistemas de metales con un electrólito común se cumplen con los requisitos ya mencionados, si éste está aislado eléctricamente, la corrosión no ocurrirá, a pesar de la proximidad de los electrodos, su tamaño o potencial relativo.

En un sistema galvánico, la corrosión del metal menos resistente aumenta y su superficie se vuelve anódica, mientras que la corrosión del metal más resistente disminuye y su superficie se vuelve catódica. El flujo de corriente en este proceso es la diferencia de potencial presente entre los metales, y la velocidad del fenómeno de corrosión está afectado por los factores siguientes :

1. La diferencia de potencial entre los metales. Mientras más grande sea ésta, más rápido se llevará a cabo la corrosión.
2. La naturaleza del medio. Los metales se comportan diferente en función del medio en que se encuentren. En unos se corroen más rápido que en otros.
3. El comportamiento de la polarización en los metales en cuestión. Algunos metales requieren de más corriente para polarizarse.
4. Las relaciones geométricas y de áreas, así como de la distancia entre los metales.

La diferencia en el potencial entre metales provoca un flujo de electrones entre ellos cuando están unidos eléctricamente mediante una solución conductora. Por esto, tanto la dirección del flujo como el comportamiento galvánico solo dependen de cuál metal sea más activo. De esta forma el metal más activo se vuelve anódico y el menos activo se vuelve catódico.

En general, el electrólito necesario en el proceso de corrosión puede ser cualquier solución,⁽²⁾ lluvia o cualquier mezcla condensada del aire conteniendo iones, extendiéndose desde agua fresca o salada hasta medios fuertemente ácidos o básicos.

En cualquier medio corrosivo, a pesar de su naturaleza, el mecanismo básico de corrosión es fundamentalmente similar a la acción electroquímica en una pila seca. Esta consiste de un ánodo de zinc y un cátodo de grafito.

Cuando se cierra el circuito externo, la corriente de electrones generada por la corrosión de zinc fluye hacia el electrodo de grafito. El electrólito empleado en la celda es cloruro de amonio.

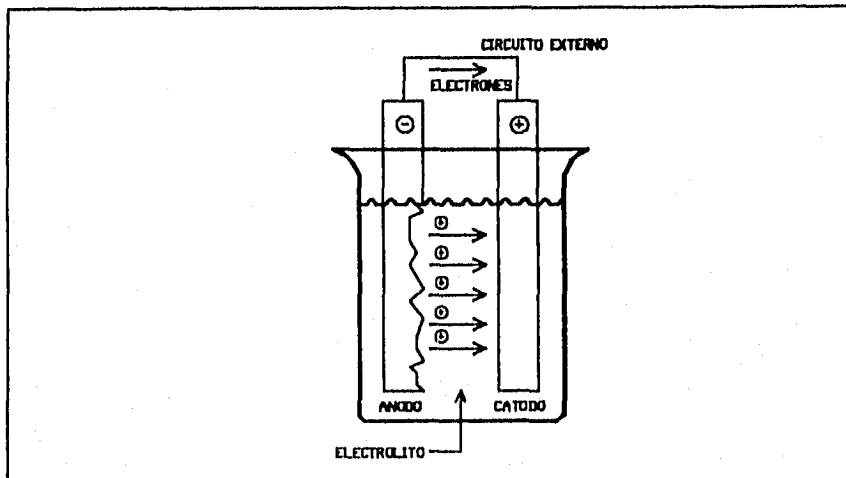


FIGURA 1. Elementos presentes en el fenómeno de la corrosión (28).

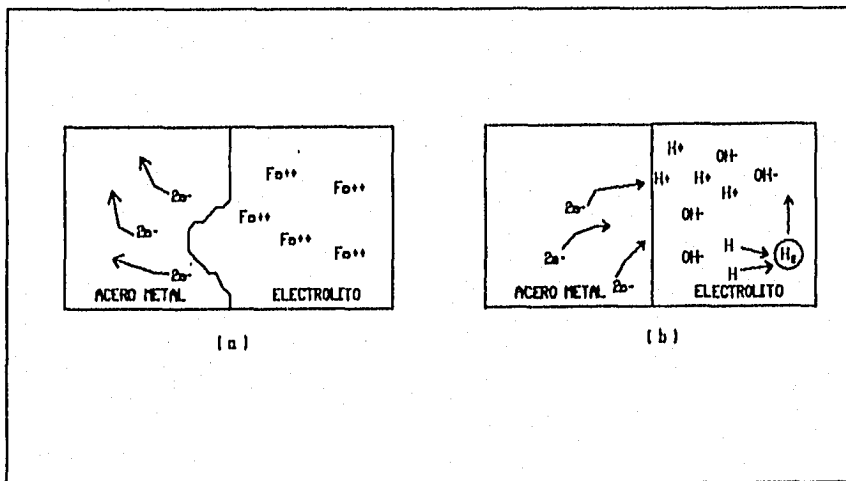
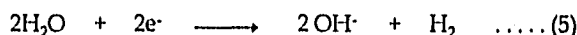


FIGURA 2. Corrosión en el hierro : (a) reacción en el ánodo; (b) reacción en el cátodo (28).

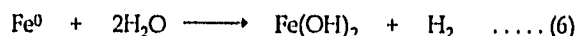
Consideremos ahora la corrosión del hierro. La figura 2b ilustra la acción en el ánodo. El Fe^{2+} viaja de la superficie del metal hacia la solución dejando dos electrones en el metal de hierro, los cuales se dirigen a través del metal o del circuito externo al cátodo donde son recibidos para llevar a cabo la reacción de reducción correspondiente. En el cátodo se restablece el balance eléctrico cuando los electrones reaccionan con los iones hidronio y producen hidrógeno, bajo la siguiente reacción :



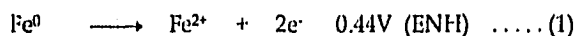
El hidrógeno producido frecuentemente se combina para formar hidrógeno gaseoso, del cual se puede confirmar su presencia porque se observan burbujas que emergen de las superficies catódicas, como se observa en la figura 2b.

La recepción de los electrones y la reducción del hidrógeno se llevan a cabo en forma simultánea, es decir, las reacciones catódica y anódica deberán ocurrir al mismo tiempo y con la misma velocidad.

El proceso de oxidación no necesariamente está asociado con la presencia de oxígeno, no obstante la importancia e influencia de éste en el proceso de corrosión. De esta forma la reacción del acero con el agua para producir hidróxido ferroso e hidrógeno es un ejemplo de una oxidación no explícitamente involucrando oxígeno disuelto:



El proceso básico de la corrosión (21) inicia con la pérdida de dos electrones de un átomo de hierro y su lugar es tomado por otras especies químicas reducibles, tales como oxígeno. La parte anódica pierde electrones mientras la parte catódica los gana. De esta forma, una reacción no puede tener lugar sin la otra debido a que los dos electrones que se intercambian son los mismos. Por esta razón cada una de las partes es llamada reacción de media celda, de forma que, aplicando lo expuesto en párrafos anteriores, la reacción de media celda anódica se puede representar de la siguiente forma :

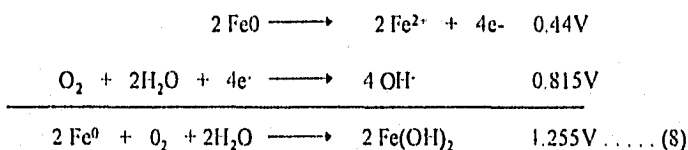


La interacción de los electrones con oxígeno se lleva a cabo en la otra semicelda, la catódica, para producir los derivados de la corrosión, usualmente $\text{Fe}(\text{OH})_2$. La reacción que describe este proceso es la siguiente:



Los dos voltajes a los que se hace mención en las ecs. (1) y (7) son referidos al universalmente aceptado Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), aunque existen otros como el de $\text{Cu}/(\text{CuSO}_4)$, el de $\text{Ag}/(\text{AgCl})$, calomelanos $\text{Hg}/(\text{HgCl})$ etc., usados de acuerdo a determinadas circunstancias. El cuadro 1 muestra una lista de potenciales de semicelda.

La suma de las ecs. (1) y (7) da como resultado:



La relación matemática que describe este mecanismo de corrosión es la ecuación de Nernst la cual, aplicada a la ec. (8), se expresa como:

$$E = 1.255 - \frac{0.059}{4} \log \frac{1}{(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})} \dots (9)$$

| Reacción del Electrodo. | Potencial normal De oxidación E° (Volts), 25° C. |
|--|--|
| $\text{Li}^0 = \text{Li}^+ + 1e^-$ | 3.05 |
| $\text{K}^0 = \text{K}^+ + 1e^-$ | 2.93 |
| $\text{Ca}^0 = \text{Ca}^{2+} + 2e^-$ | 2.87 |
| $\text{Na}^0 = \text{Na}^+ + e^-$ | 2.71 |
| $\text{Mg}^0 = \text{Mg}^{2+} + 2e^-$ | 2.37 |
| $\text{Be}^0 = \text{Be}^{2+} + 2e^-$ | 1.85 |
| $\text{U}^0 = \text{U}^{3+} + 3e^-$ | 1.80 |
| $\text{Hf}^0 = \text{Hf}^{4+} + 4e^-$ | 1.70 |
| $\text{Al}^0 = \text{Al}^{3+} + 3e^-$ | 1.66 |
| $\text{Ti}^0 = \text{Ti}^{3+} + 3e^-$ | 1.63 |
| $\text{Mn}^0 = \text{Mn}^{2+} + 2e^-$ | 1.18 |
| $\text{Nb}^0 = \text{Nb}^{3+} + 3e^-$ | 1.1 |
| $\text{Zn}^0 = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ | 0.763 |
| $\text{Cr}^0 = \text{Cr}^{3+} + 3e^-$ | 0.74 |
| $\text{Fe}^0 = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ | 0.440 |
| $\text{Cd}^0 = \text{Cd}^{2+} + 2e^-$ | 0.403 |
| $\text{In}^0 = \text{In}^{3+} + 3e^-$ | 0.342 |
| $\text{Tl}^0 = \text{Tl}^+ + 1e^-$ | 0.336 |
| $\text{Co}^0 = \text{Co}^{2+} + 2e^-$ | 0.277 |
| $\text{Ni}^0 = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$ | 0.250 |
| $\text{Mo}^0 = \text{Mo}^{3+} + 3e^-$ | 0.2 |
| $\text{Sn}^0 = \text{Sn}^{2+} + 2e^-$ | 0.126 |
| $\text{Pb}^0 = \text{Pb}^{2+} + 2e^-$ | 0.0 |
| $\text{Fe}^0 = \text{Fe}^{3+} + 3e^-$ | 0.036 |
| $\text{H}_2^0 = 2\text{H}^+ + 2e^-$ | 0.000 |
| $2\text{Hg}^0 = \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$ | -0.789 |
| $\text{Ag}^0 = \text{Ag}^+ + 1e^-$ | -0.800 |
| $\text{Pd}^0 = \text{Pd}^{2+} + 2e^-$ | -0.987 |
| $\text{Hg}^0 = \text{Hg}^{2+} + 2e^-$ | -0.854 |
| $\text{Pt}^0 = \text{Pt}^{2+} + 2e^-$ | -1.2 |
| $\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3e^-$ | -1.50 |

CUADRO 1. Potenciales normales de oxidación de algunos elementos (25,29).

2.1 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CORROSION.

Entre los factores más importantes que afectan a la corrosión se tienen los siguientes :

- a) Agua saturada de aire.
- b) Presiones parciales de oxígeno elevadas.
- c) Acción de las bacterias anaerobias.
- d) Efecto de la temperatura.
- e) Efecto del pH.
- f) Efecto de las sales disueltas.

a) AGUA CON GRANDES CONCENTRACIONES DE AIRE.

En agua saturada de aire, la velocidad de corrosión es muy alta, ésta disminuye a medida que se forma la película de óxido, que actúa como una barrera para la difusión del oxígeno. La corrosión tiene lugar y su velocidad es proporcional a las concentraciones de oxígeno, esto incluye el movimiento relativo del agua respecto al metal. En ausencia de oxígeno disuelto la velocidad de corrosión es inapreciable.

Sin embargo, cuando la concentración llega a un valor conocido como concentración crítica, la velocidad de corrosión desciende en la forma que muestra la figura 3, la cual representa la relación entre la concentración de oxígeno disuelto y la velocidad de corrosión del acero dulce en agua destilada a 25° C.

b) PRESIONES PARCIALES DE OXIGENO ELEVADAS

La disminución de la velocidad de corrosión se debe a la pasividad del hierro producida por el oxígeno; con presiones parciales altas llega más oxígeno a la superficie del metal y por lo tanto, el exceso permanece para formar la película.

Cuando la pasividad se destruye, tendrá lugar la formación de picaduras en presencia de una presión de oxígeno crítica a la cual la pasividad está en el límite entre su formación o destrucción, y la velocidad de corrosión se eleva.

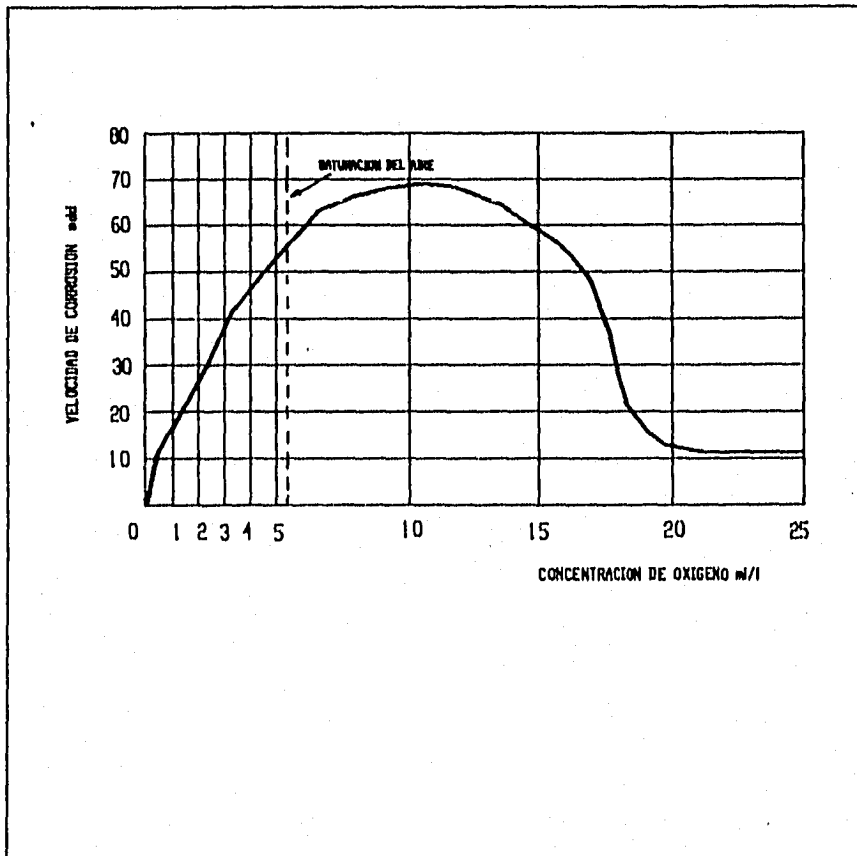


FIGURA 3. Relación entre la concentración de oxígeno disuelto y la velocidad de corrosión del acero dulce en agua destilada a 25°C (30).

Por esta razón no es conveniente el empleo de presiones de oxígeno elevadas como medio para reducir la corrosión del metal.

c) ACCION DE BACTERIAS ANAEROBIAS.

El metal en contacto con agua y con la presencia de bacterias reductoras de sulfatos provoca el aumento de la velocidad de corrosión. Estas bacterias se encuentran muy extendidas en aguas y suelos y sólo florecen en condiciones de escasa o nula aireación. Algunos daños causados por este tipo de bacterias reductoras de sulfatos se presentan en tuberías con aislantes en pozos de petróleo, conductores enterrados, cilindros de laminación, cilindros de laminación enfriados por agua y en tuberías de pozos de agua profundos. La cloración es un medio de reducir el daño que causan estas bacterias.

d) EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Cuando la corrosión esta regulada por la difusión de oxígeno, su velocidad para una concentración dada de oxígeno se duplica aproximadamente por 30° C que aumente la temperatura. En un recipiente abierto que permite escapar al oxígeno disuelto, la velocidad de corrosión aumenta con el aumento de temperatura hasta 80°C, entonces desciende la velocidad de corrosión y alcanza un valor bajo en el punto de ebullición.

En un recipiente cerrado la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura hasta que se agota el oxígeno.

e) EFECTO DEL pH.

En la figura 4 se ilustra el efecto del pH sobre la corrosión de un metal. Dentro de la zona de pH 4 a 10, la velocidad de corrosión es independiente del pH, y solo depende de la velocidad con que se difunda el oxígeno a la superficie del metal. Dentro de la región ácida, la película del metal se disuelve, el pH de la superficie del metal desciende y la velocidad de reacción aumenta como resultado del desprendimiento de hidrógeno.

Por arriba del pH 10, el aumento de la alcalinidad del medio eleva el pH de la superficie del metal, por lo tanto la velocidad de corrosión disminuye.

Por esta razón no es conveniente el empleo de presiones de oxígeno elevadas como medio para reducir la corrosión del metal.

c) ACCION DE BACTERIAS ANAEROBIAS.

El metal en contacto con agua y con la presencia de bacterias reductoras de sulfatos provoca el aumento de la velocidad de corrosión. Estas bacterias se encuentran muy extendidas en aguas y suelos y sólo florecen en condiciones de escasa o nula aireación. Algunos daños causados por este tipo de bacterias reductoras de sulfatos se presentan en tuberías con aislantes en pozos de petróleo, conductores enterrados, cilindros de laminación, cilindros de laminación enfriados por agua y en tuberías de pozos de agua profundos. La cloración es un medio de reducir el daño que causan estas bacterias.

d) EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Cuando la corrosión esta regulada por la difusión de oxígeno, su velocidad para una concentración dada de oxígeno se duplica aproximadamente por 30° C que aumente la temperatura. En un recipiente abierto que permite escapar al oxígeno disuelto, la velocidad de corrosión aumenta con el aumento de temperatura hasta 80°C, entonces desciende la velocidad de corrosión y alcanza un valor bajo en el punto de ebullición.

En un recipiente cerrado la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura hasta que se agota el oxígeno.

e) EFECTO DEL pH.

En la figura 4 se ilustra el efecto del pH sobre la corrosión de un metal. Dentro de la zona de pH 4 a 10, la velocidad de corrosión es independiente del pH, y solo depende de la velocidad con que se difunda el oxígeno a la superficie del metal. Dentro de la región ácida, la película del metal se disuelve, el pH de la superficie del metal desciende y la velocidad de reacción aumenta como resultado del desprendimiento de hidrógeno.

Por arriba del pH 10, el aumento de la alcalinidad del medio eleva el pH de la superficie del metal, por lo tanto la velocidad de corrosión disminuye.

f) EFECTO DE LAS SALES DISUELTAS.

La figura 5 muestra el efecto que la concentración de cloruro de sodio ejerce sobre la corrosión de un metal en agua saturada de aire a temperatura ambiente. En un principio la velocidad de corrosión aumenta con la concentración de cloruro de sodio y luego decrece, descendiendo su valor por debajo del agua destilada cuando se alcanza la saturación.

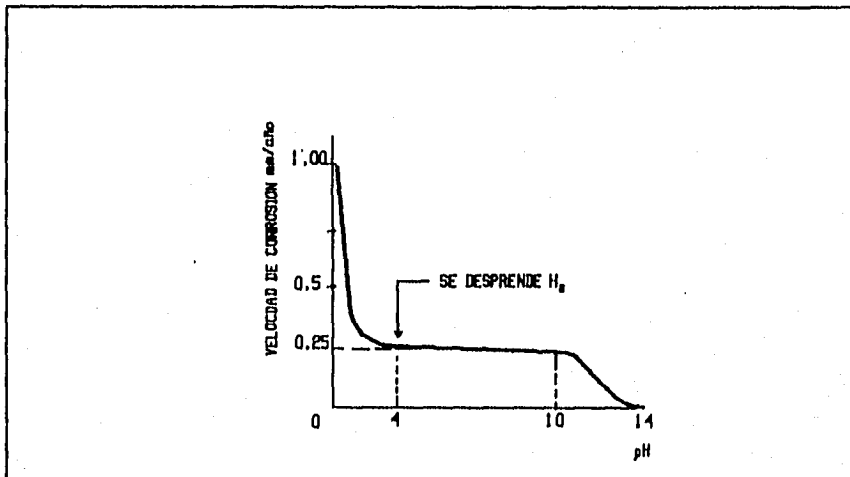


FIGURA 4. Efecto del pH en la corrosión del hierro (30).

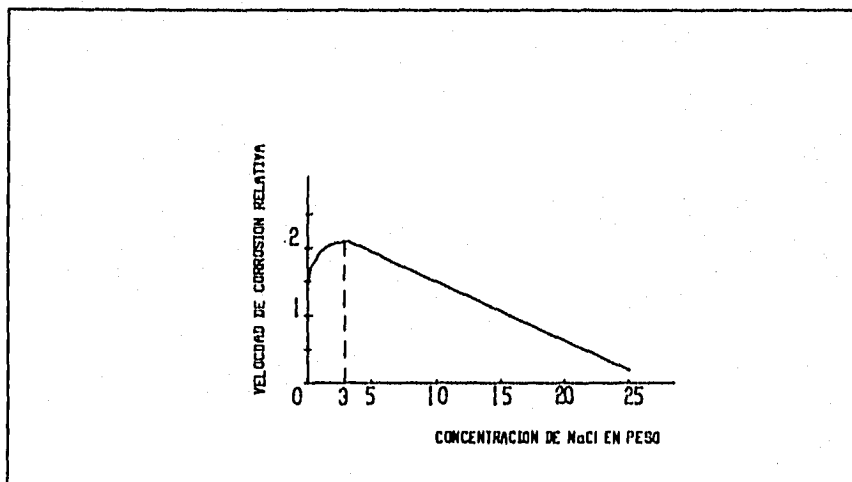


FIGURA 5. Efecto de la concentración del NaCl en la corrosión del hierro en agua aireada (30).

2.2 MEDIDAS DE PROTECCIÓN Y CONTROL

Existen tres estados significativos ⁽²⁹⁾ en la vida de cualquier material : diseño, manufactura y uso y/o mantenimiento. El control de la corrosión juega un importante papel en cada uno de estos estados, como lo muestra el esquema 1.

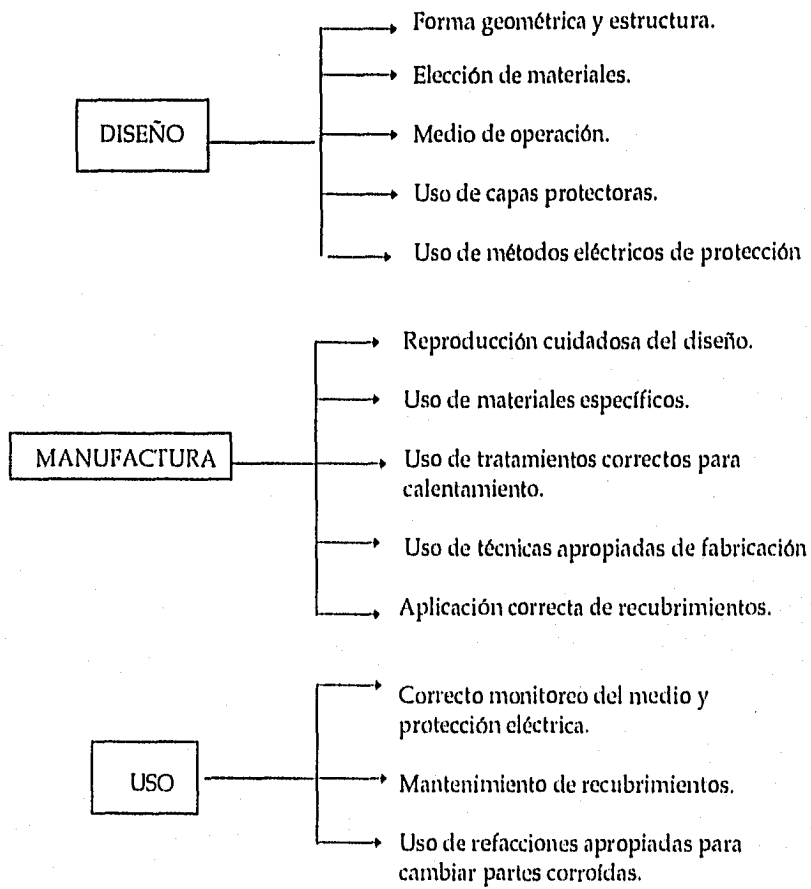
El control puede aplicarse de muchas formas pero las más importantes son :

- Modificación del diseño, y selección de materiales.
- Modificación del medio.
- Aplicación de películas protectoras.
- Protección anódica.
- Protección catódica.

2.2.1 MODIFICACION DEL DISEÑO.

El control de la corrosión es sólo uno de los muchos factores que intervienen en la selección de un material ⁽²⁹⁾ . El ingeniero de materiales, al efectuar una determinada selección debe tener en cuenta una serie de factores, tales como propiedades físicas y químicas del material, la resistencia a la corrosión, disponibilidad, facilidad de trabajo, etc., además de los aspectos económicos, antes que pensar en el material en sí. La selección deberá realizarse en base al material más económico, pero que reúna la combinación de propiedades necesarias para el uso que se le va asignar.

Las consideraciones económicas son muy importantes, así como el tiempo de vida esperado para el equipo e instalación. No se trata, por ejemplo, de esperar un material más barato, si el costo de la demora puede llegar a ser mayor que el de un material más caro, pero del que se tiene una disponibilidad inmediata. Tampoco se trata de seleccionar un material muy resistente a la corrosión, y por lo general muy caro, que supere largamente la duración prevista para el equipo. Lo mismo puede aplicarse en el caso de los recubrimientos.



LA FALLA EN CUALQUIER ESTADO IMPLICA FALLAS PREMATURAS DEL MATERIAL.

ESQUEMA 1. Papel del control de la corrosión en el diseño, manufactura y uso de materiales ⁽²⁹⁾.

Tanto el diseño como el mantenimiento planificado deben ser tomados muy en cuenta en el momento de realizar la selección de un material con miras a un control de la corrosión.

El control de la corrosión debe realizarse, siempre que sea posible, desde la etapa misma del diseño del componente o de la planta.

Evitar dentro de las limitaciones del propio diseño la formación de huecos o cavidades en los cuales pueda quedar atrapada el agua, eliminar el contacto directo de metales disímiles (pares galvánicos), así como proporcionar un acceso fácil para un posterior y planificado mantenimiento por pintura durante el servicio, por ejemplo, constituyen algunas de las normas de buena práctica que ayudarán a un mejor control de la corrosión. En la figura 6 se muestran algunos diseños geométricos que puedan contribuir a evitar la corrosión.

2.2.2 MODIFICACION DEL MEDIO.

a) MODIFICACION ATMOSFERICA : El camino más efectivo para minimizar la corrosión por medios atmosféricos ⁽³⁰⁾ es remover la atmósfera a vacío y sellar los componentes mediante membranas insensibles. La protección solo es efectiva mientras la integridad de la envoltura se mantenga. Es prudente incluir agentes de secado en el interior de las membranas selladas como una protección adicional.

Puesto que el componente principal para que el acero se corroa es el agua, se debe mantener una humedad en el aire relativamente baja, generalmente menor del 60 por ciento, por lo que todas las prácticas para disminuir la corrosión están basadas en la remoción del vapor de agua existentes en el aire.

b) MODIFICACION DEL ELECTROLITO : Los iones disueltos podrán afectar la velocidad de la corrosión debido a :

- * Cambios en conductividad del electrolito.
- * Ataque a las películas pasivas sobre la superficie del metal.
- * Cambios en el pH.

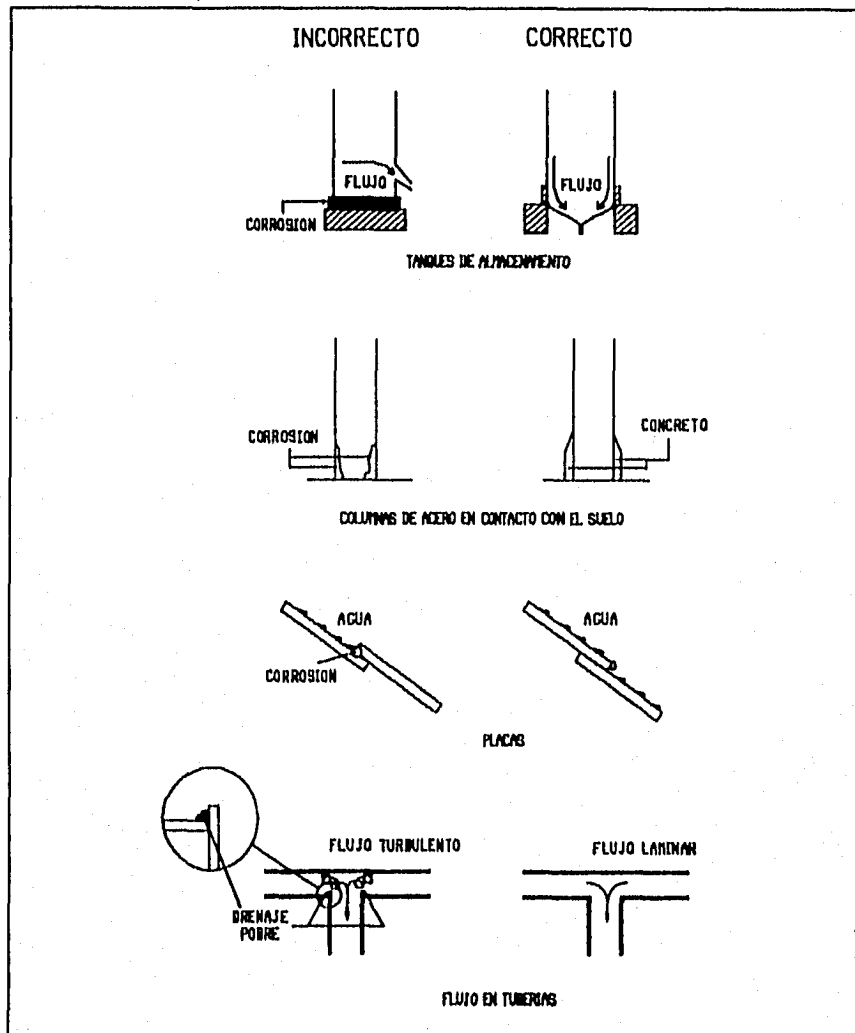


FIGURA 6. Diseños geométricos que ayudan a evitar la corrosión (25/29).

En aceros dulces, los iones son agresivos a bajas concentraciones y atacan la película protectora del óxido que se forma sobre la superficie de la mayoría de los metales. Sin embargo a altas concentraciones, estos iones no causan mayor daño al metal. Un anión en este caso es absorbido en metal por las partes más débiles de la película, entonces se produce una disminución anódica de los óxidos metálicos, produciendo el agrietamiento de la película.

Si los aniones disueltos son más nobles que el metal expuesto al electrolito, éstos interaccionan con la superficie del metal y proporcionan celdas galvánicas locales, las cuales frecuentemente producen picaduras en el metal.

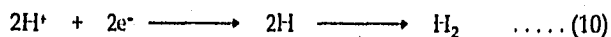
De acuerdo con esto, existen tres grupos de inhibidores que, adicionados al electrolito ayudan a disminuir la velocidad de la corrosión:

Inhibidores Anódicos, cuya función es incrementar la polarización del ánodo debido a una reacción con los iones de los metales corroídos y producir películas pasivas o capas de sales de solubilidad pequeña las cuales cubren al ánodo. En el caso de hierros y aceros, los inhibidores más importantes se dividen en dos grupos, el primero incluye aquellos que requieren de oxígeno disuelto para ser efectivos, por ejemplo, molibdatos, silicatos, fosfatos y boratos. El segundo grupo incluye inhibidores por sí mismos oxidantes, por ejemplo, cromatos, nitratos y nitritos. La figura 7 muestra los efectos de la concentración de los inhibidores anódicos en la velocidad de corrosión. En 7a se observa la corrosión de la película sobre la superficie del metal, mientras que en 7b el anión en el inhibidor anódico reacciona con los iones del metal en solución para sellar el sitio anódico.

Inhibidores Catódicos, basados en el ataque a las reacciones catódicas :



y



En la ecuación (7), el inhibidor reacciona con el ion hidróxido para precipitar compuestos insolubles sobre sitios catódicos, los cuales aíslan al cátodo del electrolito y evitan el acceso del oxígeno. Los inhibidores usados

para este fin son, entre otros, las sales de zinc y magnesio (que forman hidróxidos), de calcio (para formar carbonatos) y polifosfatos.

Por otro lado, en la ecuación (10) , la evolución del hidrógeno es controlada aumentando el sobrepotencial del sistema, tal como lo muestra la figura 8. En esta figura se puede observar que, mientras la concentración del inhibidor se incrementa, la reacción catódica se polariza y el valor del potencial de corrosión E'_{corr} de la celda tiende al valor anódico, mientras que la velocidad de corrosión, interpretada por i_{corr} , cae hasta i'_{corr} .

Aquí los inhibidores más usados son las sales de bismuto, arsénico y antimonio.

Inhibidores de Adsorción. Estos inhibidores son largas moléculas orgánicas de cadena ancha que se adsorben y desorben de la superficie del metal. Estas moléculas limitan la difusión del oxígeno a la superficie, o retienen a los iones metálicos sobre ella, reduciendo la velocidad de disolución. El cuadro 2 muestra una lista de los inhibidores más comunes y sus usos.

2.2.3 APLICACION DE PELICULAS PROTECTORAS.

Los recubrimientos son aplicados sobre la superficie de los metales, ya sea para separar el medio del metal o para controlar el microambiente sobre la superficie del metal. Algunos materiales usados para los propósitos anteriores incluyen pinturas, películas orgánicas, barnices, recubrimientos metálicos y similares.

PINTURAS:

Son una mezcla de partículas insolubles, que forman el pigmento, suspendidas en un vehículo orgánico. Los pigmentos por lo general son óxidos metálicos; los vehículos suelen ser un aceite natural, como el aceite de linaza y el de tung. También se emplean resinas sintéticas las cuales secan por evaporación del disolvente en el que se encuentran disueltas, o polimerizan por acción del calor o adicionando catalizadores.

Para una mejor protección contra la corrosión, la pintura deberá :

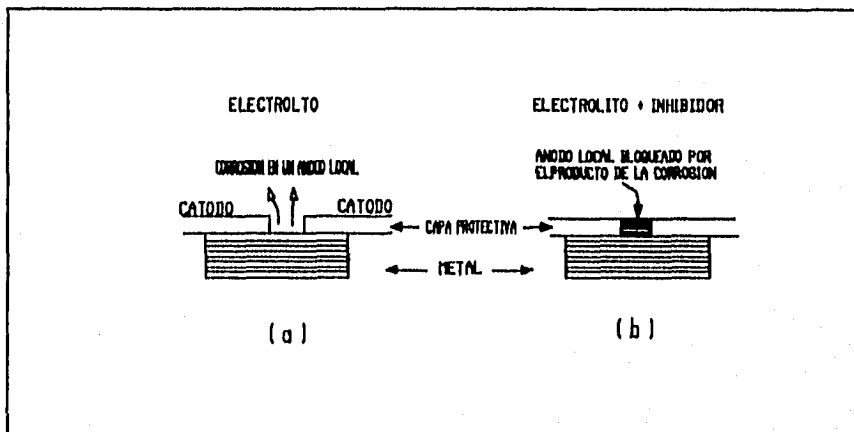


FIGURA 7. Efecto de la concentración de un inhibidor sobre la velocidad de corrosión (29).

(a) Corrosión en la abertura de la película de óxido sobre el metal.
 (b) Sello en el sitio anódico producido por la reacción de los iones del metal y el inhibidor anódico.

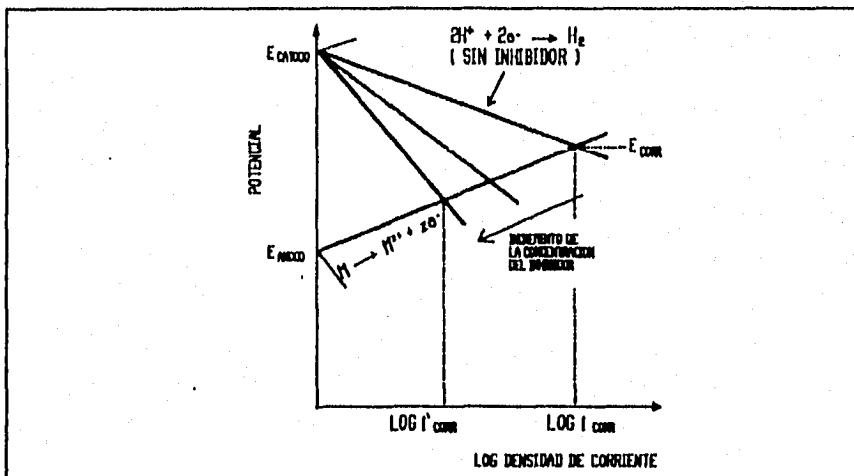


FIGURA 8. Control de la reacción de evolución del hidrógeno con un inhibidor catódico (29).

| INHIBIDOR | USO | METALES PROTEGIDOS | CONCENTRACIONES TÍPICAS (%) |
|------------------------|---|--|----------------------------------|
| NITRITO DE SODIO | ENFRIADORES AGUA SALMUERA AGUA DE MAR ENFRIADORES | ACERO ACERO ACERO ACERO | 0.05 5.0 0.5 1.0 |
| NITRATO DE SODIO | MEDIOS CAUSTICOS | ACERO | |
| FOSFATO ACIDO DE SODIO | ENFRIADORES AGUA CALENTADORES AGUA DE MAR (CON NITRITO DE SODIO) | ACERO ACERO, COBRE, ZINC ACERO | 1.0 10 PPM 10 PPM |
| BORAX | ENFRIADORES ENFRIAMIENTO DE GLICOLES | ACERO ACERO | 1.0 1.0 |
| SILICATOS DE SODIO | AGUA POTABLE SALMUERAS PETROLIFERAS AGUA DE MAR | ACERO, COBRE, ZINC ACERO ZINC | 10 - 20 PPM 0.1 10 PPM |
| ION ARSENATO | ACIDOS CONCENTRADOS | ACERO | 0.5 |
| AMINAS ORGANICAS | CONDENSADORES ACIDOS SALMUERAS PETROLIFERAS | ACERO ACERO ACERO | VARIABLE |

CUADRO 2. Inhibidores más usados para disminuir la corrosión y sus aplicaciones (29) .

Proporcionar una buena barrera al vapor. Las vías de difusión a través de una película de pintura aumentan cuando se añaden pigmentos.

Inhibir la corrosión. Cuando el agua alcanza la superficie del metal, disuelve cierta cantidad de pigmento que la hace menos corrosiva. Los pigmentos inhibidores pasivan al metal, protegiendo contra la corrosión al metal en contacto con concentraciones elevadas de cloruros, tales como las aguas de mar.

Proporcionar larga vida a bajo costo. El factor más importante que por sí sólo influye sobre la vida de una pintura es la preparación adecuada de la superficie metálica. La preparación adecuada de la superficie del metal consiste en:

a) Eliminar la suciedad, grasas y aceites de la superficie del metal. Esto se logra tratando la superficie metálica por inmersión, frotación o rociado de solventes minerales, nafta, alcoholes, éteres, etc.

b) Eliminar completamente la herrumbre. Como mejor se consigue esto es por decapado en ácidos o por chorreado con arena. La capa primera debe aplicarse a la superficie seca tan pronto como sea posible después de haberla limpiado, con objeto de conseguir una buena unión.

Después de que ha secado debe aplicarse una capa adicional de pintura llamada de cubrimiento o de acabado.

BARNICES :

Se componen por lo general de una mezcla de aceite secante, resinas disueltas con un disolvente y un diluyente volátil y a veces también contienen pigmentos.

Los metales recubiertos con sustancias orgánicas pueden sufrir un tipo de corrosión que forma numerosos filamentos serpenteados conocidos como 'corrosión bajo la película'.

Se puede obtener una excelente protección contra los ácidos, álcalis y líquidos corrosivos y gases en general, uniendo una lámina gruesa de plástico o goma a la superficie del acero. Entre los materiales que se emplean en esta aplicación se encuentran la goma, el neopreno y el PVC. Los recubrimientos del plástico de vinilo o polietileno se aplican también en forma de cinta adhesiva, en particular para proteger estructuras metálicas enterradas. Estas cintas tienen también un empleo práctico para recubrir tuberías y equipo auxiliar, tales como empalmes de tuberías y válvulas expuestas al suelo. Un plástico muy estable para resistir medios químicos es el teflón (Tetrafluoretileno).

Los recubrimientos metálicos se aplican bien sea por una breve inmersión en un baño del metal líquido, llamado inmersión en caliente, o por galvanostegia en un electrólito acuoso. La metalización por rociado emplea una pistola que al mismo tiempo funde y proyecta pequeñas gotas de metal, normalmente por medio de un chorro de aire, sobre la superficie a recubrir. Los recubrimientos obtenidos son porosos, pero se puede conseguir que sean adherentes y casi de cualquier espesor. En ocasiones, con objeto de aumentar la protección contra la corrosión, se rellenan los poros con resina termoplástica.

2.2.4 PROTECCION ANODICA.

Usada por primera vez al final de los años 50's, la protección anódica no se comercializa hasta los años 70's, pero aún a menor escala que las demás técnicas.

La protección anódica se basa en el fenómeno de pasividad (27). Para que dicha pasividad se lleve a cabo es necesario un control del potencial del metal y los requerimientos de corriente son generalmente bajos.

Cuando un metal está sujeto a una polarización anódica, éste se comporta como lo ilustra la figura 9, en la que se observa que si se mueve y controla el potencial relativo de trabajo del electrodo hacia una zona anódica o positiva, la corriente requerida varía de forma tal que la velocidad de corrosión del metal puede reducirse en forma significativa cambiando el potencial a un valor dentro del rango 'pasivo'. La corriente requerida para mover el potencial desde un valor de corrosión E_{corr} es mucho mayor que la corriente necesaria para mantener el potencial en un valor pasivo. La corriente

requerida llegará a un máximo valor en E_p . Esto explica por qué la corriente requerida para llegar a la pasividad o protección sea muy pequeña, generalmente de algunos miliamperes por pie cuadrado de área húmeda. La figura 10 muestra un esquema típico de un tanque protegido anódicamente.

A continuación se describen las características generales de cada uno de los componentes involucrados en un sistema de protección anódica.

ELECTRODOS.

El cátodo (27,28) deberá ser de un material que no se disuelva con la solución de trabajo o por las corrientes impresas entre el recipiente y el electrodo. El tamaño del electrodo es elegido en conformidad con la geometría del recipiente para proveer una superficie de contacto tan grande como sea posible. Los cátodos usados con mayor frecuencia son fabricados con platino y latón. En el cuadro 3 se presenta una lista de los electrodos más comunes y su uso en algunos medios.

Se usan electrodos de referencia para controlar tanto el potencial de las paredes del recipiente como el del ánodo. Este electrodo deberá ser inmune a los cambios de temperatura y a la composición de la solución, además de tener un potencial constante y que no varíe con el tiempo. Algunos ejemplos de electrodos de referencia usados en la protección anódica se muestran en el cuadro 4.

CONTROL DEL POTENCIAL.

Este control tiene dos funciones. Primero, el potencial deberá ser medido y comparado al valor deseado para la protección; y segundo, deberá enviarse una señal de control a la fuente de poder para que exista una corriente entre el cátodo y la pared del recipiente. La cantidad de corriente suministrada al circuito es la que se requiere para mantener el potencial al punto de control determinado.

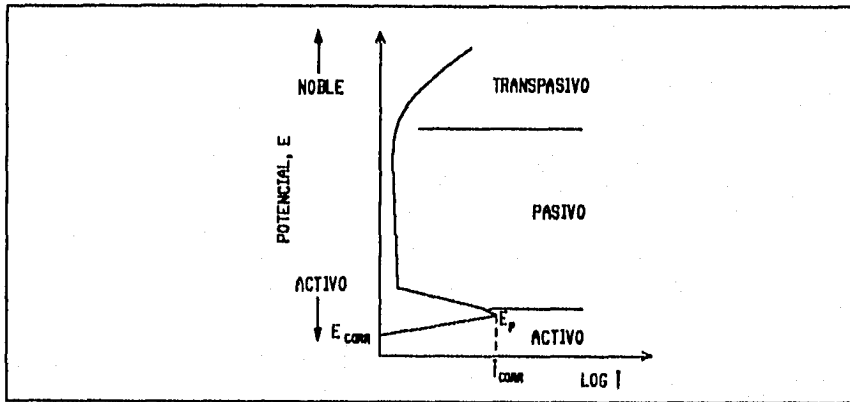


FIGURA 9. Principios de protección anódica (27).

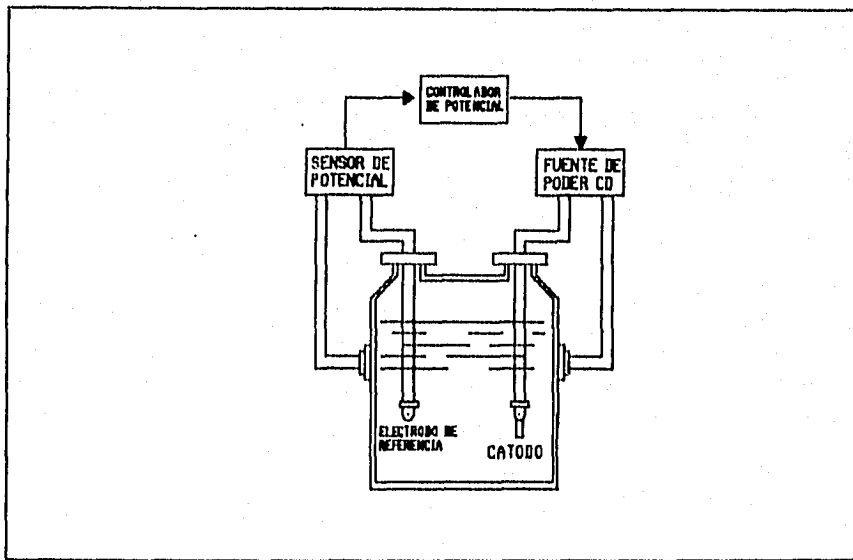


FIGURA 10. Protección anódica típica de un tanque de almacenamiento.(27).

| METALES | MEDIO |
|---------------------|--|
| Platino sobre latón | Varios |
| Acero | Digestores |
| Ferrosilicio | H ₂ SO ₄ (89 - 105%) |
| Cobre | Sulfato de hidroxilamina |
| Acero inoxidable | Solución de nitratos |
| Acero niquelado | Solución para niquelado |
| Hastelloy | H ₂ SO ₄ , Solución nitratos |

Cuadro 3. Electrodo usados en la protección anódica ⁽²⁹⁾ .

FUENTES DE PODER.

Consiste en un rectificador, el cual suministra la corriente requerida para mantener el potencial del recipiente en el rango pasivo. Este rectificador puede ser de corriente alterna o motores generadores. Estos últimos se usan con menor frecuencia debido a su alto costo de mantenimiento.

Es importante resaltar que la protección anódica puede ser aplicada solamente a metales o aleaciones que tengan características activo-pasivas, tales como titanio, acero inoxidable y aleaciones con base de acero y níquel. Además sólo pueden usarse en ciertos medios en los que la composición del electrolito influya en la pasividad. La protección anódica sobre metales que no cumplan las características arriba mencionadas puede incrementar en forma considerable la velocidad de corrosión.

| <i>ELECTRODO</i> | <i>SOLUCION</i> |
|------------------------|---|
| Calomelanos | H ₂ SO ₄ |
| Ag/AgCl | H ₂ SO ₄ , Solución nitratos |
| Mo/MoO ₃ | Solución carbonato de sodio |
| Bismuto | NH ₄ OH |
| Acero inoxidable T-316 | Solución nitratos, aceites |
| Hg/HgSO ₄ | H ₂ SO ₄ , Sulfato de hidroxilamina |
| Pt/PtO | H ₂ SO ₄ |

Cuadro 4. Electrodo de referencia usados en la protección anódica (29) .

2.2.5 PROTECCION CATODICA.

Esta es una forma electroquímica de control de la corrosión en la cual las reacciones de oxidación en la celda se encuentran en el ánodo de la misma.

A diferencia de la protección anódica, ^(25,5) el objeto a proteger es el cátodo. La protección anódica se limita a ciertos medios, mientras que la protección catódica puede aplicarse a cualquier metal. En la práctica, este tipo de protección se usa en estructuras de acero al carbón y en varios ambientes tales como agua de mar, tierras ácidas, concretos y otros medios agresivos.

Si se diseña en forma apropiada, y con un buen mantenimiento, los sistemas de protección catódica pueden prevenir la corrosión en forma casi indefinida. El mecanismo de protección depende de la corriente externa que polariza los elementos catódicos de las pilas de acción local al potencial de circuito abierto de los ánodos. La superficie se hace equi-potencial y así las corrientes de corrosión no continúan fluyendo. El capítulo siguiente explica con más detalle la protección catódica.

3. PROTECCIÓN CATÓDICA : FUNDAMENTOS Y TIPOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA.

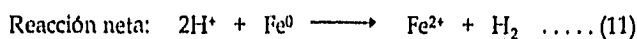
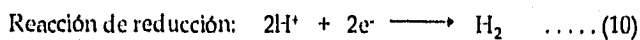
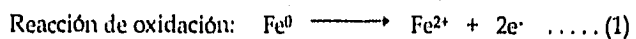
3.1. FUNDAMENTOS.

Empecemos con el diagrama pH vs E para el hierro en agua representado en la figura 11, ⁽²⁹⁾ el cual muestra las regiones termodinámicas estables bajo diferentes condiciones.

El potencial de corrosión E_{corr} del acero en agua aireada se encuentra en el rango de -600 a -700 mV respecto al electrodo saturado de calomel (ESC) a un pH de 7.0. El punto al que se hace mención está representado por C en la figura (aunque en agua de mar, cuyo pH se encuentra entre 8.2 a 8.5, la pasividad se presenta por debajo de un pH 5.0, el rango de valores de E_{corr} permanece sin cambios significativos).

Situémonos ahora en el punto C. Si al sistema se le aplica un potencial negativo, las condiciones se acercan a la zona de inmunidad y se observa que mientras más negativo sea el potencial, la reacción anódica se vuelve más insignificante, mientras que la reacción catódica se vuelve cada vez más cuantitativa, y el metal es más catódico. Este es el **PRINCIPIO DE LA PROTECCIÓN CATÓDICA DE LOS METALES.**

Físicamente, veamos el siguiente ejemplo: Supóngase un sistema como el representado en la figura 12, el cual muestra dos placas, una de zinc y otra de hierro, sumergidos en un ácido débil. Las reacciones que ocurren son, por un lado :



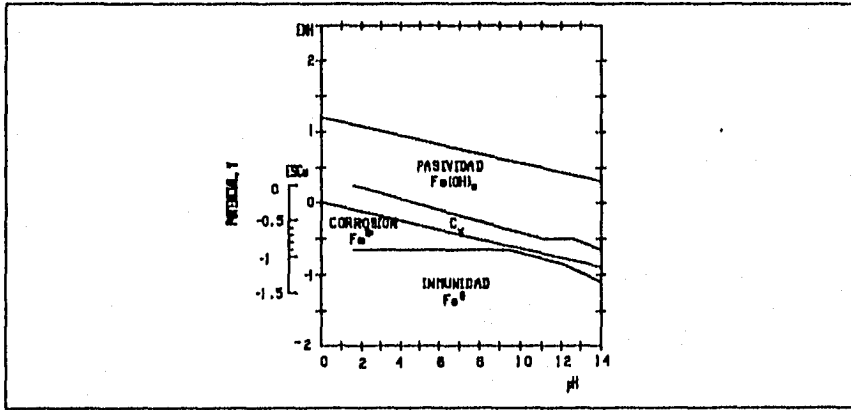


FIGURA 11. Diagrama pE vs potencial para el hierro en agua (29) .

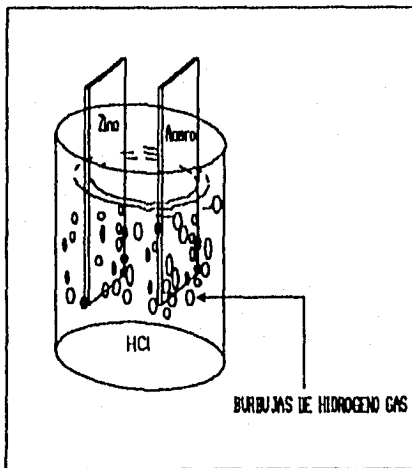


FIGURA 12. Corrosión ácida del zinc y del acero en HCl (28) .

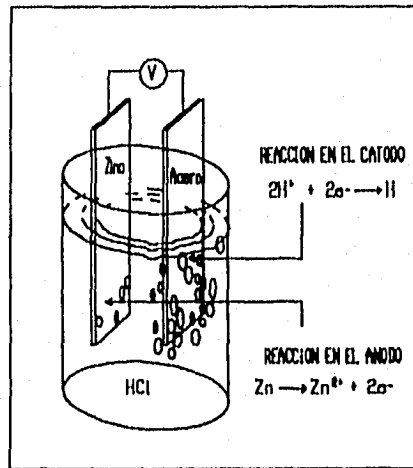
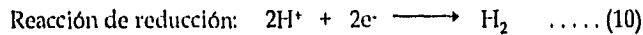
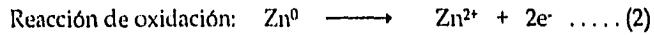


FIGURA 13. Protección catódica con zinc del acero en medio ácido (28) .

Y por el otro :



Esto demuestra que los dos metales se corroen en este medio, con la consecuente liberación de hidrógeno gas. Debido a que las dos reacciones no dependen una de la otra, cada una está determinada por la corrosividad del metal en ese medio.

Supongamos ahora que en el mismo sistema, se conectan eléctricamente las dos placas entre sí, como lo muestra la figura 13.

En este caso la corrosión se presenta en forma más significativa en el electrodo de zinc, es decir, en el ánodo, mientras que la reducción más significativa se concentró en el electrodo de hierro, es decir, en el cátodo. Esto es, la corrosión del zinc ahora es más rápida comparada con la descrita en la figura 12, mientras que la corrosión del hierro se ha disminuido considerablemente. De esta forma, la figura 13 muestra al hierro protegido catódicamente por un ánodo de zinc. Ahora, la rapidez de corrosión del hierro dependerá de los tamaños relativos de los ánodos.

Todo sistema de protección catódica ⁽¹⁵⁾ requiere de un ánodo auxiliar, un cátodo (estructura a proteger), un circuito eléctrico entre ellos y un electrólito. Por este motivo la protección catódica no trabajará en estructuras expuestas al medio ambiente debido a que el aire es un electrólito muy débil y no existe el flujo del ánodo al cátodo.

La terminal positiva de la fuente se conecta al electrodo auxiliar y la negativa al metal a proteger, de esta forma la corriente fluirá del electrodo a través del circuito hasta la estructura. El voltaje a usar es el necesario para suministrar una densidad de corriente adecuada para que toda la estructura esté protegida. El voltaje usado es también proporcional a la resistividad de suelos. La figura 14, muestra un ejemplo de una tubería enterrada protegida con el sistema arriba descrito.

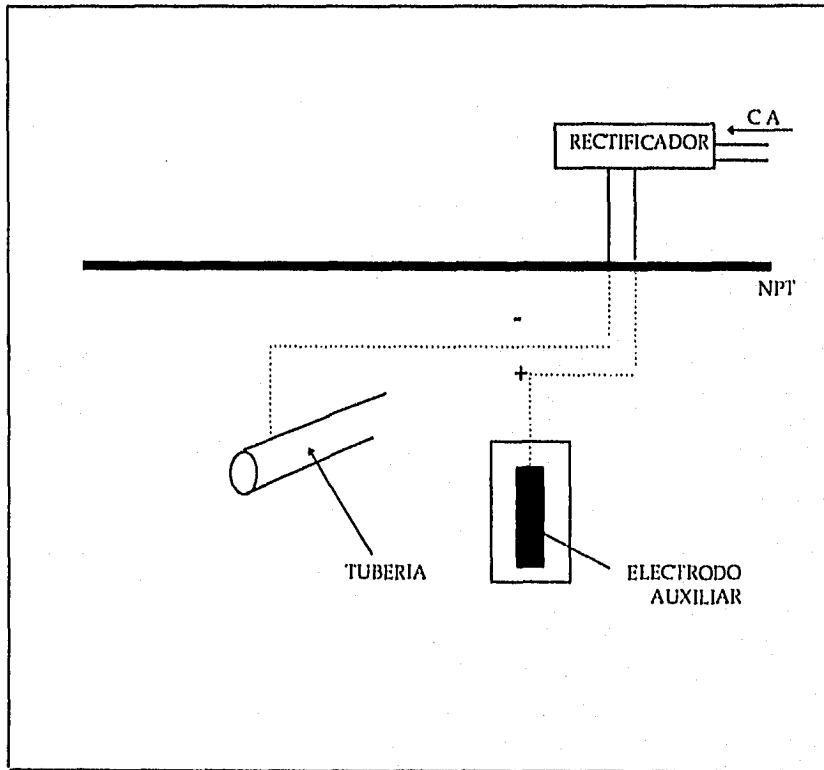


FIGURA 14. Ejemplo de protección catódica : tubería enterrada⁽²⁶⁾ .

3.2. DISEÑO DE UN SISTEMA DE PROTECCION CATODICA.

En ocasiones, antes de diseñar al sistema de protección catódica, ^(5,8,9,11,30) es necesario llevar a cabo una investigación de campo. Este trabajo es realizado debido a que los datos obtenidos nos permitirán tener un mejor diseño. Durante las investigaciones, las observaciones deberán hacerse de acuerdo con las condiciones locales que pueden tener influencia sobre el diseño del sistema seleccionado. Estas condiciones incluyen :

- a) Disponibilidad de una fuente eléctrica para sistemas de protección catódica por corriente impresa.

- b) Optima ubicación para la instalación (sujeta a una resistividad del suelo satisfactoria), que deberá ser accesible para una inspección y mantenimiento rutinarios y no sujetos a construcción u otras actividades que puedan hacer influir en la vida esperada de la instalación.

- c) Presencia de otras estructuras metálicas.

- d) Presencia de otros sistemas de protección catódica que puedan tener efecto en el sistema principal.

- e) Presencia de fuentes de corriente directa vagabundas.

- f) Presencia de sistemas de corriente alterna que puedan tener efecto en las lecturas tomadas, así como en el entorno de una total protección, y

- g) Condiciones ambientales inusuales tales como desechos de ácidos de la operación de manufactura locales.

Se ha usado un gran número de criterios para determinar si una estructura en general es protegida o no de la corrosión por métodos catódicos; y son diferentes para estructuras enterradas en el suelo, marinas o estructuras de concreto.

La especificación original de la NACE (National Association of Corrosion Engineers) ⁽²⁷⁾ para tuberías enterradas propone los siguientes criterios para determinar cuando una estructura de acero en general está protegida catódicamente:

1. Un voltaje de -0.85 V (ESCu) .
2. Un cambio de voltaje negativo (catódico) al menos de 300 mV causado por la aplicación de corriente de protección catódica.
3. Un cambio mínimo de voltaje negativo de 100 mV , determinado interrumpiendo la corriente y midiendo la caída de voltaje.
4. Un voltaje al menos tan negativo como el originalmente establecido en las curvas de Tafel de la figura 15 ($\log I$ vs E).

La figura 16 (Trabajos de La Que) ⁽²⁹⁾ muestra el efecto que la variación del potencial y la corriente tienen sobre la velocidad de corrosión, medido en términos de pérdida de peso. La Que encontró una buena correlación entre curvas de velocidad de corrosión- densidad de corriente con las curvas de potencial- densidad de corriente. Veamos las ventajas : La figura muestra que el metal se corroe menos cuando el potencial es más negativo. Un diseñador de un sistema de protección catódica empieza con fijar un máximo aceptable en la velocidad de corrosión r_p , y usa una gráfica como la mostrada en la figura 16 para obtener un valor de densidad de corriente i_p , la cual conducirá a la velocidad de corrosión deseada. Esto, en esencia, produce un potencial de protección E_p .

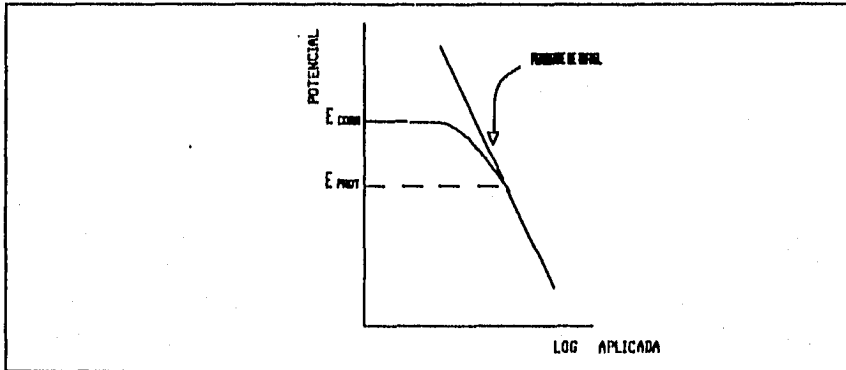


FIGURA 15. Criterio usado para determinar el potencial de protección catódica (29) .

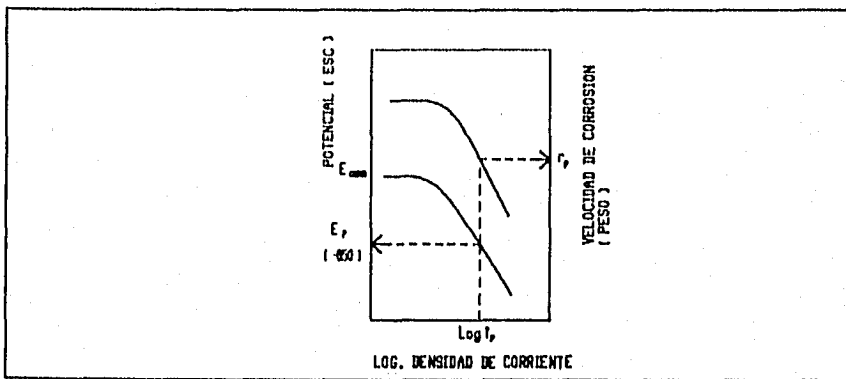


FIGURA 16. Variación del potencial de protección catódica con la densidad de corriente del acero en agua de mar, y su relación con la velocidad de corrosión (datos de La Que) (29) .

3.3. TIPOS DE PROTECCION CATÓDICA.

Básicamente, la protección catódica se lleva a cabo por dos caminos :

- 1) METODO DE ANODOS DE SACRIFICIO (PASIVO).
- 2) METODO DE CORRIENTE IMPRESA (ACTIVO).

3.3.1 PROTECCION CATODICA CON ANODOS DE SACRIFICIO (PCAS).

Como se mencionó al principio de este capítulo, en una celda de corrosión el ánodo se corroe, mientras que el cátodo permanece casi insoluble. Aquí radica el principio, es decir, para proteger el acero o hierro en estructuras, equipos o tuberías, basta revisar las series galvánicas y determinar, teóricamente, a los metales con potenciales más activos. De esta forma, observando el cuadro 1 en el capítulo 2, los metales ideales para proteger al acero y hierro son, sin duda, el aluminio, zinc y magnesio o las aleaciones entre ellos. Algunos elementos como el sodio cumplen con ese requisito, pero no se utilizan debido a su explosividad con el agua. Esto explica por que, en la figura 2b el zinc se corroe, mientras que el hierro permanece intacto.

Lo mismo ocurre en el campo : Si se sujeta una pieza de zinc a una estructura de hierro, dicha pieza se corroerá preferentemente, dejando el metal de la estructura inafectado. Para que lo anterior se lleve a cabo, es necesario tomar en cuenta las áreas relativas del ánodo y del cátodo.

Si en la figura 14 ⁽³⁰⁾ se usa un ánodo auxiliar hecho del material antes mencionado, entonces se elimina el rectificador y el electrodo es llamado *ánodo de sacrificio* . El cambio en la figura 14 está representado en la figura 17, la cual muestra esquemáticamente una tubería enterrada protegida catódicamente con ánodos de sacrificio.

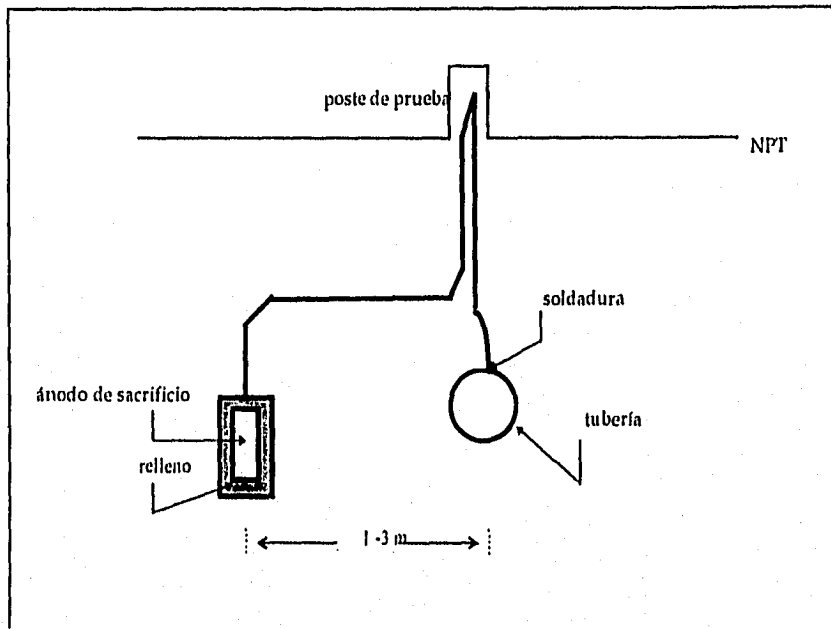


FIGURA 17. Protección catódica con ánodos de sacrificio de una tubería enterrada (25) .

En este método, el ánodo auxiliar o de sacrificio ^(2,12) sirve como fuente de electrones, y son útiles cuando no hay energía disponible o en circunstancias en las que el costo de instalaciones eléctricas es muy elevado.

Debido a que los ánodos dependen del efecto galvánico, es importante que se tenga un buen contacto eléctrico con la estructura que está siendo protegida. Normalmente los ánodos están soldados a un asa especial, la cual está integrada en la estructura a determinados puntos.

En general los requisitos que debe cubrir un ánodo de sacrificio son los siguientes :

a) Tener un potencial lo suficientemente negativo para polarizar la estructura a proteger. En nuestro caso, el metal a proteger es el hierro con un potencial de -0.8V (ENH). Un potencial negativo en exceso ocasionaría un consumo extra de corriente.

b) Presentar poca o nula tendencia a polarizarse, evitando así películas pasivadoras.

c) Desarrollar un gran rendimiento eléctrico, es decir, gran cantidad de suministro de corriente-hora por kilogramo del metal (A·h/Kg).

d) Gran maleabilidad, ductibilidad y fácil adquisición.

e) Bajo costo tomando en cuenta la intensidad usada por unidad de tiempo.

Estas razones, aunadas con las antes mencionadas, nos inclinan por el uso de ánodos a base de magnesio, zinc y/o aluminio, o sus aleaciones, dependiendo del medio y las características especiales de cada uno de ellos:

1. ANODOS DE ZINC. Por su naturaleza, ^(12,15,26) estos ánodos se usan en su mayoría para aplicaciones en agua de mar, ya sea en plataformas o barcos; y en ocasiones esporádicas para proteger los lastres de los tanques, intercambiadores de calor, así como algunos componentes mecánicos en barcos, plantas de poder en costas y otras estructuras afines.

El valor relativamente alto de su potencial de disolución es causante de un gran rendimiento de la corriente.

En medios agresivos con resistividades inferiores a los 5 000 ohm-cm su uso es muy limitado, así como en aguas dulces con temperaturas por arriba de los 65°C; pues en estas circunstancias, el zinc puede invertir su polaridad y actuar catódicamente respecto al acero, es decir, en este último se presentaría la corrosión.

Debido a su peso, el zinc es ampliamente usado en tuberías marinas, generalmente formando brazaletes, previendo así el ataque en esos medios. La figura 19 muestra este acoplamiento.

Por otro lado, el zinc comercial puro se corroe en agua de mar, formando una capa de óxido impermeable que limita su corriente de salida. Sin embargo, si este metal es demasiado impuro, su efectividad como ánodo decrece.

De las principales impurezas en el zinc: hierro, cobre y plomo, el más perjudicial es el primero, ya que provoca celdas galvánicas locales en el ánodo, que a su vez producen una película de carbonato e hidróxido de zinc que son insolubles y no conductoras.

De cualquier forma, la adición de materiales como el aluminio aumenta la eficiencia de estos ánodos debido a que las acciones intermetálicas hierro/aluminio reducen el efecto de las celdas locales de corrosión.

La satisfactoria productividad de un ánodo de zinc a temperaturas normales depende en gran parte del contenido de hierro. En el apéndice I se muestran las aleaciones sugeridas para el zinc, según los códigos de ASTM, así como el grado máximo de impurezas para un mejor aprovechamiento del material.

2. ANODOS DE ALUMINIO. El aluminio es muy restringido en su uso como ánodo de sacrificio, debido a que su producto de corrosión (óxido de aluminio) es impermeable y pasiva al metal, evitando corroerse. Sin embargo, este problema de ha ido resolviendo en la medida que se buscan metales para

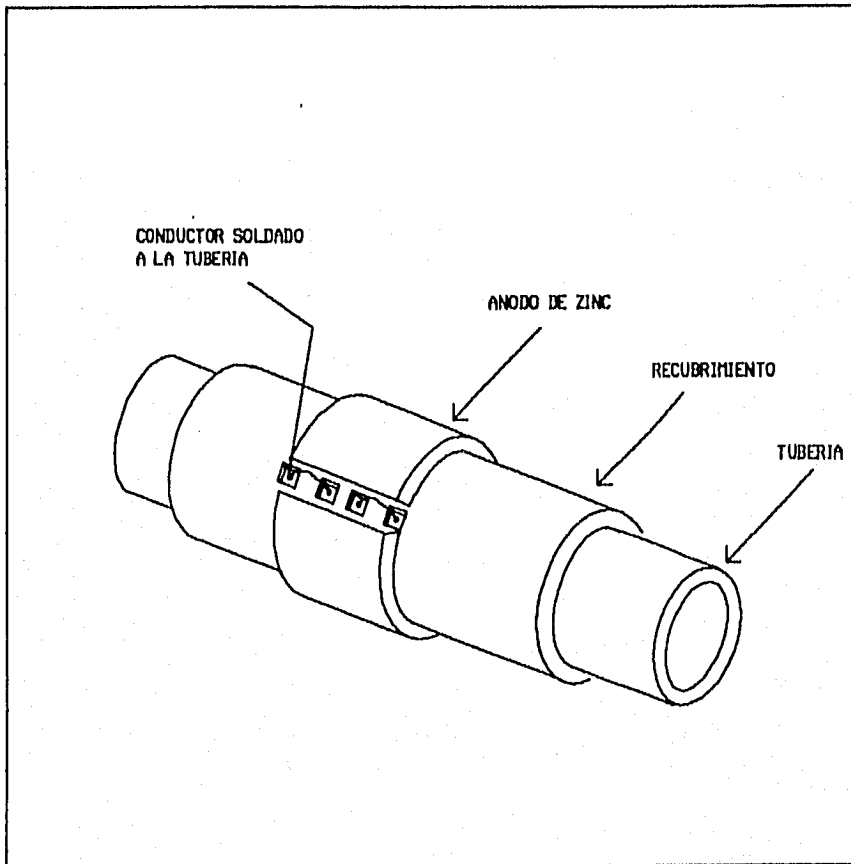


FIGURA 18. Uso del zinc como ánodo de sacrificio (27) .

alearse con él, minimizando su resistencia a la corrosión. Entre estos metales se encuentran el zinc, cadmio, magnesio, bario, galio, mercurio, estaño, indio, y otros.

Las aleaciones Al-Sn-Zn, Al-In-Zn y Al-Hg-Zn ⁽²⁰⁾ tienen potenciales próximos a -1.05V y rendimientos elevados, como se ve en las tablas del apéndice I. De éstas, las más empleadas son la primera y la tercera debido a que alcanzan un rendimiento del 95 por ciento. A pesar de ello, el uso del mercurio se restringe un poco debido a su acción contaminante y tóxica, aún cuando tenga propiedades electroquímicas excepcionales.

Debido a su gran capacidad de corriente, el aluminio es el metal idóneo para la protección catódica, y puede además proteger hasta tres veces más que un ánodo de zinc en iguales circunstancias. El campo de uso de estos ánodos es similar al del zinc, a diferencia de que el aluminio puede usarse también en aguas dulces.

3. ANODOS DE MAGNESIO. El altamente negativo potencial de corrosión del magnesio ^(8,9,26,30) significa que se disuelve con mayor facilidad que el zinc y el aluminio, y se puede usar en ambientes más agresivos como tierras y estuarios en donde la resistividad es un gran problema.

A pesar de lo anterior, en la práctica el potencial de corrosión del magnesio es -1.7 (ESC) (El teórico es de -2.12 (ESC)), esto significa eficiencia del 50 al 60 % y se refleja en un rendimiento real de corriente de 1200 A-h/kg, cuando teóricamente debería ser de 2200 A-h/kg. Esto es una gran desventaja en comparación con los ánodos de zinc, los cuales, como se mencionó en su momento, tienen una eficiencia por arriba del 90 %.

Por esas razones se han buscado aleaciones que den al magnesio las propiedades para ser usados como ánodos de sacrificio con mayor eficiencia. En el apéndice I se muestran las composiciones típicas y aleaciones, así como los rendimientos de algunos ánodos a base de magnesio. Las dos aleaciones comúnmente disponibles son una que contiene 6 % de Al, 3 de Zn, 0.2 de Mg y otra, 1% de Mn. En agua de mar, la más usada es aquella con nombre comercial *DOWMETAL H-1*, ⁽²⁹⁾ ya que presenta una buena distribución del ataque anódico y un consumo homogéneo del ánodo, además que se polariza en un mínimo porcentaje y tienen un rendimiento de corriente de las más elevadas con 67 %.

Debido a que por su naturaleza, el magnesio es más anódico que la mayoría de los metales, se debe cuidar minuciosamente el porcentaje de impurezas en los ánodos y materiales dentro de los límites descritos en el apéndice I, ya que el exceso de éstas provocaría un aumento en la corrosión.

De esa forma, el hierro en exceso provoca que la corrosión se eleve hasta 500 veces, el níquel hace que el ánodo se disuelva por corrosión espontánea con potenciales de disolución positivos.

El cobre da lugar a aumentos en el potencial, derivando una disminución de corriente. Si el porcentaje de este material es mayor del 4 %, se corre el riesgo de invertir la polaridad del magnesio.

Para eliminar estas acciones, el magnesio puede alearse con aluminio, zinc y/o manganeso (se presentaron antes las aleaciones resultantes) que eliminan las propiedades nuevas ejercidas por el hierro, evitando la corrosión espontánea.

Los ánodos de magnesio son usados en su mayoría para proteger estructuras enterradas en el suelo (tuberías, tanques, etc.) y en tanques de almacenamiento que contengan agua salina o fresca, así como enfriadores e intercambiadores de calor. (17) El magnesio también puede usarse para proteger estructuras con recubrimientos defectuosos, y en general en medios de resistividad elevada, esto es, de hasta 20 000 ohm-cm.

Por otro lado, la efectividad de los ánodos de sacrificio y en especial los de magnesio, se puede elevar, mediante un *regulador de corrosión* o relleno, (25,29,30) que consiste en un empaque alrededor del ánodo constituido por 50 % de arcilla y 50 % de bentonita y está envuelto por una bolsa porosa. Este regulador garantiza la conductividad entre el medio y el ánodo, provocando así una corrosión del ánodo con más fiabilidad. El material añadido es menos caro que las pruebas de resistividad necesarias para saber si el relleno es necesario o no. La figura 20 muestra el efecto de este relleno en una tubería enterrada.

De acuerdo a lo referido en los párrafos anteriores, el cuadro 5 resume algunos materiales que pueden usarse en determinados medios en función con su resistividad.

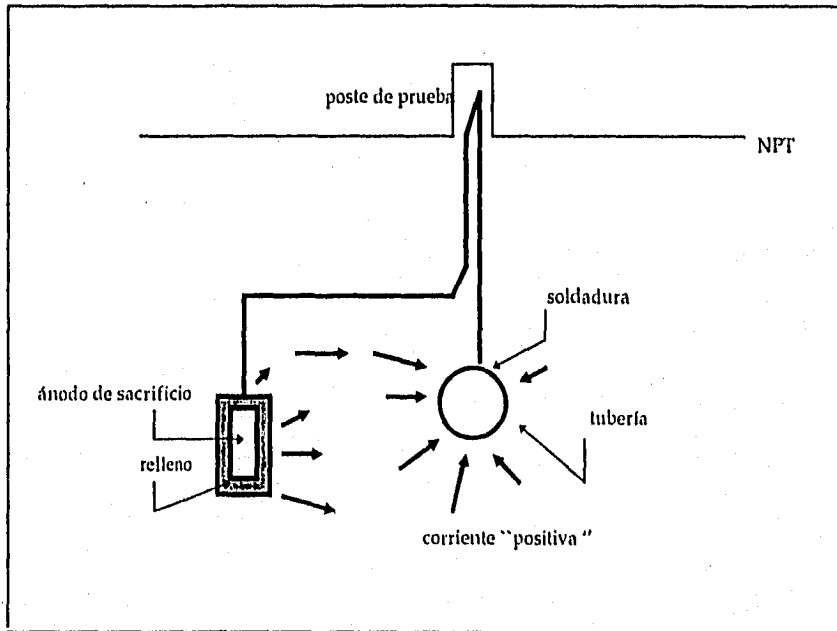


FIGURA 19. Efecto del relleno en una tubería enterrada (25) .

| MATERIAL | MEDIO | RESISTIVIDAD Ω -cm |
|-----------------------|-------|---------------------------|
| Al | Agua | Hasta 150 |
| Zn | | Hasta 500 |
| Mg(-1.5V) | | Hasta 500 |
| Zn con relleno | Suelo | Hasta 1 150 |
| Mg(-1.5V) con relleno | | Hasta 4 000 |
| Mg(-1.7V) con relleno | | 4 000 - 6 000 |

CUADRO 5. Anodos de sacrificio recomendados en función de la resistividad del medio ⁽²⁹⁾.

Las ventajas y desventajas del uso de ánodos de sacrificio están concentradas en el cuadro 6.

Para cada ánodo enterrado o sumergido, el valor de su resistencia ⁽²⁸⁾ estará expresada por:

$$R = \frac{\rho}{2\pi L} (\ln 4L/r - 1) \dots (13)$$

| VENTAJAS | DESVENTAJAS |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Instalación sencilla. 2. Fuente de corriente no necesaria. 3. No existen problemas por interferencia. 4. Costo de mantenimiento bajo. 5. Distribución de corriente uniforme. 6. Es posible la modificación del número de ánodos. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Corriente suministrada limitada a la vida del ánodo 2. No recomendada en medios de resistividad alta. 3. Costo inicial alto. 4. Cuando la estructura a proteger no se encuentra revestida, el consumo de ánodos es alto. |

CUADRO 6. Ventajas y desventajas de los ánodos de magnesio ⁽²⁶⁾.

Donde:

R = Resistencia ánodo, (Ω).

L = Longitud, (cm).

ρ = Resistencia del medio, ($\Omega \cdot \text{cm}$).

r = Radio equivalente (cm), radio de un cilindro de igual superficie transversal que el ánodo consumido al 60 %. Para un ánodo cilíndrico :

$$r = (0.6 s / \pi)^{1/2}$$

s = Superficie.

y la intensidad suministrada por el ánodo, obedeciendo la ley de Ohm es:

$$I_A = \frac{V}{R_A} \dots\dots (14)$$

Donde:

V = Diferencia de potencial entre el potencial de disolución del metal y el potencial de protección.

Este último viene dado por la ecuación de Nernst cuando la concentración de sus iones es de 10^{-6} M, de tal forma que, para el $Fe^{2+} = 10^{-6}$:

$$E_{prot.} = -0.44 + (0.059 / 2) \log 10^{-6} = -0.62V.$$

Por otro lado, el producto de la superficie a proteger por la densidad de corriente de protección nos dará la corriente total (I_r) para la protección catódica, por lo que el número de ánodos será :

$$n_A = \frac{I_r}{I_A} \dots\dots (15)$$

Además, la vida útil de un ánodo es función de la capacidad de corriente, peso, intensidad del mismo, así como de un factor de utilización (μ generalmente con valor de 0.85), y están relacionados por :

$$Vida = \frac{Q w \phi \mu}{I} \dots\dots (16)$$

Donde : Q = Rendimiento de corriente, A-año/Kg

w = Peso del ánodo, Kg.

ϕ = Rendimiento, porcentaje.

I = Intensidad, A.

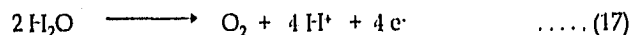
μ = Factor de utilización.

3.3.2. PROTECCION CATODICA POR CORRIENTE IMPRESA (PCCI).

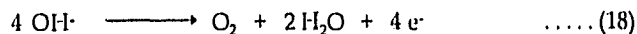
Esta es otra forma de proteger catódicamente a los metales, y se logra mediante la conexión de éstos al polo negativo de una fuente de corriente continua (que se puede lograr con corriente alterna rectificada), mientras que el polo positivo de esta se conecta a un electrodo inerte también llamado auxiliar (2,25).

La corriente suministrada se usa para 'imprimir' (26) una corriente requerida y lograr así la protección del material. Este dispositivo es el mostrado en la figura 14, y el diagrama eléctrico está presentado en la figura 20. Por lo tanto, el equipo necesario para un sistema PCCI es : a) un ánodo dispersor, inerte o auxiliar; b) una fuente de corriente continua (o rectificador en caso de corriente alterna) y c) una conexión entre ellos lograda mediante un cable conductor.

A diferencia del método anterior, los ánodos usados en este método no son necesariamente anódicos respecto al hierro, es más, casi nunca lo son; además de que son poco o nada consumibles. De esta forma, en electrolitos con pH menor que 7.0, la reacción del ánodo es la oxidación del agua en lugar de la disolución del metal mediante :



Y a pH mayor de 7.0, la reacción es la oxidación de los iones hidroxilo :



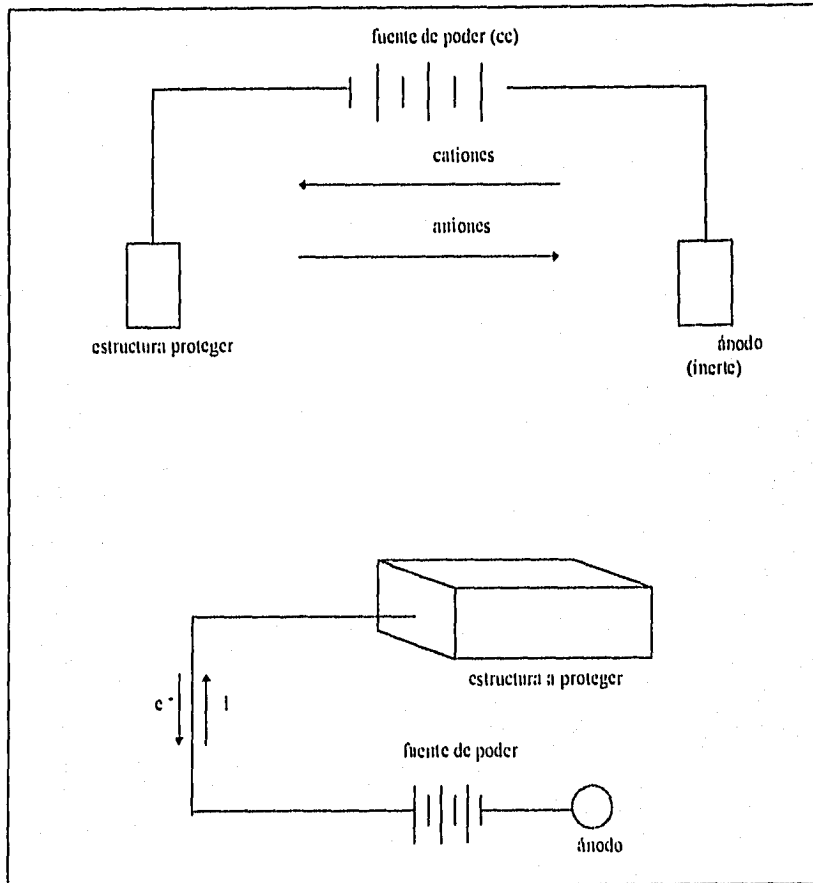
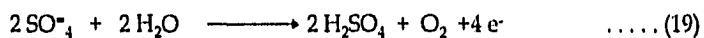


FIGURA 20. Esquema eléctrico de un sistema PCCI⁽²⁶⁾.

Si hay presentes iones sulfato (1,9,12) , la reacción que tiene lugar es la siguiente :

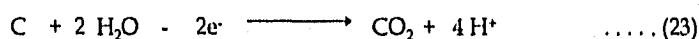
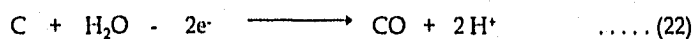


La evolución del cloro es la reacción que tiene lugar sobre la superficie del ánodo en presencia de iones cloruro :



El cloro podrá entonces reaccionar con el agua y formar ácido clorhídrico y/o hipocloroso. Este último no se disuelve y forma iones de hidrógeno.

Cuando se usa el 'relleno' en estos sistemas, las reacciones anódicas ocurrirán en la superficie de las partículas de coque :



Lo que contribuye a disminuir el pH del medio.

Fuentes de poder. La fuente de poder es un transformador-rectificador que convierte la corriente alterna para alcanzar el voltaje necesario. Estas fuentes son generalmente construidos a la medida para cada aplicación y pueden usarse uno por ánodo o grupos de ellos en función del tamaño del sistema. Un requisito indispensable es que esta corriente se mantenga constante con el paso del tiempo.

Otra forma de suministrar la corriente al sistema consiste en aprovechar la energía solar mediante dispositivos a base de silicio, los cuales convierten la luz del sol en electricidad que a su vez es usada también en la recarga de baterías. Estas baterías proveen de la corriente al sistema cuando no hay luz solar o es muy poca.

Un diseño ya construido ⁽³⁾ consiste en paneles hechos a base de celdas solares de silicio individuales conectadas en serie para formar módulos, los cuales están conectados en paralelo para formar un panel único de aproximadamente 12 A y 4 V de salida. Puesto que cada sistema requiere de una intensidad distinta, se puede instalar un controlador o reóstato para suministrar solo la corriente necesaria, además de un regulador de voltaje.

También se puede suministrar la corriente mediante un generador termoeléctrico, cuyo fundamento es usar una caldera para calentar un líquido orgánico en un generador de vapor. Este vapor mueve el dispositivo activador de una turbina, produciendo energía al eje de un alternador, donde regenera la corriente alterna. El vapor es recolectado y condensado para llevarlo nuevamente a la caldera. La corriente alterna producida pasa por un rectificador para ser usada como corriente continua en el sistema.

En este tipo de sistema se usan electrodos de referencia ya sea de zinc, plata/cloruro de plata o cobre/sulfato de cobre, ya que estos determinan la corriente que la fuente debe suministrar, y su mal funcionamiento implica una gran falla en todo el sistema, puesto que puede entonces suministrarse un voltaje por encima o por debajo del valor de protección. En el cuadro 7 se muestran los electrodos mencionados, así como sus características de potencial.

De los cuatro electrodos citados, el más comúnmente usado en estructuras enterradas es el de cobre, no así en medios marinos debido a que su contaminación en éstos llevaría a una lectura errónea. Por este motivo, los más recomendados en estos casos son los de zinc y plata; aunque este último en menor grado debido a las concentraciones de cloruro en el mar.

Se incluye el electrodo de calomelanos como una comparación, ya que éste no se usa frecuentemente debido a su fragilidad.

| TIPO | REACCIÓN ELECTROQUÍMICA | COEFICIENTE | POTENCIAL 25°C (E vs ENH) |
|--|---|-------------|--|
| a) Zinc/agua de mar | $Zn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Zn^0$ | | E 0.8 V |
| b) Ag/AgCl, Cl ⁻ | $AgCl + 1e^{-} \longrightarrow Ag + Cl^{-}$ | -0.6 mv/°C | E=0.2224 - 0.0591 log(Cl ⁻) /KCl/=(0.1M), E=0.222 V Agua de mar E=250 V |
| c) Cu/CuSO ₄ , SO ₄ ²⁻ | $Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu^0$ | -0.9 mv/°C | E=0.34 + 0.295 log(Cu ²⁺) CuSO ₄ sat., E=0.318 V |
| d) Calomelanos Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻ | $Hg_2Cl_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2Hg^+ + 2Cl^{-}$ | -0.9 mv/°C | E=0.276- 0.059 log(Cl ⁻) KClsat. E=0.244 V |

Cuadro 7. Electrodos de referencia usados con mayor frecuencia en un sistema PCCI (26,30).

Anodos. Los ánodos requeridos para un sistema PCCI deberán ser, por un lado, resistentes a la corrosión; y por el otro, durables en el medio en los que son usados (especialmente los ácidos), evitando que se presenten las reacciones que se describieron antes.

Un buen ánodo de corriente impresa ⁽²⁹⁾ deberá contar además con :

- a) Un bajo consumo del material, buena durabilidad.
- b) Una densidad de corriente elevada.
- c) Un tamaño tan pequeño como sea posible.
- d) Una excelente resistencia mecánica, y
- e) Un elevado potencial de ruptura (potencial máximo anódico).

Los ánodos son cubiertos con un relleno (al igual que los ánodos de sacrificio) ^(25) que consiste en una capa gruesa de coque y una mezcla de tres cuartas partes de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) por un a cuarta parte de NaCl.

Los materiales con los que se elaboran los ánodos de corriente impresa son muy variados, y destacan los siguientes :

1. Grafito. El grafito es un material de muy fácil obtención y se usa normalmente en medios con altas concentraciones de cloruros, ya que presenta un gran rendimiento en sistemas donde predomina la evolución del cloro. En estas condiciones, su consumo cae hasta un rango de 0.14 a 0.23 kg/A·año. Sin embargo, en medios con altas concentraciones de sulfatos, aquél se consume a una velocidad por encima de los 0.9 k-g/A·año.

El grafito es relativamente suave, y no es recomendable en aguas con altos flujos, ya que el material puede corroerse. Además, debe evitarse en usos donde esté sujeto a cavitaciones y en medios con temperaturas por encima de los 50°C, evitando así el incremento en su velocidad de consumo. Debido a que el grafito es frágil, debe ser manejado cuidadosamente durante su instalación para evitar su rompimiento.

Por ser un material poroso, los gases producidos pueden introducirse a los poros internos y deteriorarlo mecánica y químicamente. En ocasiones esto

genera ablandamiento y endulzamiento del material. Sin embargo, este problema se puede disminuir tratando al ánodo con cera, aceite o resina.

Se utiliza en terrenos de resistividad media, y sus dimensiones se encuentran entre 900 y 2 000 mm de longitud y hasta 100 mm de diámetro.

2. Silicio (ferrosilicio). Consiste en una matriz dura de silicoferrita en la cual la mayor parte del carbón se encuentra en forma de hojuelas de grafito en los espacios intergranulares. Aleando este material con cromo, se puede eliminar el grafito, dando más firmeza al ánodo.

El buen rendimiento de estos materiales depende en gran parte de la formación de dióxido de silicio hidratado que cubre al ánodo con una capa delgada y que además sirve como protección al mismo ánodo. Esto se logra siempre y cuando la aleación tenga al menos 14.5 % de silicio.

El ferrosilicio es altamente resistente a la corrosión en soluciones ácidas y en general en condiciones húmedas; no así en condiciones aireadas (donde la capa de óxido pierde sus propiedades protectoras) o suelos ricos en cloruros y sulfatos, situaciones en las cuales el consumo del ánodo se eleva considerablemente.

Comparándolo con el grafito, el ferrosilicio es más frágil, pero menos susceptible a la erosión o a la abrasión. Sin auxiliares de relleno, este material actúa como el primero, mientras que si se instala con el relleno, y si la reacción anódica predominante es la evolución del oxígeno, el ferrosilicio trabaja mejor que el grafito.

El consumo a intensidades elevadas se encuentra cercano a 0.25 Kg/A-año, y es recomendado en suelos de resistividad media. Sus dimensiones comerciales varían en el rango de 230 a 1 500 mm y de 30 a 115 mm de longitud y diámetro, respectivamente. Sin embargo, se han usado ánodos más pequeños para proteger tanques de almacenamiento de agua, y más grandes para usos especiales en aguas marinas.

3. Metales preciosos platinados (Titanio, Tántalo, Niobio). Estos materiales son usados debido a su alta eficiencia y a que pueden trabajarse a corrientes mucho más altas a las que se trabajan otros materiales. El niobio es el

más caro de los tres, pero presenta una gran conductividad eléctrica. Los tres presentan una excelente estabilidad en agua de mar a altas densidades de corriente.

Donde la reacción predominante es la evolución del cloro, el platino se consume a una velocidad de 1.17×10^{-2} Kg/A·año, y se eleva hasta casi diez veces cuando la reacción predominante es la evolución del oxígeno.

El titanio es usado generalmente en agua de mar, aguas dulces y raramente en suelos. El voltaje máximo al que puede ser sometido un ánodo de este material es de 12 V (voltajes más elevados permiten la formación de óxido, perjudicial para el mismo ánodo), mientras que en aguas dulces se puede trabajar hasta con 45 V. En cualquiera de los dos casos, su salida máxima de corriente es de aproximadamente $3\ 000$ A/m². En suelos, su diseño deberá ser hecho uniendo el ánodo directamente al material de relleno. Con este dispositivo se logran densidades superiores.

Los factores que afectan en forma adversa a este tipo de ánodos son, entre otros :

a) Acidez del medio. A un pH bajo, el ánodo queda inservible. El ataque ácido degrada con más facilidad al niobio que al platino y al tántalo

b) Formación de escamas y suciedad, debido a materiales orgánicos.

c) Baja onda de frecuencia en la corriente alterna y cambios cortos de corriente.

4. Plomo y aleaciones de plomo. La aleación de plomo más utilizada es la compuesta por 1-2 % de plata y 6 % de antimonio. El buen funcionamiento de estos ánodos depende, en gran parte, de la formación de peróxidos, que además evita su desgaste excesivo. Se usa generalmente en agua de mar, pero no debe ser usado en aguas dulces. En el primer caso, estos materiales alcanzan una corriente máxima de salida de 270 A/m², y su desgaste fluctúa entre 0.2 y 0.5 Kg/A·año.

5. **Chatarra de hierro.** Es el más económico de todos estos materiales, pues consiste en deshechos de estructuras de hierro. Su consumo se encuentra entre 6 y 11 Kg/A·año en función de la naturaleza del deshecho. Su uso está restringido en terrenos de resistividad elevada, suelos barrosos y a suelos arenosos del fondo del mar, donde la dispersión de los productos gaseosos (cloro e hidrógeno) de la reacción anódica se dificulta.

6. **Oxido de metales (Anodos Dimensionalmente Estables).** Llamados ánodos dimensionalmente estables porque permanecen sin cambios no importando su forma, geometría o dimensiones durante su período de trabajo, estos ánodos consisten en un recubrimiento de óxido de rutenio y titanio en una base de titanio puro. Este recubrimiento es conductor y presenta una pérdida de peso de 1.0×10^{-6} Kg/año, y hace al ánodo un material cristalino y duro, por lo que no requiere de la formación de una película secundaria para trabajar eficazmente sobre estructuras enterradas, las cuales generalmente tienen un pH cercano a 1.

Con densidades de corriente mayores a 100 A/m^2 , estos materiales tienen una sobrecarga menor de 0.004 V en medios clorados. Cualquier otra reacción diferente a la evolución del cloro (por ejemplo la del oxígeno o la oxidación del metal, en menor grado) que incremente la acidez del medio no perjudica la capa del óxido del metal.

Debido a sus propiedades metálicas, este material resiste cambios repentinos de corriente y puede tener una capacidad de corriente de hasta 1000 A/m^2 , pero tiene la ventaja de que su costo respecto a los ánodos de niobio y titanio es 20 % menor.

Otros ánodos similares son los cerámicos pesados, compuestos de un recubrimiento de subóxidos de titanio. Estos cerámicos son resistentes tanto a la oxidación como a la reducción en medios básicos y fuertemente ácidos. En el cuadro 8 se dan las características principales de los ánodos de este tipo.

| <i>CUALIDAD</i> | <i>VALOR</i> |
|-------------------------|---|
| Resistividad eléctrica. | 250 a 1000 x 10 ⁻⁶ Ω-cm. |
| Expansividad térmica. | 5 x 10 ⁻² cm/°C. |
| Conductividad térmica. | 10 a 20 W/m·°K. |
| Módulo de ruptura. | 100 Mpa. |
| Punto de fusión. | 1400 °C. |
| Densidad. | 2.5 a 4.0 g/cm ³ . |
| Estabilidad térmica | 350°C en aire, 1350°C en atmósferas sin oxígeno |

CUADRO 8. Características de los ánodos cerámicos pesados (27).

4. APLICACIÓN DE PROTECCIÓN CATÓDICA EN TUBERÍAS ENTERRADAS, TANQUES Y RECIPIENTES.

Para seleccionar el tipo de protección catódica óptimo (1) para un determinado sistema deben considerarse factores como, costos, viabilidad, técnicas, estudios del medio, etc. Para esto se debe tomar en cuenta las ventajas de cada una de las técnicas. A continuación se describen algunas aplicaciones de la protección catódica incluyendo las dos posibilidades.

4.1. PROTECCION CATODICA DE TUBERIAS ENTERRADAS.

4.1.1. Con ánodos de sacrificio.

En una estructura enterrada, se tomarán en cuenta los siguientes factores:

a) Resistencia del circuito dado por la resistencia a tierra de los ánodos y de la estructura y por la resistencia de los conductores.

b) Densidad de corriente necesaria para llegar a un potencial de protección en todos los puntos. Con este valor, y la superficie de la estructura se encontrará la intensidad de corriente para proteger la estructura.

c) El potencial necesario, dado por la Ley de Ohm.

$$V_T = I_T R_T$$

El esquema típico de la protección ánodos de sacrificio de una tubería enterrada está mostrado en la figura 17, aunque también se puede instalar el ánodo de sacrificio en forma de brazaletes ⁽²⁹⁾ alrededor de la tubería, como se mencionó en el capítulo anterior. Este último dispositivo tiene la desventaja de que el consumo del ánodo solo puede monitorearse visualmente, mientras que el primer método permite una inspección del flujo de corriente debido a que las conexiones a la tubería están hechas por encima del suelo en un punto de prueba.

La distribución de los ánodos se calculará de acuerdo a los requerimientos de la tubería dictados por el medio sobre su longitud. Estos ánodos podrán ser agrupados en sitios de baja resistividad o extendidos a lo largo de la tubería para dar protección a todos los puntos.

La elección adecuada de un sistema de ánodos de sacrificio depende del costo de instalación y/o mantenimiento. Para tramos cortos de tubería, el sistema deberá ser muy económica, pero para tramos demasiado largos, esto solo es viable donde la resistividad del suelo sea baja.

La distancia mínima entre el (los) ánodo (s) y la tubería es de 1 a 3 m, y estarán conectados entre sí por cables con el grosor suficiente para evitar caídas de tensión apreciables.

Un buen recubrimiento en la tubería ⁽¹⁵⁾ ayuda en gran medida a la protección de la tubería e incrementa en un gran porcentaje la vida del ánodo de sacrificio, debido a que el desgaste de éste último es menor.

Cuantitativamente, esto significa lo siguiente: Si el metal está desnudo, la tubería necesitará 1.1 mA/m^2 para protegerse, mientras que con un recubrimiento óptimo, el sistema requerirá solamente de 0.003 mA/m^2 . El costo de estos dos dispositivos está representado en la figura 21.

El método de protección con ánodos de sacrificio depende de la existencia de una ruta de conducción desde el seno del suelo hacia la tubería. De ésta forma el ánodo se disuelve y se crea un flujo de corriente el cual polariza la tubería llevándola a los potenciales mostrados en la figura 22.

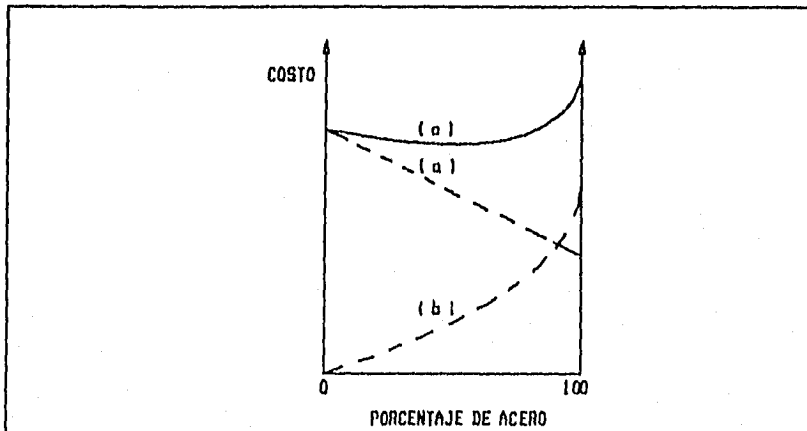


FIGURA 21. Costo comparativo aplicado a: (a) sólo protección catódica; (b) sólo recubrimiento; (c) protección catódica con recubrimiento (29) .

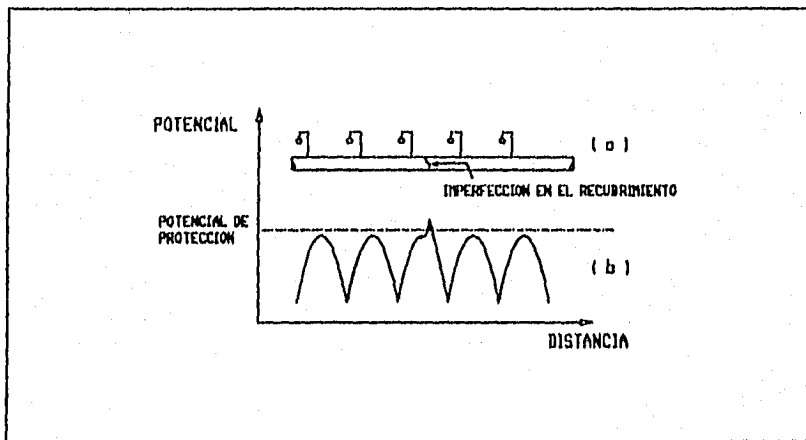


FIGURA 22. Estudio de una tubería protegida catódicamente (29) .
 (a) Localización de los ánodos.
 (b) Perfil del potencial a lo largo de la tubería.

El correcto esparcimiento de los ánodos es muy importante, ya que si este es muy grande, la polarización en los puntos más alejados de los mismos no será la suficiente para una óptima protección. El perfil del potencial depende en su totalidad del tipo de suelo y su buen funcionamiento requiere cuidado desde el diseño hasta los monitoreos una vez instalado el sistema de protección.

En ocasiones, los materiales son conducidos por tuberías de gran longitud. Para lograr un buen proyecto de protección catódica a estos dispositivos, debe reconocerse el trazado del terreno considerando la magnitud de las resistividades y sus variaciones (en el apéndice III se muestra un método para medir resistividades en un suelo), a la vez que se debe anotar de manera cuidadosa las disponibilidades de suministro de energía necesaria para el buen desempeño de los rectificadores.

La primera parte se logra colectando mediciones a ambos lados del eje de la tubería a aproximadamente 50m, y de asta 100 m para proyectos futuros. De igual forma, se debe anotar las fallas geológicas del terreno mismo, tomando muestras y analizándolas con el propósito de comparar los perfiles de resistividades.

Por otro lado, debe tomarse en cuenta las características propias del sistema como su diámetro y espesores de los tramos, así como la información del revestimiento que va a ser aplicado, el espesor, forma de aplicación y métodos de inspección.

Cuando la resistividad de los suelos son menores de 5 000 ohm/cm normalmente se usan lechos de ánodos los cuales proveen una mejor distribución de corriente a lo largo de la tubería. Los lechos instalados en forma vertical son más eficientes, ya que no se ven afectados por las variaciones de humedad. Son más caros de instalar que los lechos convencionales y es prácticamente imposible reparar cualquier daño al cable conductor, aún cuando estos sistemas utilicen el mismo tipo de ánodos que otros lechos.

4.1.2. Por corriente impresa.

Como se mencionó en la sección 4.1.1 la técnica PCCI es usada en donde la resistividad del electrolito es alta, la demanda de corriente es grande y se requiere un sistema de gran durabilidad. Los principios de diseño son similares a aquellos usados en los sistemas PCAS y la corriente total requerida es la misma para ambos sistemas.

La Figura 23 muestra una tubería protegida catódicamente por corriente impresa con un arreglo de ánodos y un transformador/rectificador como fuente de poder. El diseño del sistema de ánodos depende de la aplicación: si está lejos de la estructura o si existen superficies múltiples a proteger (como en tuberías interconectadas). Los ánodos pueden ser distribuidos a lo largo de la geometría de la superficie.

Un arreglo remoto de los ánodos agrupados unidos entre sí forman un lecho enterrado. Cuando este lecho está suficientemente lejos de la tubería (150 a 200 m), se puede proteger mayor longitud de la misma, como se observa en la figura 24. La distancia entre lechos, por ejemplo de un ducto de gas es aproximadamente de 20 Km.

Los transformadores/rectificadores usados como fuente de poder pueden ser manufacturados para un amplio rango de voltajes de salida y requerimientos de corriente, el transformador puede provenir de una línea de 1 o 3 fases, o de una fuente alterna como un generador impulsado por viento, de diesel o gas o usando la energía solar como se mencionó en la sección 3.3.2. Para áreas muy apartadas se recomienda el uso de diesel o gas.

El control de salida puede ser manual o automático, en función de la aplicación, variada de acuerdo a la señal monitoreada desde el electrodo de referencia.

De la gran variedad de ánodos existentes, los materiales más comunes para aplicaciones en tierra son, entre otros: el silicio con alto contenido de hierro, cerámicos recubiertos con titanio, etc.

Los ánodos están conectados en paralelo y pueden ser enterrados horizontal o verticalmente, rodeados de un relleno carbonáceo mezclado con cal para reducir la resistividad en los alrededores del ánodos.

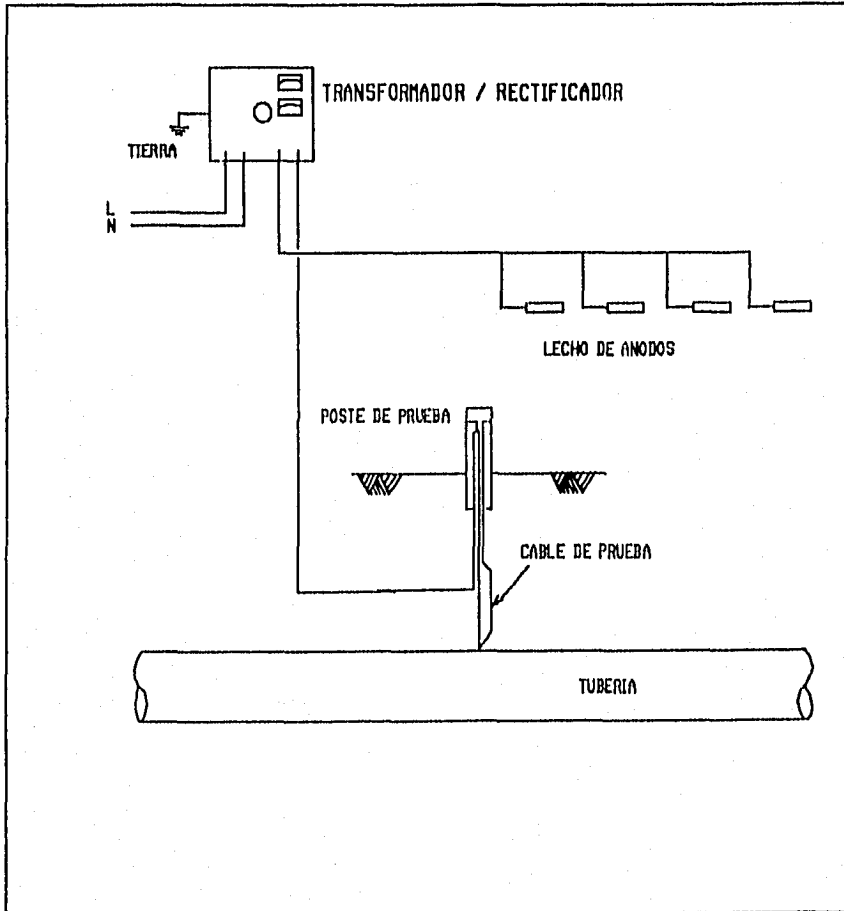


FIGURA 23. Esquema típico de un sistema PCCI (20) .

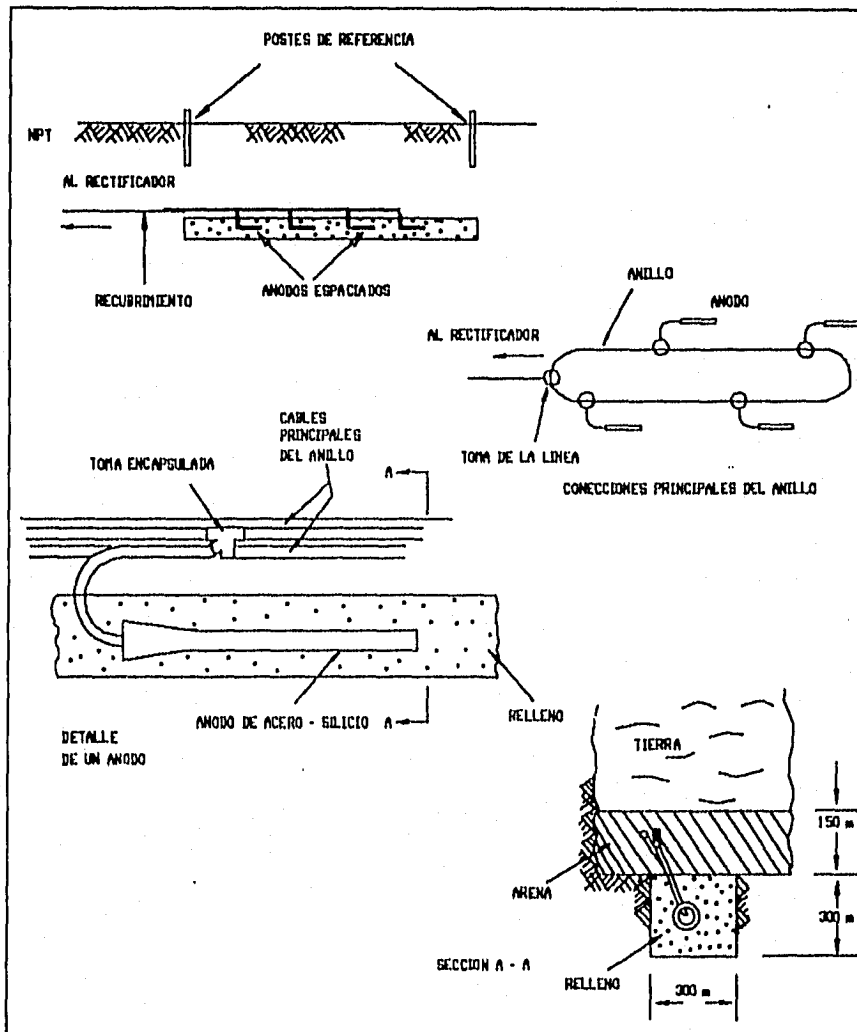


FIGURA 24. Detalles típicos de un lecho de ánodos (20) .

Las conexiones a los ánodos deberán ser protegidas tanto eléctrica como mecánicamente, debido a que la exposición de estas puedan generar altas velocidades de corrosión, provocando fallas y haciendo inservible la protección. Es además importante que cada lecho quede aislado y nunca debe conectarse a otros lechos, ánodos u otras estructuras metálicas enterradas.

4.2. PROTECCION DE TANQUES Y RECIPIENTES

4.2.1. Protección de exteriores (fondo de tanques enterrados en el suelo).

La mayoría de los tanques de almacenamiento descansan sobre el suelo, es más, algunos de ellos tienen el fondo enterrado en él, por lo que este tipo de estructuras son también susceptibles de corroerse.

Para un mejor beneficio en la protección de estas estructuras es recomendable un estudio del suelo, así como ensayos para determinar con más precisión la densidad de corriente requerida. Una elección anticipada de la localización del lecho de ánodos podrá ayudar.

Si la construcción del fondo de los tanques es excelente, la densidad de corriente requerida para la protección podría reducirse en un 20 o 25%, utilizándose así menos equipo y garantizando una excelente difusión de la corriente.

La aplicación de protección catódica a este tipo de estructuras ha sido acompañado de una amplia variedad de propuestas acerca de la ubicación de los lechos anódicos, así como del tipo del sistema de protección a utilizar.

El uso de ánodos de sacrificio se limita a aplicaciones en las cuales los tanques tienen diámetros pequeños y están aislados de otras estructuras metálicas enterradas de tal forma que los requerimientos de corriente sean mínimos. Los diseños de sistemas por corriente impresa han sido usados donde los requerimientos de corriente son mayores.

Algunos de las configuraciones más usadas (4,6) son las siguientes:

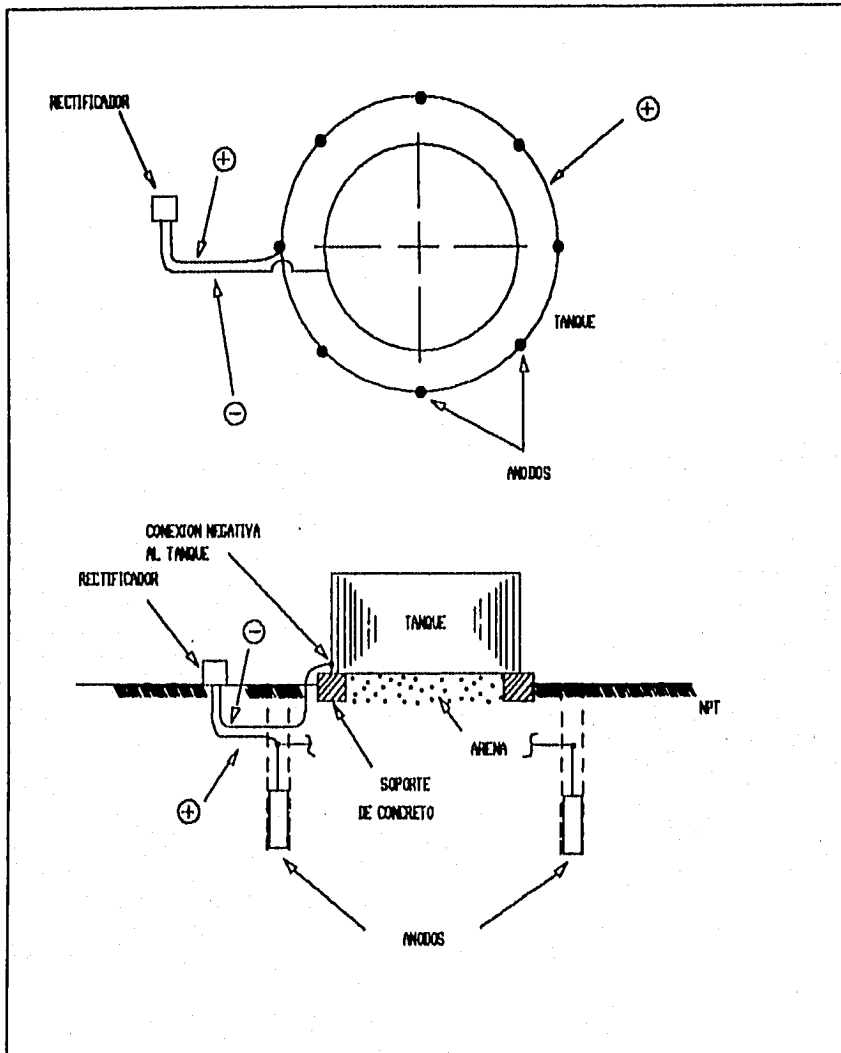


FIGURA 25. Instalación vertical de ánodos de corriente impresa (1.A) .

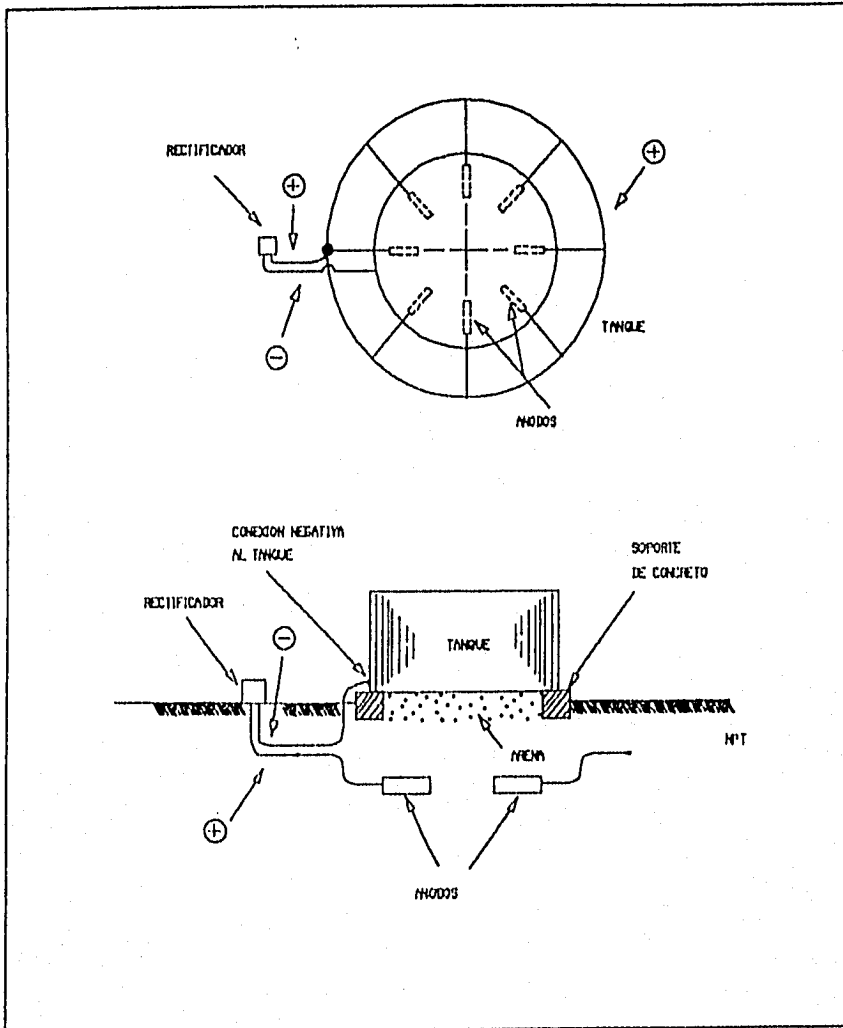


FIGURA 26. Instalación de ánodos en el fondo de un tanque (1,4) .

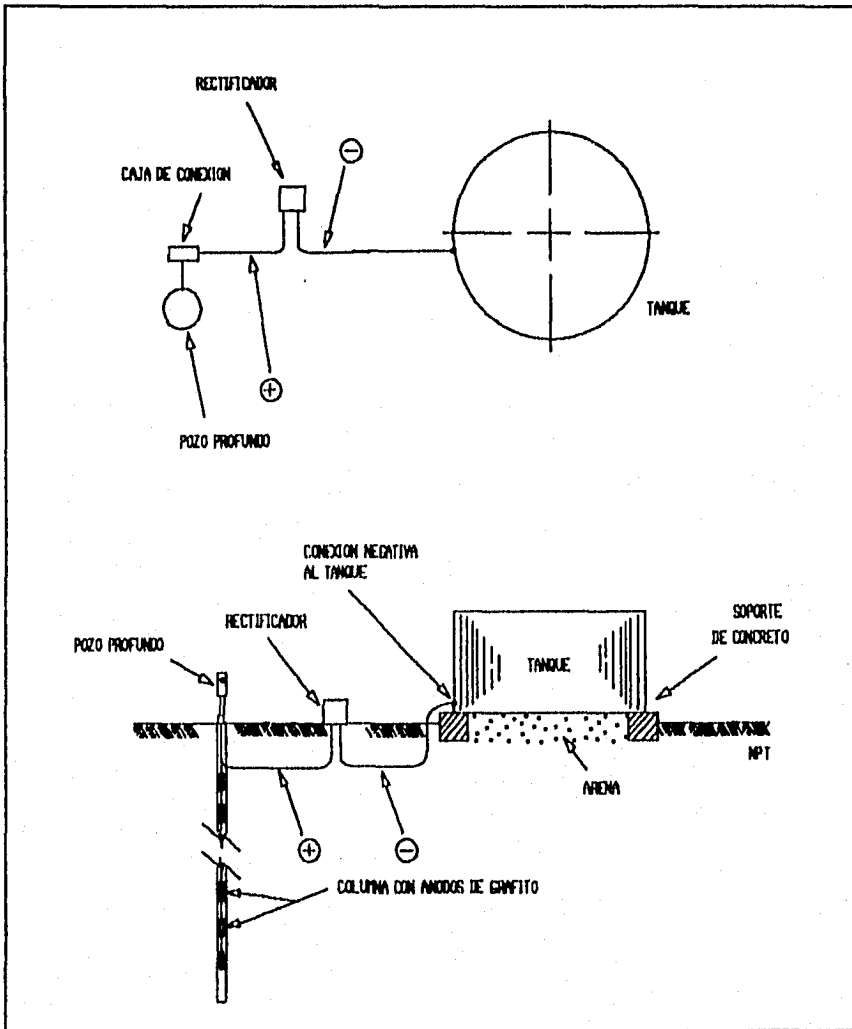


FIGURA 27. Instalación de ánodos en pozo profundo (1-A) .

a) Anodos horizontales o verticales instalados a lo largo de la periferia del tanque (Figura 25)

b) Anodos horizontales o verticales instalados debajo del fondo del tanque (Figura 26)

c) Anodos instalados en pozos profundos (Figura 27)

Cada sistema mencionado tiene sus ventajas y desventajas, y la selección de cada uno de ellos depende de los factores económicos y de diseño, además de los requerimientos operacionales.

Lo más importante en la selección del tipo de sistema es el método de verificación que el control de la corrosión ha llevado a cabo.

De esa forma, los procedimientos de monitoreo para determinar la satisfacción de los criterios reconocidos en la industria pueden no ser los adecuados analizando los grados de protección suministrados al tanque enterrado. A través de pruebas, se ha demostrado que:

- * Las mediciones del potencial estructura-tierra obtenidos en el perímetro del tanque no indica los actuales niveles de protección catódica en el centro, particularmente en los de gran diámetro.

- * Las medidas de potencial en el centro del tanque y en otras áreas por debajo de él son necesarias si se quiere un mayor campo de protección.

- * El nivel del contenido del tanque es un factor muy importante en la determinación del estado de la protección en determinadas áreas del fondo del tanque.

- * Ciertos tipos de diseños de protección catódica pueden no ser efectivos para proveer una adecuada protección en determinadas áreas del fondo del tanque.

- * Un diseño mejorado para lechos distribuidos, usando técnicas de perforación inclinada o con cierto ángulo (como se muestra en la figura 28) para colocar los ánodos por debajo del fondo del tanque puede mejorar la distribución de la corriente hacia el centro, reduciendo la tendencia de una distribución de la misma fluyendo hacia el perímetro.

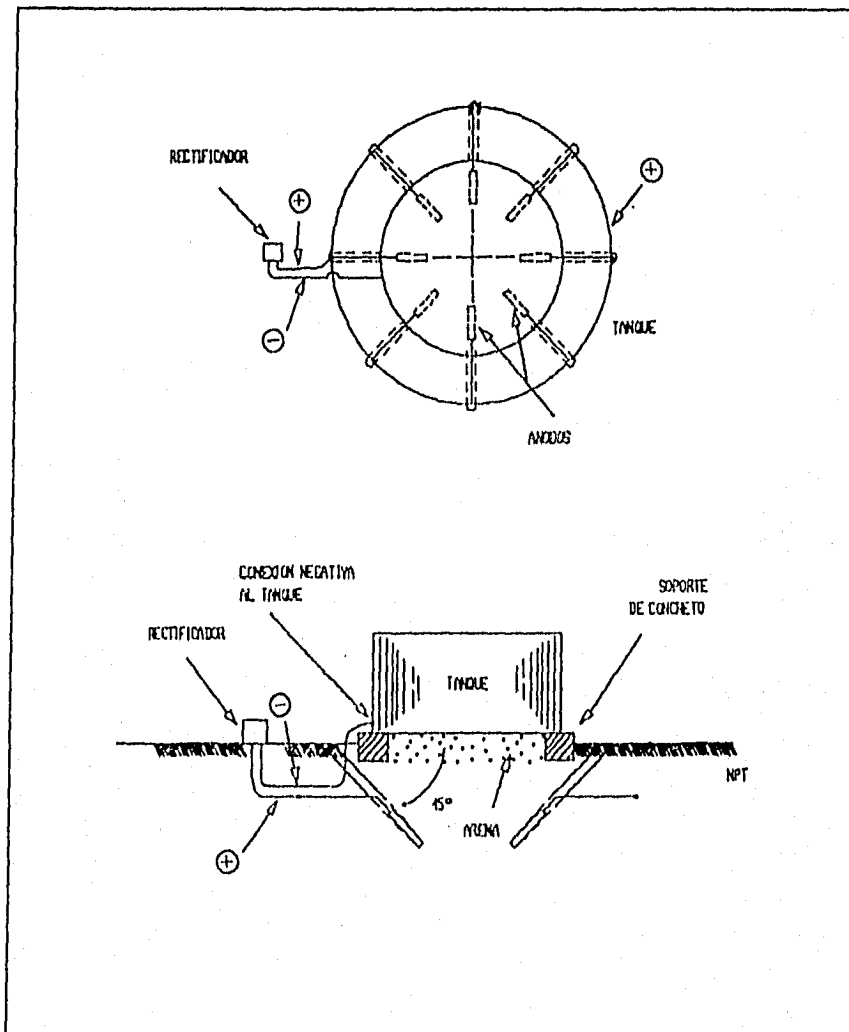


FIGURA 28. Anodos de corriente impresa dispuestos con un ángulo de 45° (1,4).

Por otro lado, si el sistema de protección se diseñó antes de la construcción, los ánodos podrían ser puestos por debajo del tanque y sus cables presentados cerca de los anillos de las paredes para una futura conexión al rectificador. Esta es una buena localización para optimar la distribución de la corriente, aunque no ampliamente usado, debido a que raramente se diseña un sistema de protección catódica antes de una construcción.

El uso de ánodos poco profundos a lo largo de la periferia del tanque o colocados con un ángulo determinado bajo el mismo puede ser el mejor dispositivo para obtener una adecuada distribución de corriente. Sin embargo, esos dispositivos requieren de una considerable cantidad de cable para los ánodos en las vecindades del tanque, y que están sujetos a daños cuando ocurren excavaciones cerca del mismo.

El más popular mecanismo implica la instalación de ánodos en una cama profunda cerca del tanque en la misma área de tanques ⁽¹⁰⁾. Con este mecanismo, los ánodos están alejados lo suficiente del fondo de los tanques, pero pueden ser usados para proteger el resto de ellos cuando así se desee. De ésta forma, la distribución de la corriente es similar a la que se obtiene cuando los ánodos se colocan directamente por debajo del recipiente.

Este tipo de disposición ofrece otras ventajas, entre ellas que la resistencia total (normalmente pequeña) entre la cama y la tierra y los cables de los ánodos instalados verticalmente minimizan los daños en futuras excavaciones.

El diseño de este tipo de dispositivos se propone para una capacidad de 25 a 50 amperes para una vida de operación de 15 a 20 años aproximadamente.

En algunos casos, se ha determinado que las medidas de potencial en el perimetro satisfacen uno de los diversos criterios, pero a través de pruebas especiales (por ejemplo: un electrodo de referencia, moviéndolo desde el centro del tanque hacia el exterior) se observa que los potenciales decaen al punto en el cual si es medido un pequeño cambio de potencial, es necesario una corrección de protección efectiva en el centro.

El lecho tiene una descarga hacia la atmósfera para prevenir el aumento en la evolución del gas alrededor de los ánodos (hidrógeno, oxígeno, cloro en función del medio) que pueda afectar la salida de corriente.

El cuadro 9, muestra una tabla que indica las mediciones obtenidas en esta técnica. Una comparación de los potenciales observados en el perímetro y el centro del tanque con una pequeña corriente aplicada es, en este caso, indicativo de una protección efectiva. Sin embargo, debe notarse que la diferencia de potencial entre el perímetro y el centro es del orden de 300 mV.

Por lo anterior, se observa que un estado adecuado para determinar en forma satisfactoria los niveles de protección catódica de fondos de tanques debe incluirse al menos una medición del potencial estructura-tierra tomada en el centro del recipiente.

En la construcción de nuevos recipientes, el problema de la medición del potencial en el centro de los mismos puede resolverse de cualquiera de las siguientes formas:

1. Instalando electrodos de referencia permanentes y un alambre guía por debajo del tanque hacia su perímetro donde pueda terminar en una estación de prueba para su uso futuro. El esquema típico está representado en la figura 29.

2. Instalando, como lo muestra la figura 30, una tubería de cloruro de polivinilo (PVC) o de fibra de vidrio para su uso en perfiles de potencial desde el perímetro hacia el centro.

En el caso de tanques ya existentes esto resulta un poco más difícil, pero no del todo imposible. Se puede hacer una perforación desde las afueras hasta el centro del tanque, colocando la tubería de PVC o fibra de vidrio perforada por debajo del tanque existente, igual que en la figura 30. Una vez listo el acoplamiento se puede instalar un electrodo de referencia desde la periferia hasta el centro del tanque, mientras se realiza un perfil de potenciales entre los dos puntos. Bajo esas condiciones, se puede observar fácilmente una descripción representativa de los niveles de protección en el centro del tanque.

Un método alternativo consiste en proteger los tanques con contenedores secundarios con listones o tiras de zinc⁽¹⁶⁾, como ánodos de sacrificio los cuales se colocan en la forma que se muestra en la figura 31. Esto se utiliza generalmente en tanques en los que se requiere la utilización de rellenos en el fondo (creando un 'fondo adicional' o en tanques donde se instala un nuevo fondo sobre el ya existente. Los rellenos que se utilizan generalmente son a base de polietileno dieléctrico y arena.

| POSICION DEL ELECTRODO DE REFERNCIA (m) | POTENCIAL (V, E CuSO4) |
|--|---------------------------|
| perímetro | -1.492 |
| 1.5 | -1.379 |
| 3.0 | -1.291 |
| 4.5 | -1.242 |
| 6.0 | -1.183 |
| 7.5 | -1.151 |
| 9.0 | -1.127 |
| 10.5 | -1.109 |
| 12.0 | -1.097 |
| 13.5 | -1.109 |
| 15.0 | -1.109 |
| 16.5 | -1.101 |
| 18.0 (centro) | -1.112 |

CUADRO 9. Mediciones de potencial obtenidos debajo del fondo de un tanque de 36.6 m de diámetro ⁽⁴⁾ .

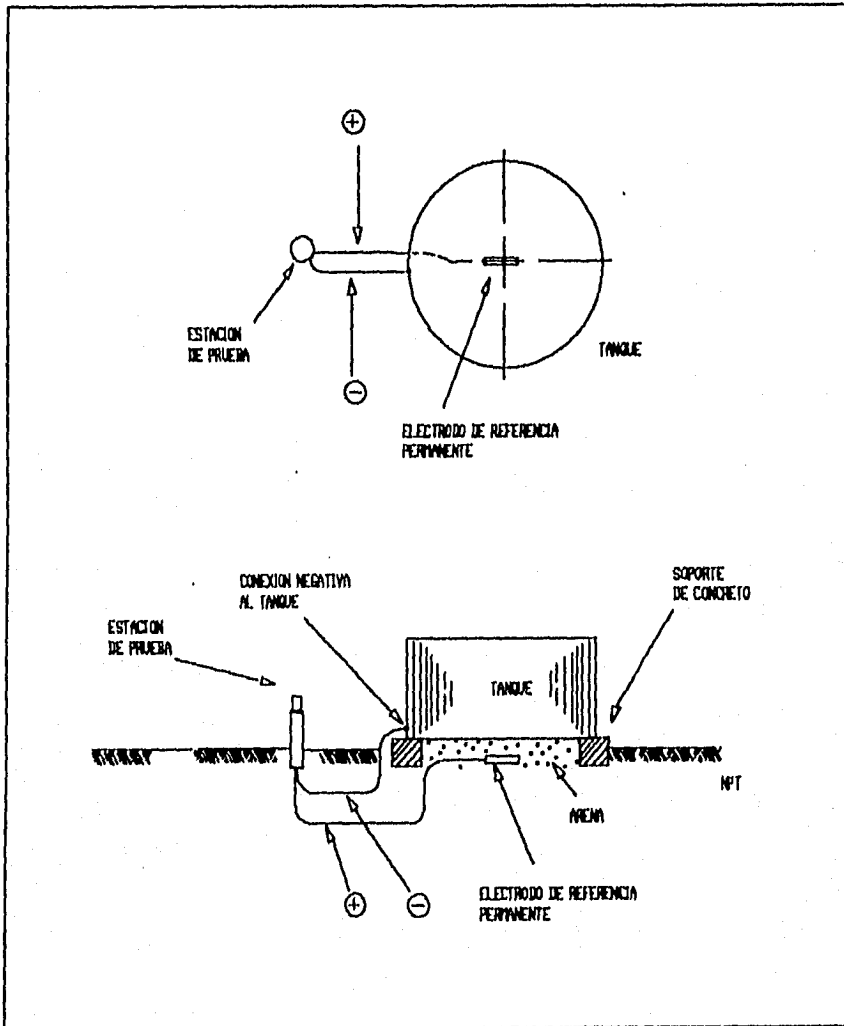


FIGURA 29. Instalación permanente de una estación de prueba y electrodo de referencia (1/4) .

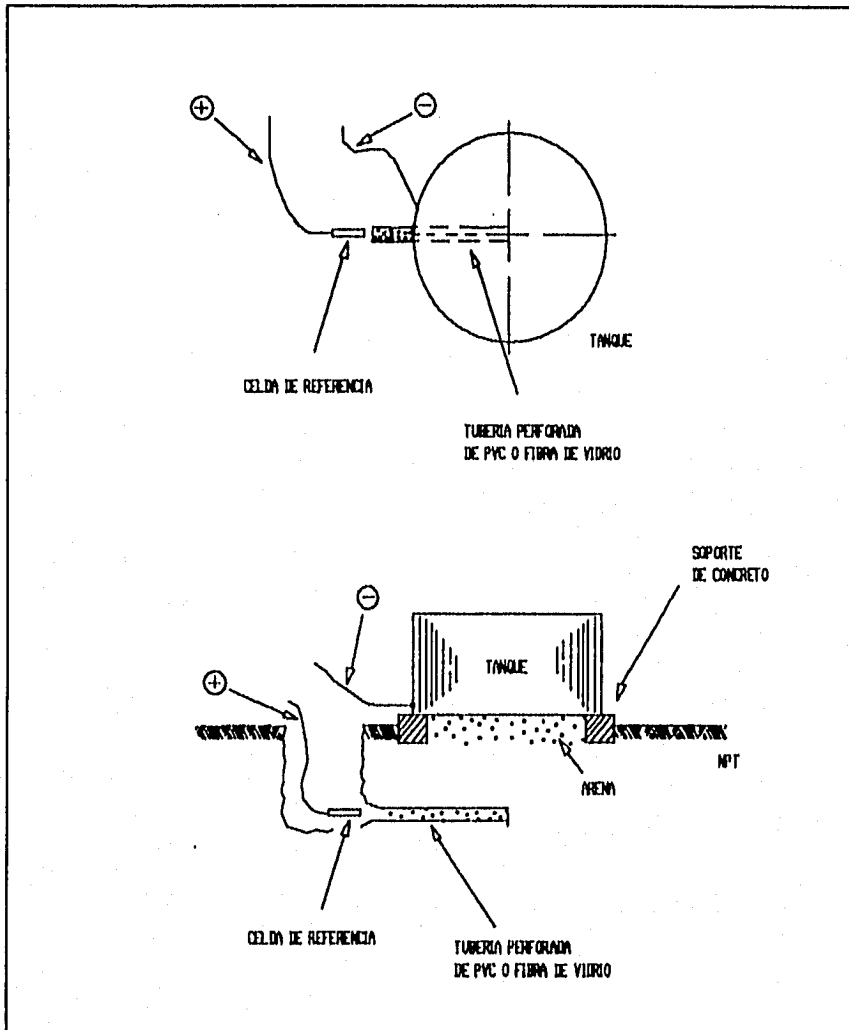


FIGURA 30. Instalación de una tubería perforada para el paso del electrodo de referencia en el fondo del tanque. (1,4) .

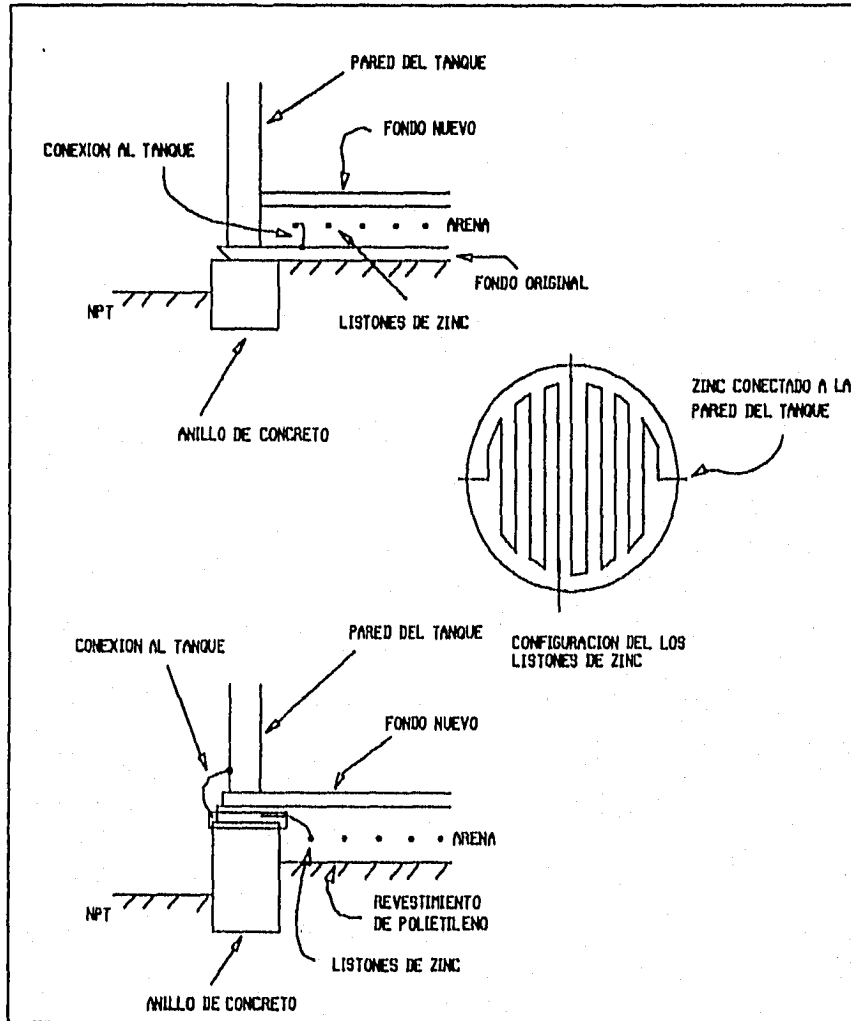


FIGURA 31. Protección de recipientes con contenedores secundarios o doble fondo usando listones de zinc (1).

4.2.2. Protección de interiores.

La forma más común de proteger el interior de los recipientes en general es por medio de un sistema PCAS⁽¹⁰⁾. Este método consiste en colgar, desde la parte superior del recipiente, el ánodo de sacrificio requerido, el cual queda sumergido en el fluido contenido en él. Los ánodos son unidos a bloques de concreto aislándolos del tanque, permitiendo que los productos de descomposición del ánodo no contaminen su contenido. El cable va soldado al tanque por la parte exterior y no deben estar bien distribuidos de redes del recipiente, a la vez de que deben estar bien distribuidos de forma que distribuyan la corriente uniformemente. La figura 32 ilustra éste dispositivo.

En los casos en el que el recipiente se encuentre sobre estructuras, se recomienda un sistema a PCCI que se muestra en la figura 33, en éste, los ánodos se colocan en hileras (entre 4 y 8 ánodos cada una) suspendidos en forma vertical en el interior del recipiente y uno en la elevación, y su longitud puede ser de asta la distancia entre el fondo y el domo del recipiente.

Se colocan además los electrodos de referencia de cobre - sulfato de cobre, uno en el cuerpo del recipiente y otro en el interior de la elevación para facilitar las pruebas de potenciales.

Debido a la naturaleza de las reacciones eléctricas, el sistema de protección puede ser instalado también sin necesidad de vaciar el contenido del recipiente. Los ánodos más recomendados son los de cobre recubiertos en un sustrato de titanio o bien los cerámicos.

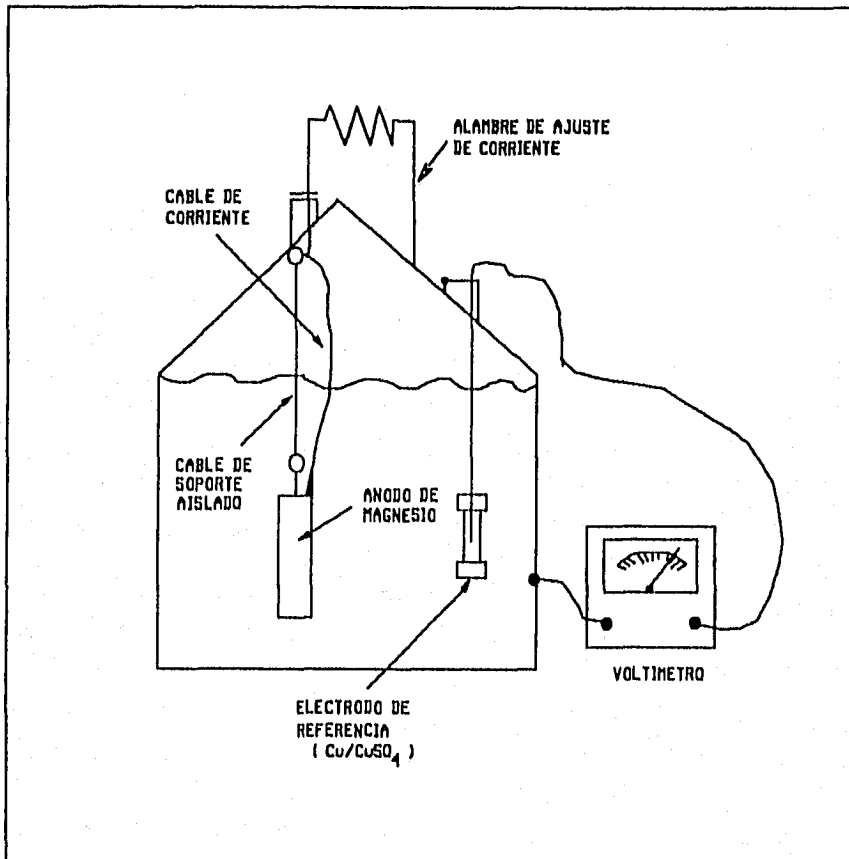


FIGURA 32. Sistema de protección catódica para un tanque de almacenamiento de agua (29) .

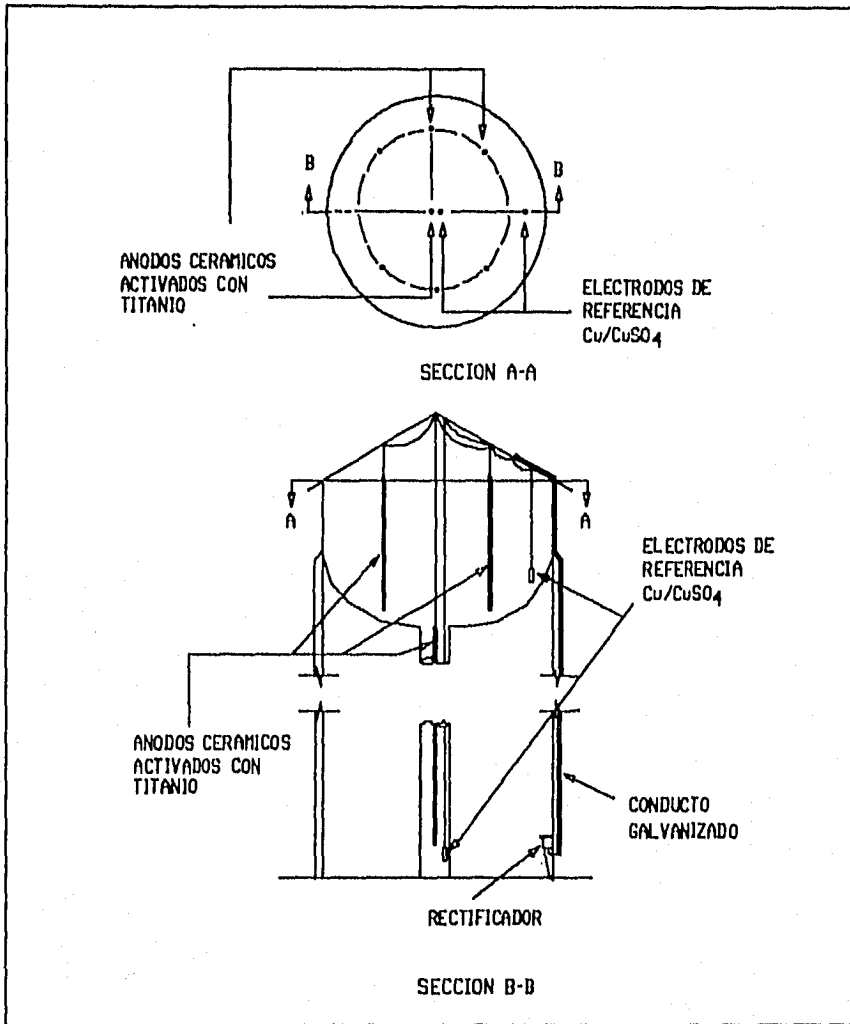


FIGURA 33. Protección de un tanque elevado usando un sistema PCCI (13) .

5. CONCLUSIONES.

La protección catódica debe ser, en esencia, parte fundamental del diseño de cualquier equipo o tubería en contacto con el suelo; de no ser así, puede generarse un costo adicional al momento que, una vez instalada la estructura, se quiera proteger por este medio.

Si bien existe una gran variedad de métodos para disminuir la corrosión, es necesario un estudio lo más detallado posible para definir el más conveniente. Es aquí donde la protección catódica podría presentar grandes ventajas sobre las demás técnicas, aunque la mayoría de los casos es conveniente la aplicación de dos o más de dichas técnicas en forma simultánea. Un ejemplo de esto es la protección catódica en tuberías revestidas con un aislante o pintadas. Esto disminuirá considerablemente los costos por reemplazo de ánodos en el caso de un sistema PCAS y el gasto de energía en el caso de uno del tipo PCCI, y facilitará además las tareas de monitoreo en ambos.

Otra gran ventaja de este método sobre los demás es la facilidad que se tiene para localizar fallas en el sistema, debido al monitoreo continuo del potencial al que la estructura está sujeto. De esta forma la integridad de la estructura puede ser prolongada en forma casi indefinida.

Una vez que se decidió por la protección catódica como medio para controlar la corrosión, será necesario ahora un estudio, tanto teórico como de campo, sobre las características mínimas necesarias para inclinarse por un sistema PCCI o uno PCAS. Estas características incluirán, por un lado, resistividad del suelo, facilidad o no del suministro de corriente, composición del terreno, etc.; y por el otro, el tamaño de la estructura, si hay o no otras estructuras cercanas o fuentes de corriente que puedan influir en el control de la estructura principal, así como la fácil adquisición de materiales para los ánodos a usar.

Todos estos factores en conjunto serán la clave para que un sistema de protección catódica cumpla con su objetivo final dependiendo, desde luego, de un buen mantenimiento del sistema mismo.

APENDICE I

**CUADROS DE MATERIALES USADOS COMO ANODOS DE SACRIFICIO
EN UN SISTEMA DE PROTECCION CATODICA DE ANODOS DE
SACRIFICIO.**

| PROPIEDADES | Mg | Zn | Al |
|--|---------------|--------|---------|
| Peso atómico (gr) | 24.32 | 65.38 | 26.97 |
| Peso específico a 20°C, g/cm | 1.74 | 7.14 | 2.70 |
| Punto de fusión (°C) | 651 | 419.4 | 660.1 |
| Resistividad eléctrica (cm) | 4.46x10 | 6.0x10 | 2.62x10 |
| Valencia | 2 | 2 | 2 |
| Equivalente-gramo | 12.16 | 32.69 | 9.0 |
| Equivalente electroquímico (mg/°C) | 0.126010.3387 | | 0.0931 |
| Capacidad eléctrica teórica (A-h/Kg) | 2204 | 820 | 2962 |
| Capacidad eléctrica teórica (A-h/dm) | 3836 | 5855 | 8051 |
| Capacidad eléctrica práctica | 1322 | 738 | 1491 |
| Rendimiento corriente (°/o) | 60 | 90 | 50 |
| Consumo teórico (Kg/A-año) | 3.98 | 10.69 | 2.94 |
| Consumo teórico (dm/A-año) | 2.3 | 1.5 | 1.1 |
| Potencial normal a 25°C (V vs Ag/AgCl) | -2.63 | -1.05 | -1.93 |
| Potencial disolución en agua de mar (V vs Ag/AgCl) | -1.55 | -1.05 | -1.85 |

Cuadro I. Propiedades y características electroquímicas de Mg, Zn y Al (26).

| METAL ANODICO | CAPACIDAD CORRIENTE TEORICA (A-año/Kg) | RENDIMIENTO % | FACTOR UTILIZACION % |
|---------------|--|---------------|----------------------|
| Zinc (Zn) | 0.094 | 90 | 85 |
| Aluminio (Al) | 0.340 | 90 | 85 |
| Magnesio (Mg) | 0.251 | 50 | 85 |

Cuadro II. Factores de utilización y rendimientos para ánodos de Mg, Zn y Al (26).

| COMPOSICION % /o | ESPECIFICACIONES MILITARES (USA) | |
|---------------------|----------------------------------|------------------|
| | MIL - A - 18001 | MIL - A - 18001G |
| Plomo (Pb) | 0.006 máx. | 0.006 máx. |
| Hierro (Fe) | 0.0014 máx. | 0.005 máx. |
| Cadmio (Cd) | 0.004 máx. | 0.025 - 0.15 |
| Cobre (Cu) | 0.005 máx. | 0.005 máx. |
| Aluminio (Al) | 0.1 máx. | 0.10 - 0.50 |
| Silicio (Si) | - | 0.125 máx. |
| Zinc (Zn) | resto | resto |

Cuadro III. Especificaciones para ánodos de Zn cuyo uso sea en ánodos de sacrificio (26).

| | MIL-A-1800 H | COMERCIAL | COMERCIAL |
|-------------|------------------|------------------|------------------|
| Cu | 0.005 máx. | 0.005 máx. | 0.3 máx. |
| Al | 0.10 - 0.50 | 0.025 - 0.100 | 0.075 - 0.125 |
| Si | 0.125 máx. | 0.002 máx. | 0.0015 máx. |
| Fe | 0.005 máx. | 0.003 máx. | 0.125 máx. |
| Pb | 0.006 máx. | 0.006 máx. | 0.005 máx. |
| Cd | 0.0025 - 0.15 | 0.3 - 0.50 | 0.9 - 0.6 |
| Rendimiento | 95% /o | 95% /o | 95% /o |
| Potencial | -1.05 vs Ag/AgCl | -1.05 vs Ag/AgCl | -1.05 vs Ag/AgCl |
| Capacidad | 780 | | |

Cuadro IV. Elementos de aleación utilizados para ánodos de sacrificio de zinc (26).

| DENOMINACION | Al | Cu | Fe | Ni | Mn | Zn |
|---------------|-----------|-------|-------|-------|-----------|------|
| Dovmetal J-l | 0.10 Máx. | 0.02 | 0.03 | 0.001 | 0.5 - 1.3 | - |
| Dovmetal H-l | 0.01 Máx. | 0.01 | 0.027 | 0.001 | 0.10 | 0.10 |
| Dovmetal H | 2.6 Máx. | 0.003 | 0.005 | 0.001 | 0.4 | 1.1 |
| Dovmetal Fs-l | 6.0 Máx. | 0.01 | 0.009 | 0.001 | 0.26 | 2.5 |
| Magnesio cell | 6.5 Máx. | 0.01 | 0.001 | 0.001 | 0.24 | 3.4 |
| Galvomag | 6.5 Máx. | 0.005 | 0.005 | 0.001 | 0.23 | 0.78 |

Cuadro V. Aleaciones de Mg utilizadas como ánodos de sacrificio especificando sus composiciones. (26).

| | MIL-A-21412 | COMERCIAL | COMERCIAL |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|
| Cu | 0.1 máx. | 0.02 máx. | 0.02 máx. |
| Al | 5 - 7 máx. | 5.3 - 6.7 máx. | 0.01 máx. |
| Si | 0.3 máx. | 0.1 máx. | - |
| Fe | 0.003 máx. | 0.003 máx. | 0.003 máx. |
| Mn | 0.15 máx. | 0.15 máx. | 0.5 - 1.3 |
| Ni | 0.003 máx. | 0.002 máx. | 0.001 máx. |
| Zn | 2 - 4 | 2.5 - 3.5 | - |
| Otros | 0.3 máx. (c/u) | 0.3 máx. (c/u) | Pb, Sn 0.01 máx. |
| Rendimiento | 50% /o | 50% /o | 50% /o |
| Potencial (V) | -1.50 vs Ag/AgCl | -1.50 vs Ag/AgCl | -1.50 vs Ag/AgCl |
| Capacidad (A-h/Kg) | 1100 | 1230 | 1230 |

Cuadro VI. Aleaciones de Mg y sus composiciones. (26).

| | MIL-A-21412 | COMERCIAL | COMERCIAL |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|
| Si | 0.11 - 0.21 | 0.1 máx. | 0.10 máx. |
| Fe | 0.10 máx. | 0.13 máx. | 0.13 máx. |
| Zn | 0.3 - 0.50 | 3.5 - 5.0 | 4.0 - 5.0 |
| Sn | - | - | 0.08 - 0.16 |
| Mg | - | 0.3 - 0.8 | - |
| Hg | 0.02 - 0.50 | - | - |
| In | - | 0.02 - 0.05 | - |
| Cu | 0.006 máx. | 0.006 máx. | 0.01 máx. |
| Otros | 0.02 máx. | 0.02 máx. | 0.02 máx. |
| Rendimiento | 95% /o | 90% /o | 50 - 60% /o |
| Potencial (V) | -1.05 vs Ag/AgCl | -1.05 vs Ag/AgCl | -1.10 vs Ag/AgCl |
| Capacidad (A-h/Kg) | 2830 | 2700 máx. | variable |

Cuadro VII. Aleaciones de Al y sus composiciones ⁽²⁶⁾ .

| ALEACION | POTENCIAL (V) Ag/Cl | POTENCIAL RESPECTO AL ACERO PROTEGIDO (-0.8) | CAPACIDAD DE DRENAJE DE CORRIENTE A-lv/Kg |
|--------------|---------------------|--|---|
| Zn* | -1.05 | -0.25 | 780 |
| Al-Zn-Sn | -1.07 | -0.27 | 2420 |
| Al-In | -1.15 | -0.35 | 2740 |
| Al-Hg | -1.05 | -0.25 | 2830 |
| Mg | -1.05 a -1.7 | -0.7 a -0.9 | 1050 a 1200 |
| Al-Zn-Hg | 3.2 a 3.0 | - | 2750 a 2840 |
| Al-Zn-In | -1.05 | - | 1670 a 2400 |
| C-Sentry* | -1.05 | - | 780 |
| Galvalum I** | -1.05 | - | 2640 |
| Galvomag*** | -1.05 | - | 1323 |

* (%), (Al, 0.4 - 0.6; Cd, 0.075 - 0.125; Cu, 0.005; Fe, 0.0014; Pb, 0.15; Si, 0.125; Zn, resto.).

** (%), (Cu, 0.006; Fe, 0.1; Hg, 0.02 - 0.05; Sr, 0.11 - 0.21; Zn, 0.3 - 0.5; otros, 0.02; Al, resto.).

*** (%), (Al, 0.01; Cu, 0.02; Fe, 0.03; Mn, 0.001; Ni, 0.001; Pb, 0.01; Sn, 0.01; Zn, 0.01; Mg, resto.).

Cuadro VIII. Características de las aleaciones comúnmente utilizadas en ánodos de sacrificio.⁽²⁹⁾

APENDICE II

CUADROS DE MATERIALES USADOS EN ANODOS EN UN SISTEMA DE PROTECCION CATODICA POR CORRIENTE IMPRESA.

| TIPO | PESO ESPECIFICO (g/cm ³) | CONSUMO (Kg/A·año) | DENSIDAD DE CORRIENTE (A/m ²) | | USO |
|--|--------------------------------------|----------------------|---|----------|---|
| | | | MAXIMA | PRACTICA | |
| ACERO | 7.8 | 9.0 | 5.0 | 1.0 | todos |
| CHATARRA | 7.0 | 0.45-1.0 | - | - | |
| GRAFITO | 1.6 | 0.1-1.0 | 10-100 | 2.5-40 | suelos, agua de mar y agua dulce. |
| HIERRO FUNDIDO | - | 4.5-6.5 | - | - | todos |
| HIERRO | - | 9.5 | - | - | todos |
| FERROSILICIO 0.95% C, 16% Si 0.75% Mn | 7.0 | 0.25-1.0 | 30-40 | | agua dulce, suelo |
| Fe-Cr-Si 0.95% C, 75% Mn 4.5% Cr, 14.5% Si | 7.0 | 0.25-1.0 | 270 | 10-100 | suelo, fondo marino y agua de mar |
| Pb-Ag (0%) | 11.3 | 0.2 | 300 | 30-65 | agua de mar |
| Pb-Ag (1.0%), Sb (6.0%) | 11.0 | 0.5 | 300 | 50-200 | (no fondos) |
| PLOMO-PLATINO | - | 0.1 | - | - | |
| TITANIO PLATINADO | 4.5 | 8 x 10 ⁻⁶ | 400 por cada micra de pt | 500-1000 | suelo con relleno no salinoso, agua dulce y agua de mar |
| NIOBIO PLATINADO | 8.4 | | | 500-700 | |
| TANTALO | 16.6 | | | 500-1100 | |
| PLATINADO | | | | | |
| TITANIO-OXIDO | | | | | |
| RUTENIO | 4.5 | 5 x 10 ⁻⁶ | 1100 | 700-1100 | todos |
| | | | | | |

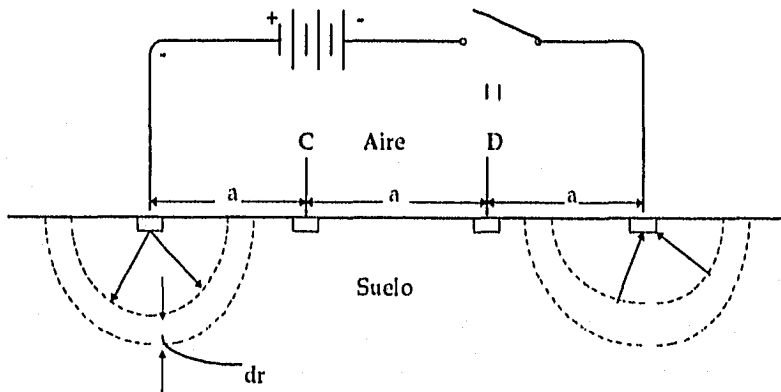
Cuadro IX. Materiales usados en ánodos de corriente impresa y sus propiedades (26) .

APENDICE III

METODO PARA CALCULAR RESISTIVIDADES EN SUELOS.

**DERIVACION DE LA ECUACION PARA DETERMINAR LA
RESISTIVIDAD DEL SUELO POR EL METODO DE LOS 4 ELECTRODOS.⁽³⁰⁾**

Se sitúan dos electrodos metálicos A y B separados por una distancia $3a$. Los electrodos de referencia C y D se sitúan separados entre sí por una distancia a , y a su vez y respectivamente a una distancia también entre A y B mostrado en la siguiente figura.



Hecha de la disposición del sistema de cuatro electrodos para determinar la resistividad.

- I = corriente total en circuito de la batería;
- $3a$ = distancia desde los electrodos A o B;
- ρ = resistividad del suelo;
- d = diferencia de potencial medida entre los electrodos C y D.

La densidad de corriente en el suelo adopta una simetría semiesférica a la distancia r de A o B = $\frac{1}{2} \pi r^2$. Por la ley de Ohm,

$$\frac{d\phi}{dr} = \frac{I}{2\pi r^2} \rho$$

$$\Delta \phi = \int_{r_1}^{r_2} \frac{I\rho}{2\pi r^2} dr = \frac{-I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

La diferencia de potencial entre C y D en razón de la corriente que sale de A = $\Delta\phi_1$.

$$\Delta\phi_1 = \frac{-I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{a} \right) = \frac{I\rho}{4\pi a}$$

Similarmente, la diferencia de potencial $\Delta\phi_2$ entre C y D en razón de la corriente que entra en el electrodo B = $I\rho / 4\pi a$. De aquí,

$$\Delta\phi (\text{total}) = \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 = \frac{I\rho}{2\pi a}$$

ó

$$\rho = 2\pi a \frac{\Delta\phi}{I}$$

BIBLIOGRAFIA

REVISTAS

1. Davis, G. J., Cathodic Protection in Refineries, Chemical Plants, and Storage Terminals, *Mater Perform.*, 1990, 29(9), 16-19.
2. Dexter, S. and Moettus L.N., On the Mechanism of Cathodic Protection, *Corr.*, 1985, 41(10), 598-607.
3. Evans, John, Solar Cathodic Protection of Coated Steel gas Distribution Piping in Soil, *Mater. Perform.*, 1986, 25 (4-6), 43-45.
4. Garrity, K. C. and Urbas, M., Cathodic Protection of External Tank Bottoms, *Mater. Perform.*, 1988, 27 (4), 32-35.
5. Gundry, R. P, Underground Pipeline Corrosion Control, *Mater. Perform.*, 1988, 27 (4), 9.
6. Hedborg, C. E., Cathodic Protection in Cook Inlet Artic Waters, *Mater. Perform.*, 1991, 30 (4), 24-28.
7. Haney, E. G., Zinc Sacrificial Anode Behavior at Elevated Temperatures, *Mater. Perform.*, 1986, 26 (4-6), 31-34.
8. Henthorne, M., Cathodic and Anodic Protection Control, *AICHE*, 1970, 73 - 79.
9. Holser, R.A. and Prentice, G., Current Distributions in Galvanically Coupled and Cathodically Protected Tubes, *Corr.*, 1992, 48(4), 332-340.
10. Juchniewicz, R. and Jankowski, J., Electrochemical Protection of Domestic Hot and Cold Water Systems, *Mater. Perform.*, 1991, 30 (1), 22-26.
11. Kessler, J. R., and Powers, G.R., Cathodic Protection Using Scrap and Recycled Materials, *Mater. Perform.*, 1991, 30 (6), 29-31.

12. Kroon, D.H., **Cathodic Protection Anodes Underground**, *Mater. Perform.*, 1989, 28 (1), 17-20.
13. Kumar, A. and Armstrong, M. D., **Cathodic Protection Designs Using Ceramic-Coated Anodes**, *Mater. Perform.*, 1988, 27 (4), 19-23.
14. Lalvani, S.B. and Patel, V. V., **A Model for Cathodic Protection of Materials and Its Application to Multiple Chloride Environments**, *Corr.*, 1990, 46 (9), 750-763.
15. Mills, G., **The Pipe Coating as an Engineered part of the cathodic protection system**, *Mater. Perform.*, 1988, 27 (12), 13-18.
16. Park, D. H., **Cathodic Protection of Aboveground Tank Bottoms with Secondary Containment Liners**, *Mater Perform.*, 1991, 30 (4), 22-25.
17. Prentice, P., **Modeling of Cathodic Protection Systems**, *AIChE Symp., Ser.*, 1990, 86 (278 perspect. Corros.), 22-23.
18. Prentice, G. And Holser, R. A., **Cathodic Protection Modeling of Galvanically Coupled Heat Exchangers**, *Corr.*, 1990, 46 (1), 75-84.
19. Salinas, D. R. and Bessone, J. B., **Electrochemical Behavior of Al-5%, Zn-0.1%, Sn Sacrificial Anode in Aggressive Media: Influence of its Alloying Elements and the Solidification Structure**, *Corr.*, 1991, 47 (9), 665-674.
20. Shepherd, W., **Protection of Pipelines from Corrosion by Cathodic Protection**, *Corr. Prev. Control*, 1987, 34 (4), 90-93.
21. Srinuicisan, R. and Murphy, J.C., **Analysis of Pulse Height in the Presence of Noise: Applications to Cathodic Protection**, *Corr.*, 1993, 49 (2), 94-98.

22. Turnipseed, S. P., **Cathodic Protection in Oilfield Brine**, *Mater. Perform.*, 1991, 30 (12), 22-24.
23. Walaszekowsky, J., **Possibilities for Increasing Effectiveness of Anode-Backfill Systems**, *Mater. Perform.*, 1991, 30 (7), 22-24.
24. Willis, A. D., **Impressed Current Cathodic Protection of a Caisson Structure for Artic Conditions**, *Mater. Perform.*, 1988, 27 (11), 25-29.

LIBROS

25. Avila, Javier and Genescá Joan, **Más allá de la herrumbre**, FCE-SEP-CONACYT, México, 1a. Ed., 1986, 110 pp.
26. Avila, Javier and Genescá Joan, **Más allá de la herrumbre II**, FCE-SEP-CONACYT, México, 2a. Ed., 1989, 156 pp.
27. Korb, J.L., Olson, L. O., **Metals Handbook V13: Corrosion**, 9ª ed., ASM International A. C., Ohio, 1987.
28. Schwertrre, Philip A., **Corrosion and Corrosion Protection Handbook**, 2ª ed. Marcer Dekker Inc. NY, 1989, 660 pp.
29. Trethewey, Keneth., Chanberlan, John, **Corrosion for students of Science and Engenering**, Longman Scientific and termical, London, 1988, 332 pp.
30. Uhligh Herbert, **Corrosion and Corrosion Control: Introduction to Corrosion Science and Engineering**, 2ª ed. John Willey and Sons. Inc., NY, 1972, 419 pp.