



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

“EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DUREZA DEL AGUA SOBRE  
EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ÁNODOS DE  
MAGNESIO”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A:

GARCÍA ROLDÁN VICENTE



MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente Dr. Joan Genescá Llongueras

Vocal Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Secretario I. Q. M. Marco Antonio Talavera Rosales

1er Suplente M. en C. Edgar Onofre Bustamante

2do Suplente Dr. Ricardo Orozco Cruz

Lugar donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de corrosión  
Edificio “D” Facultad de Química.  
Ciudad Universitaria  
UNAM

Asesor del tema:

\_\_\_\_\_  
Dr. Joan Genescá Llongueras

Supervisor técnico:

\_\_\_\_\_  
Dr. Ricardo Orozco Cruz

Sustentante:

\_\_\_\_\_  
Vicente García Roldán

## DEDICATORIAS

Dedico este trabajo a todas las personas que hicieron posible esto:

A mis padres

Francisco García Peña e Irma Roldán Argonza.

Por todos los sacrificios y empeño.

Su paciencia y cariño.

Por todo el apoyo incondicional.

Por que gracias a ustedes soy lo que he elegido.

Por fomentar en mi el trabajo y la responsabilidad.

A mis hermanos

José

Mi hermano mayor, un ángel  
que cuida de todos nosotros.

Rosa Guadalupe

Por todo el cariño y apoyo.

Francisco

Por ser una gran persona,  
responsable y trabajadora.

Todo mi respeto.

Mauro

Por tu forma de ser, por los consejos  
y apoyo que me brindas todos los días.

Rogelio

Al que más quiero, por tu alegría y  
libertad que has tenido.

Siempre estaré para apoyarte.

A mi mamá Flor  
Por tu ejemplo de voluntad y tenacidad.  
Por la fuerza para afrontar los  
momentos más difíciles.  
Por todo tu apoyo y cariño.  
Nunca te olvidare.

A mis tías Carolina y Estela  
Por todo el apoyo brindado a mi familia,  
todos los consejos y cariño.  
Gracias.

A mis tíos Vicente, Mauro y Roberto  
Por todos los consejos que me dieron,  
por que gracias a ellos soy una mejor persona.  
Por que siempre aprendo algo nuevo de ustedes.

A la familia García Peña y Roldán Argonza  
Gracias a todos mis tíos y primos  
por el apoyo y los grandes momentos.  
Por pertenecer a tan grandes familias.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México. Por permitirme ser parte de ella, gran formadora de mentes y espíritus libres.

Quisiera agradecer a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo:

Al Doctor Joan Genescá, por su apoyo y dedicación al presente trabajo, por ser un gran maestro y ejemplo como profesionista.

A Ricardo, por su orientación y supervisión de este trabajo.

A Carlos Rodríguez, por las facilidades, apoyo y orientación en la realización de este trabajo.

Al Doctor Francisco Javier, por haber dedicado su valioso tiempo a la revisión del presente trabajo.

A Marco Talavera, Carlos Alberto, Ángel, Edgar y Oscar, por sus consejos y comentarios durante la realización de este trabajo.

A mis compañeros de la Facultad: Fabián, Eduardo, Nery, Jorge, Daniel, Esteban, Luís, Mario y Jesús, con los que compartí grandes momentos y aprendí mucho de ellos.

A mis compañeros de la carrera: Sergio, Marco Antonio, Abel, Ernesto, Víctor, Adán, Carlos, Mauro, Bárbara, Allan, Hugo, Cristian, José Luís, Jorge y Giovanni que siempre me apoyaron y me impulsaron a ser mejor cada día.

A Joana por mostrarme lo hermoso de la vida, que nunca hay que rendirse ante las dificultades y que siempre se puede ser mejor.

# ÍNDICE

Introducción.	1
Objetivos.	2
Capítulo 1. Antecedentes.	4
1.1. Corrosión.	4
1.1.1. Corrosión química o seca.	4
1.1.2. Corrosión electroquímica o húmeda.	5
1.2. Celdas galvánicas.	5
1.3. Relación entre la termodinámica y la corrosión: Ecuación de Nernst.	7
1.4. La serie galvánica.	8
1.5. Serie electromotriz de potenciales estándar de electrodo.	8
1.6. Fundamentos de la protección catódica.	9
1.7. Criterio basado en condiciones termodinámicas.	10
1.8. Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio.	11
1.9. Características electroquímicas del zinc, magnesio y aluminio.	12
1.10. Ánodos de magnesio.	14
1.11. Calidad del agua.	15
1.11.1. Sólidos disueltos.	16
1.11.2. Dureza.	16
1.11.3. Alcalinidad y equilibrio carbónico.	19
1.11.4. pH.	20
1.12. Problemas causados por el agua.	20
1.13. Corrosión por agua fría.	20
1.14. Corrosión por agua caliente.	21
1.15. Formación de capas protectoras.	22
1.16. Tendencia a la incrustación o corrosión del agua.	22
Capítulo 2. Técnica experimental.	26
2.1. Material seleccionado.	26
2.2. Elaboración de probetas.	27
2.3. Preparación de reactivos.	27
2.3.1. Aguas sintéticas.	27
2.3.2. Solución del Coulombímetro.	28
2.3.3. Solución decapante para acero al carbón.	28
2.3.4. Solución para la limpieza de los ánodos.	28
2.4. Preparación del Coulombímetro.	28
2.5. Celdas utilizadas.	28
2.5.1. Celda a temperatura ambiente.	29
2.5.1.1. Material.	29
2.5.1.2. Procedimiento experimental.	29
2.5.1.3. Seguimiento.	31
2.5.2. Celda a una temperatura de 60°C.	31
2.5.2.1. Material.	32
2.5.2.2. Procedimiento experimental.	32

2.5.2.3. Seguimiento.	33
2.5.3. Celda para curvas de polarización.	34
2.5.3.1. Material.	34
2.5.3.2. Procedimiento experimental.	35
2.5.3.3. Seguimiento.	36
Capítulo 3. Resultados.	38
3.1. Tendencia a la incrustación o corrosión del agua.	38
3.2. Comportamiento electroquímico y eficiencia electroquímica.	39
3.3. Curvas de polarización.	53
Capítulo 4. Análisis de resultados.	60
4.1. Eficiencia electroquímica.	60
4.2. Comportamiento electroquímico.	60
4.3. Curvas de polarización.	61
4.3.1. Naturaleza del agua.	61
4.3.2. Temperatura.	62
4.3.3. Velocidad de barrido.	63
Capítulo 5. Conclusiones.	66
Capítulo 6. Bibliografía.	68
Apéndice	70

## ***INTRODUCCIÓN.***

La corrosión de los metales en agua es muy frecuente, pues es un compuesto muy abundante en la atmósfera y muy utilizado por el hombre, por lo que los problemas de corrosión se tienen que controlar.

La corrosión en agua es un proceso electroquímico, por lo que se puede controlar por medio de técnicas de prevención como es el caso de la protección catódica, ya sea por ánodos de sacrificio o corriente impresa.

En el presente trabajo se utilizaron solo ánodos de magnesio, los cuales son usados en calentadores de agua potable (boiler).

Con la problemática que se presenta de la corrosión, el ánodo se sacrifica disolviéndose para proteger la estructura, pero su función puede ser modificada debido a los factores normales que se presentan en un boiler como es el caso de la temperatura, la naturaleza del agua y la circulación de la misma.

El flujo del agua no es tomado en cuenta en el presente trabajo debido a las limitantes en el laboratorio.

Conociendo los factores que pueden afectar la protección de los boilers, en este caso al ánodo de magnesio, se puede diseñar o modificar ciertas condiciones para mejorar el sistema de protección y garantizar un estado óptimo durante más tiempo.

## ***OBJETIVOS.***

1. Evaluar electroquímicamente ánodos de magnesio mediante un ensayo natural, teniendo como variables la temperatura y la naturaleza del agua.
2. Comparar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento electroquímico de los ánodos de magnesio.
3. Comparar el efecto de la naturaleza del agua sobre el comportamiento electroquímico de los ánodos de magnesio.
4. Determinar que parámetro de los propuestos ejerce una mayor influencia en el comportamiento electroquímico de los ánodos de magnesio.



# CAPÍTULO 1

## Antecedentes

## 1. ANTECEDENTES.

### 1.1. Corrosión.

La corrosión es un fenómeno natural fuera del equilibrio y puede definirse de varias maneras:

- Destrucción o deterioro de un material a causa de su reacción con el medio ambiente.
- Proceso inverso de la metalurgia extractiva, en virtud del cual los materiales metálicos tienden a volver al estado combinado (óxidos), en el que se encuentran en la naturaleza.

Para facilitar su valoración y estudio se puede clasificar en dos tipos:

- Corrosión química o seca (oxidación directa)
- Corrosión electroquímica o húmeda.

#### 1.1.1. Corrosión Química o Seca.

En la corrosión seca, que sucede a temperaturas elevadas, la formación de iones metálicos tiene lugar en toda la superficie, en la intercara metal/ productos de corrosión y difunden, al igual que los electrones liberados, en dirección de la intercara externa productos de corrosión/atmósfera, donde se generan los aniones agresivos,  $O^-$ ,  $S^-$ ,  $Cl^-$ , etc., que difunden en sentido contrario. La reacción se produce en la zona de encuentro, normalmente en la intercara externa, pues debido al volumen relativamente menor de los cationes, estos difunden a mayor velocidad que los aniones. El proceso se representa en la figura 1, para el caso de la oxidación de hierro. <sup>(3)</sup>

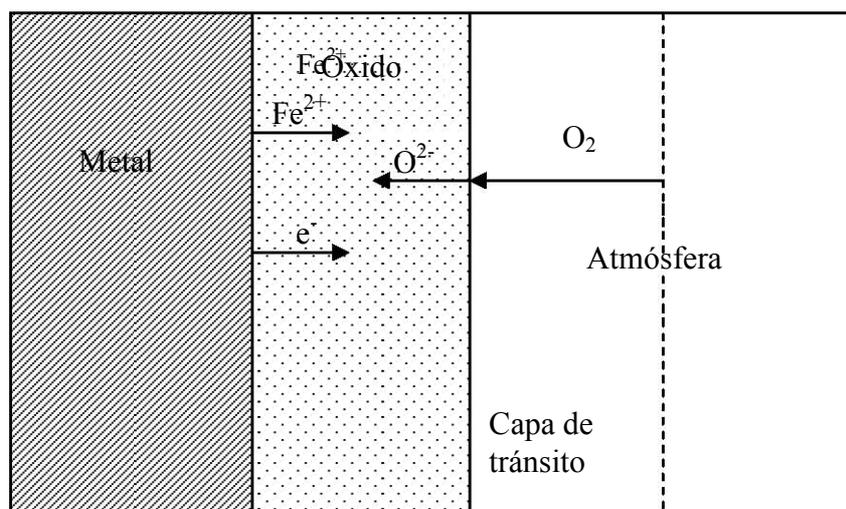


Figura 1. Esquema idealizado del mecanismo de corrosión seca para el hierro.

### 1.1.2. Corrosión Electroquímica o Húmeda.

Un electrodo es una superficie donde se lleva a cabo una transferencia de electrones. Los electrodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como ánodo y cátodo.

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontáneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de corrosión pueda existir (se requiere a si mismo de un contacto eléctrico entre la zona anódica y catódica).

El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (disolución) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito.

La reacción anódica de un metal es:



El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinadas sustancias presentes en el electrolito.

Las reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son:



La corrosión mas frecuente es toda de naturaleza electroquímica y resulta de la formación de multitud de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica, siendo el electrolito, en caso de no estar el metal sumergido o enterrado, el agua de condensación de la atmósfera, para lo cual se necesita que la humedad relativa del aire sea del orden del 70% o superior. <sup>(1)</sup>

### 1.2. Celdas galvánicas.

Cuando dos metales diferentes que tienen, por tanto reactividades diferentes, son sumergidos en una misma solución conductora, llamada electrolito, y son conectados eléctricamente entre sí, se tiene un flujo de electrones del metal mas activo o anódico hacia el metal mas noble o catódico, dejando al material anódico con una deficiencia de electrones. Esto trae como consecuencia que el metal más activo o ánodo se disuelva, es decir, se corra.

A este sistema se le denomina una pila de corrosión, la cual está caracterizada por tener los componentes básicos para que un proceso de corrosión ocurra, que son: dos fases eléctricamente conductoras (el hierro y el cobre), un medio acuoso en donde existan iones conductores de la corriente eléctrica (la solución de cloruro de sodio) y, para cerrar el circuito, un conductor eléctrico que una las dos fases conductoras (el alambre de cobre). Es bien sabido que si uno de estos componentes falla, la corrosión no tendrá lugar. La corrosión ocurre en lo fundamental como se ha descrito anteriormente: Una reacción electroquímica (porque hay flujo de electrones y también transformaciones químicas) que se lleva a cabo simultáneamente en zonas catódicas y anódicas.

El material anódico (el hierro) cede electrones al circuito eléctrico externo (alambre de cobre) debido a la diferencia de potencial creado por el par hierro-cobre. Cada metal posee una estructura atómica diferente y, como consecuencia de ello, una reactividad eléctrica local a través de la interfase entre el metal y el medio que lo rodea. Al entrar en contacto el hierro y el cobre se crea pues una diferencia de potencial eléctrico entre los dos metales, que hace que se mueva un flujo de electrones entre ellos.

Las partículas metálicas sobre la superficie de hierro (que en un principio eran neutras) ceden electrones y se convierten en átomos cargados positivamente (iones  $Fe^{2+}$ ) los cuales al interactuar con las moléculas de agua pasan a la solución como especies solubles hidratadas. Reacciones químicas posteriores harán que estos iones  $Fe^{2+}$  se transformen en el óxido rojizo o herrumbre.

Debido a la diferencia de potencial creada los electrones viajan a lo largo del circuito conductor externo hacia el cátodo. Ahí, los electrones en exceso, presentes en la superficie catódica, se combinan con otras especies en solución con el fin de balancear la reacción química de corrosión. El oxígeno del aire disuelto en la solución es una de las especies que tienen afinidad por los electrones y que en combinación con el agua se transforman en especies oxidrilo ( $OH^-$ ). Así pues, el metal anódico se desintegra, mientras que el material catódico permanece sin ser afectado (figura 2).

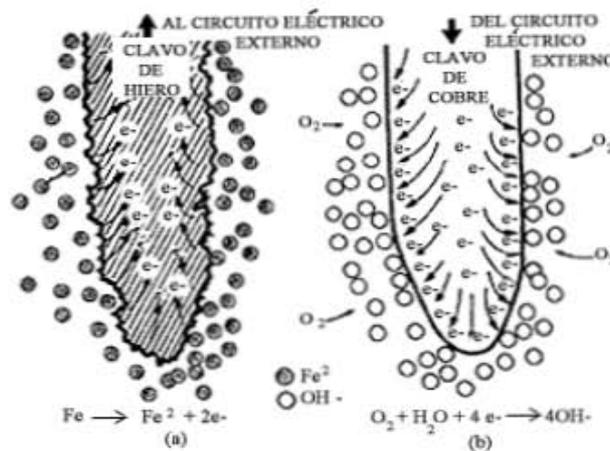


Figura 2. Pila de corrosión formada por el par galvánico hierro-cobre. <sup>(1)</sup>

Debe quedar claro que un proceso de corrosión involucra tanto la reacción anódica como la catódica, y que si una de las dos reacciones falla, el proceso de corrosión se detiene.

A la actividad electroquímica de esta naturaleza se le conoce como acción galvánica, base de cualquier reacción de corrosión. Un par galvánico, como el que está presente en cualquier proceso de corrosión, es capaz de generar una cierta energía. Sin embargo, la energía generada por la corrosión no puede ser recuperada o usada; se desperdicia. Aquí radica la diferencia entre un sistema productor de energía, la cual podemos extraer y usar, y un proceso de corrosión, análoga en sus reacciones, pero donde la energía no puede ser usada y es en cambio desperdiciada. <sup>(1)</sup>

### 1.3. Relación entre la termodinámica y la corrosión: Ecuación de Nernst.

Los procesos de corrosión, salvo excepciones, tienen lugar en solución, en presencia de una fase líquida y a través de la formación de iones metálicos (oxidación), que deben vencer una diferencia de potencial (voltaje) existente entre el estado previo, en la red metálica y el final, en el seno de la solución.

El cambio de la energía libre que acompaña a la reacción puede expresarse en función del mencionado potencial y de la constante de la ley de acción de masas por las ecuaciones:

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2)$$

Donde  $\Delta G$  es el cambio de energía libre;  $n$  es el número de electrones implicados en la reacción;  $F$  es el Faraday (96500 C), cantidad de electricidad necesaria para el depósito o disolución (corrosión) de un equivalente gramo;  $E$  es el potencial al que tiene lugar el proceso;  $\Delta G^0$  el cambio de energía libre en condiciones normales y  $K$  la constante de la ley de acción de masas.



Tomando en cuenta la ecuación (2) se llegará a la expresión:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [P]^p [Q]^q / [A]^a [B]^b \quad (4)$$

Y considerando la equivalencia (1):

$$E = E^0 - RT/nF \ln [P]^p [Q]^q / [A]^a [B]^b \quad (5)$$

Expresión muy útil, puesto que el potencial  $E$  es un parámetro de acceso experimental sencillísimo. El valor de  $E$  en cada momento permitirá, por comparación con el correspondiente a condiciones normales,  $E^0$ , conocer en que sentido se desplazará una reacción redox cualquiera (3). Aplicado a las reacciones de corrosión servirá para conocer en qué condiciones tiene lugar y en cuales no existe tal riesgo. <sup>(3)</sup>

#### 1.4. La serie galvánica.

A través de mediciones de laboratorio, es posible construir un cuadro de metales o aleaciones de acuerdo a su tendencia relativa a corroerse. Estas mediciones están basadas en el principio de la acción galvánica que existe entre dos metales cuando se sumergen en un electrolito común. Todo lo que se necesita para hacer tal cuadro sería medir la diferencia de potencial entre pares de distintos metales y aleaciones, teniendo una solución común. A tal enumeración se le conoce como Serie Galvánica, en donde el arreglo de los metales dependerá del electrolito escogido.

Por experiencia, se ha observado que aquellos metales que poseen un potencial más positivo no sufren tanto por la corrosión y se les conoce como metales nobles. Por otro lado, aquellos metales con potenciales más negativos se corroen rápidamente y se les conoce como metales base.

Sin embargo, es importante establecer que la información contenida en estas series carece de una base científica precisa. Sus posiciones relativas dependen de una concentración específica del electrolito y también de la temperatura.

#### 1.5. Serie electromotriz de potenciales estándar de electrodo.

Lo constituye el diseño de una escala en donde los diversos metales se colocan en soluciones que contienen sus mismas sales de sus iones. Las condiciones de medida son muy rígidas, especificando precisamente valores idénticos de temperatura, de presión y de concentración de los electrolitos. Al conjunto de estas condiciones se les conoce como condiciones estándar. En la práctica cada metal se observa en equilibrio en una solución de sus propios iones a una concentración de un gramo ión por litro de solución, a una temperatura estándar de 25°C y una presión atmosférica estándar.

Se debe estar conciente, de que nunca se puede saber el potencial “verdadero” o absoluto de un metal sumergido en una solución de sus propias sales. Ante esta situación, se pensó en seleccionar arbitrariamente alguna interfase como patrón de referencia contra la cual se pudieran medir relativamente todos los demás potenciales de electrodo. Se seleccionó para ello la reacción de equilibrio de hidrógeno:  $\frac{1}{2}H_2 = H^+ + 1e^-$ , llevada a cabo sobre un electrodo de platino y bajo condiciones estándares. A esta configuración de referencia se le conoce como “electrodo estándar de hidrógeno” y se le asigna un valor de 0.000 volts.

La información contenida en esta serie electromotriz (Tabla 1), representa simplemente la tendencia termodinámica (potencial) de los varios sistemas ahí en lista destinados a corroerse. Cuanto más negativo sea el valor de potencial  $E^0_H$  mayor será la tendencia a la corrosión.

Sistema	Semirreacción	Potencial $E^0$ , V a 25°C
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> ↔ Li	-3.045
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> ↔ K	-2.925
Cs <sup>+</sup> /Cs	Cs <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> ↔ Cs	-2.923
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Ba	-2.90
Sr <sup>2+</sup> /Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Sr	-2.89

Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Ca	-2.87
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup> ↔ Na	-2.714
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Mg	-2.37
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ Al	-1.66
Mn <sup>2+</sup> /Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Mn	-1.18
Cr <sup>2+</sup> /Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Cr	-0.913
V <sup>3+</sup> /V	V <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ V	-0.876
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Zn	-0.762
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ Cr	-0.74
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Fe	-0.62
Cd <sup>2+</sup> /Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Cd	-0.402
In <sup>3+</sup> /In	In <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ In	-0.342
Co <sup>2+</sup> /Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Co	-0.277
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Ni	-0.250
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Sn	-0.136
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Pb	-0.126
Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ Fe	-0.036
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ H <sub>2</sub>	0.000
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Cu	0.337
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Hg	0.789
Ag <sup>2+</sup> /Ag	Ag <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Ah	0.799
Pd <sup>2+</sup> /Pd	Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Pd	0.987
Pt <sup>2+</sup> /Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ↔ Pt	1.190
Au <sup>3+</sup> /Au	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ Au	1.50

Tabla 1. Serie electromotriz o electroquímica de los metales. <sup>(2)</sup>

### 1.6. Fundamentos de la protección catódica.

Como se ha señalado, para que exista la corrosión electroquímica o húmeda, es fundamental que se ponga en funcionamiento una pila galvánica que denota la existencia de un ánodo, un cátodo y un electrolito. En el momento en que uno de estos tres elementos básicos para el funcionamiento de una pila falle, ésta dejará de funcionar y por tanto se detendrá la corrosión.

Los sistemas de protección contra la corrosión están basados en la eliminación de alguno de estos elementos o en hacerlos inoperantes.

El procedimiento que elimina todos los ánodos de la superficie metálica haciéndola toda catódica, se conoce con el nombre de *protección catódica*.

Existen dos procedimientos diferentes para volver catódica una superficie metálica:

- a) Conectando el metal que se trata de proteger a otro menos noble que él, es decir, más negativo en la serie electroquímica. Este sistema se conoce como *protección catódica con ánodos galvanicos o de sacrificio* y consiste realmente en la creación de una pila galvánica en que el metal a proteger actúe forzosamente de cátodo (polo positivo de la pila), mientras que el metal anódico se “sacrifica”, o sea que se disuelve. Como el metal más comúnmente utilizado en la práctica por su bajo precio y alta resistencia mecánica es el acero, los metales que se pueden conectar a él y que deben

tener un potencial más negativo quedan reducidos en la práctica al zinc (Zn), aluminio (Al), magnesio (Mg) y sus aleaciones.

- b) Conectando el metal a proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua, pura o rectificada, y el polo positivo a un electrodo auxiliar que puede estar constituido por chatarra de hierro, ferro-silicio, plomo-plata, grafito, etc. Este sistema se conoce con el nombre de *protección catódica con corriente impresa*.

Desde el punto de vista de la termodinámica, la protección catódica se basa en la existencia de un potencial y de una zona de inmunidad, en el correspondiente diagrama de estabilidad termodinámica o diagrama potencial-pH, más conocido como diagrama de Pourbaix. Si consideramos este diagrama para el caso del hierro (acero), figura 3, se puede observar en él que están perfectamente delimitadas las zonas de corrosión, inmunidad y pasividad. Para poder pasar el hierro a la zona de inmunidad hay que rebajar su potencial a un valor de -0.62 V con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno, que equivale a -0.80 V con respecto al Ag /AgCl y que equivale a -0.77 V con respecto al de calomel. Esta será, pues, otra definición de la protección catódica. La densidad de corriente que será necesario aplicar para conseguir rebajar el potencial de la estructura a proteger al valor señalado. Este será un dato de gran valor ya que influirá directamente en la economía del sistema. <sup>(2)</sup>

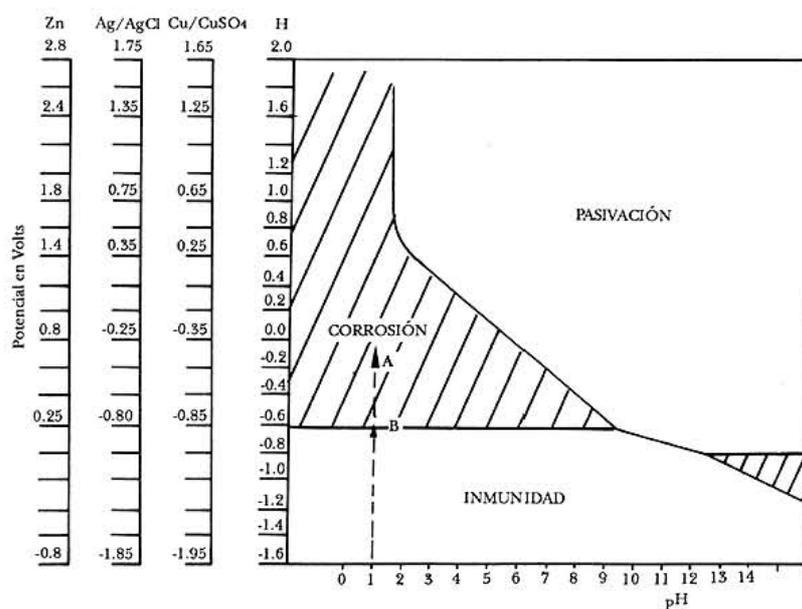


Figura 3. Diagrama Potencial-pH para el hierro. <sup>(2)</sup>

### 1.7. Criterio basado en condiciones termodinámicas.

Desde el punto de vista termodinámico se podría escoger el valor del potencial de equilibrio de la reacción de corrosión como potencial de protección, en cuanto que limita de una manera superior el intervalo de potencial en el cual el metal no puede corroerse (está en condiciones de inmunidad termodinámica). De hecho este criterio no es utilizado por dos motivos principales:

- a) En primer lugar, si se toma el potencial de protección como potencial de equilibrio de la reacción de disolución del metal, esto implica necesariamente conocer la composición química de la solución en contacto con la superficie metálica bajo las condiciones de protección catódica. Dicha composición química es variable y depende de las condiciones ambientales, estado de la superficie, etc., por lo que es muy difícil precisarla.
- b) En segundo lugar, al menos en el caso en que el ambiente no contenga prácticamente iones del metal que se corroe, o que su contenido sea muy bajo (lo que es un caso normal en la práctica de la protección catódica de estructuras metálicas enterradas en el suelo o sumergidas en agua de mar), el potencial de equilibrio toma valores muy negativos y tiende a  $-\infty$  en concentraciones cercanas al valor cero.

Recuérdese que la relación entre el potencial de equilibrio de un metal que se corroe y la concentración de sus iones está fijada por la ley de Nernst:

$$E = E^0 + 0.059/n \log [\text{Me}^{n+}]$$

Para la reacción de disolución del acero (hierro):



El profesor Marcel Pourbaix propuso considerar “inmune” a la corrosión a un metal que se encuentre a potenciales más negativos que el que corresponde al valor de su potencial de equilibrio en una solución que contuviera sus iones a una concentración de  $10^{-6}$  moles/litro.

Así aplicando la ecuación de Nernst, se tendría, para  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$ ,  $E^0 = -0.44 \text{ V}$  y  $n = 2$ , se tiene:

$$E_{\text{protección}} = -0.44\text{V} + 0.059/2 \log 10^{-6} = - 0.62 \text{ V}.$$

El potencial de protección resulta ser entonces de  $- 0.62 \text{ V}$  respecto al electrodo de referencia de hidrógeno.

El potencial de protección podría definirse como aquel al cual la velocidad de corrosión debe mantenerse lo suficientemente baja, esto es, menor al límite fijado termodinámicamente de  $- 0.62 \text{ V}$ .

### **1.8. Protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio.**

Una forma de proteger una estructura contra la corrosión es uniéndola a otro metal mucho más electronegativo, que actuará como ánodo frente a ella, corroyéndose al tiempo que la protege. Esta es la idea básica de la protección catódica con ánodos galvánicos.

La realización de la protección catódica con ánodos galvánicos o de sacrificio solo son adecuados aquellos metales cuyo potencial electroquímico es menos noble que el del

metal a proteger; los metales característicos con los que se lleva a cabo normalmente son: el zinc, aluminio, magnesio y sus aleaciones con respecto al hierro. El metal que actúa como ánodo se sacrifica (se disuelve) a favor del metal que actúa como cátodo, como se ilustra en la figura 4.

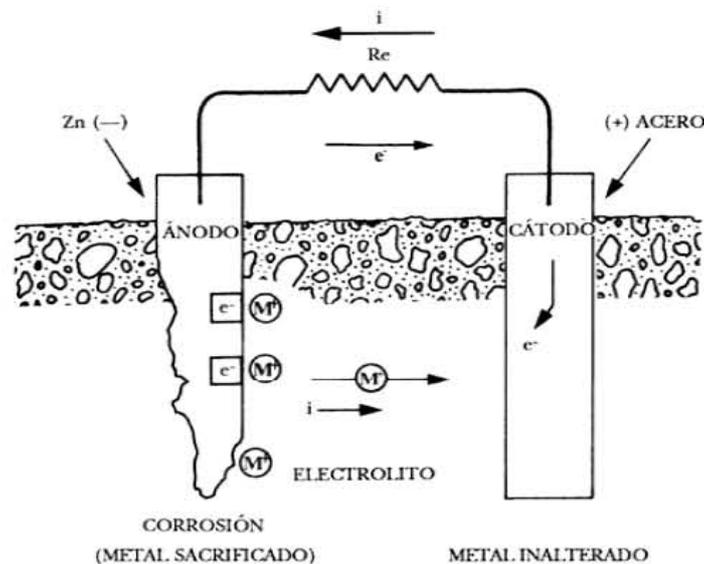


Figura 4. Mecanismo de protección catódica por ánodos de sacrificio. <sup>(2)</sup>

Las propiedades que debe reunir un material anódico son las siguientes:

1. Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero a  $-0.80$  V. Sin embargo, el potencial no debe ser excesivamente negativo ya que eso motivaría un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre  $-0.95$  y  $-1.7$  V.
2. Cuando el metal actúe como ánodo debe presentar una tendencia pequeña a la polarización, no debe desarrollar películas pasivantes protectoras y debe tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno.
3. El metal debe tener un elevado rendimiento eléctrico expresado en amperes-hora por kilogramo de material (A-h / Kg.) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente (C.D.C.).
4. En su proceso de disolución anódica, la corrosión deberá ser uniforme.
5. El metal debe ser de fácil adquisición y deberá de poderse fundir en diferentes formas y tamaños.
6. El metal deberá tener un costo razonable, de modo que en conjunto con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un costo bajo por ampere-año. <sup>(2)</sup>

### 1.9. Características electroquímicas del zinc, magnesio y aluminio.

En una reacción electroquímica, un metal se disuelve de acuerdo con las leyes de Faraday, las cuales dicen que, prácticamente, el paso de la cantidad de corriente de 96500 Coulombs (numero de Faraday) disuelve una cantidad correspondiente a un equivalente de cualquier elemento químico.

$p = I * t * P.A. / n * 96500$ , donde:

p = gramos del metal disuelto.

I = intensidad de corriente en amperes

t = tiempo en segundos

P.A. = peso atómico del metal

n = valencia del elemento, número de electrones que pierde el metal al disolverse

De esta manera se puede calcular la cantidad de metal consumido para suministrar la cantidad determinada de corriente. Estos datos se presentan en el cuadro 1.

Propiedades	Mg	Zn	Al
peso atómico (g)	24.32	65.38	26.97
peso específico a 20°C, g/cm <sup>3</sup>	1.74	7.14	2.70
punto fusión (°C)	651	419.4	660.1
resistividad eléctrica (Ω-cm)	4.46 10 <sup>-6</sup>	6.0 10 <sup>-6</sup>	2.62 10 <sup>-6</sup>
valencia	2	2	3
equivalente-gramo	12.16	32.69	9.00
equivalente electroquímico (mg/C)	0.12601	0.3387	0.0931
capacidad eléctrica teórica (A-h/kg)	2204	820	2982
capacidad eléctrica teórica (A-h/dm <sup>3</sup> )	3836	5855	8051
capacidad eléctrica práctica (A-h/kg)	1322	738	1491
rendimiento corriente (%)	60	90	50
consumo teórico (kg/A-año)	3.98	10.69	2.94
consumo teórico (dm <sup>3</sup> /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 1. Propiedades físicas y electroquímicas del aluminio, zinc y magnesio. <sup>(2)</sup>

Estos valores consideran que el metal no sufre autocorrosión, es decir, que se utilizara íntegramente para producir corriente.

Ahora bien, los rendimientos prácticos no alcanzan nunca el 100%, ya que en la práctica industrial no se pueden fabricar ánodos galvánicos puros, porque resultan incosteables. Los rendimientos normales están entre 50% y 90% del rendimiento teóricamente considerado. En el cuadro 2 se presentan los valores teóricos y prácticos.

Metal anódico	Capacidad de corriente teórica (A-h/Kg)	Rendimiento %
Zinc (Zn)	0.094	90
Aluminio (Al)	0.340	90
Magnesio (Mg)	0.251	50

Cuadro 2. Valores prácticos de rendimientos. <sup>(2)</sup>

### **1.10. Ánodos de magnesio.**

La mayoría de los metales son catódicos en relación al magnesio; así pues, las impurezas representan un peligro de corrosión espontánea. Si se desean tener buenos rendimientos es necesario mantenerlas dentro de límites bien determinados. El hierro (Fe) es particularmente perjudicial; su influencia es pequeña mientras no exceda el 0.014%, pero si sube hasta el 0.03%, la corrosión espontánea del ánodo se multiplica aproximadamente 500 veces. El níquel (Ni) ocasiona efectos desastrosos sobre los ánodos de magnesio, contenidos superiores a 0.001% dan lugar a la disolución del ánodo por corrosión espontánea y a potenciales de disolución sensiblemente nobles. El cobre (Cu) ejerce una acción nociva al magnesio; si el contenido de cobre permanece inferior a 0.5% no se observan cambios notables en el potencial de disolución del ánodo. Contenidos superiores dan lugar a un aumento en el potencial y a una disminución de la intensidad de corriente proporcionada por el ánodo para la protección de una estructura determinada. Cuando el cobre alcanza un 4%, el potencial de disolución se vuelve tan positivo que se produce una inversión de la polaridad del magnesio.

La acción que ejerce el aluminio (Al) como elemento de aleación es eliminar gran parte del hierro durante la preparación de la aleación. Las aleaciones Mg-Al tienen una buena resistencia a la corrosión espontánea.

El zinc (Zn) produce efectos favorables como elemento de aleación. Por una parte favorece el consumo homogéneo del ánodo y por otra, actúa dando un margen mayor a la acción de las impurezas.

El manganeso (Mn) ejerce, en general, una acción favorable, ya que tiende a eliminar los efectos del hierro y a compensar los del cobre.

La utilización del magnesio y sus aleaciones resulta del valor bastante bajo de su potencial de disolución y una disminución, a veces bastante grande, del potencial de la estructura a proteger. El magnesio puede utilizarse para la protección catódica de estructuras provistas de un recubrimiento de mala calidad situadas en un medio de resistividad elevada (10,000  $\Omega$ -cm) como es el caso del suelo arenoso.

No son recomendables estos ánodos para su utilización en agua de mar, ya que su elevada autocorrosión hace que los rendimientos sean muy bajos; y su mejor campo de aplicación es en medios de resistividad elevada.

### 1.11. Calidad del agua.

Los parámetros usados por la OMS para determinar la calidad del agua potable establecida en Génova, en 1993, son el punto de referencia internacional para el establecimiento de estándares en el mundo. El siguiente cuadro resume los parámetros de la directriz de la OMS basada en la salud y los normales de las aguas dulces, además de la Norma Oficial Mexicana. <sup>(18)</sup>

Elemento o sustancia	Valores normales en aguas dulces	Directriz de la OMS	NOM 127-SSA1-1994
Aluminio		0.2 mg/l	0.2 mg/l
Amonio	Menor a 0.2 mg/l	No hay directriz	
Antimonio	Menor a 4 µg/l	0.005 mg/l	
Arsénico		0.01 mg/l	0.05 mg/l
Asbestos		No hay directriz	
Bario		0.3 mg/l	0.7 mg/l
Berilio	Menor a 1 µg/l	No hay directriz	
Boro	Menor a 1 mg/l	0.3 mg/l	
Cadmio	Menor a 1 µg/l	0.003 mg/l	0.005 mg/l
Cloro		250 mg/l	0.2 mg/l
Cromo	Menor a 2 µg/l	0.05 mg/l	0.05 mg/l
Cobre		2 mg/l	2.0 mg/l
Cianuro		0.07 mg/l	0.05 mg/l
Oxígeno disuelto		No hay directriz	
Dureza (en mg/l CaCO <sub>3</sub> )		No hay directriz	500
Sulfuro de hidrógeno		No hay directriz	
Hierro	0.5 – 50 mg/l	No hay directriz	0.3 mg/l
Plomo		0.01 mg/l	0.01 mg/l
Manganeso		0.5 mg/l	0.15 mg/l
Mercurio	Menor a 0.5 µg/l	0.001 mg/l	0.001 mg/l
Molibdeno	Menor a 0.01 mg/l	0.07 mg/l	
Níquel	Menor a 0.02 mg/l	0.02 mg/l	
Nitratos		50 mg/l	10 mg/l
pH	6 – 8.5	No la menciona	6.5 – 8.5
Selenio	Menor a 0.01 mg/l	0.01 mg/l	
Plata	5 – 50 µg/l	No hay directriz	
Sodio	Menor a 20 mg/l	200 mg/l	200 mg/l
Sulfato		500 mg/l	400 mg/l
Estaño		No hay directriz	
Uranio		1.4 µg/l	
Zinc		3 mg/l	5.0 mg/l
Fluor	Menor a 1.5 mg/l	1.5 mg/l	1.5 mg/l

Cuadro 3. Directriz de la OMS y la NOM para calidad del agua potable.

Como se puede observar en el cuadro, para algunos elementos y sustancias que se mencionan no existe directriz. Esto debido a que no existen suficientes estudios sobre los efectos de estas sustancias en el organismo y por lo tanto no los establecen.

### **1.11.1. Sólidos disueltos.**

Es la concentración de iones y compuestos inorgánicos disueltos en el agua. El término SDT describe la cantidad de sólidos disueltos totales en el agua. La SDT y la conductividad eléctrica están estrechamente relacionadas. Cuanto mayor sea la cantidad de sales disueltas en el agua, mayor será el valor de la conductividad eléctrica. El agua de alta pureza que en el caso ideal contiene solo H<sub>2</sub>O sin sales o minerales tiene una conductividad eléctrica muy baja. La temperatura del agua afecta a la conductividad eléctrica de forma que su valor aumenta de un 2 a un 3 % por grado Celsius.

Una relación lineal empírica que relaciona la conductividad eléctrica con los SDT es:

$$CE = K (SDT)$$

Donde CE se da en microsiemens ( $\mu$ s), SDT en mg/l y K es una constante que va del rango de 0.55 a 0.75 para aguas naturales.

Los SDT se determinan mediante un método gravimétrico típico. Consiste en evaluar la cantidad de residuos que contiene una determinada alícuota de agua, evaporada a sequedad a una temperatura constante de 180°C.

El rango típico en aguas superficiales y subterráneas es de 10 – 500 mg/l, aunque puede ser mayor debido a la precipitación de aguas en rocas ricas en minerales. <sup>(7)</sup>

### **1.11.2. Dureza.**

La dureza o blandura del agua varía de un lugar a otro y refleja la naturaleza de la geología del área la cual ha estado en contacto con el agua. En general las aguas superficiales son más blandas que las aguas subterráneas. Las aguas duras están asociadas a cuencas de captación de creta y caliza, mientras que las aguas blandas están asociadas con rocas impermeables como el granito.

La dureza es causada por cationes metálicos como el calcio (Ca<sup>2+</sup>), pero todos los cationes divalentes originan dureza; reaccionan con ciertos aniones tales como carbonato o sulfato para formar un precipitado. Los cationes monovalentes no afectan a la dureza.

Cationes	Aniones
Calcio (Ca <sup>2+</sup> )	Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Magnesio (Mg <sup>2+</sup> )	Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
Estroncio (Sr <sup>2+</sup> )	Cloruro (Cl <sup>-</sup> )
Hierro (Fe <sup>2+</sup> )	Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Manganeso (Mn <sup>2+</sup> )	Silicato (SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )

Tabla 2. Principales cationes metálicos que causan la dureza y los principales aniones asociados a ellos.

Se toman solo en cuenta para la dureza total la suma de las concentraciones de calcio y magnesio.

La clasificación de las aguas en duras y blandas es arbitraria, utilizándose varias clasificaciones. En la tabla siguiente se dan algunas.

Concentración (mg/l o ppm)	Grado de dureza
Clasificación A	
Menos de 30	Muy blanda
31 – 60	Blanda
61 – 120	Dureza media
120 – 180	Dura
Más de 180	Muy dura
Clasificación B	
0 - 50	Blanda
50 - 100	Moderadamente blanda
100 - 150	Ligeramente dura
150 - 250	Moderadamente dura
250 - 350	Dura
Más de 350	Excesivamente dura
Clasificación C	
0 – 75	Blanda
75 – 150	Moderada
150 – 300	Dura
Grados franceses	
0 – 7	Muy blanda
7 – 14	Blanda
14 – 21	Semidura
21 – 32	Bastante dura
32 – 54	Dura
Más de 54	Muy dura

Tabla 3. Ejemplos de algunas clasificaciones utilizadas.

Hay un número de términos adicionales asociados a la dureza. Dureza total es la medida directa de la dureza. La dureza del calcio es la medida directa del calcio únicamente. Dureza de carbonatos es la dureza derivada de la solubilización del carbonato de calcio o de magnesio por conversión del carbonato en bicarbonato, esta dureza se puede eliminar por calentamiento. Dureza de magnesio es la dureza derivada por la presencia de magnesio. Dureza de no carbonatos es la dureza atribuible a todos los cationes asociados con todos los iones excepto carbonato. Dureza permanente es equivalente a la dureza de no carbonatos la cual no se puede eliminar por calentamiento del agua. Dureza temporal es equivalente a la dureza de carbonatos y que puede ser eliminada por calentamiento del agua.

En términos de calidad del agua, la dureza puede tener un profundo efecto. La dureza del agua fue originalmente medida por la habilidad del agua en destruir una capa de espuma de jabón, ya que este es uno de los principales problemas de las aguas muy duras. Las aguas blandas son más agresivas que las aguas duras, favorecen la corrosión. Con una dureza por encima de de 150-200 mg/l comienzan los problemas de incrustación, esto solo es el caso de la dureza de calcio o dureza temporal, aunque un moderado nivel de dureza (150 mg/l) es provechoso ya que se formará una película protectora de carbonato de calcio, previniendo la corrosión de los metales.

La dureza se expresa solamente en términos de iones de calcio. Así para convertir iones a CaCO<sub>3</sub> equivalente se tiene que:

$$\text{mg/l como CaCO}_3 = \text{mg /l del ion} * (\text{Peso equivalente CaCO}_3 / \text{Peso equivalente del ion}).^{(6)}$$

En la tabla 4 se tienen las conversiones de las distintas unidades de dureza a ppm de CaCO<sub>3</sub>.

Unidades de medida de dureza	Factor de conversión a ppm de CaCO <sub>3</sub>
Grado francés = 10 ppm de CaCO <sub>3</sub>	10.0
Grado alemán = 10 ppm de CaCO <sub>3</sub>	17.9
Grado inglés o Clark = 1 grano de CaCO <sub>3</sub> Por galón imperial	14.3
Equivalente por millón	50.0

Tabla 4. Unidades empleadas para medir la dureza del agua.

### 1.11.3. Alcalinidad y equilibrio carbónico.

Pese a la escasa solubilidad del CO<sub>2</sub> en condiciones normales, este proceso es capaz de generar uno de los aspectos más importantes y más estudiados de la química del agua, que recibe el nombre de “equilibrio carbónico”, cuya formulación química es:



El CO<sub>2</sub> del agua puede encontrarse en las siguientes formas:

A) CO<sub>2</sub> libre: en su forma agresiva o bien como ácido carbónico.

B) CO<sub>2</sub> combinado: en forma de bicarbonato o carbonato.

Se supone ahora la existencia de CaCO<sub>3</sub> en el agua, esta sal es poco soluble, pero no obstante se disuelve un poco (12 mg / l), siguiendo el equilibrio:



Si en el agua existe se producirá la siguiente reacción global:



Por otro lado, existirá la disociación del bicarbonato de calcio formado, que es relativamente soluble y por último, la reacción de dismutación entre los propios iones bicarbonato para generar nuevamente CO<sub>2</sub> y ácido carbónico con lo que cierra el ciclo del equilibrio carbónico:



Cuando el agua con CO<sub>2</sub> disuelto libre se pone en contacto con CaCO<sub>3</sub> se inicia la reacción de disolución y formación de bicarbonato hasta que el equilibrio químico se complete. Esto ocurre a un determinado valor de pH que se denomina “pH de equilibrio”. Pero, por el contrario, si el agua contiene menos CO<sub>2</sub> que el requerido para alcanzar el equilibrio carbónico, se producirá la deposición de CaCO<sub>3</sub> y la liberación de CO<sub>2</sub> hasta alcanzar el equilibrio. Este fenómeno es de gran interés para la distribución de agua potable ya que determina si el agua es incrustante o corrosiva.

La alcalinidad de la mayoría de las aguas naturales está determinada principalmente por el sistema carbónico. Así pues, se define la alcalinidad como el contenido de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos de un agua.

La alcalinidad se determina mediante la valoración ácido – base con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido utilizando indicadores colorimétricos o potenciométricos. Se suele determinar como

alcalinidad a la fenolftaleína y la alcalinidad al naranja de metilo. De las relaciones de estas dos valoraciones se tiene aproximadamente la cantidad de carbonato, bicarbonatos e hidróxidos de una muestra de agua. <sup>(8)</sup>

#### **1.11.4. pH.**

Se define el pH como:

$$\text{pH} = - \log [\text{H}^+]$$

Para una solución neutra a 25°C se tiene que  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$  M, por lo que el pH para esta solución es de 7, debido al signo negativo de la ecuación el pH disminuye a medida que aumenta la concentración de  $\text{H}^+$ .

De ahí que:

Soluciones ácidas: valor de pH menor a 7.

Soluciones neutras: valor de pH igual a 7.

Soluciones básicas: valor de pH mayor a 7.

La temperatura afecta al pH debido a que éste se basa en el producto iónico del agua, y que éste varía con la temperatura.

El origen del pH en un agua se debe principalmente al equilibrio carbónico y a la actividad de los microorganismos. La secuencia de equilibrios de disolución de  $\text{CO}_2$  en un agua, y la relacionada con la disolución de carbonatos e insolubilización de bicarbonatos, altera drásticamente el valor del pH de cualquier agua.

El pH de prácticamente todas las aguas potables de origen tanto superficial como subterráneo, se mantienen en el rango de 6.5 – 8.5, ya que a valores bajos de pH nos indica contaminación del tipo industrial.

#### **1.12. Problemas causados por el agua.**

En la corrosión por el agua el proceso de disolución tiene origen electroquímico o biológico. El primero se basa en la formación de pilas locales, estas funcionan tanto en agua fría como caliente y solo se forman cuando los metales están en contacto directo con el agua.

Los problemas presentes en el agua son debidos principalmente a sólidos disueltos, gases disueltos y materiales suspendidos en ella.

#### **1.13. Corrosión por agua fría.**

Cuando el agua en contacto forma capas protectoras el desgaste es más lento, además no se tienen picaduras, el desgaste superficial uniforme rápido, se produce cuando no se forman las capas protectoras.

Para la intensidad del ataque no solo importa la concentración en iones hidrógeno, sino también la naturaleza y la cantidad de materias contenidas en el agua, en particular de las que endurecen y los ácidos.

La corrosión en agua fresca está limitada por la alta resistividad electrolítica y la formación de depósitos minerales. El cobre es un peligroso contaminante ya que al depositarse en la superficie de los tanques se forman pares galvánicos, esta corrosión ocurre a concentraciones menores a una parte por millón.

El zinc es ideal para proteger tanques que contengan agua fresca.

#### **1.14. Corrosión por agua caliente.**

La intensificación de la corrosión por el agua se hace notable a temperaturas superiores a los 50°C ya que por encima de esta temperatura se intensifican considerablemente las propiedades agresivas del agua.

El calor es un movimiento de las moléculas. Cuanto mayor es la temperatura más intensamente se mueven las moléculas, se disocian más fácilmente, es más fácil la ionización y el agua se hace mejor conductora para las corrientes eléctricas de corrosión, mas fácilmente pueden intercambiarse electrones entre átomos y moléculas y por lo tanto son más fáciles las transformaciones que dan lugar a la corrosión.

Al aumentar la temperatura pasa el oxígeno del estado disuelto a un estado pseudo disuelto, esto es, en el que pierde su actividad electroquímica.

El galvanizado en los tanques sufre un efecto problemático: el zinc se comporta normalmente anódico frente al hierro y sus aleaciones, pero a temperaturas cercanas a 60°C la polaridad del zinc se invierte y se comporta como cátodo frente al hierro. La tendencia de esta inversión decrece con la presencia de iones cloruro y sulfato. Para los tanques galvanizados a alta temperatura se utilizan como protección ánodos de magnesio.

Generalmente a altas temperaturas las reacciones químicas son muy rápidas y se reduce la solubilidad de los minerales. Se asume que la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  decrece cuando aumenta la temperatura. Si decrece el valor de pH la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  se incrementa. <sup>(4)</sup>

### 1.15. Formación de capas protectoras.

A partir del agua se pueden formar capas sobre las superficies metálicas en contacto con ella.

A partir de las materias disueltas en el agua que se precipitan al estar en exceso en ella no forman realmente capas protectoras, sino depósitos que crecen con el tiempo y pueden formar revestimientos, pero no garantizan una protección contra la corrosión.

Las verdaderas capas protectoras se forman cuando a partir de las superficies metálicas en contacto con el agua se forman hidróxidos metálicos por corrosión, los cuales pueden combinarse con las materias endurecedoras para formar capas adheribles a las paredes metálicas.

Las materias que eliminan o disuelven las capas protectoras son principalmente los cloruros y sulfatos solubles en agua y los ácidos. Debido a la disminución en el pH los carbonatos estables a pH alto (8.5) se disuelven formando bicarbonatos (Fig.5).

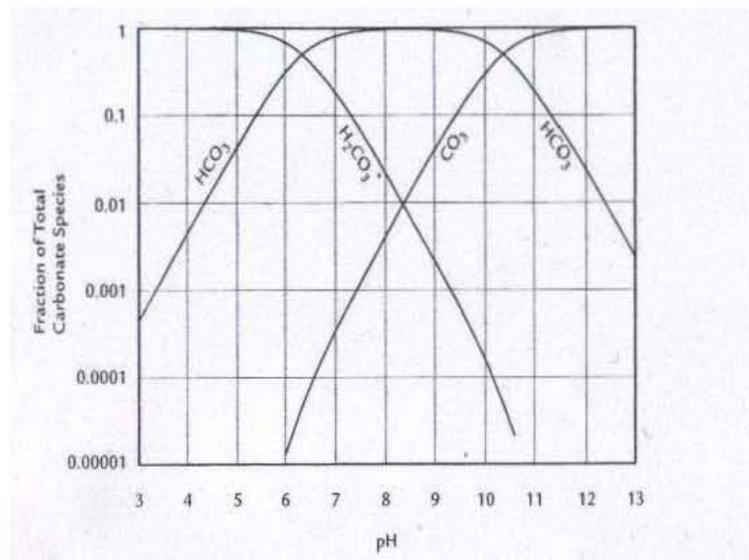


Figura 5. Fracción de las especies carbonato a distintos valores de pH. <sup>(7)</sup>

### 1.16. Tendencia a la incrustación o corrosión del agua.

Desde hace tiempo se sabe que las aguas blandas son por lo general más corrosivas que las duras, por lo que es común recurrir a la dureza para realizar estimaciones de la corrosividad. Las aguas duras se consideran poco agresivas, dado que sobre la superficie metálica pueden depositarse películas calcáreas continuas y compactas que dificultan el ataque del metal subyacente.

El Ca<sup>2+</sup> y el Mg<sup>2+</sup> tienden a precipitar carbonatos e hidróxidos de baja solubilidad sobre las áreas catódicas, en las que tiene lugar una alcalinización del electrolito, como consecuencia de la reacción catódica por la reducción del oxígeno.



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

Puesto que sólo las aguas sobresaturadas y aquellas cuya concentración en  $CaCO_3$  es casi la de saturación tienden a formar capas protectoras, se intenta calcular la corrosividad mediante el criterio analítico del grado de saturación en  $CaCO_3$ . Como parámetro determinativo de tal estimación se ha tomado el Índice de Saturación (IS) definido como:

$$IS = pH - pH_s$$

Donde pH es el pH del agua y  $pH_s$ , es el pH de saturación.

Con base en el IS pueden suceder tres casos:

1. IS positivo, precipitación del  $CaCO_3$ .
2. IS = 0, equilibrio
3. IS negativo, disolución del  $CaCO_3$ .

Por lo tanto, es importante conocer la capacidad del agua para formar este depósito o, al contrario, su tendencia a redissolver un eventual depósito preexistente.

El conocimiento del  $pH_s$  del agua permite prever la aptitud de la misma a ser incrustante o agresiva.

El  $pH_s$  puede determinarse de la siguiente manera:

$pH_s = 12.65 - 0.0142T - \log [Ca^{2+}] - \log Alc. + (\log SDT)/10$ , para una temperatura menor a  $77^\circ F$ .

$pH_s = 12.27 - 0.00915T - \log [Ca^{2+}] - \log Alc. + (\log SDT)/10$ , para una temperatura mayor a  $77^\circ F$ .

Donde Alc. es la alcalinidad del agua en ppm de  $CaCO_3$ .

El índice de Langelier y el de estabilidad de Ryznar son los indicadores más usados en la práctica. Ambos asignan un número que muestra la tendencia a la corrosión o a la incrustación con el agua en particular y están calculados para determinar el pH al cual estará saturada con  $CaCO_3$ , para un contenido dado de calcio y de alcalinidad.

El método que se propone está basado en el índice de estabilidad de Ryznar, con base en el cálculo de un pH ideal ( $pH_i$ ). El  $pH_i$  es aquel valor del pH que produce un índice de estabilidad de Ryznar igual a 6.0, según:

$$pH_i = 2pH_s - 6.0$$

donde  $pH_s$  es el pH de saturación del  $CaCO_3$ .

La comparación del  $pH_i$  con el pH del agua indica cuando ésta causará incrustación o corrosión. El  $pH_i$  depende tanto del contenido en calcio como de la alcalinidad del agua.

Así, si se conoce el contenido de calcio, la alcalinidad y la cantidad de SDT, se podrá determinar el valor de  $pH_I$ , que se compara con el del pH del agua. Si este último es mayor que el  $pH_I$ , el agua tiene tendencia a formar incrustación; si es menor, el agua es corrosiva. Cuanto mayor sea la diferencia entre ambos pH más severa será la tendencia a la incrustación o a la corrosión. En la tabla 5 se muestran los valores de la diferencia de los pH y su tendencia. <sup>(13)</sup>

pH agua - $pH_I$	Calidad del agua
0 a 0.5	Pequeña o no incrustante
0.5 a 1.0	Pequeña o ligeramente incrustante
1.0 a 2.0	Pequeña o significativa
Más de 2.0	Significativa o grande
0 a -0.5	Pequeña o no corrosiva
-0.5 a -1.0	Pequeña o ligeramente corrosiva
-1.0 a -2.0	Ligera o significativa
Menor a -2.0	Significativa o grande

Tabla 5. Indicación numérica de la tendencia a la corrosión o incrustación del agua. <sup>(13)</sup>



## **CAPÍTULO 2**

### **Técnica experimental**

## 2. TÉCNICA EXPERIMENTAL.

El presente trabajo se llevo a cabo en dos partes:

- A) Evaluación de la eficiencia electroquímica, así como el seguimiento del potencial de corrosión con el tiempo del ánodo.
- B) Evaluación de la velocidad de corrosión mediante técnicas de polarización.

Las variables estudiadas en el experimento fueron: naturaleza del agua, temperatura y en las curvas de polarización, la velocidad de barrido.

El diseño experimental se basó en la Norma ASTM G97 <sup>(17)</sup> para hacer un ensayo natural. Esta norma presenta la metodología para la preparación de los reactivos de limpieza, la fabricación del Coulombímetro, la determinación de las eficiencias, medición de los potenciales de corrosión y el tiempo que dura la prueba.

### 2.1. Material seleccionado.

Se utilizó para el siguiente trabajo un ánodo extruido comercial Galvorod de la compañía TIMMINCO en forma cilíndrica que tenía las siguientes dimensiones:

- Longitud: 60cm.
- Diámetro: 10cm.

La composición química que garantiza el fabricante es la siguiente:

Elemento	Al	Zn	Mn	Fe	Pb	Ni	Cu	Si	Sn
%	2.7	0.7	0.72	0.001	0.001	0.0009	0.0013	0.01	<0.001

La composición química de llegada determinada mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica por plasma acoplada inductivamente (ICP – OES) fue la siguiente:

Elemento	Al	As	Ca	Cu	Fe	Mn	Ni	Si
%	0.005	0.002	0.025	0.005	0.01	0.624	0.001	0.993

## 2.2. Elaboración de probetas.

Para llevar a cabo la experimentación, el ánodo de magnesio se maquinó de tal manera que se tienen ánodos cilíndricos de las siguientes dimensiones:

- Longitud: 10 cm.
- Diámetro: 1.5 cm.
- Se maquinó una muesca con cuerda, para facilitar su montaje en la celda.

En la figura se muestran los ánodos ya maquinados.



Figura 2. Ánodos de magnesio maquinados.

El trabajo de maquinado proporcionó una superficie lisa sin algún defecto superficial.

## 2.3. Preparación de reactivos.

A continuación se detalla cómo fueron preparados los reactivos utilizados en el presente experimento.

### 2.3.1. Aguas sintéticas.

Los electrolitos preparados simulan las diferentes naturalezas del agua potable: blanda, dureza media y muy dura; debido a que la clasificación es arbitraria tomamos la clasificación A de la tabla 3 del capítulo 1.<sup>(13)</sup>

Para preparar este tipo de aguas sintéticas se utilizó carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , con agua destilada.

Las unidades son partes por millón (ppm), la cual es miligramos por litro; así tenemos:

Agua blanda 30 ppm.

Agua de dureza media 90 ppm.

Agua dura 180 ppm (solución saturada de  $\text{CaCO}_3$ ).

### **2.3.2. Solución del Coulombímetro.**

La solución del Coulombímetro fue preparada según la norma ASTM G97: <sup>(17)</sup>

Sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	235 gr.
Ácido sulfúrico al 98% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	27 ml.
Alcohol etílico	50 ml.
Agua destilada	900 ml.

### **2.3.3. Solución decapante para acero al carbón.**

Esta es una solución decapante que es preparada de la siguiente manera:

Ácido clorhídrico conc. (HCl)	50 ml.
Agua destilada	50 ml.

### **2.3.4. Solución para la limpieza de los ánodos.**

La limpieza de los ánodos después de la prueba es con ácido crómico, el cual se prepara de la siguiente manera:

Trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ )	250gr.
Agua destilada	1 litro.

## **2.4. Preparación del Coulombímetro.**

El dispositivo fue preparado de acuerdo a la norma ASTM G97. <sup>(17)</sup>

## **2.5. Celdas utilizadas.**

Para llevar a cabo los experimentos se montaron tres diferentes celdas:

- Para medir eficiencia electroquímica y para hacer un seguimiento del potencial de corrosión a temperatura ambiente.
- Para medir eficiencia electroquímica y para hacer un seguimiento de potencial de corrosión a una temperatura de 60°C.
- Para realizar curvas de polarización a temperatura ambiente y a 60°C.

### **2.5.1. Celda a temperatura ambiente.**

Se utilizó una celda de acrílico con las dimensiones siguientes:

- Longitud: 40cm.
- Ancho: 20cm.
- Altura: 19cm.

Se utilizó como cátodo una malla de acero al carbón con las siguientes dimensiones:

- Altura: 15.5 cm.
- Ancho: 31.5 cm.

La cual se enrolla de forma cilíndrica alrededor del ánodo.

La cantidad de ánodos a utilizar, con objetivo de evaluar la eficiencia electroquímica, es de cuatro por prueba.

El nivel del electrolito en la celda es el necesario para cubrir las mallas de acero, que es un valor en volumen aproximado de 6 litros.

La tapa se preparó de tal manera que tuviera tres salidas: la primera para montar los ánodos, la segunda como salida de las conexiones de las mallas y la tercera donde colocar el electrodo de referencia.

Se utilizó sólo un Coulombímetro para determinar la corriente que pasa por el sistema en la prueba de eficiencia electroquímica de los ánodos.

#### **2.5.1.1. Material.**

- Celda de acrílico con tapa de las siguientes dimensiones: 40 x 20 x 19 cm.
- Coulombímetro.
- Ánodos de magnesio.
- Multímetro digital GOLDSTAR.
- Electrodo de Referencia de Calomel Saturado (ECS) Cole-Parmer Instrument Co.
- Mallas de acero al carbón.
- Conexiones caimán.
- Varillas de acero.
- Cinta teflón.
- Barniz

#### **2.5.1.2. Procedimiento experimental**

1. Se desengrasan los ánodos con acetona y se dejan secar.
2. Una vez secos se pesan seis veces y se determina el peso promedio. Esto para cada ánodo.

3. Limpieza y desengrasado con acetona del alambre de cobre que utiliza el Coulombímetro.
4. El alambre de cobre una vez seco se pesa seis veces y se obtiene el peso promedio.
5. Se decapan las mallas de acero y se dejan secar en una mufla.
6. Se ensambla el Coulombímetro con el alambre de cobre pasado.
7. Se montan los ánodos en las varillas de acero, las cuales se cubren con cinta teflón y se pintan con barniz, con el fin de evitar la formación de pares galvánicos.
8. La celda se llena con cualquiera de las tres aguas sintéticas.
9. Se colocan las mallas de acero repartidas en toda la celda.
10. Se centran los ánodos dentro de las mallas.
11. Se hacen las conexiones ánodo-cátodo con los caimanos.
12. Se cierra el circuito con el Coulombímetro.
13. Se verifica con el multímetro que se tenga continuidad en el sistema.

El montaje se presenta en la figura siguiente:

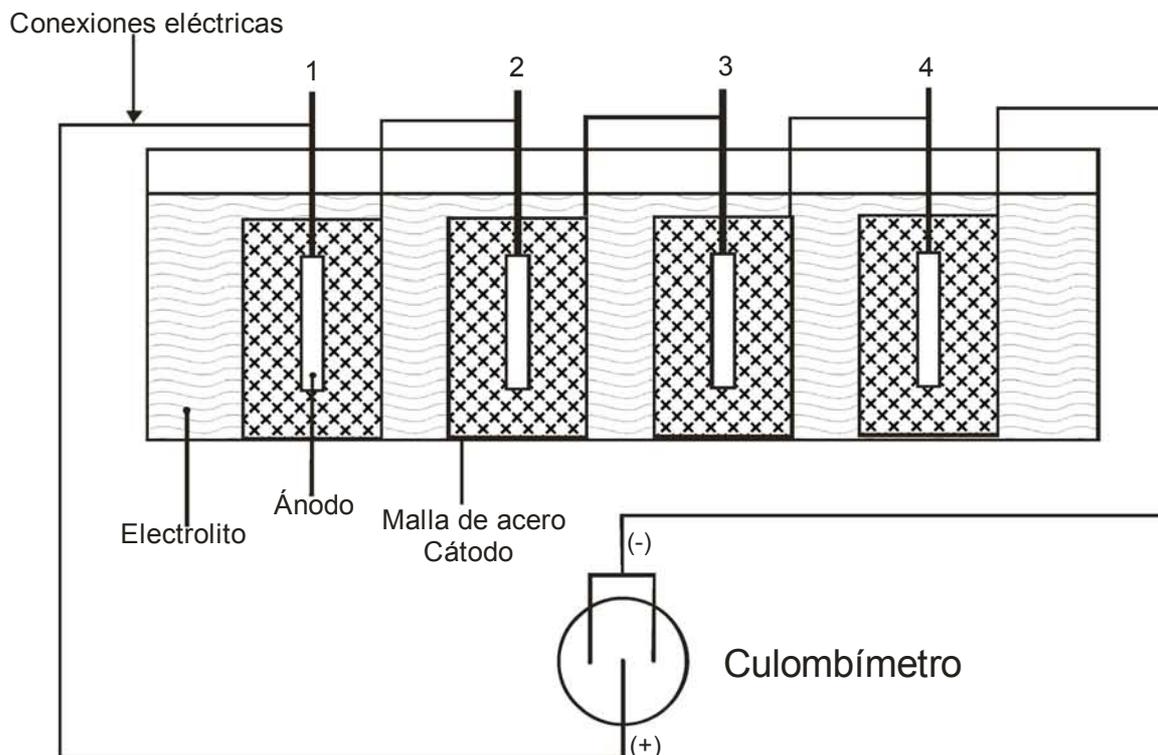


Figura 3. Diagrama del sistema montado a una temperatura ambiente.

14. El sistema trabaja durante 14 días, durante los cuales se mide el potencial de corrosión con el electrodo de referencia y el multímetro.
15. Una vez terminado el tiempo de exposición se retiran los ánodos y se limpian con la solución de ácido crómico, la cual se calienta a 80°C. Los ánodos se sumergen en esta durante 10 minutos, se retiran y limpian con agua y se dejan secar en una mufla a 120°C.

16. Una vez secos y a temperatura ambiente se pesan nuevamente para determinar la pérdida de peso.
17. El alambre de cobre se limpia con agua y acetona y se deja secar. Después se pesa para determinar cuanto cobre ha sido depositado.

### **2.5.1.3. Seguimiento.**

Durante los 14 días de prueba se miden los potenciales de los ánodos con el electrodo de referencia (ECS), cada 24 horas, con el fin de observar la variación del potencial de corrosión con respecto al tiempo.

Con los datos obtenidos de los pesos de los ánodos y el alambre de cobre antes y después de la prueba se puede calcular las eficiencias para todos los ánodos.

### **2.5.2. Celda a una temperatura de 60°C.**

Se requiere mantener a los ánodos a una temperatura constante de 60°C durante toda la prueba.

Se usó una celda individual por ánodo, la cual estaba dispuesta en un baño maría a 60°C. En la celda del baño maría con tapa se pueden introducir cuatro celdas individuales, por lo cual se tiene una capacidad de cuatro ánodos por prueba.

El baño es una celda de unicel con tapa, la cual evita la pérdida excesiva de calor y la pérdida de agua por evaporación.

Debido a la pérdida de agua por evaporación se tiene que tomar en cuenta que el baño no permanezca sin agua mientras transcurre la prueba, por lo cual se mantiene un flujo de agua constante que mantiene el nivel de agua del baño.

Las celdas individuales son de recipientes de vidrio con un diámetro de 10 cm y una altura de 19 cm, cada uno con una tapa de acrílico con tres entradas: la primera para el electrodo de referencia, la segunda para la conexión de la malla y la tercera para montar el ánodo.

Las celdas individuales en el interior tienen una malla de acero al carbón, enrollada en forma cilíndrica con las dimensiones siguientes:

- Altura: 15.5 cm.
- Ancho: 31.5 cm.

El baño es un sistema aparte que cuenta con un controlador de temperatura y que mantiene circulando el agua entre las celdas individuales.

### **2.5.2.1. Material.**

- Recipiente de unicel para baño maría de las siguientes dimensiones: 34 x 34 x 23 cm.
- Tapa de unicel para el baño, con cuatro salidas.
- Baño maría con controlador de temperatura.
- Bomba de agua para el baño.
- Cuatro tubos de vidrio de 10 cm de diámetro x 19 cm de altura.
- Tapas de acrílico con tres salidas.
- Cuatro mallas de acero al carbón.
- Coulombímetro.
- Cuatro ánodos de magnesio.
- Multímetro digitad GOLDSTAR.
- Electrodo de Referencia de Calomel Saturado (ECS) Cole-Parmer Instrument Co.
- Termómetro.
- Conexiones caimán.
- Varillas de acero.
- Cinta teflón.
- Barniz.

### **2.5.2.2. Procedimiento experimental.**

1. Desengrasar los ánodos con acetona y dejarlos secar.
2. Se pesan seis veces y se determina el peso promedio. Esto para cada ánodo.
3. Se limpia y desengrasa con acetona el alambre de cobre que utiliza el Coulombímetro.
4. El alambre de cobre una vez seco se pesa seis veces y se obtiene el peso promedio.
5. Se decapan las mallas de acero y se dejan secar en una mufla.
6. Se ensambla el Coulombímetro con el alambre de cobre pasado.
7. Se montan los ánodos en las varillas de acero. Las cuales se cubren con cinta teflón y se pintan con barniz, esto con el fin de evitar la formación de pares galvánicos.
8. El baño María se calibra a la temperatura de  $62^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ .
9. Se deja circular el agua por todo el recipiente con tapa de unicel.
10. En los tubos de vidrio se coloca el electrolito.
11. Los tubos se colocan en el baño María, hasta que lleguen a la temperatura de  $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ .
12. En los tubos de vidrio se coloca la malla de acero.
13. Los ánodos se centran en la celda hecha con los tubos de vidrio.
14. Las celdas en el baño se tapan, esto con el fin de que no se pierda calor y vapor de agua del baño.
15. Se hacen las conexiones ánodo-cátodo con los caimanes.
16. Se cierra el circuito con el Coulombímetro.
17. Se verifica con el multímetro que se tenga continuidad en el sistema.

El montaje se describe como muestra la figura siguiente:

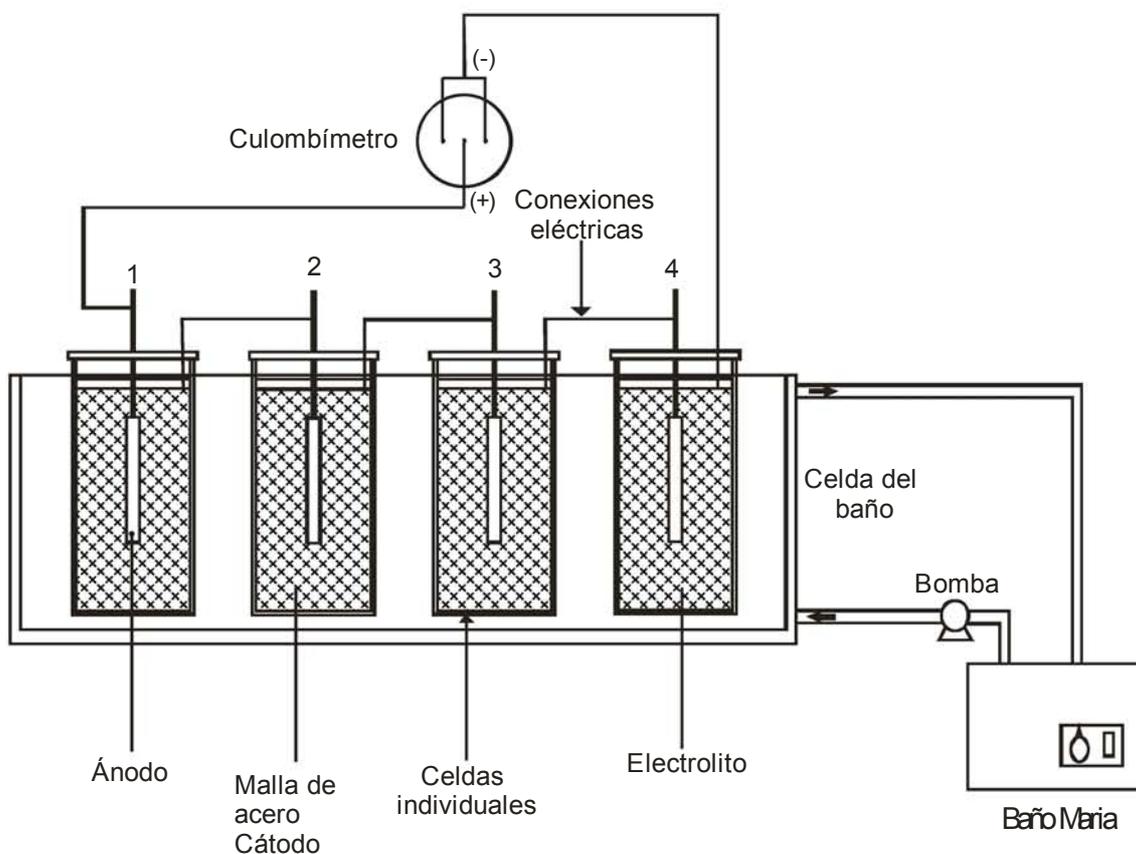


Figura 4. Diagrama del sistema montado para una temperatura a 60°C.

18. El sistema trabaja durante 14 días, durante los cuáles se mide el potencial de corrosión con el electrodo de referencia y el multímetro.
19. Una vez terminado el tiempo de exposición se retiran los ánodos y se limpian con la solución de ácido crómico, la cuál se calienta a 80°C. Los ánodos se sumergen en esta durante 10 minutos, se limpian con agua y se dejan secar en una mufla a 120°C.
20. Una vez secos y a temperatura ambiente se pesan nuevamente para determinar la pérdida de peso.
21. El alambre de cobre se limpia con agua con acetona y se deja secar. Después se pesa para determinar cuanto cobre se deposito.

### 2.5.2.3. Seguimiento.

Durante los 14 días que dura la prueba se miden los potenciales de los ánodos con el electrodo de referencia (ECS), cada 24 horas, con el fin de observar la variación el potencial de corrosión con respecto al tiempo; se mide la temperatura de las celdas para

verificar que éstas estén a la temperatura adecuada, la medición de la temperatura se hace antes de medir el potencial.

Con los datos obtenidos de los pesos de los ánodos y el alambre de cobre antes y después de la prueba se puede calcular las eficiencias para todos los ánodos.

Los dos sistemas se presentan en la siguiente figura:



Figura 5. Celdas usadas para llevar a cabo las pruebas en los ánodos.

### 2.5.3. Celda para curvas de polarización.

Esta celda se fabricó de una manera sencilla, ya que puede trabajar a temperatura ambiente y a 60°C.

#### 2.5.3.1. Material.

- Vaso de precipitado de 1 litro.
- Tapa de acrílico con 4 entradas.
- Parrilla eléctrica.
- Electrodo de Referencia de Calomel Saturado (ECS) Cole-Parmer Instrument Co.
- Contraelectrodo de grafito.
- Gill ACM de ACM Instruments.
- Equipo de cómputo.

- Probetas de magnesio.
- Resina.
- Alambre de cobre con aislante.

### 2.5.3.2. Procedimiento experimental.

1. Dos ánodos se cortan en cilindros de una altura de 1 cm.
2. Los ánodos se unen con el alambre de cobre por medio de la resina.
3. Al secar la resina se tienen las probetas que se emplearan para las curvas de polarización. El alambre de cobre con aislante funciona sólo como un conductor eléctrico.
4. El vaso de precipitado se llena con la solución.
5. En la tapa se coloca la probeta que se usara en la prueba.
6. En la tapa se coloca un termómetro, el contra electrodo de grafito y el electrodo de referencia.
7. Se conectan con el equipo Gill ACM.
8. Por medio del Software Parallel 4 Sequencer se obtienen las curvas de polarización.
9. Si es el caso de una temperatura ambiente no se enciende la parrilla, pero si se necesita una temperatura mayor se conecta y se calibra con el termómetro y el controlador.

El sistema se monta como muestra la siguiente figura:

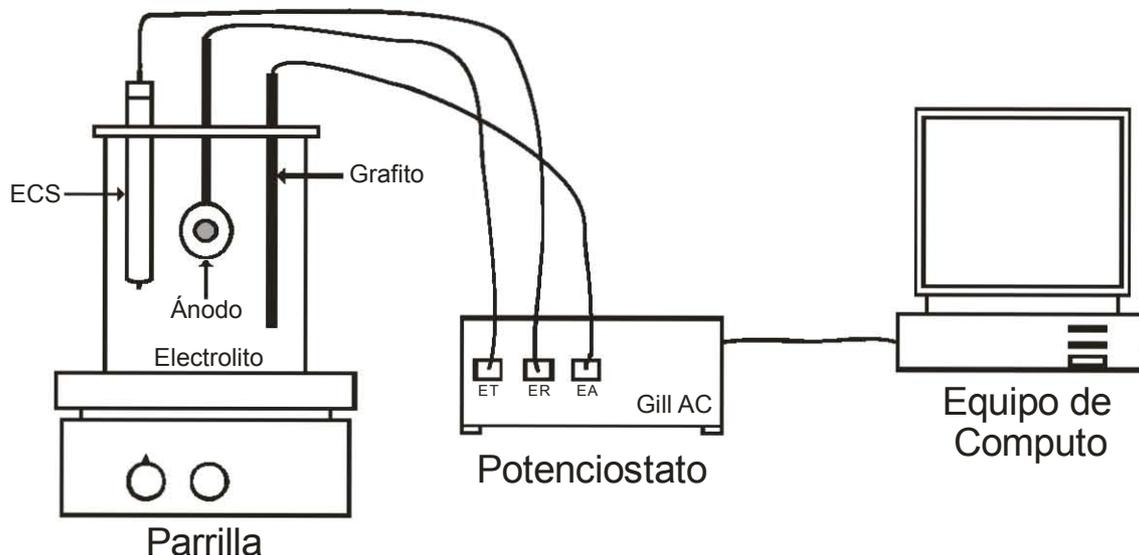


Figura 6. Diagrama de la celda para llevar a cabo curvas de polarización.

### 2.5.3.3. Seguimiento.

El barrido de potencial aplicado a la probeta es de 1.300 V; 300 mV catódicos y 1000 mV anódicos; con el fin de observar el comportamiento anódico se aplicó un mayor potencial.

En el caso de tener temperatura, el electrolito se mantiene agitado hasta que alcanza la temperatura, después cesa la agitación y se procede a efectuar la prueba. Se tiene que calibrar previamente la parrilla para evitar variaciones en la temperatura.



Figura 7. Celda utilizada para realizar las curvas de polarización.

Gracias al equipo y el software Sequencer se obtienen todos los datos y puede modificarse la velocidad del barrido.

Se usaron como electrolitos uno de naturaleza blanda y dura; dos distintas velocidades de barrido, a 10 y 100 mV/min.; al igual que dos temperaturas de trabajo, a temperatura ambiente y a 60°C. Esto con el fin de comparar las curvas obtenidas y tener una mejor interpretación de los datos.



## **CAPÍTULO 3**

### **Resultados**

### 3. RESULTADOS.

#### 3.1. Tendencia a la incrustación o corrosión del agua.

Para conocer la naturaleza del agua por medio del pHs, que es el de saturación,  $pH_I$ , es el ideal y  $pH_a$ , que es el actual del agua.

Gracias a que sólo se utilizó  $CaCO_3$  en agua destilada los parámetros para calcular el pHs son relativamente fáciles de deducir, y por lo tanto de introducir en las ecuaciones correspondientes a la sección 1.16.

Dureza	ppm de $CaCO_3$	$Ca^{2+}$ como ppm de $CaCO_3$	SDT como ppm	Alcalinidad como ppm de $CaCO_3$
Baja	30	30	30	30
Media	90	90	90	90
Alta	180	180	180	180

Tabla 3.1. Datos para calcular el pHs.

Por lo tanto se puede calcular muy fácilmente la tendencia del agua.

La tabla 3.1 muestra los datos de pH, temperatura y naturaleza del agua que se tienen para determinar la tendencia a la incrustación o corrosión del agua por medio del índice de Langelier y el de estabilidad de Ryznar a distintas temperaturas y naturaleza del agua.

$T_{amb} = 22^\circ C, 71.6^\circ F$	$T = 60^\circ C, 140^\circ F$
• Agua blanda (30 ppm de $CaCO_3$ )	• Agua blanda (30 ppm de $CaCO_3$ )
$pH_s = 8.84$	$pH_s = 8.18$
$pH_I = 11.68$	$pH_I = 10.36$
$pH_a = 9.85$	$pH_a = 9.81$
$pH_a - pH_I = -1.83$	$pH_a - pH_I = -0.55$
<i>Corrosión significativa</i>	<i>Ligeramente corrosiva</i>
• Agua de dureza media (90 ppm de $CaCO_3$ )	• Agua de dureza media (90 ppm de $CaCO_3$ )
$pH_s = 7.93$	$pH_s = 7.27$
$pH_I = 9.86$	$pH_I = 8.54$
$pH_a = 9.79$	$pH_a = 9.86$
$pH_a - pH_I = -0.07$	$pH_a - pH_I = 1.32$
<i>No corrosiva</i>	<i>Significativa incrustación</i>
• Agua dura (180 ppm de $CaCO_3$ )	• Agua dura (180 ppm de $CaCO_3$ )
$pH_s = 7.36$	$pH_s = 6.7$
$pH_I = 8.72$	$pH_I = 7.4$
$pH_a = 10.01$	$pH_a = 9.58$
$pH_a - pH_I = 1.29$	$pH_a - pH_I = 2.18$
<i>Significativamente incrustante</i>	<i>Alta incrustación</i>

Tabla 3.2. Determinación de la tendencia a la incrustación o corrosión del agua.

### 3.2. Comportamiento electroquímico y eficiencia electroquímica.

A continuación se describe como se calcula la capacidad de drenaje de corriente, (CDC), para el cobre y el magnesio; así como el cálculo para obtener las eficiencias electroquímicas.

CDC teórica:

Para Cu:  $(1 \text{ mol Cu} / 63.54 \text{ gr Cu}) (2 \text{ eq.} / 1 \text{ mol Cu}) (96500 \text{ C} / 1 \text{ eq.}) (\text{A-s} / 1 \text{ C})$   
 $(1 \text{ hr} / 3600 \text{ s}) = 0.8437 \text{ A-h/gr.}$

Para Mg:  $(1 \text{ mol Mg} / 24.3 \text{ gr Mg}) (2 \text{ eq.} / 1 \text{ mol Mg}) (96500 \text{ C} / 1 \text{ eq.}) (\text{A-s} / 1 \text{ C})$   
 $(1 \text{ hr} / 3600 \text{ s}) (1000 \text{ gr} / 1 \text{ Kg}) = 2204 \text{ A-h/Kg.}$

Esta CDC nos dice la cantidad de corriente que produce un gramo o kilo de material.

En el sistema podemos calcular la cantidad de corriente que pasa en el sistema, gracias al coulombímetro.

Corriente que pasa en el sistema  $[\text{A-h}] = \text{CDC teo. de Cu} (\text{Mf} - \text{Mi})$

Donde:

Mf = Peso del alambre de cobre después de terminar la prueba en gr.

Mi = Peso del alambre antes de iniciar la prueba en gr.

Con la corriente que pasa en el sistema podemos calcular la CDC real de los ánodos de magnesio:

CDC real  $[\text{A-h/Kg}] = \text{Corriente que pasa en el sistema} / (\text{Mi} - \text{Mf})$

Donde:

Corriente del sistema esta en A-h y es al que se cálculo con el Coulombímetro.

Mi = Peso inicial de los ánodos antes de iniciar la prueba en Kg.

Mf = Peso final de los ánodos al terminar la prueba en Kg.

Finalmente se calcula la eficiencia de los ánodos:

$\% \text{ Eficiencia} = (\text{CDC real} / \text{CDC teo}) * 100$

Las tablas 3.2.1 a 3.2.5 muestran los potenciales medidos durante la prueba a circuito abierto y cerrado, todos fueron medidos con respecto al electrodo de calomel saturado (ECS); al igual que los datos de pérdidas de peso con los que se calcula la eficiencia para cada uno de los ánodos para las distintas condiciones de temperatura y naturaleza del agua.

AGUA BLANDA (30 ppm de CaCO<sub>3</sub>)  
 Tamb = 22°C  
 pH = 9.85

Potenciales (V)					
Día	Ánodo 1	Ánodo 2	Ánodo 3	Ánodo 4	
0	-1.438	-1.370	-1.396	-1.601	C.A.
0	-1.438	-0.985	-0.689	-1.010	C.C.
1	-0.791	-1.114	-0.959	-0.964	C.C.
2	-0.751	-0.761	-0.734	-0.830	C.C.
3	-0.692	-0.752	-0.701	-0.842	C.C.
4	-0.692	-0.747	-0.826	-0.779	C.C.
7	-0.665	-0.720	-0.719	-0.778	C.C.
8	-0.677	-0.725	-0.770	-0.745	C.C.
9	-0.695	-0.762	-0.854	-0.760	C.C.
10	-0.709	-0.740	-0.702	-0.755	C.C.
11	-0.708	-0.730	-0.677	-0.840	C.C.
14	-0.706	-0.732	-0.714	-0.844	C.C.
14	-1.612	-1.604	-1.644	-1.579	C.A.
Pesos iniciales (g):		Pesos finales (g):		ΔP (g):	
Ánodo 1	30.4149	Ánodo 1	30.2858	0.1291	
Ánodo 2	30.7123	Ánodo 2	30.5606	0.1517	
Ánodo 3	30.466	Ánodo 3	30.2867	0.1793	
Ánodo 4	30.5032	Ánodo 4	30.3572	0.146	
Alambre Cu	0.5237	Alambre Cu	0.8423	0.3186	
CDC teo. Cu	0.8437	CDC real Sist.	0.26880282		
CDC teo. Mg	2204				
CDC real del Mg (A-h/Kg.)		% Eficiencia			
Ánodo 1	2082.1287	94.47			
Ánodo 2	1771.9368	80.40			
Ánodo 3	1499.1791	68.02			
Ánodo 4	1841.1152	83.54			

Tabla 3.2.1. Potenciales medidos y eficiencias electroquímicas calculadas para ánodos de magnesio en agua con 30 ppm de CaCO<sub>3</sub> a temperatura ambiente.

AGUA DUREZA MEDIA (90 ppm de CaCO<sub>3</sub>)

Tamb = 22°C

pH = 9.79

Potenciales (V)					
Día	Ánodo 1	Ánodo 2	Ánodo 3	Ánodo 4	
0	-1.564	-1.381	-1.405	-1.360	C.A.
0	-0.326	-0.347	-0.317	-0.387	C.C.
1	-0.294	-0.270	-0.235	-0.244	C.C.
2	-0.262	-0.352	-0.379	-0.321	C.C.
5	-0.640	-0.716	-0.591	-0.580	C.C.
6	-0.625	-0.570	-0.565	-0.543	C.C.
7	-0.603	-0.552	-0.536	-0.494	C.C.
8	-0.746	-0.712	-0.667	-0.609	C.C.
9	-0.671	-0.696	-0.692	-0.665	C.C.
12	-0.617	-0.766	-0.758	-0.749	C.C.
14	-0.653	-0.830	-0.798	-0.845	C.C.
14	-1.855	-1.887	-1.890	-1.862	C.A.
Pesos iniciales (g):		Pesos finales (g):		ΔP (g):	
Ánodo 1	30.0147	Ánodo 1	29.7135	0.3012	
Ánodo 2	30.3036	Ánodo 2	29.9863	0.3173	
Ánodo 3	30.852	Ánodo 3	30.5328	0.3192	
Ánodo 4	30.3576	Ánodo 4	30.0347	0.3229	
Alambre Cu	0.5249	Alambre Cu	1.021	0.4961	
CDC teo Cu	0.8437	CDC real Sist.	0.41855957		
CDC teo Mg	2204				
CDC real del Mg (A-h/Kg.)			% Eficiencia		
Ánodo 1	1389.6400	63.05			
Ánodo 2	1319.1288	59.85			
Ánodo 3	1311.2768	59.50			
Ánodo 4	1296.2514	58.81			

Tabla 3.2.2. Potenciales medidos y eficiencias electroquímicas calculadas para ánodos de magnesio en agua con 90 ppm de CaCO<sub>3</sub> a temperatura ambiente.

AGUA DURA (180 ppm de CaCO<sub>3</sub>)

Tamb = 22°C

pH = 10.01

Potenciales (V)					
Día	Ánodo 1	Ánodo 2	Ánodo 3	Ánodo 4	
0	-1.739	-1.768	-1.785	-1.756	C.A.
0	-1.120	-1.305	-1.040	-1.204	C.C.
1	-0.857	-0.998	-1.081	-1.018	C.C.
2	-1.130	-1.052	-1.151	-1.150	C.C.
6	-0.920	-0.981	-1.001	-1.148	C.C.
7	-0.949	-0.947	-1.046	-1.115	C.C.
8	-0.890	-1.018	-1.078	-1.106	C.C.
13	-0.730	-0.666	-0.721	-0.725	C.C.
14	-0.736	-0.621	-0.723	-0.637	C.C.
14	-2.110	-2.120	-2.110	-2.070	C.A.
Pesos iniciales (g):		Pesos finales (g):		ΔP (g):	
Ánodo 1	35.3673	Ánodo 1	34.8731	0.4942	
Ánodo 2	35.3016	Ánodo 2	34.7783	0.5233	
Ánodo 3	35.3456	Ánodo 3	34.8331	0.5125	
Ánodo 4	35.1827	Ánodo 4	34.6642	0.5185	
Alambre Cu	0.5028	Alambre Cu	1.2726	0.7698	
CDC teo Cu	0.8437	CDC real Sist.	0.64948026		
CDC teo Mg	2204				
CDC real del Mg (A-h/Kg.)			% Eficiencia		
Ánodo 1	1314.2053			59.63	
Ánodo 2	1241.1241			56.31	
Ánodo 3	1267.2786			57.50	
Ánodo 4	1252.6138			56.83	

Tabla 3.2.3. Potenciales medidos y eficiencias electroquímicas calculadas para ánodos de magnesio en agua con 180 ppm de CaCO<sub>3</sub> a temperatura ambiente.

AGUA BLANDA (30 ppm de CaCO<sub>3</sub>)

Temp. = 60°C

pH = 9.81

Potenciales (V)						
Día	Ánodo 1	Ánodo 2	Ánodo 3	Ánodo 4	Temperatura	
0	-1.559	-1.610	-1.643	-1.543	59°C	C.A.
0	-1.152	-1.225	-1.190	-1.002	59°C	C.C.
1	-1.296	-1.171	-0.930	-1.095	60°C	C.C.
4	-1.278	-1.329	-0.804	-1.288	60°C	C.C.
5	-1.330	-1.268	-0.276	-1.244	62°C	C.C.
6	-1.290	-1.266	-0.472	-1.157	59°C	C.C.
7	-1.304	-1.266	-0.346	-1.149	60°C	C.C.
8	-1.220	-1.206	-0.673	-1.142	59°C	C.C.
11	-1.301	-1.273	-0.230	-1.236	60°C	C.C.
12	-1.260	-0.960	-0.745	-1.134	59°C	C.C.
13	-1.345	-0.900	-0.569	-1.185	62°C	C.C.
14	-1.436	-0.341	-0.895	-1.185	60°C	C.C.
14	-1.604	-1.545	-1.586	-1.586	58°C	C.A.
Pesos iniciales (g):		Pesos finales (g):			ΔP (g):	
Ánodo 1	30.4229	Ánodo 1	29.5478	0.8751		
Ánodo 2	30.4279	Ánodo 2	29.5959	0.8320		
Ánodo 3	30.7597	Ánodo 3	29.9305	0.8292		
Ánodo 4	30.7774	Ánodo 4	29.916	0.8614		
Alambre Cu	0.8361	Alambre Cu	2.0183	1.1822		
CDC teo Cu	0.8437	CDC real del sistema	0.99742214			
CDC teo Mg	2204					
CDC real del Mg	(A-h/Kg.)			% Eficiencia		
Ánodo 1	1139.7808			51.71		
Ánodo 2	1198.8247			54.39		
Ánodo 3	1202.8728			54.58		
Ánodo 4	1157.9082			52.54		

Tabla 3.2.4. Potenciales medidos y eficiencias electroquímicas calculadas para ánodos de magnesio en agua con 30 ppm de CaCO<sub>3</sub> a una temperatura de 60°C.

AGUA DUREZA MEDIA (90 ppm de CaCO<sub>3</sub>)

Temp. = 60°C

pH = 9.86

Potenciales (V)						
Día	Ánodo 1	Ánodo 2	Ánodo 3	Ánodo 4	Temperatura	
0	-1.315	-1.405	-1.372	-1.480	59°C	C.A.
0	-0.965	-0.739	-0.663	-0.610	59°C	C.C.
1	-0.976	-0.965	-1.156	-1.279	61°C	C.C.
2	-0.952	-0.605	-1.068	-1.140	60°C	C.C.
3	-0.923	-0.999	-0.881	-1.059	59°C	C.C.
4	-0.790	-0.913	-0.865	-0.954	60°C	C.C.
7	-0.934	-0.906	-0.985	-1.020	60°C	C.C.
8	-0.075	-1.001	-1.015	-1.002	60°C	C.C.
9	-1.499	-1.176	-1.156	-1.143	60°C	C.C.
10	-1.251	-1.099	-1.065	-1.092	59°C	C.C.
11	-1.209	-1.121	-1.053	-1.099	59°C	C.C.
14	-0.922	-1.104	-1.085	-1.120	59°C	C.C.
14	-0.542	-1.359	-1.327	-1.307	58°C	C.A.
Pesos iniciales (g):		Pesos finales (g):			ΔP (g):	
Ánodo 1	30.1541	Ánodo 1	29.493	0.6611		
Ánodo 2	30.5333	Ánodo 2	29.7277	0.8056		
Ánodo 3	30.4474	Ánodo 3	29.5883	0.8591		
Ánodo 4	30.7901	Ánodo 4	29.9322	0.8579		
Alambre Cu	0.5052	Alambre Cu	1.586	1.0808		
CDC teo Cu	0.8437	CDC real Sist.	0.91187096			
CDC teo Mg	2204					
CDC real del Mg	(A-h/Kg.)	% Eficiencia				
Ánodo 1	1379.3238	62.58				
Ánodo 2	1131.9153	51.36				
Ánodo 3	1061.4259	48.16				
Ánodo 4	1062.9105	48.23				

Tabla 3.2.5. Potenciales medidos y eficiencias electroquímicas calculadas para ánodos de magnesio en agua con 90 ppm de CaCO<sub>3</sub> a una temperatura de 60°C.

AGUA DURA (180 ppm de CaCO<sub>3</sub>)

Temp. = 60°C

pH = 9.58

Potenciales (V)						
Día	Ánodo 1	Ánodo 2	Ánodo 3	Ánodo 4	Temperatura	
0	-1.338	-1.384	-1.310	-1.362	54°C	C.A.
0	-0.323	-1.441	-0.020	-0.066	54°C	C.C.
1	-1.186	-0.217	-0.250	-0.185	60°C	C.C.
2	-1.140	-1.042	-0.590	-0.985	59°C	C.C.
5	-1.064	-1.004	-0.499	-0.590	58°C	C.C.
6	-0.901	-0.976	-0.620	-0.085	60°C	C.C.
7	-0.954	-0.944	-0.650	-0.163	59°C	C.C.
8	-1.102	-1.110	-0.813	-0.262	59°C	C.C.
9	-1.265	-1.304	-1.080	-0.322	60°C	C.C.
12	-1.258	-1.346	-1.109	-0.554	60°C	C.C.
14	-1.307	-1.322	-1.200	-0.395	59°C	C.C.
14	-1.694	-1.693	-1.712	-1.729	59°C	C.A.
Pesos iniciales (g):		Pesos finales (g):			ΔP (g):	
Ánodo 1	30.4031	Ánodo 1	29.5131	0.89		
Ánodo 2	30.4549	Ánodo 2	29.5914	0.8635		
Ánodo 3	30.3766	Ánodo 3	29.5794	0.7972		
Ánodo 4	30.802	Ánodo 4	29.9847	0.8173		
Alambre Cu	0.5435	Alambre Cu	1.6198	1.0763		
CDC teo Cu	0.8437	CDC real Sist.	0.90807431			
CDC teo Mg	2204					
CDC real del Mg	(A-h/Kg.)	% Eficiencia				
Ánodo 1	1020.3082	46.29				
Ánodo 2	1051.6205	47.71				
Ánodo 3	1139.0797	51.68				
Ánodo 4	1111.0661	50.41				

Tabla 3.2.6. Potenciales medidos y eficiencias electroquímicas calculadas para ánodos de magnesio en agua con 180 ppm de CaCO<sub>3</sub> a una temperatura de 60°C.

Las Figuras 3.2.1 y 3.2.2 presentan la comparación de las eficiencias por ánodo con diferente calidad de agua así como diferente temperatura.

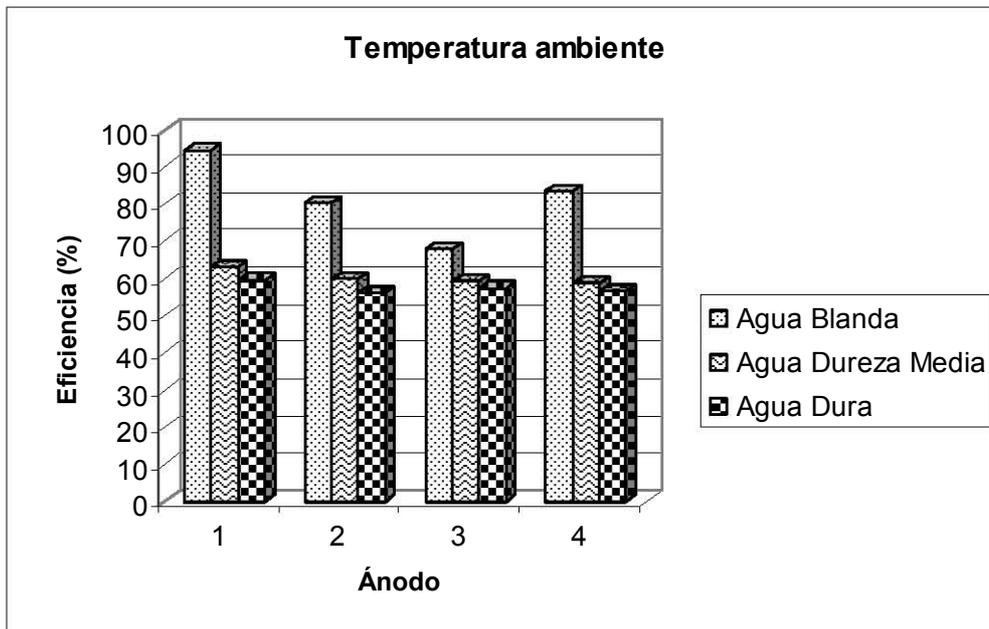


Figura 3.2.1. Eficiencias de los ánodos con diferente calidad de agua y a temperatura ambiente (22°C).

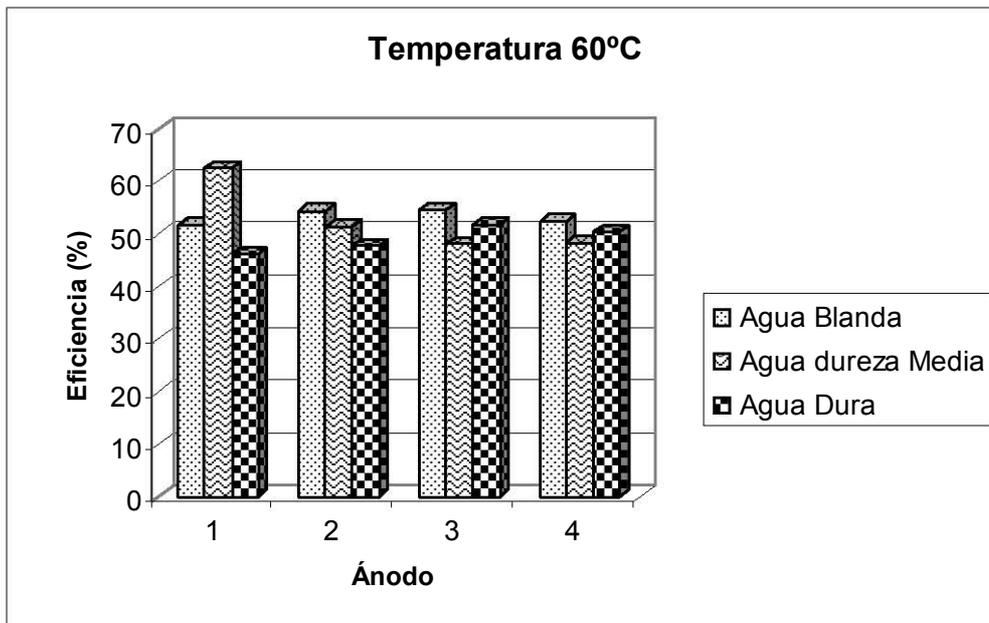


Figura 3.2.2. Eficiencias de los ánodos con diferente calidad de agua a temperatura de 60°C.

Las figuras 3.2.3 a 3.2.8 presentan gráficamente los potenciales medidos en la prueba durante el tiempo de ensayo (en días).

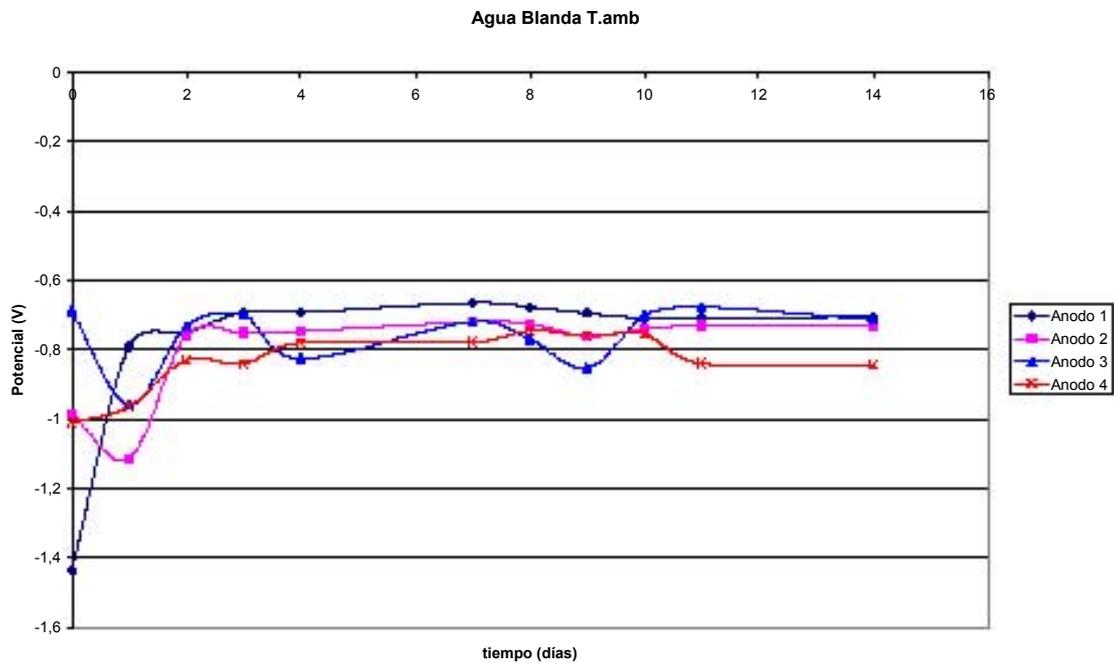


Figura 3.2.3. Potenciales medidos vs. tiempo para una agua blanda a temperatura ambiente.



Figura 3.2.3a. Ánodos 1, 2, 3 y 4 en agua blanda a temperatura ambiente después de la prueba.

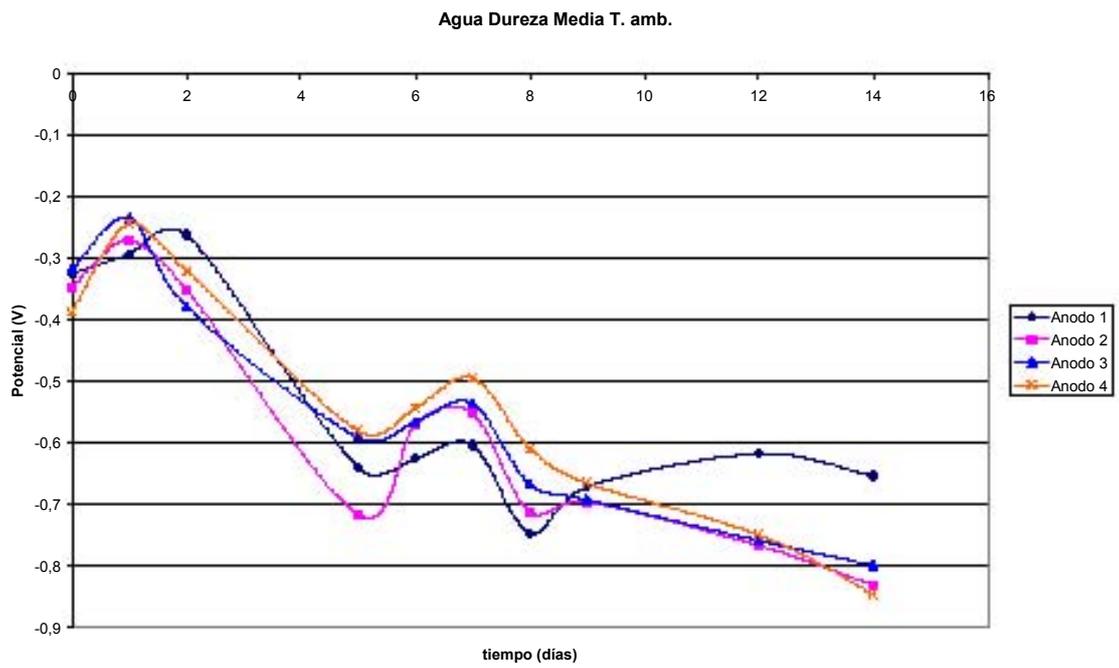


Figura 3.2.4. Potenciales medidos vs. tiempo para una agua de dureza media a temperatura ambiente.



Figura 3.2.4a. Ánodos 1, 2, 3 y 4 en agua de dureza media a temperatura ambiente después de la prueba.

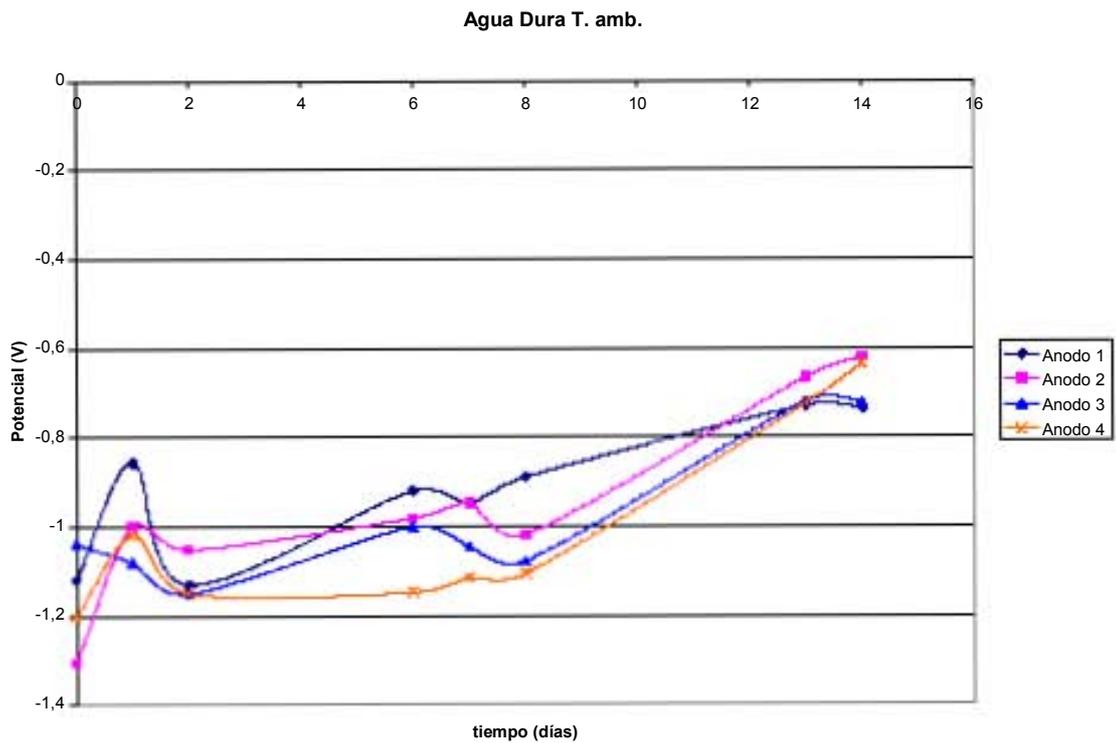


Figura 3.2.5. Potenciales medidos vs. tiempo para una agua dura a temperatura ambiente.



Figura 3.2.5a. Ánodos 1, 2, 3 y 4 en agua dura a temperatura ambiente después de la prueba.

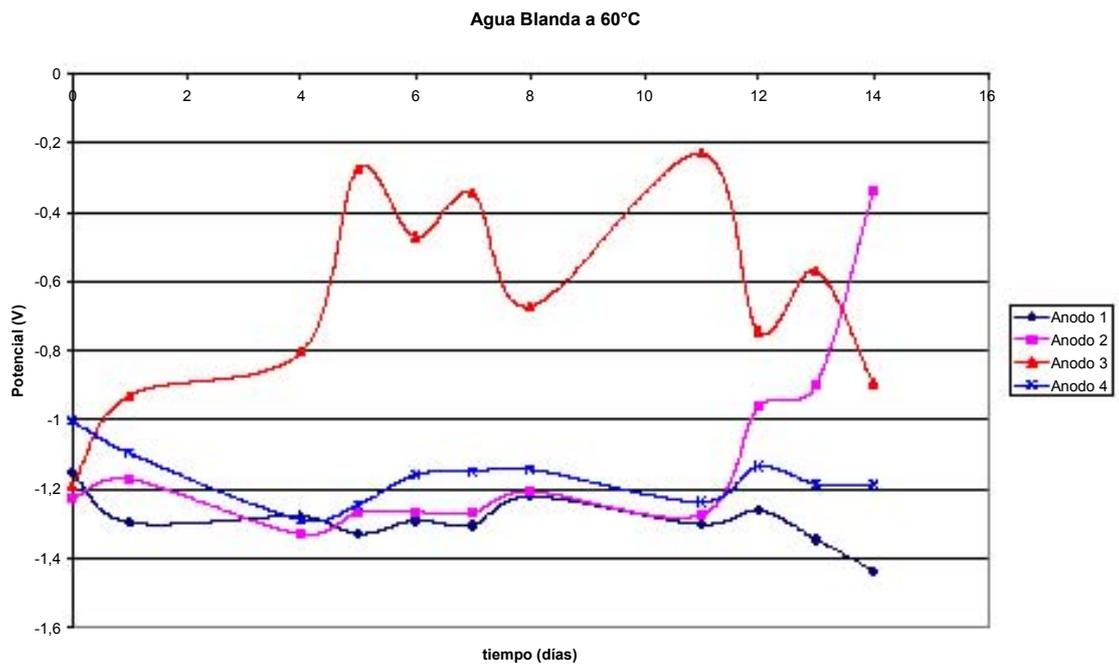


Figura 3.2.6. Potenciales medidos vs. tiempo para una agua blanda a 60°C.



Figura 3.2.6a. Ánodos 1, 2, 3 y 4 en agua blanda a una temperatura de 60°C después de la prueba.

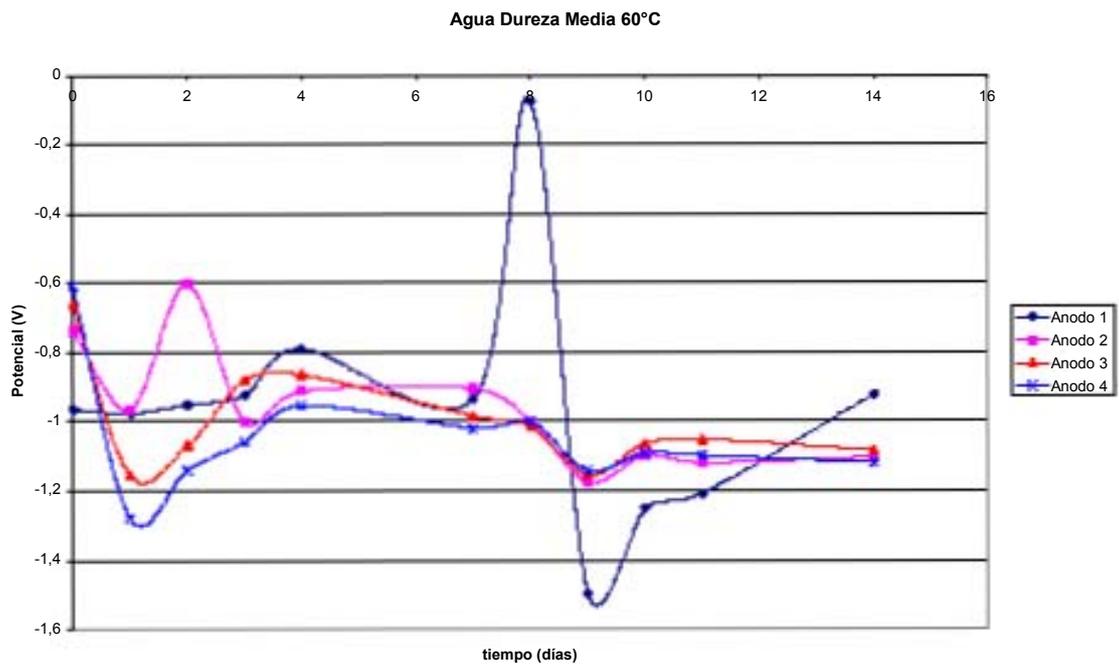


Figura 3.2.7. Potenciales medidos vs. tiempo para una agua de dureza media a 60°C.



Figura 3.2.7a. Ánodos 1, 2, 3 y 4 en agua de dureza media a una temperatura de 60°C después de la prueba.

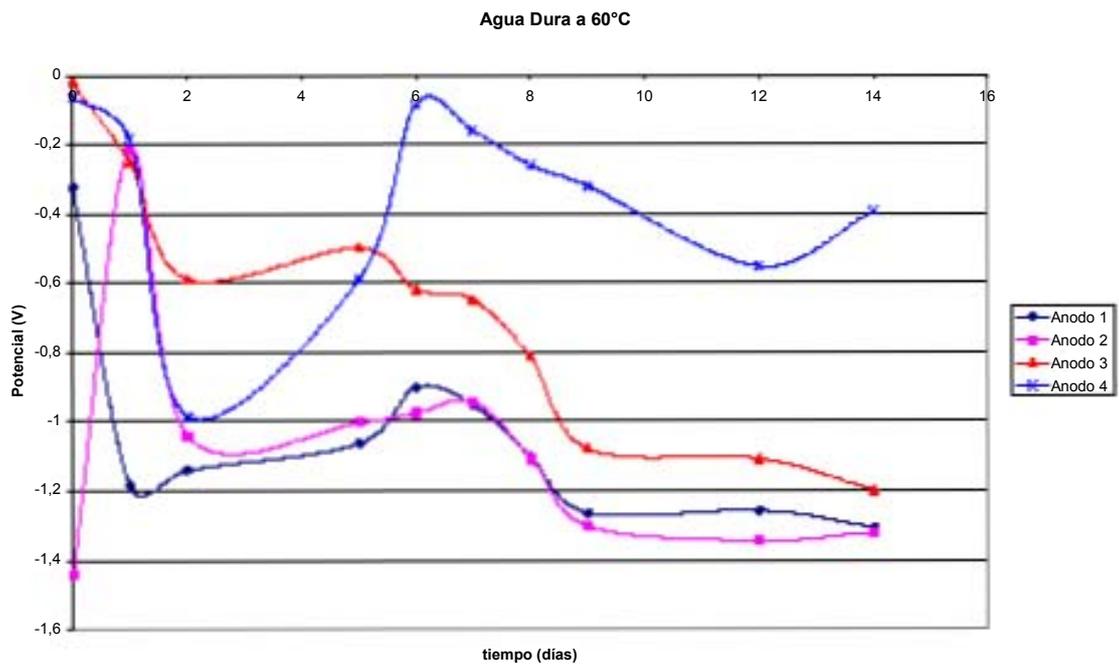


Figura 3.2.8. Potenciales medidos vs. tiempo para una agua dura a 60°C.



Figura 3.2.8a. Ánodos 1, 2, 3 y 4 en agua dura a una temperatura de 60°C después de la prueba.

### 3.3. Curvas de polarización.

Las figuras 3.3.1 a 3.3.4 presentan la comparación de las curvas de polarización practicadas a los ánodos bajo ciertas variables como son: temperatura, naturaleza del agua y velocidad de barrido.

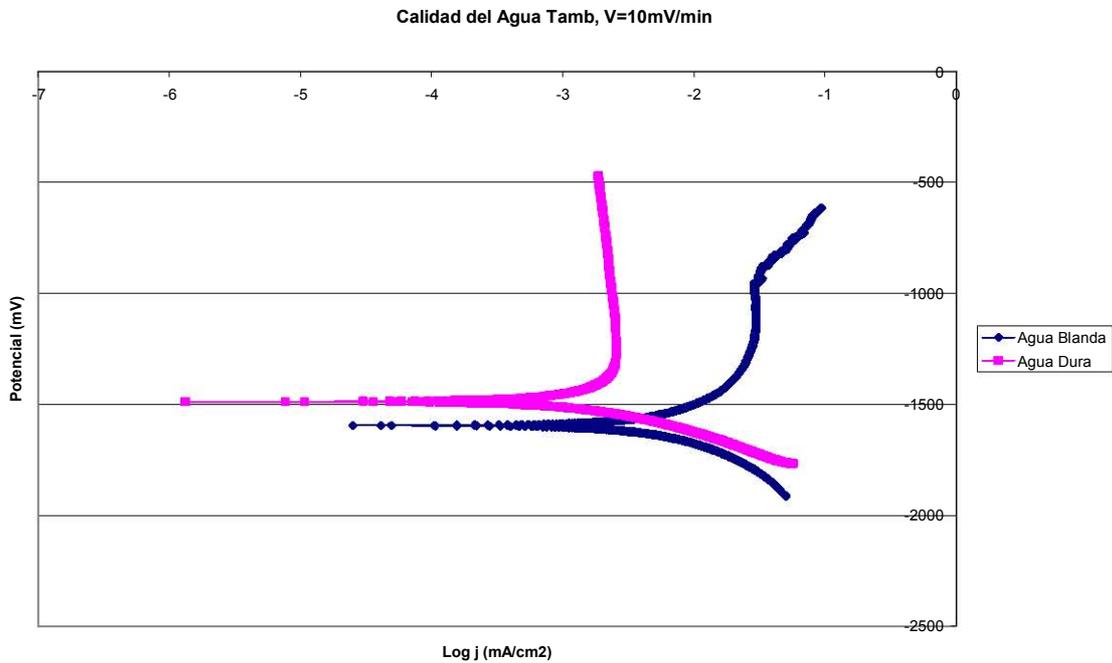


Figura 3.3.1. Curvas de polarización. Compara la calidad del agua (blanda vs. dura), a temperatura ambiente y una velocidad en el barrido de 10 mV/min.

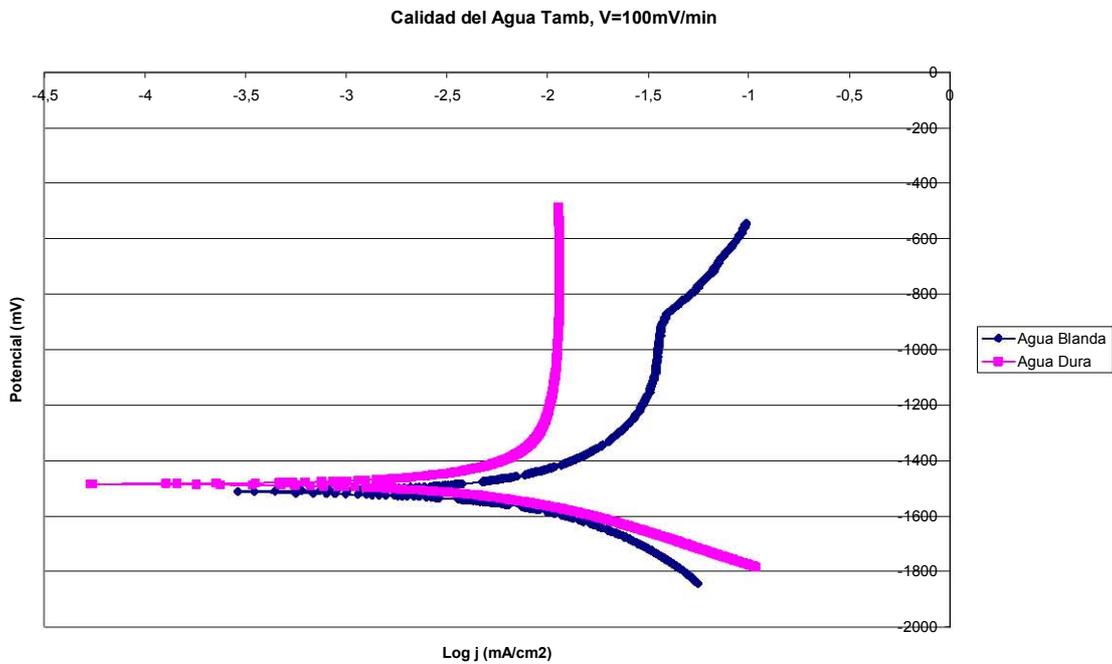


Figura 3.3.2. Curvas de polarización. Comparando calidad de agua (blanda vs. dura), a temperatura ambiente y una velocidad de barrido de 100 mV/min.

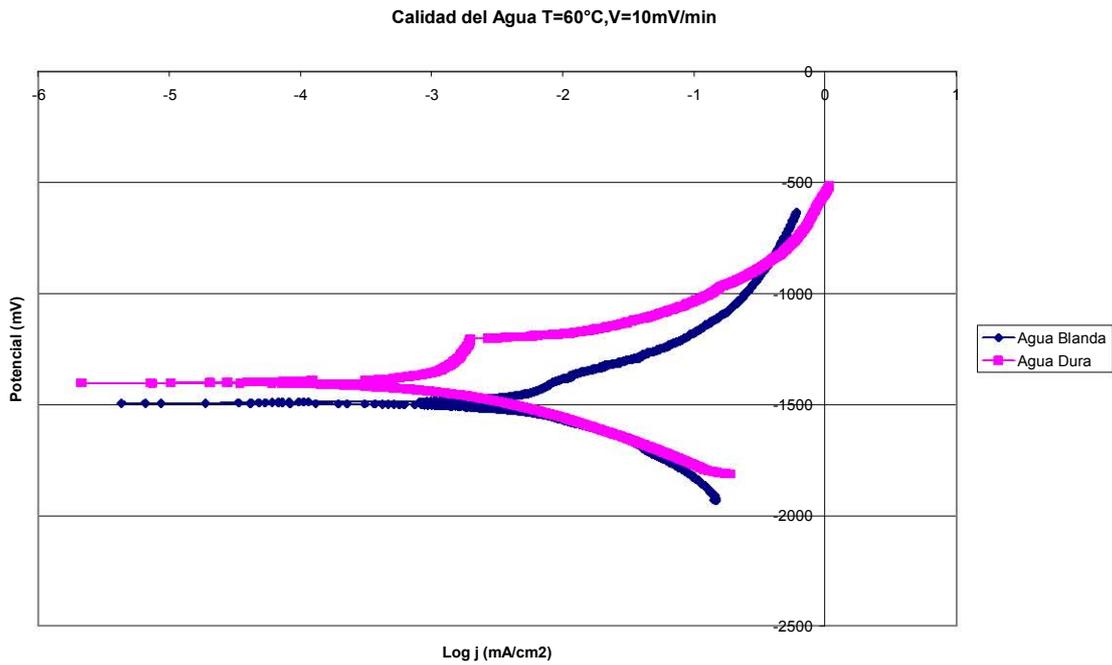


Figura 3.3.3. Curvas de polarización. Comparando calidad de agua (blanda vs. dura) a una temperatura de 60°C y una velocidad de barrido de 10 mV/min.

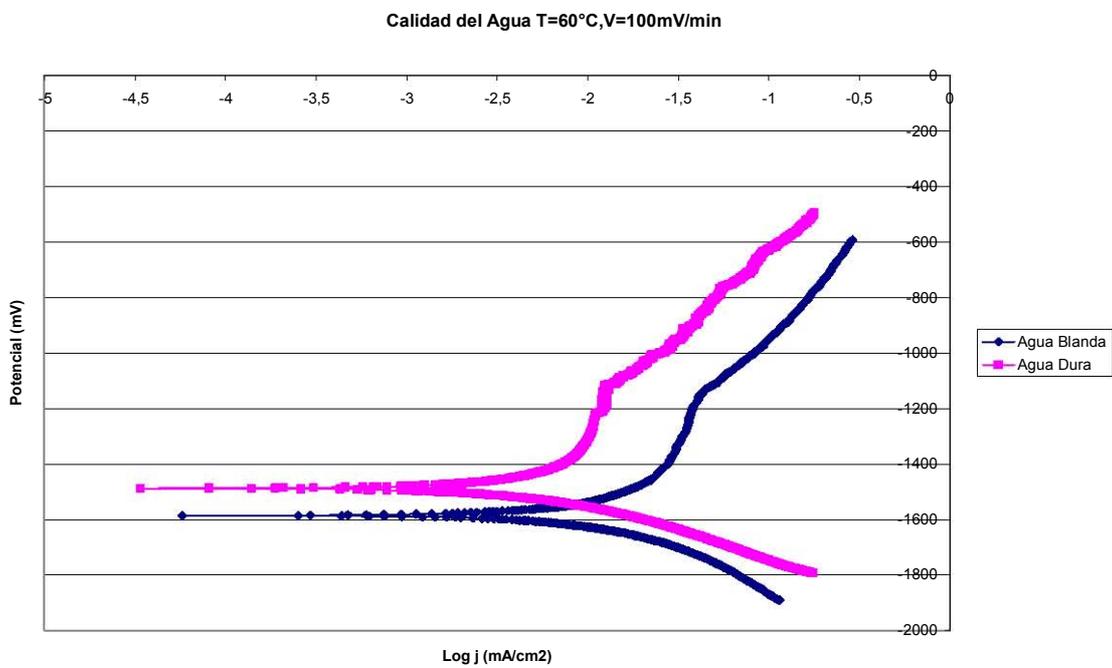


Figura 3.3.4. Curvas de polarización. Comparando la calidad de agua (blanda vs. dura) a una temperatura de 60°C y una velocidad de barrido de 100 mV/min.

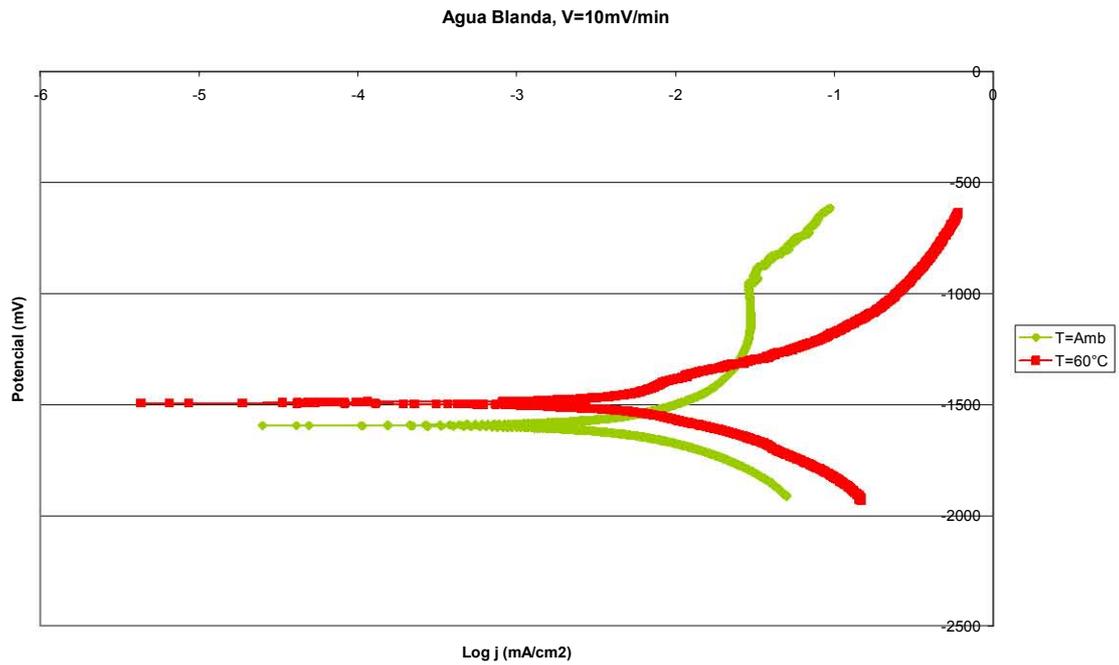


Figura 3.3.5. Curvas de polarización. Efecto de la temperatura para una agua blanda a una velocidad de barrido de 10 mV/min.

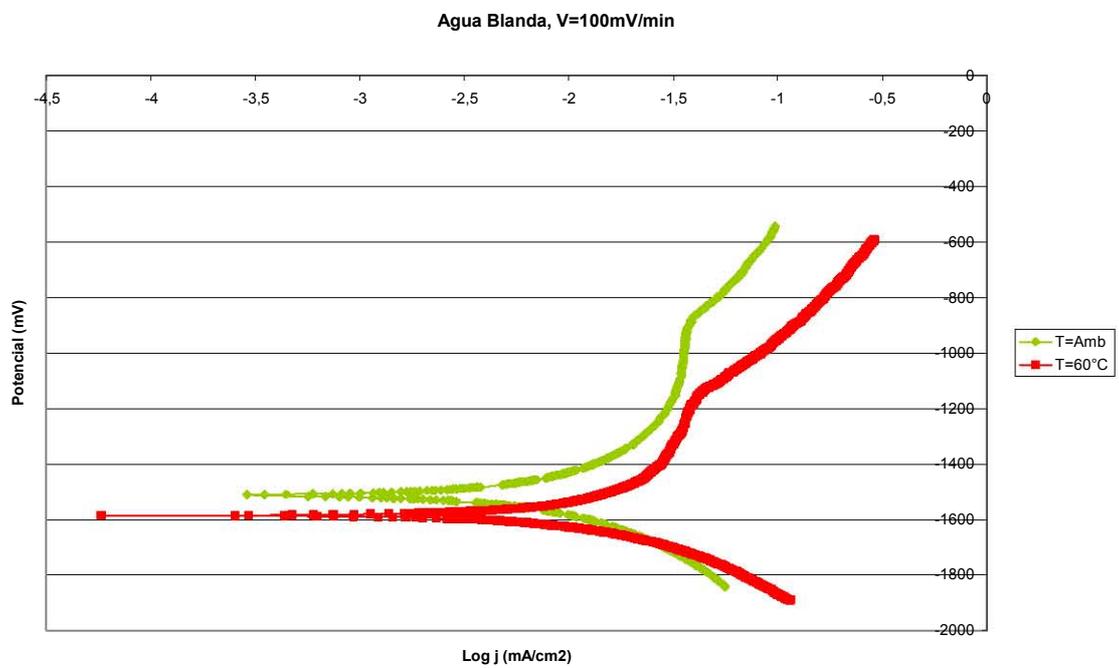


Figura 3.3.6. Curvas de polarización. Efecto de la temperatura para una agua blanda a una velocidad de barrido de 100 mV/min.

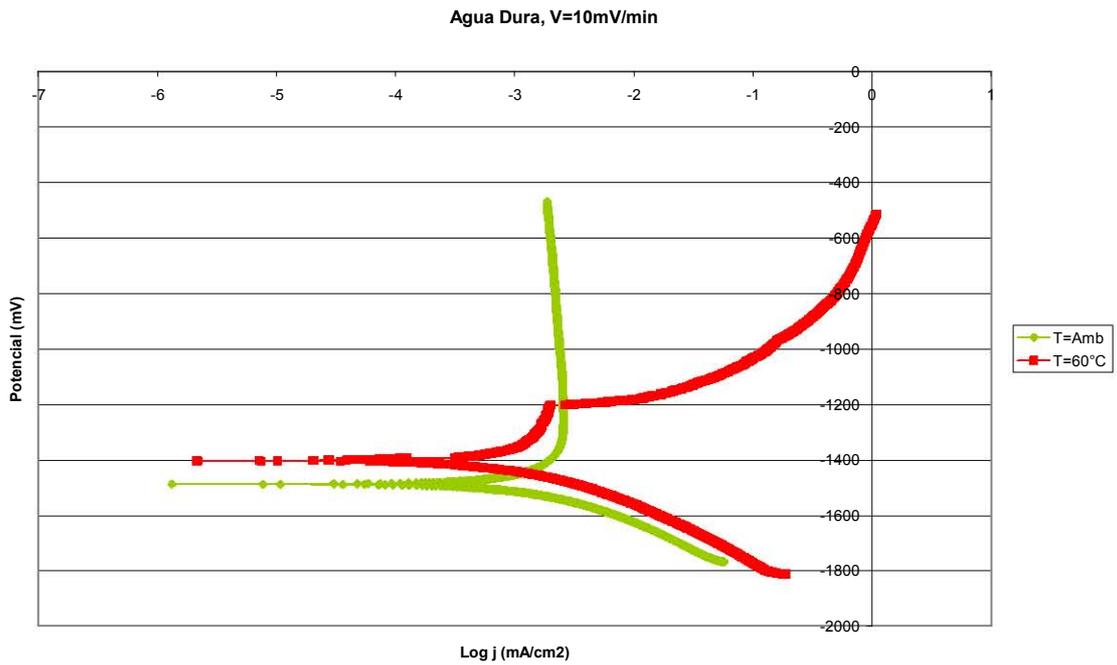


Figura 3.3.7. Curvas de polarización. Efecto de la temperatura para una agua dura a una velocidad de barrido de 10 mV/min.



Figura 3.3.8. Curvas de polarización. Efecto de la temperatura para una agua dura a una velocidad de barrido de 100 mV/min.

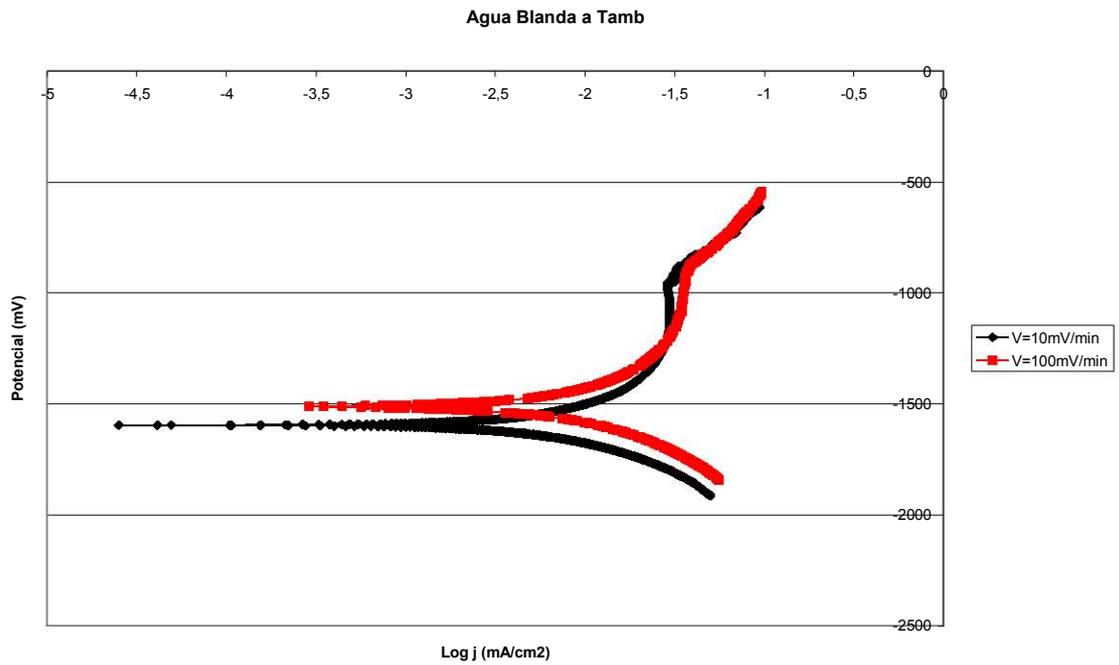


Figura 3.3.9. Curvas de polarización. Efecto de la velocidad de barrido para una agua blanda a temperatura ambiente.

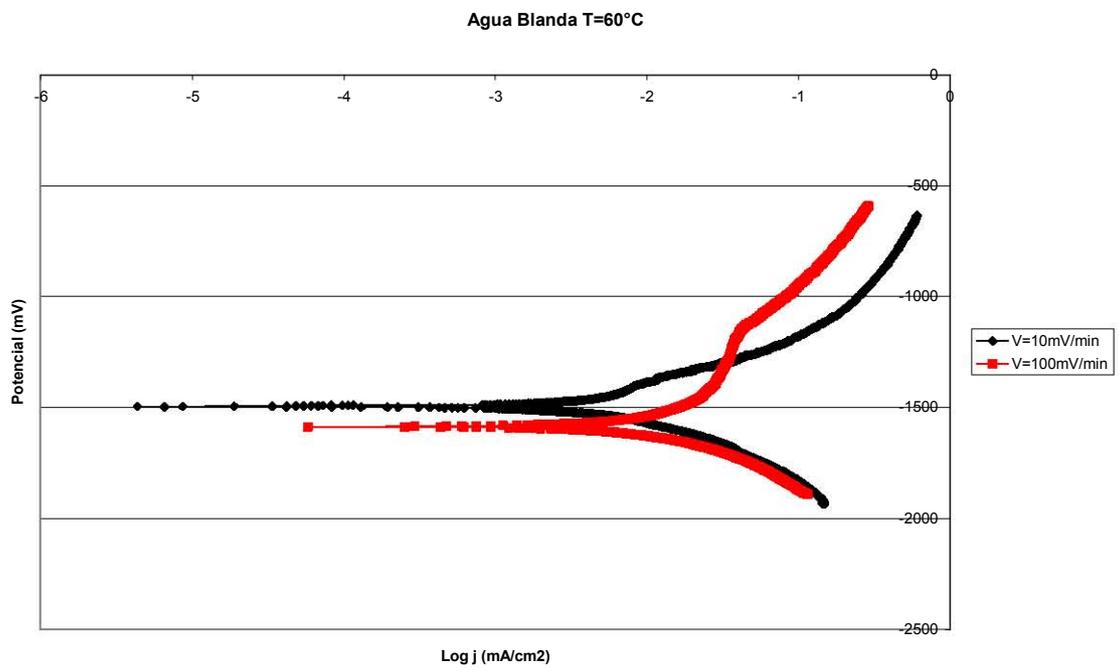


Figura 3.3.10. Curvas de polarización. Efecto de la velocidad de barrido para una agua blanda a una temperatura de 60°C.

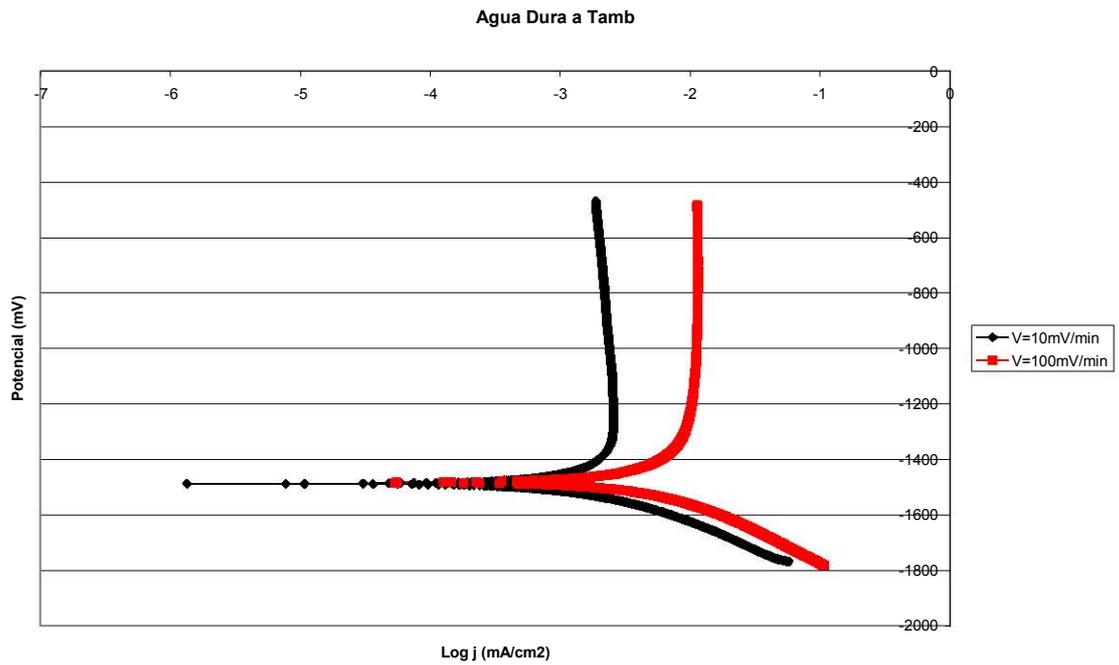


Figura 3.3.11. Curvas de polarización. Efecto de la velocidad de barrido para una agua dura a temperatura ambiente.

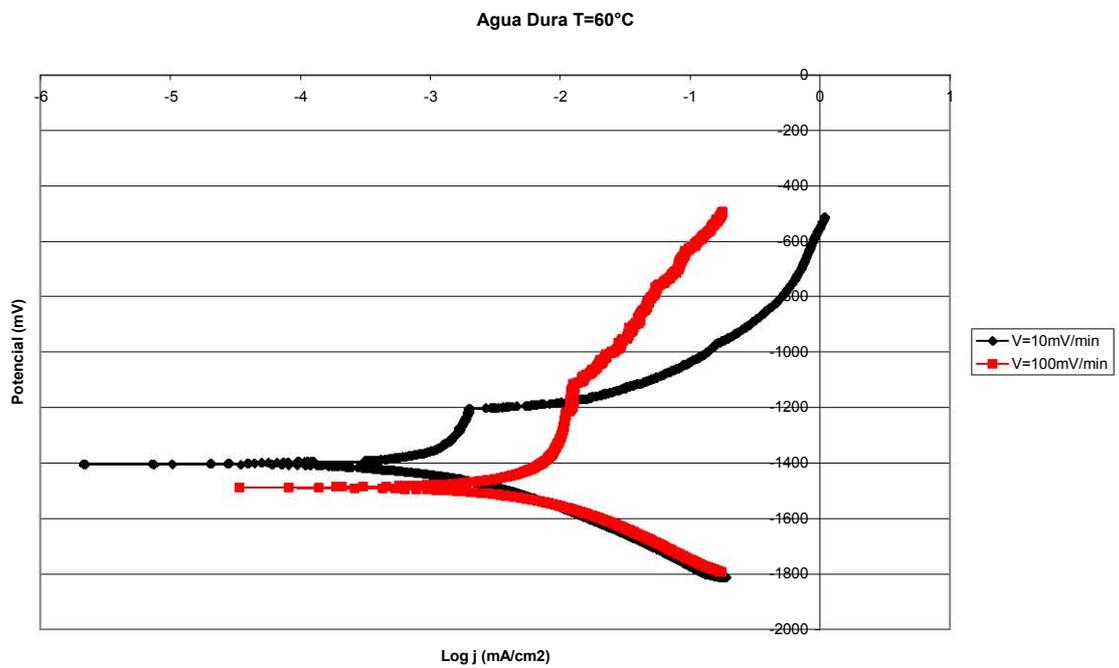


Figura 3.3.12. Curvas de polarización. Efecto de la velocidad de barrido para una agua dura a una temperatura de 60°C.



## **CAPÍTULO 4**

### **Análisis de resultados**

#### **4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.**

Mediante el estudio realizado se pretende simular las condiciones a las cuales operaría un ánodo de magnesio en un calentador de agua, pero por las limitaciones del sistema, las variables de operación son: temperatura, naturaleza del agua y en el caso de las curvas de polarización, la velocidad de barrido.

El análisis de resultados se divide en tres partes: eficiencia electroquímica, comportamiento electroquímico y curvas de polarización.

En la tabla 3.1. se muestran los valores calculados mediante el Índice de Langelier y el de Estabilidad de Ryznar para simular tres distintas aguas preparadas sintéticamente; esto con el fin de tener distintos parámetros de calidad de agua y sus diferentes tendencias, ya sea a la corrosión o a la incrustación. Solo se utilizó  $\text{CaCO}_3$ , para facilitar los cálculos.<sup>(13)</sup>

Así se determinó que un agua blanda es corrosiva, mientras que una dura es incrustante.

##### **4.1. Eficiencia Electroquímica.**

Comparando las eficiencias de la figura 3.2.1., a una temperatura ambiente se observa que ésta es mayor en el agua blanda y disminuye conforme el agua se hace mas dura. En la figura 3.2.2., para una temperatura de 60°C, comparando solo el agua blanda y dura, se observa que en agua blanda se tienen las mayores eficiencias y las más bajas se tienen en agua dura. Esto puede ser debido a la formación de capas protectoras de productos de corrosión que pasivan al ánodo y como consecuencia producen esta disminución en la eficiencia.

Comparando las eficiencias a diferentes temperaturas, se observa que a temperatura ambiente son mayores que a 60°C, ya sea agua blanda, de dureza media o dura. Al aumentar la temperatura, se favorece la formación de estas capas protectoras.

##### **4.2. Comportamiento electroquímico.**

La variación del potencial de corrosión se puede interpretar por medio de los diagramas de Evans, analizando cómo el sistema se polariza o depolariza según las condiciones a las que fue expuesto. Prácticamente la reacción que sufre la polarización es la anódica (la oxidación del magnesio), mientras que la reacción de reducción es la del oxígeno.

La figura 3.2.3 presenta el comportamiento del potencial de los ánodos en una agua blanda a temperatura ambiente. Se observa que la variación del potencial es muy pequeña, no se polariza el sistema, por lo que el ánodo se corroe a un potencial constante.

La figura 3.2.4 presenta el comportamiento del potencial de los ánodos en un agua de dureza media a temperatura ambiente. Se observa que al iniciar la prueba los potenciales de corrosión son muy positivos y se incrementan después de un día de exposición, esto debido a que se forma una capa protectora sobre los ánodos; después los potenciales se

vuelven más negativos, debido a que la capa protectora es poco estable y se rompe. El sistema sufre una depolarización anódica, por lo que el potencial se hace más negativo.

La figura 3.2.5 presenta el comportamiento del potencial de los ánodos en un agua dura a temperatura ambiente. Se observa que al inicio el potencial es más negativo; pero conforme pasa el tiempo éste se hace más positivo, debido a que la naturaleza incrustante del agua facilita la formación de una capa protectora, el sistema sufre una polarización anódica, por lo que el potencial tiende a ser más positivo.

La figura 3.2.6 presenta el comportamiento del potencial de los ánodos en agua blanda a una temperatura de 60°C. El ánodo 3 presenta un comportamiento totalmente anormal. Los potenciales siguen una tendencia a mantener un potencial estable; pero el ánodo 2, después del día once, tiende a hacerse más positivo.

La figura 3.2.7 presenta el comportamiento del potencial en un agua de dureza media a una temperatura de 60°C. El ánodo 1 presenta un comportamiento anormal. Los potenciales al inicio son positivos debido a la formación de una capa protectora y tienden a hacerse negativos debido a que ésta se rompe, por lo que el sistema se depolariza anódicamente.

La figura 3.2.8 presenta el comportamiento del potencial en agua dura a una temperatura de 60°C. Al inicio de la prueba los potenciales son muy positivos, debido a la formación inmediata de una capa protectora; después, los potenciales tienden a hacerse más negativos debido al rompimiento de la capa protectora, por lo que el sistema sufre una depolarización anódica. Se observa que la capa se vuelve a formar, pues el potencial se torna más positivo, pero después nuevamente se rompe, por lo que el potencial se hace más negativo nuevamente.

### **4.3. Curvas de polarización.**

Se postula que en la zona catódica de todas las curvas tiene lugar el proceso de reducción de oxígeno, además de que el comportamiento de todas es muy parecido, por lo que el análisis sólo se hace en las zonas anódicas.

Las variables que se comparan en las curvas de polarización son: naturaleza del agua, temperatura y velocidad de barrido. Para una fácil comparación se estudia cada una de estas variables por separado.

#### **4.3.1. Naturaleza del agua.**

En la figura 3.3.1 se presentan las curvas de polarización a temperatura ambiente y una velocidad de barrido de 10 mV/min. En agua dura se observa que el material se ha pasivado, debido a la formación de una capa protectora estable de productos de corrosión. En el agua blanda también se observa una pasivación, pero la capa protectora no es estable, se rompe conforme el potencial se hace más positivo, por lo que la corriente aumenta.

Se observa en las curvas obtenidas que la corriente es menor en el agua dura, mientras que en agua blanda es mayor. La velocidad de corrosión es mayor en agua blanda.

En la figura 3.3.2 se presentan las curvas de polarización obtenidas a temperatura ambiente y una velocidad de barrido de 100 mV/min. En ambas curvas se observa la pasivación de los ánodos; mientras que en agua dura la capa protectora es estable, en agua blanda es poco estable al aumentar el potencial, se rompe y la corriente aumenta.

La corriente es menor en agua dura; la velocidad de corrosión es mayor en agua blanda.

En la figura 3.3.3 correspondiente a una temperatura de 60°C y una velocidad de barrido de 10 mV/min. se puede observar que en agua dura se forma la capa protectora, la cual es muy inestable y se rompe. Al romperse, la corriente aumenta rápidamente. En agua blanda el comportamiento es por activación y no se pasiva el ánodo.

La corriente es menor en agua dura; la velocidad de corrosión es mayor en agua blanda.

En la figura 3.3.4 correspondiente a una temperatura de 60°C y una velocidad de barrido de 100 mV/min. se observa en ambas curvas un comportamiento muy parecido, se forma una capa protectora poco estable, la cual al aumentar el potencial se rompe y aumenta la corriente.

Al igual que en las otras curvas la velocidad de corrosión es mayor en agua blanda.

En todos los casos estudiados los ánodos presentan una mayor velocidad de corrosión en el agua blanda que en el agua dura.

#### **4.3.2. Temperatura.**

La figura 3.3.5 presenta las curvas de polarización correspondientes a un agua blanda y una velocidad de barrido de 10 mV/min. A una temperatura ambiente se forma una capa protectora poco estable, la cual se rompe y la corriente aumenta. A 60°C el comportamiento es por activación y no se pasiva.

No se aprecia a que temperatura la velocidad de corrosión es mayor; pero por el comportamiento que presentan, a mayor temperatura es más agresivo, pues no deja que se forme una capa protectora.

En la figura 3.3.6 correspondiente a un agua blanda y una velocidad de barrido de 100 mV/min., el comportamiento en ambas curvas es parecido. Se forma una capa protectora que pasiva al ánodo, pero ésta es poco estable, se rompe conforme aumenta el potencial y la corriente aumenta. A temperatura ambiente la capa protectora es estable en un mayor intervalo de potencial.

A una temperatura mayor se tiene una mayor velocidad de corrosión.

En la figura 3.3.7 se presentan las curvas de polarización correspondientes a una agua dura a una velocidad de barrido de 10 mV/min., a temperatura ambiente se forma una

capa protectora que pasiva al ánodo, la capa es muy estable. A 60°C se forma una capa protectora, la cual es muy inestable y se rompe, con lo cual aumenta la corriente.

Al romperse la capa protectora y aumentar la corriente, a una temperatura de 60°C, la velocidad de corrosión aumenta.

La figura 3.3.8 corresponde a una agua dura a una velocidad de barrido de 100 mV/min. A temperatura ambiente se forma una capa protectora que pasiva al ánodo; esta capa es muy estable. A 60°C se forma una capa protectora poco estable, al romperse la corriente aumenta, por lo que su velocidad de corrosión aumenta.

Al aumentar la temperatura las capas protectoras son menos estables y tienden a romperse o a no formarse; si esta se forma su estabilidad es menor en comparación con las que se forman a temperatura ambiente que son mucho más estables.

#### **4.3.3. Velocidad de barrido.**

La figura 3.3.9 muestra una agua blanda a temperatura ambiente. En ambas curvas se observa una tendencia muy parecida: al principio se forma una capa protectora, pero al aumentar el potencial ésta se rompe y se incrementa la corriente. La velocidad de corrosión es muy parecida en ambas pruebas.

La figura 3.3.10 corresponde a una agua blanda a 60°C. A una velocidad alta de barrido, se nota claramente la formación de una capa protectora; al aumentar el potencial esta se rompe y se incrementa la corriente. A una velocidad baja prácticamente no se forma una capa protectora, se ve solo la zona activa y una corriente muy alta.

La velocidad de corrosión es más alta a una velocidad de barrido mayor.

La figura 3.3.11 corresponde a una agua dura a temperatura ambiente. El comportamiento en ambas curvas es prácticamente el mismo; se forma una capa protectora la cual es estable durante todo el barrido. A una velocidad de barrido mayor, y tal como se muestra en la figura, mayor es la velocidad de corrosión, además de que la capa protectora se forma en una corriente menor.

La figura 3.3.12 corresponde a una agua dura a 60°C. A una velocidad de barrido mayor la capa protectora se forma más rápidamente y es estable en un mayor intervalo de potencial; después esta capa se rompe y se dispara la corriente. A bajas velocidades de barrido se forma la capa protectora, pero esta es mucho menos estable y se rompe, al romperse se incrementa la corriente. La velocidad de corrosión es mayor a altas velocidades de barrido.

Al aumentar la velocidad de barrido aumenta la velocidad de corrosión; además de que se forman las capas protectoras y estas son estables en intervalos de potencial mayores.

Para el uso de los ánodos de sacrificio es conveniente que estos se estén corroyendo (que se lleve a cabo la reacción de oxidación) para que suministren los suficientes electrones para proteger la estructura; sin embargo, si éstos forman capas protectoras sobre su

superficie, el ánodo no reacciona y la protección se detiene. Por lo que conviene en este caso que no se pasiven.

La dureza que tienen las aguas en el presente trabajo es prácticamente una dureza temporal, la cual se elimina al aumentar la temperatura. El sentido provechoso de esta dureza y la formación de capas protectoras es a temperatura ambiente.

Al simular las condiciones en las cuales trabaja un calentador de agua potable que es protegido con un ánodo de sacrificio, es conveniente que este no se pasive, al estar a una temperatura elevada las capas protectoras que se forman no son muy estables y se rompen, por lo que la protección del calentador está asegurada.

El caso práctico de la formación de las capas protectoras es en tuberías que transporten agua potable, ya que así se protege internamente de la corrosión.

Las condiciones óptimas de trabajo para el ánodo son las que corresponden a una agua blanda a temperatura ambiente, pues se tienen las eficiencias más altas. Las películas que se forman son poco estables, aunque la velocidad de corrosión sea más alta. Para las condiciones características de un calentador de agua, estos ánodos muestran una eficiencia buena, además de que las capas protectoras que se forman son poco estables, por lo que el ánodo puede trabajar perfectamente.



## **CAPÍTULO 5**

### **Conclusiones**

## **5. CONCLUSIONES.**

Por los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con respecto a los ánodos de magnesio se puede concluir:

- Un agua de baja dureza (blanda) es más agresiva que una de elevada dureza.
- La eficiencia disminuye conforme aumenta la dureza y la temperatura.
- La velocidad de corrosión aumenta conforme disminuye la dureza.
- El agua blanda forma capas protectoras poco estables que se rompen a temperatura ambiente.
- En agua de elevada dureza se forman capas protectoras muy estables a temperatura ambiente.
- La temperatura disminuye la formación de las capas protectoras o evita su formación.
- Al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de corrosión.
- Al aumentar la velocidad de barrido aumenta la velocidad de corrosión.



# CAPÍTULO 6

## Bibliografía

## 6. BIBLIOGRAFIA:

1. J. Ávila, J. Genescá, “Más allá de la Herrumbre”, La ciencia para todos, No.9, Fondo de Cultura Económica, Tercera Edición, México, D.F., 2002;
2. J. Ávila, J. Genescá, “Más allá de la Herrumbre. II: La Lucha Contra la Corrosión”, La ciencia para todos, No. 79, Fondo de Cultura Económica, Segunda Edición, México, D.F., 1997;
3. J. A. González, “Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1989; pp 1, 45-52.
4. F. Tödt, “Corrosión y protección”, Editorial Aguilar, Madrid, 1959; pp 622-627, 651-663.
5. J. Morgan, “Cathodic protection”, National Association of Corrosion Engineering”, Second Edition, Houston, Texas, 1993; pp 126-133, 361-369.
6. N. F. Gray, “Calidad del agua potable problemas y soluciones”; Editorial ACRIBIA S. A, España, 1994; pp 179-182.
7. C. R. Fitts, “Groundwater Science”; Academic Press, Imprint of Elsevier Science, San Diego California, 2002.
8. R. Marín, “Análisis de aguas y ensayos de tratamiento: Principios y aplicaciones”, Colección: Temas de Ciencia y Técnica; pp 379-386, 421-424.
9. “Water Quality and Treatment a Handbook of Public Water Supplies”, The American Water Works Association, Inc., Mc Graw-Hill, 1986; pp 295-305, 503-507.
10. T. L. Brown, B. E. Bursten, “Química. La Ciencia Central”, Prentice-Hall Hispanoamericana S. A., México, 1993;
11. Y. Meas, F. J. Rodríguez, J. Genescá, et al, “Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión”, Editor J. Genescá, México, D.F., 2002.
12. E. Bardal, “Corrosion and protection”, Engineering Materials and Processes, Springer, London, 2004.
13. J. G. Marciniak, J. Genescá, “Determinación de la tendencia a la incrustación o corrosión del agua”, Ingeniería Hidráulica en México, 5 (3), pp 53-58 (1990).
14. T. Chen, A. Neville, M. Yuan, “Assessing the effect of  $Mg^{2+}$  on  $CaCO_3$  scale formation bulk precipitation and surface deposition”, Journal of Crystal Growth (275), pp 341-347 (2005).

15. P. R. Puckorius, J. M. Brooke, "A New Practical Index for Calcium Carbonate Scale Prediction in Cooling Tower Systems", *Corrosion*, 47 (3), pp 280-284 (1991).
16. J. S. Luo, et al, "Formation of Calcareous Deposits Under Different Modes of Cathodic Polarization", *Corrosion*, 47 (3), pp 189-296 (1991).
17. ASTM G97, "Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications", 2002, Annual Book of ASTM Standards.
18. Norma Oficial Mexicana NOM 127-SSA1-1994.
19. "Cathodic Anode Test", Timminco Corporation Aurora, Magnesium Fabricated Products, Work Instruction, 2004.
20. "Preparing Pencil Samples", Timminco Corporation Aurora, Magnesium Fabricated Products, Work Instruction, 2004.



## Apéndice



Designation: G 97 – 97 (Reapproved 2002)<sup>1</sup>

## Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Magnesium Sacrificial Anode Test Specimens for Underground Applications<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation, G 97; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

<sup>1</sup> Note—Cautionary notes were moved into the section text editorially October 2002.

### 1. Scope

1.1 This test method describes a laboratory procedure that measures the two fundamental performance properties of magnesium sacrificial anode test specimens operating in a saturated calcium sulfate, saturated magnesium hydroxide environment. The two fundamental properties are electrode (oxidation potential) and ampere hours (Ah) obtained per unit mass of specimen consumed. Magnesium anodes installed underground are usually surrounded by a backfill material that typically consists of 75 % gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 20 % bentonite clay, and 5 % sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). The calcium sulfate, magnesium hydroxide test electrolyte simulates the long term environment around an anode installed in the gypsum-bentonite-sodium sulfate backfill.

1.2 This test method is intended to be used for quality assurance by anode manufacturers or anode users. However, long term field performance properties may not be identical to property measurements obtained using this laboratory test.

Note 1—Refer to Terminology G 15 for terms used in this test method.

1.3 This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For specific precautions, see Section 7 and Paragraph 8.1.1.

### 2. Referenced Documents

- 2.1 *ASTM Standards*:
  - D 1193 Specification for Reagent Water<sup>2</sup>
  - G 3 Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing<sup>3</sup>
  - G 15 Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing<sup>3</sup>

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee G01 on Corrosion of Metals, and is the direct responsibility of Subcommittee G01.10 on Corrosion in Soils.

Current edition approved Oct. 10, 1997. Published December 1997. Originally published as G 97 – 89. Last previous edition, G 97 – 89 (1995).

<sup>2</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 11.01.

<sup>3</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 03.02.

G 16 Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data<sup>3</sup>

2.2 *American National Standard*:

ANSI/NFPA 480 Storage, Handling, and Processing of Magnesium, 1987 Edition<sup>4</sup>

### 3. Summary of Test Method

3.1 A known direct current is passed through test cells connected in series. Each test cell consists of a pre-weighed test magnesium alloy anode specimen, a steel pot container cathode, and a known electrolyte. Test specimen oxidation potential is measured several times during the 14-day test and 1 h after the current is turned off at the end of the test. The total Ah passed through the cells are measured. At the conclusion of the test, each test specimen is cleaned and weighed. The Ah obtained per unit mass of specimen lost is calculated.

### 4. Significance and Use

4.1 This test is a guide for evaluating magnesium anodes. The degree of correlation between this test and service performance has not been fully determined.

### 5. Apparatus

- 5.1 The basic test equipment consists of the following:
  - 5.1.1 *Direct Current Power Source*, (optional), capable of delivering at least 2 mA and 12 V.
  - 5.1.2 *Steel Cathode Test Pot*, as shown in Fig. 1.
  - 5.1.3 *Copper Coulometer*, as shown in Fig. 2, or *Electronic Coulometer*.
  - 5.1.4 *Saturated Calomel Reference Electrode*.
  - 5.1.5 *Electrometer*, with an input impedance of  $10^7$  or greater ohms.
  - 5.1.6 *Balance*, 100-g capacity with 0.1 mg sensitivity.
  - 5.1.7 *Drying Oven*, with temperature capability of 110°C or higher.

### 6. Reagents

6.1 *Test Electrolyte, Saturated Calcium Sulfate-Magnesium Hydroxide Solution*—Add 5.0 g of reagent grade  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

<sup>4</sup> Available from National Fire Protection Association, Inc., Batterymarch Park, Quincy, MA 02269.

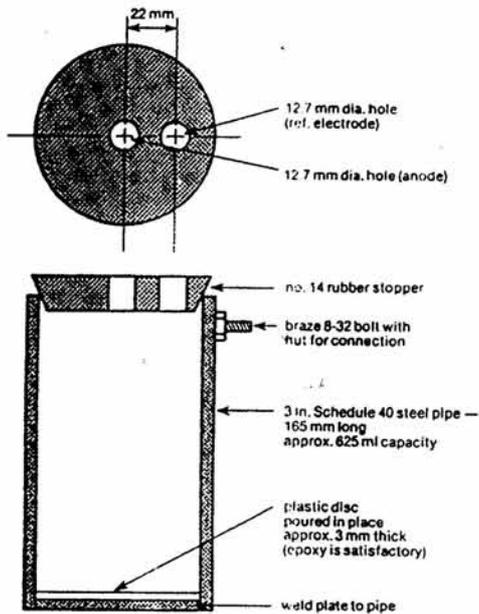


FIG. 1 Detail of Test Pot

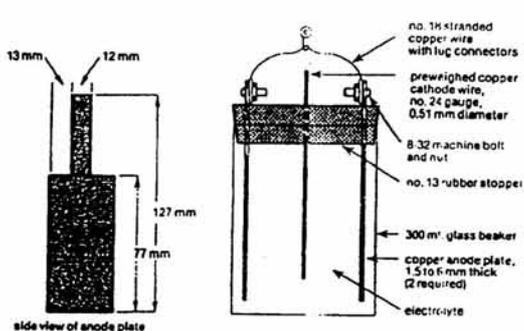


FIG. 2 Copper Coulometer

0.1 g of reagent grade  $Mg(OH)_2$  to 1000 mL of Type IV or better reagent grade water (see Specification D 1193).

6.2 *Coulometer Solution*—Add 235 g of reagent grade  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 27 mL 98%  $H_2SO_4$ , 50 cm<sup>3</sup> undenatured ethyl alcohol to 900 mL of Type IV or better reagent grade water.

6.3 *Anode Cleaning Solution*—Add 250 g of reagent grade  $CrO_3$  to 1000 mL of Type IV or better reagent grade water.

### 7. Precautions

7.1 Eye protection and skin protection are required when handling the coulometer solution and when handling the cleaning solution. Test specimen cleaning should be done in a ventilated laboratory hood.

7.2 Local, state, and federal regulations should be complied with in disposing of used cleaning solution.

### 8. Specimen Preparation

8.1 Fig. 3 shows typical test specimen selection and preparation from a cast anode. Since all sizes and shapes of cast anodes are not shown, the sampling is only illustrative. Test specimens are obtained across the width of a cast anode and approximately 13 mm from the edge. Machine each test specimen from a sawed, 180-mm long, 16-mm square cross section portion of the cast anode. Dry machine the square cross section, which should be marked with a stamped identification number, down to 12.7-mm diameter using a machining speed of 800 r/min, a feed rate of 0.5 mm per revolution, and a depth of cut of 1.9 mm or less. Cut the machined test specimen to a 152-mm length and machine-face one end.

8.1.1 Magnesium fines produced during cutting and machining operations can present a fire hazard. ANSI/NFPA 480 should be consulted for procedures for handling magnesium.

8.1.2 Band saws and power hacksaws with the following characteristics are recommended for use on magnesium:

8.1.2.1 *Blade pitch (teeth/cm)*—Band saw = 1.6 to 2.4, power hacksaw = 0.8 to 2.4.

8.1.2.2 *Tooth set (cm)*—Band saw = 0.05 to 0.13, power hacksaw = 0.038 to 0.076.

8.1.2.3 *End relief angle*—Band saw = 10 to 12°.

8.1.2.4 *Clearance angle*—Band saw = 20 to 30°, power hacksaw = 20 to 30°.

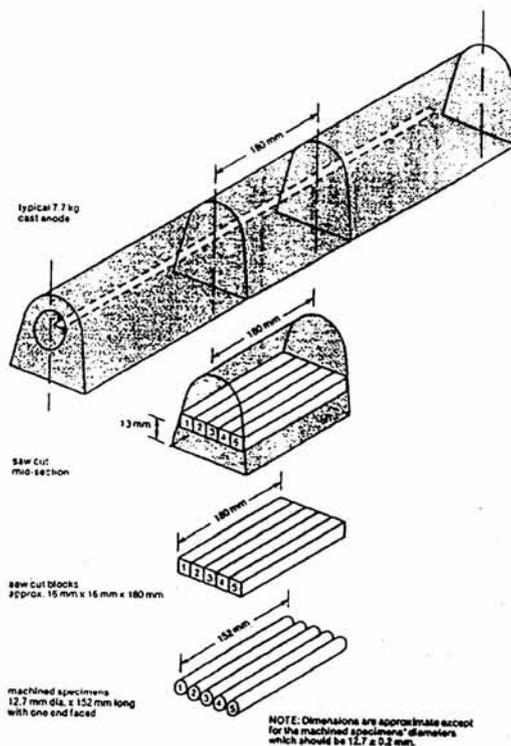


FIG. 3 Test Specimen Preparation from Cast Anode

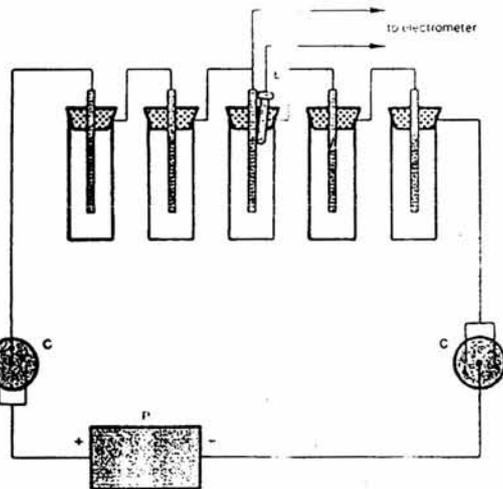
8.2 Rinse each machined test specimen with water, rinse with acetone, dry in an oven at 105°C for 30 min, cool, and weigh to the nearest 0.1 mg. (Warning—The specimens should be handled with clean gloves at all times after the acetone rinsing step to avoid contamination of the specimens.)

8.3 Mask each weighed test specimen with electroplater's tape. Start 100 mm from the faced end and extend to approximately 13 mm from the non-faced end. The area exposed to the electrolyte will be the faced end, plus the side area for a length of 100 mm. This exposed area is 41.2 cm<sup>2</sup>. A current flow through the test circuit of 1.60 mA results in an anode current density of 0.039 mA/cm<sup>2</sup>.

8.4 Brush the test pots using a soft plastic brush. If the test pot internal surface becomes completely covered with a highly resistive coating that prevents the required current from being obtained, sandblast, wire brush, or scrape some of the hard adherent deposits off the surface.

8.5 If a copper coulometer rather than an electronic coulometer is used, prepare the copper coulometer as shown in Fig. 2. Buff the coulometer wire with fine (00 grit or finer) abrasive, dry in an oven at 105°C for 15 min, cool and weigh before assembling into the coulometer. The length of the copper wire in the coulometer solution should be between 10 and 50 mm. Clean the copper sheet anodes before their initial installation into the coulometer. The copper wire and sheet should have a purity of 99.9% or higher.

8.6 Fig. 4 is a schematic diagram of the complete test circuit. Circuit wiring is No. 18 insulated stranded copper with alligator clips or lugs at each end of each wire. Use the calomel electrode only when oxidation potential measurements are being obtained.



P = DC power supply  
C = Cu-CuSO<sub>4</sub> coulometer or electronic coulometer  
E = calomel electrode

FIG. 4 Experimental Cells

## 9. Procedure (See Practice G 3)

9.1 Fill the cathode test pots to within approximately 15 mm of the top with the anode test electrolyte.

9.2 Insert the test specimens into the No. 14 rubber stoppers and insert the sample stopper assemblies into the cathode test pots.

9.3 Wire the circuit as shown in Fig. 4.

9.4 Turn on the power supply, adjust the current to 1.60 mA and check periodically to ensure the current remains constant at that level.

9.5 Obtain closed circuit test specimen potentials at 1, 7, and 14 days using a saturated calomel electrode and an electrometer. Obtain the potential measurement of each test specimen as shown in Fig. 4. The tip of the calomel reference should be within 10 mm of the test specimen surface when this measurement is made.

9.6 The electrolyte temperature should be 22 ± 5°C during the test.

9.7 Turn off the power supply after 14 days. One hour later open circuit potentials of the test specimens are obtained. The technique is identical to the closed circuit measurements (9.5).

9.8 Remove the wiring from the test specimens, remove the test specimens from the electrolyte and the rubber stoppers, and remove the tape from the specimens.

9.9 Place an untested test specimen in the cleaning solution which has been previously heated to 60–80°C. Leave the specimen in the solution for 10 min, rinse in tap water, and dry in an oven at 105°C for 30 min. If its mass loss is greater than 5 mg, discard the cleaning solution. If the untested test specimen mass loss is less than 5 mg, place the test specimens along with an untested test specimen in the 60–80°C cleaning solution for 10 min. Then rinse in tap water and dry in an oven at 105°C for 3 h. If the untested test specimen mass loss is greater than 5 mg, discard the cleaning solution and repeat the test.

9.9.1 An alternative cleaning procedure is to replace the 10 min immersion in 60–80°C cleaning solution with a 30 min immersion in ambient temperature cleaning solution.

9.10 If copper coulometers are used, remove the wires from the coulometer, rinse in tap water, and place in a drying oven at 105°C for 30 min.

9.11 Remove the test specimens, the untested specimen and the copper coulometer wires from the heating oven and allow to cool to room temperature, then weigh to the nearest 0.1 mg. (Warning—Clean gloves should be worn during the weighing process to avoid contamination of the specimens and coulometer wires.)

## 10. Calculation and Report (See Guide G 16)

10.1 Calculate and report the Ah passed through the test cells during the 14-day test.

10.1.1 If a copper coulometer is used, the Ah calculation is as follows:

$$Ah = (0.8433 \text{ Ah/g Cu}) (M_2 - M_1) \quad (1)$$

where:

$M_2$  = final mass of copper coulometer wire, g, and

$M_1$  = initial mass of copper coulometer wire, g.

10.1.2 If an electronic coulometer is used, the Ah calculation is as follows:

$$Ah = (\text{ampere second measurement from coulometer}) \times 0.001 \quad (2)$$

10.2 Calculate and report the Ah per mass loss for each test specimen as follows:

$$Ah/g = (Ah)/(M_{Mg1} - M_{Mg2}) \quad (3)$$

where:

$M_{Mg1}$  = initial mass of magnesium test specimen, g, and  
 $M_{Mg2}$  = final mass of magnesium test specimen, g.

10.3 Report closed and open circuit potential measurements for each test specimen.

## 11. Precision and Bias<sup>5</sup>

11.1 The following criteria should be used to judge the acceptability of the results at the 5% significance level.

11.1.1 *Repeatability*—Results (on identical test specimens) by the same operator should be considered suspect if the mean from five specimens differs by more than the following from the mean obtained from a duplicate test on five specimens.

Ah/g value	0.06 Ah/g
Final closed circuit potential	0.01 V

Open circuit potential	0.02 V
------------------------	--------

11.1.2 *Reproducibility*—Results (on identical test specimens) submitted by each of two laboratories should be considered suspect if the mean from five specimens tested by one lab differs by more than the following from the mean from five specimens tested by the other lab.

Ah/g value	0.15 Ah/g
Final closed circuit potential	0.05 V
Open circuit potential	0.08 V

11.1.3 Test specimens from the same casting may not be identical because of inhomogeneities in the casting. A method of insuring that identical test specimens are being evaluated is to retest a test specimen. The surface of the test specimen should be smoothed by machining before retesting. The new diameter should be measured and the test current adjusted so that the retest current density is 0.039 mA/cm<sup>2</sup>.

11.2 The values of potential and Ah per unit mass consumed as measured by this test method, may not agree with those found in field applications. It is unlikely that field results of Ah per unit mass consumed would ever be greater than those measured in this test. However, actual test comparisons are not sufficient to allow precise correlation of laboratory and field results.

## 12. Keywords

12.1 coulometer; electroplater's tape; sacrificial anode

<sup>5</sup> The precision data were derived from results of cooperative tests on magnesium test samples. Supporting data available from ASTM headquarters (request RR-001-1007).

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

## Determinación de la tendencia a la incrustación o corrosión del agua

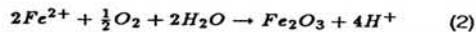
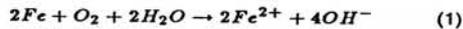
Josefina de Gyves Marciniak  
Joan Genesca Llongueras

Facultad de Química, UNAM

*Se presenta un método sencillo para establecer la tendencia de un determinado cuerpo de agua a la incrustación o a la corrosión, mediante el cálculo del pH al cual el agua estará saturada con Calcio Carbónico (índice de estabilidad de Ryznar), para un contenido dado de sólidos disueltos totales (residuo filtrable a 105°C), calcio y alcalinidad.*

Las especies químicas disueltas en el agua pueden formar películas protectoras o ser corrosivas. Las aguas que contienen una gran cantidad de sales de calcio (aguas duras) pueden depositar una capa calcárea sobre la superficie interior de las tuberías e inhibir o frenar la corrosión.

El oxígeno, que es el gas disuelto predominante de las aguas potables (unas 10 ppm en muchas de ellas), es necesario para la corrosión del hierro a la temperatura ambiente en aguas con un pH próximo a la neutralidad. El proceso de oxidación se puede dividir en las siguientes etapas:



los iones  $OH^-$  que se originan en la reacción (1) dan lugar a que el  $CaCO_3$  precipite en la interfase hierro-agua según:



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

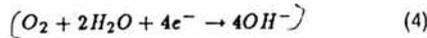
Los factores del equilibrio calcio-carbónico ( $CaCO_3$ ) son los iones  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  y  $Ca^{2+}$ , así como el pH y el  $CO_2$  libre, los cuales intervienen conjuntamente en el proceso de formación del depósito de incrustación. El  $CO_2$  en el agua puede formar  $H_2CO_3$ , lo cual podría aumentar la acidez de la solución, al disolver las capas calcáreas protectoras y acelerar la corrosión. El agua que contiene un exceso de  $CO_2$  comparado con las condiciones de equilibrio, tiene un "Índice de Saturación" (IS) negativo que impide la formación de capas protectoras.

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

El carácter agresivo de las aguas naturales depende de numerosos factores y no basta uno solo para definir su agresividad. Sin embargo, desde hace tiempo se sabe que las aguas blandas son por lo general más corrosivas que las duras, por lo que es común recurrir a la dureza para realizar estimaciones de la corrosividad. (Las aguas duras se consideran poco agresivas, dado que sobre la superficie metálica

pueden depositarse películas calcáreas continuas y compactas que dificultan el ataque del metal subyacente.]

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



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

Es frecuente que las aguas de dureza intermedia contengan otros componentes y presenten una tendencia a formar capas escasamente adheridas bajo las que puede producirse un ataque de forma irregular.

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

[Puesto que sólo las aguas sobresaturadas y aquellas cuya concentración en  $CaCO_3$  es casi la de saturación tienden a formar capas protectoras, se intenta calcular la corrosividad mediante el criterio analítico del grado de saturación en  $CaCO_3$ . Como parámetro determinativo de tal estimación se ha tomado como ya se mencionó, (el Índice de Saturación (IS) definido como:)]

$$IS = pH - pH_s \quad (5)$$

(donde  $pH$ : es el  $pH$  del agua y  $pH_s$ , el  $pH$  de saturación.)

[Con base en el IS, pueden suceder tres casos:)]

$$IS = \begin{cases} > 0, & \text{precipitación del } CaCO_3 \\ = 0, & \text{equilibrio} \\ < 0, & \text{disolución del } CaCO_3 \end{cases}$$

#### 1. Clasificación de las aguas según su dureza

Escala de dureza	ppm de $CaCO_3$
Muy blanda	< 30
Blanda	31 - 60
Dureza media	61 - 120
Dura	120 - 180
Muy dura	> 180

#### 2. Unidades empleadas para medir la dureza del agua

Unidades de medida de dureza	Factor de conversión a ppm $CaCO_3$
Grado francés = 10 ppm $CaCO_3$	10.0
Grado alemán = 10 ppm CaO	17.9
Grado inglés (o Clark) = 1 grano $CaCO_3$ por galón imperial	14.3
Equivalentes por millón	50.0

[Por lo tanto, es importante conocer la capacidad del agua para formar este depósito o, al contrario, su tendencia a redissolver un eventual depósito preexistente.]

#### Determinación del valor del pH de saturación

[El conocimiento del  $pH$  de saturación ( $pH_s$ ) del agua permite prever la aptitud de la misma a ser incrustante o agresiva (corrosiva). Muchas aguas tienen dureza cálcica y son alcalinas. Para establecer cuándo un líquido de estas características podrá ser incrustante o agresivo frente al hierro o el acero, se determina si el producto de las concentraciones de los iones  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  en el agua estudiada es menor o mayor, respectivamente, al producto de solubilidad del  $CaCO_3$ .

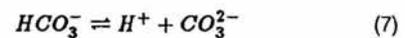
La alcalinidad total (Alc) del agua, se debe a los iones  $OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , y  $HCO_3^-$ , tal que:

$$[OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = Alc \quad (6)$$

Este parámetro se determina por medio de la valoración con un ácido fuerte de concentración conocida, utilizando como detector del punto final el indicador anaranjado de metilo. El resultado en los análisis comunes de agua se expresa como ppm 6 mg/l de  $CaCO_3$ . Para aguas de  $pH < 8.5$  se tiene:

$$Alc = [HCO_3^-]$$

La concentración de  $CO_3^{2-}$  puede ser muy pequeña para determinarla mediante la valoración ácida. Sin embargo, y debido a la disociación de los iones bicarbonato,  $HCO_3^-$ , se establece siempre el equilibrio:



Al aplicar la ley de acción de masas, se tiene

$$K_2 = a_{H^+} \cdot a_{CO_3^{2-}} / a_{HCO_3^-} \quad (8)$$

y por otra parte,

$$a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = K_s \quad (9)$$

donde  $a$  representa la actividad de cada uno de los iones y  $K_s$ , el producto de solubilidad del  $CaCO_3$ . Por tanto,

$$a_{H^+} = K_2/K_s \cdot a_{Ca^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-} \quad (10)$$

que en forma logarítmica se expresa como:

$$\log a_{H^+} = \log a_{Ca^{2+}} + \log a_{HCO_3^-} + \log K_2 - \log K_s \quad (11)$$

si se toma en cuenta que actividad = concentración (mol/l) · el coeficiente de actividad y que la concentración de un ión se expresa como ppm  $CaCO_3$ , como en la mayoría de los análisis de aguas, y si se considera:

$$pX = -\log X$$

se tiene:

$$pH_s = p(Ca) + p(HCO_3^-) + pK_2 - pK_s \quad (12)$$

donde:

$$p(Ca) = p\gamma_{Ca^{2+}} - \log [Ca^{2+}] + \log 10^5$$

y

$$p(HCO_3^-) = p\gamma_{HCO_3^-} - \log [HCO_3^-] + \log 50 \cdot 10^3$$

$(pK_2 - pK_s)$  es función de la temperatura y de la fuerza iónica

$$[Ca^{2+}]y[HCO_3^-] \text{ en ppm de } CaCO_3$$

$$[HCO_3^-] = Alc$$

Entonces, sustituyendo:

$$pH_s = p\gamma_{Ca^{2+}} - \log [Ca^{2+}] + \log 10^5 + p\gamma_{HCO_3^-} - \log Alc + \log 50 \cdot 10^3 + pK_2 - pK_s \quad (13)$$

$$pH_s = 9.70 - \log [Ca^{2+}] - \log Alc + p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-} + pK_2 - pK_s \quad (14)$$

El término  $(p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-})$  supone una corrección de la fuerza iónica ( $I$ ) debido a la salinidad, y se puede evaluar de acuerdo con Larson y Buswell (1942) y Fair, Geyer y Okun (1960) como

$$p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-} = 2.5\sqrt{I}/(1 + 5.3\sqrt{I} + 5.5I) \quad (15)$$

donde  $I = 1/2\Sigma(c_i \cdot z_i^2)$ , siendo  $c_i$  la concentración iónica en mol/l y  $z_i$ , la carga iónica.

[Una estimación de la fuerza iónica sugerida por Langelier (1946) permite simplificar la ecuación (15), y se obtiene para la fuerza iónica la expresión:

$$I = SDT/4 \cdot 10^4$$

donde: SDT = sólidos disueltos totales, residuo filtrable a 105°C, en mg/l.

Al sustituir la expresión anterior en la ecuación (15) se obtiene:

$$p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-} = 2.5\sqrt{SDT}/(200 + 5.3\sqrt{SDT} + 0.0275 SDT) \quad (16)$$

Dando diferentes valores a SDT en la ecuación (16), se encuentra una concordancia muy buena con la relación empírica (17), como se muestra en el cuadro 3.

$$p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-} = (\log SDT - 1)/10 \quad (17)$$

En el cuadro 4 se comparan los valores de  $(pK_2 - pK_s)$  a una serie de temperaturas obtenidas de las tablas Nordell (1961), con los propuestos por Fair, Geyer y Okun (1960) y los calculados a partir de las relaciones empíricas

$$pK_2 - pK_s = 3.05 - 0.0142T \quad \text{para } T < 77^\circ F \quad (18)$$

$$pK_2 - pK_s = 2.67 - 0.00915T \quad \text{para } T > 77^\circ F \quad (19)$$

y se puede observar una gran concordancia.

[El valor del pH de saturación,  $(pH_s)$ , puede determinarse entonces a partir de las ecuaciones (14), (17), (18) y (19).

$$\sqrt{pH_s} = 12.65 - 0.0142 T - \log [Ca^{2+}] - \log Alc + (\log SDT)/10$$

$$\text{para } T < 77^\circ F \quad (20)$$

3. Comparación de los valores  $p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-}$

SDT, mg l <sup>-1</sup>	$p\gamma_{Ca^{2+}} + p\gamma_{HCO_3^-}$	
	$\frac{2.5\sqrt{SDT}}{200 + 5.3\sqrt{SDT} - 0.0275 SDT}$	$\frac{\log SDT - 1}{10}$
50	0.07	0.07
75	0.09	0.09
100	0.10	0.10
200	0.13	0.13
400	0.16	0.16
600	0.18	0.18
800	0.19	0.19
1000	0.20	0.20
2000	0.23	0.23
3000	0.24	0.25
4000	0.25	0.26

4. Comparación de los valores  $pK_2 - pK_s$  para diferentes temperaturas

Temperatura		$pK_2 - pK_s$		
°C	°F	Nordell	Fair et al.	$3.5 - 0.0142T$ (T < 77°) $2.67 - 0.00915T$ (T > 77°)
0	32	2.60		2.60
5	41	2.47	2.47	2.47
10	50	2.34	2.34	2.34
15	59	2.21	2.21	2.21
20	68	2.09	2.10	2.08
25	77	1.99	1.99	1.97
30	86	1.88		1.88
35	95	1.79		1.80
40	104	1.71	1.71	1.72
45	113	1.63		1.64
50	122	1.55		1.55
55	131	1.47		1.47
60	140	1.40		1.39

$$pH_s = 12.27 - 0.00915 T - \log [Ca^{2+}] - \log Alc + (\log SDT)/10$$

para T > 77°F (21)

Indicadores de corrosividad

[El índice de Langelier (1936) y el de estabilidad de Ryznar (1944) son los dos indicadores más usados en la práctica. Ambos asignan un número que muestra la tendencia a la corrosión o a la incrustación de un agua en particular y están calculados para determinar el pH al cual el agua estará saturada con CaCO<sub>3</sub>, para un contenido dado de Ca y de alcalinidad.]

[El método que se propone está basado en el índice de estabilidad de Ryznar, con base en el cálculo de un pH ideal, (pH<sub>I</sub>). El pH<sub>I</sub> es aquel valor del pH que produce un índice de estabilidad de Ryznar igual a 6.0, según

$$pH_I = 2pH_s - 6.0$$

(donde pH<sub>s</sub> es el pH de saturación del CaCO<sub>3</sub>)

[La comparación del pH<sub>I</sub> con el pH del agua indica cuándo ésta causará incrustación o corrosión. El pH<sub>I</sub> depende tanto del contenido en calcio como de la alcalinidad del agua.]

[El método propuesto predice incrustaciones y corrosión debidas a CaCO<sub>3</sub> y Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pero no tiene en cuenta los efectos de los iones Cl<sup>-</sup> o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.] Para determinar la actividad de dichos iones es necesario realizar ensayos químicos y de corrosión por separado. En esta aproximación, las aguas se han dividido en tres categorías y los sólidos disueltos se han eliminado como variable.

Clasificación de las aguas

Las aguas subterráneas y superficiales se han clasificado a partir de los datos bibliográficos desde 1950, teniendo en cuenta los parámetros de alcalinidad, concentración de calcio y el contenido de sólidos disueltos totales (SDT) (véase cuadro 5). Se ha encontrado que las aguas comúnmente tienen una alcalinidad (como CaCO<sub>3</sub>) de menos de 500 mg/l, una concentración de calcio menor de 120 mg/l y una concentración de sólidos disueltos totales, menor que 1000 mg/l. Las características que afectan la tendencia de un agua a la incrustación o a la corrosión son:

- La alcalinidad (medida con anaranjado de metilo). Es una medida de la alcalinidad total del agua que incluye CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y OH<sup>-</sup>
- La concentración del calcio.
- El pH.
- La temperatura.
- Los sólidos disueltos.

Existe abundante información sobre la realización de ensayos y análisis químicos para el agua y su significado. (American Society for Testing Materials, 1982 y 1962)

De acuerdo con los indicadores mencionados (alcalinidad, contenido de calcio y SDT), la variación en el contenido de sólidos disueltos tiene un efecto mínimo en la tendencia a la incrustación

5. Clasificación de aguas

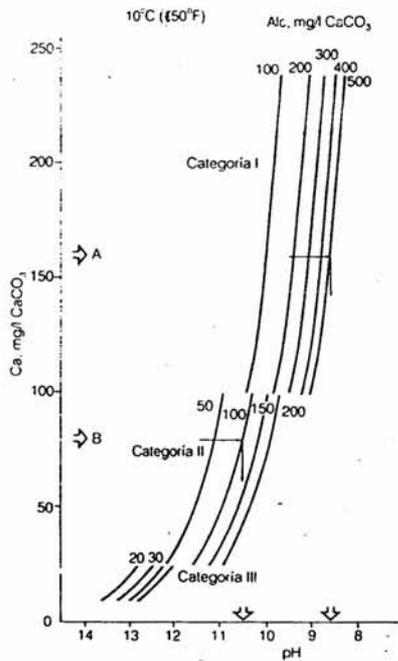
Categoría	Alcalinidad, mg/l como CaCO <sub>3</sub>	Calcio, mg/l como CaCO <sub>3</sub>	Sólidos Disueltos Totales, mg/l
I	200 - 500	100 - 300	300 - 1000
II	50 - 200	25 - 100	100 - 300
III	20 - 50	10 - 25	> 100

o a la corrosión de un agua. Entonces, si las otras variables se toman como constantes, sólo un cambio sustancial en la concentración de los sólidos disueltos afectará notablemente el comportamiento de un agua en relación con la tendencia a la incrustación o corrosión. A partir de lo anterior se ha tomado un solo valor de concentración de SDT para cada una de las categorías establecidas; los valores que se consideran como representativos son:

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

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

1. Determinación del  $pH_I$  del agua, a partir del contenido de SDT, Ca y alcalinidad frente al anaranjado de metilo. Temperatura: 10°C (50°F)



**Correcciones de temperatura**

Si la temperatura del agua no es de 10°C, deben hacerse correcciones. El valor del  $pH_I$  a una determinada temperatura se obtiene al multiplicar la diferencia de temperatura ( $t - 50^\circ F$ ) por  $-0.0167$  y añadir este producto al valor del  $pH_I$  determinado gráficamente. Cuanto mayor es la temperatura más bajo es el valor del  $pH_I$  para una determinada calidad de agua. En el caso de tratarse de un agua con una alcalinidad o concentración de calcio mayor que las presentadas en la gráfica, el valor del  $pH_I$  puede encontrarse extrapolando las curvas de la gráfica o bien mediante las ecuaciones (20) ó (21).

A medida que los niveles de alcalinidad y calcio permanecen altos, la tendencia a formar incrustaciones se extiende sobre un intervalo mayor de  $pH$  y a la inversa, a medida que estos niveles permanecen bajos, el agua se vuelve corrosiva sobre un intervalo mayor de  $pH$ .

Entonces, si sólo se conocen el contenido en calcio y la alcalinidad y se establece la categoría del agua, se podrá determinar el valor del  $pH_I$ , que se compara con el del  $pH$  del agua. Si este último es mayor que el  $pH_I$ , el agua tiene tendencia a formar incrustación; si es menor, el agua es corrosiva. Cuanto mayor sea la diferencia entre ambos  $pH$  más severa será la tendencia a la incrustación o a la corrosión. En el cuadro 6 se presenta un análisis cualitativo de lo anterior.

**Ejemplos de aplicación**

Para determinar si estas aguas serán corrosivas o presentarán tendencia a la corrosión, se puede partir de los resultados de los análisis siguientes:

	Agua A	Agua B
Alcalinidad frente al anaranjado de metilo, mg/l ( $CaCO_3$ )	500	100
Ca, mg/l ( $CaCO_3$ )	160	80
Sólidos disueltos totales, mg/l	950	250
Temperatura, °C	10	10
$pH$	9	9

- Agua A. Por el contenido en Sólidos Disueltos Totales, según el cuadro 5, se trata de un agua de Categoría I. A partir de la ilustración 1 se obtiene el valor del  $pH_I$  para la dureza cálcica y la alcalinidad correspondientes.

$$pH_I = 8.6$$

$$pH_{actual} - pH_I = 9 - 8.6 = 0.4$$

6. Indicación numérica de la tendencia a la incrustación (a) o corrosión (b) de un agua

$pH_{actual} - pH_I$		Calidad del agua	
a)			
0	a	0.5	pequeña o no incrustante
0.5	a	1.0	pequeña o ligeramente incrustante
1.0	a	2.0	pequeña o significativa
	<	2.0	significativa o grande
b)			
0	a	-0.5	pequeña o no corrosiva
-0.5	a	-1.0	pequeña o ligeramente corrosiva
-1.0	a	-2.0	ligera o significativa
	>	-2.0	significativa o grande

Según la clasificación propuesta en el cuadro 6a, se trata de un agua no incrustante.

- Agua B. Por el contenido en SDT se trata de un agua de Categoría II. Con los datos de la ilustración 1 y los proporcionados por el análisis ( $Ca$  y alcalinidad) se obtiene el valor del  $pH_I$

$$pH_I = 10.5$$

$$pH_{actual} - pH_I = 9 - 10.5 = -1.5$$

Según el cuadro 6b, se trata de un agua significativamente corrosiva.

**Conclusiones**

El valor del  $pH_I$  puede determinarse por medio de cálculos. Con la ecuación (20) se establece el valor del  $pH_S$ . El  $pH_I$  es aquel valor del  $pH$  que produce

un índice de estabilidad de Ryznar igual a 6.0. Luego:

$$pH_I = 2pH_S - 6.0$$

Como ya se expresó, la tendencia de un agua se determina a partir de

$$pH_{actual} - pH_I$$

**Referencias**

Fair, G.M., J.C. Geyer y D.A. Okun, "Water Purification and WasteWater", en *Water and WasteWater Engineering*, John Wiley and Sons, Nueva York, 1960, vol. 2, p. 29.

Langelier, W.F., *Journal of The American Water Works Association*, núm. 38, 1946, p. 169.

Langelier, W.F., "The Analytical Control of Anticorrosion Water Treatment", *Journal of The American Water Works Association*, núm. 28, 1936, p. 1500.

Larson, T.E. y A.M. Buswell, "Calcium Carbonate Saturation Index and Alkalinity Interpretations", *Journal of The American Water Works Association*, núm. 34, 1942, p. 1667.

American Society for Testing Materials (ed.), *Manual de aguas para usos industriales*, México, Ed. Limusa, 1962.

American Society for Testing Materials (ed.), *Manual on Industrial Water and Industrial Wastewater*, Filadelfia, 1962.

Nordell, E., *Water and Wastewater Treatment Data Book*, The Permutit Co. Publ., 1961, p. 106.

Ryznar, J.W., "A New Index for Determining Amount of Calcium Carbonate Scale formed by a Water", *Journal of The American Water Works Association*, núm. 36, 1944, p. 472.