



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUIMICA

EFFECTO DE LA FORMACIÓN DE DEPÓSITOS  
CALCÁREOS EN LA PROTECCIÓN CATÓDICA  
GALVÁNICA CON ÁNODOS DE ALUMINIO EN AGUA  
DE MAR

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA

ING. QUÍMICA – CORROSIÓN

PRESENTA

JULISSA LEONOR SOLÍS ROMERO

TUTOR

Dr. Juan Genescá Llongueras

2009

---





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	M. en I. José Fidel Guadarrama Muñoz
Vocal	M. en I. Eloy Pérez Baruch
Secretario	M. en C. Rubén Durán Romero
1er. Suplente	M. en I. Vianey Torres Mendoza
2do. Suplente	Dr. Juan Genescá Llongueras

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química  
Edificio D  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica  
Laboratorio de Corrosión

Dr. Juan Genescá Llongueras

Tutor

## **Dedicatoria**

El presente trabajo está dedicado en forma muy especial a mi pequeña gran familia, que en todo momento ha estado siempre conmigo.

A mis padres: Gracias por su inmenso amor, por sus enseñanzas y consejos; siempre los llevaré conmigo en mi corazón.

Julio Solís Félix  
Leonor Romero García

A mis hermanos: Por su amor, apoyo y comprensión.

Julio César Solís Romero  
Bibiana Solís Romero

A: Carito, por su alegría y travesuras que alegraban mi corazón, después de una larga jornada de trabajo y que me permitía continuar con las horas de estudio.

Bibis: Te admiro y respeto por la decisión trascendental que tomaste en tu vida.

## AGRADECIMIENTOS

Al honorable jurado, por su aportación académica en este trabajo de investigación, que ayudó al enriquecimiento del mismo:

- **M. en I. Fidel Guadarrama Muñoz**, por su dedicación en la revisión del trabajo y sus comentarios.
- **M. en I. Eloy Pérez Baruch**, por su gran apoyo y confianza dentro y fuera de esta trabajo de tesis.
- **M. en C. Rubén Durán Romero**, por sus observaciones y comentarios tan acertados y su gran disposición para ayudarme en todo momento.
- **M. en I. Vianey Torres Mendoza**, por sus comentarios al presente trabajo y por su inmenso apoyo dentro y fuera del ámbito académico.

Al **Dr. Juan Genescá Llongueras**, a quien admiro y respeto; quedo muy agradecida por su valiosa y acertada dirección en la ejecución del presente trabajo, por su invaluable apoyo académico y su gran calidad humana.

Al M. en I. Carlos Rodríguez Rivera, por su apoyo y las facilidades otorgadas en el laboratorio de corrosión del departamento de ingeniería metalúrgica en la facultad de química, lo cual hizo posible el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Al Ing. Agustín Aranda López, persona entusiasta y fundamental para que se llevara a cabo esta maestría en las aulas de la Universidad Tecnológica de Tabasco.

A mis compañeros de grupo: **Haydee, Gloria, Isabel, Alecte, Juan Manuel, Cosío, Brito, Enrique, Policroniades, Arturo, Contreras, Jesús de Alba, Francisco y Moisés**; por hacer agradable mi estancia semanal durante las clases, en la Universidad Tecnológica de Tabasco.

Al Sr. José Carlos Cessa Arellano, tornero del taller mecánico del departamento de Logística en el Activo Integral Cinco Presidentes (Agua Dulce, Ver), por haber maquinado las piezas de teflón, los ánodos de aluminio y los tubos de acero al carbón (cátodos).

A los ingenieros Roberto Torres Pulido y Pablo Torres Rendón por el interés demostrado en el presente trabajo de investigación y su apoyo en la consecución de los ánodos de aluminio.

A mis buenas amigas Claudia Ramírez Salinas y Alma Flores Hernández, estudiantes de la facultad de química, por su ayuda desinteresada en el laboratorio y con quienes compartí momentos muy agradables en la UNAM.

Al M. en A. **Estuardo Hidalgo Castro**, por su apoyo ilimitado y las facilidades otorgadas para que pudiera estudiar la maestría sin descuidar mis deberes laborales en la empresa a la que pertenecemos.

Mi agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme facilitado su infraestructura para el desarrollo del trabajo de investigación.

Agradezco a la empresa PEP-PEMEX a la que pertenezco, por el soporte financiero para realizar los estudios de la maestría.



<b>Índice</b>	<b>Página</b>
<b>Resumen</b>	1
<b>Abstract</b>	3
<b>Objetivos</b>	5
<b>Introducción</b>	6
<b>Capítulo I Marco teórico</b>	8
1.1 Definición de corrosión	8
1.2 Protección catódica	10
1.3 Tipos de protección catódica	14
1.3.1 Protección catódica por ánodos de sacrificio	15
1.3.1.1 Ánodos galvánicos	16
1.3.1.1.1 Capacidad del ánodo	18
1.3.2 Protección catódica por corriente impresa	19
1.4 Química del agua de mar	20
1.4.1 Solución artificial de agua de mar	21
1.5 Corrosión marina	22
1.5.1 Efecto de los factores ambientales en el agua de mar para la demanda de corriente de protección catódica	23
1.5.1.1 Oxígeno disuelto	23
1.5.1.2 Temperatura	24
1.5.1.3 Velocidad del agua de mar	24
1.5.1.4 Salinidad	24
1.5.1.5 Efecto del pH	25



1.5.1.6 Efecto de la profundidad	25
1.5.1.7 Desechos marinos	25
1.6 Productos de corrosión del acero en agua de mar	26
1.6.1 Oxi-hidróxidos	26
1.6.2 Depósitos calcáreos	27
1.6.2.1 Naturaleza de los depósitos calcáreos	31
<b>Capítulo II Desarrollo experimental</b>	<b>35</b>
2.1 Diseño experimental	36
2.1.1 Preparación del cátodo	39
2.1.2 Preparación del ánodo	39
2.2 Montaje y arreglo de la prueba	40
2.3 Medición de variables	42
2.3.4 La corriente eléctrica y el potencial en función del tiempo	42
2.3.5 Peso final del ánodo	43
2.4 Etapa final del experimento	43
2.5 Comentarios generales de la etapa experimental	44
<b>Capítulo III Resultados y Análisis</b>	<b>45</b>
3.1 Potencial en el tiempo	45
3.2 Densidad de corriente en el tiempo	48
3.3 Potencial de protección vs densidad de corriente	51
3.4 Composición de los depósitos calcáreos	56
3.5 Capacidad del ánodo	59





---

3.6 Intensidad de corriente del ánodo de aluminio teórico y experimental.	60
<b>Conclusiones</b>	63
<b>Apéndice</b>	65
<b>Bibliografía</b>	93



## RESUMEN

La durabilidad de las estructuras metálicas inmersas en agua de mar natural está frecuentemente asociada a la eficiencia de los sistemas de protección, el cual consiste principalmente de la protección catódica.

La formación de depósitos calcáreos depende de la composición del agua de mar, pero especialmente del nivel de saturación respecto a  $\text{CaCO}_3$ , y de la temperatura. La calidad de los depósitos está influenciada en forma significativa por la alcalinidad adyacente a la superficie del cátodo, que está definida principalmente por la densidad de corriente.

El propósito de este trabajo fue determinar como la formación de los depósitos calcáreos en agua de mar influyen el comportamiento de un sistema de protección catódica con ánodos galvánicos.

Para tener condiciones de polarización rápida se utilizaron las resistencias de 1 y 10 ohm; y para simular condiciones de polarización lenta en el sistema, se utilizó la resistencia de 1000 ohm; también se realizó un cuarto experimento con dos resistencias 300-100 ohm.

Se realizaron mediciones de corriente eléctrica respecto al tiempo, entre un cátodo cilíndrico de acero al carbón (especificación API 5L °B) acoplado a un ánodo de sacrificio de Aluminio (aleación Al-Zn-In). Se colocó una resistencia externa entre el cátodo y el ánodo para simular la resistencia del circuito en el sistema de protección catódica. Adicionalmente, el potencial del cátodo fue registrado como una función del tiempo. Los depósitos que se formaron en el cátodo durante las pruebas fueron analizados con la técnica difracción de rayos X, con lo cual se comprobó la formación de los depósitos calcáreos; siendo éstos básicamente compuestos de  $\text{CaCO}_3$ .



Los resultados experimentales obtenidos demostraron que la polarización del cátodo en agua de mar se favoreció con la formación de los depósitos calcáreos, de tal forma que la densidad de corriente decreció en el tiempo.

Un modelo basado en los principios de la ley de Ohm, permitió calcular la resistencia total del circuito; los resultados obtenidos indicaron que bajo condiciones de polarización rápida (valores de resistencia externa de 1 y 10 ohm), los depósitos formados en el cátodo contribuyeron significativamente a la resistencia total del circuito eléctrico.



## ABSTRACT

Durability of metallic structures immersed in natural seawater is often associated to the efficiency of protective systems which consist mainly of cathodic protection.

The formation of calcareous deposit depends on the seawater composition, but specially, on the saturation level respect to  $\text{CaCO}_3$ , and the temperature. The quality of the deposit is significantly influenced by the alkalinity next to the cathodes surface, which is defined mainly by current density.

The purpose of this study was to determine how calcareous deposits formation in seawater influences the performance of a galvanic cathodic protection system.

In order to have conditions of fast polarization were used resistance of 1 and 10 ohm; and to simulate conditions of slow polarization in the system, the 1 000 ohm resistance was used; also a fourth experiment with two resistance 300-100 ohm was realized.

Electrical current measurements were made in time, between a cathode cylindrical carbon steel (API 5L specification B) attached to a sacrificial anode of aluminum (alloy Al-Zn-In). Resistance was placed in the external circuit between the anode and the cathode to simulate the resistance of the electric circuit in the cathodic protection system. Additionally, the cathode potential was recorded as a function of time. The deposits were formed in the cathode during testing, were analyzed with the X-ray diffraction technique, which indicated the formation of calcareous deposits, and these compounds primarily  $\text{CaCO}_3$ .

The experimental results showed that the cathode polarization in seawater was favored with the formation of calcareous deposits, so that the current density decreased over time.



---

A model based on the first principles, Ohm's law, allowed calculating the total resistance of the circuit. Experimental results obtained indicated that under rapid polarization conditions (1 and 10 ohm of external resistance values) the deposits formed on the cathode significantly contributed to the total electric circuit resistance.



## OBJETIVOS

### General

Estudiar el efecto que tienen los depósitos calcáreos sobre la protección catódica galvánica con ánodos de aluminio en agua de mar.

### Específicos

- Diseñar, construir y evaluar un primer prototipo de sensor para protección catódica.
- Monitorear los potenciales de protección catódica, y drenaje de corriente eléctrica respecto al tiempo de ánodos de aluminio en agua de mar sintética, modificando la resistencia del circuito.
- Caracterizar los depósitos calcáreos formados bajo protección catódica, por medio de la técnica de difracción de rayos X.
- Determinar la capacidad de los ánodos de aluminio en agua de mar sintética, bajo la formación de depósitos calcáreos.



## INTRODUCCION

La corrosión marina implica el deterioro de plataformas y estructuras sumergidas en los océanos; las máximas velocidades de corrosión ocurren cerca de una concentración de 3.5% de NaCl, que es aproximadamente la concentración del agua de mar<sup>1</sup>. La protección catódica es aplicada para la prevención de corrosión en estructuras sumergidas en agua de mar.

En la actualidad la industria petrolera se está desarrollando en aguas profundas (500 a 1500 metros) donde las condiciones ambientales son muy complejas; factores como composición química del agua de mar, pH y O<sub>2</sub> disuelto, afectan el comportamiento de un sistema de protección catódica. Los diseños de los sistemas de protección catódica para ser instalados en aguas profundas pueden optimizarse si se obtienen datos que estén basados en experiencias de campo o de testigos instalados en el sitio, de ahí la importancia de realizar estudios de campo o a nivel laboratorio.

El propósito del presente trabajo es analizar el efecto que tienen los depósitos que se forman (productos de corrosión) en un sistema de protección catódica con ánodos galvánicos de aluminio en agua de mar sintética, así como el de diseñar, construir y probar un prototipo (celda de trabajo) que permita efectuar estudios de los sistemas de protección catódica en agua de mar.

En el capítulo I se presenta brevemente los fundamentos y tipos de protección catódica, se menciona la química del agua de mar debido a su influencia en la formación de los depósitos calcáreos, asimismo se enumeran los factores que influyen en la naturaleza de tales depósitos y se describen los mecanismos de reacción para la formación de los depósitos.

El capítulo II describe la técnica experimental del presente trabajo, mencionando las variantes de las pruebas efectuadas, también se describe la construcción y montaje del prototipo que se utilizó como celda de trabajo.



En el capítulo III se presentan los resultados experimentales obtenidos, a partir de las pruebas que se realizaron con resistencias diferentes en el circuito, se efectúa un análisis de los mismos, y se presentan los resultados de la caracterización de los depósitos obtenidos.

Por último se exponen las conclusiones del trabajo experimental.





# CAPITULO I

## 1 MARCO TEÓRICO

### 1.1 Corrosión

La industria en general cada año presenta pérdidas económicas y costos altos debido al fenómeno denominado “corrosión”; entendiéndose como tal, a la degradación de los metales en contacto con el medio ambiente que los rodea, con el consecuente deterioro de sus propiedades físicas y químicas. En presencia de un medio acuoso éste fenómeno es de naturaleza electroquímica, formándose zonas anódicas y catódicas en la superficie de la estructura. La mayoría de los metales - excepto los nobles- son termodinámicamente inestables, ya que tienden a retornar a un estado de mínima energía.

En condiciones normales de temperatura para que exista la corrosión se requiere la concurrencia de los siguientes factores:

- 1.1.1 Ánodo o superficie anódica
- 1.1.2 Cátodo o superficie catódica
- 1.1.3 Electrolito
- 1.1.4 Conductor metálico
- 1.1.5 Diferencia de potencial entre ánodo y cátodo

Estos factores forman la pila de corrosión:

El ánodo es el electrodo donde se lleva a cabo la reacción de oxidación, en el cual sale la corriente al electrolito.

El cátodo es el electrodo donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en el cual entra la corriente del electrolito.



El electrolito actúa como conductor de corriente eléctrica.

El conductor metálico es el que conecta eléctricamente el cátodo y ánodo.

La diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo, provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo.

Por lo tanto, para evitar este tipo de corrosión bastará con anular uno de los factores definidos.

Existen varias técnicas utilizadas en la industria para el control de la corrosión, como son: La selección de materiales, ingeniería de diseño, modificación del medio (inhibidores de corrosión), barreras físicas (recubrimientos metálicos y orgánicos) y la protección catódica.

La técnica de protección catódica puede ser aplicada a cualquier estructura metálica en contacto con un electrolito; en la práctica su uso más importante es para proteger estructuras de acero enterradas en el suelo o inmersas en agua; cabe mencionar que esta técnica también se utiliza para la protección del acero embebido en concreto.

En el caso de la corrosión atmosférica que es de naturaleza electroquímica, ésta técnica no puede ser utilizada para prevenir la corrosión, debido a que el electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal, que unas veces es extremadamente delgada e invisible y otras, moja visiblemente el metal. La duración del proceso de corrosión depende del tiempo en que la capa de humedad permanece sobre la superficie metálica<sup>2</sup>,



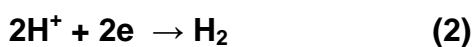
## 1.2 Protección catódica

Se define la Protección catódica como un procedimiento eléctrico para proteger las estructuras metálicas enterradas o sumergidas contra la corrosión exterior, el cual consiste en establecer una diferencia de potencial para que convierta a las estructuras metálicas en cátodo mediante el paso de corriente directa proveniente del sistema de protección seleccionado<sup>3</sup>. Para entender ésta definición, es importante saber que la corrosión en soluciones acuosas se debe a un proceso electroquímico, en el cual las reacciones electroquímicas catódicas y anódicas ocurren simultáneamente:

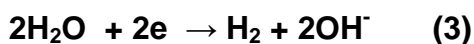
Las reacciones anódicas involucran la oxidación del metal en sus iones, por ejemplo para el acero ocurre la siguiente reacción de oxidación:



Los procesos catódicos involucran la reducción y varias reacciones son posibles, en agua ácida donde los iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) son abundantes, ocurre la siguiente reacción:



En soluciones alcalinas donde la cantidad de iones de hidrógeno son despreciables, la reducción de agua ocurrirá para producir álcali e hidrógeno:

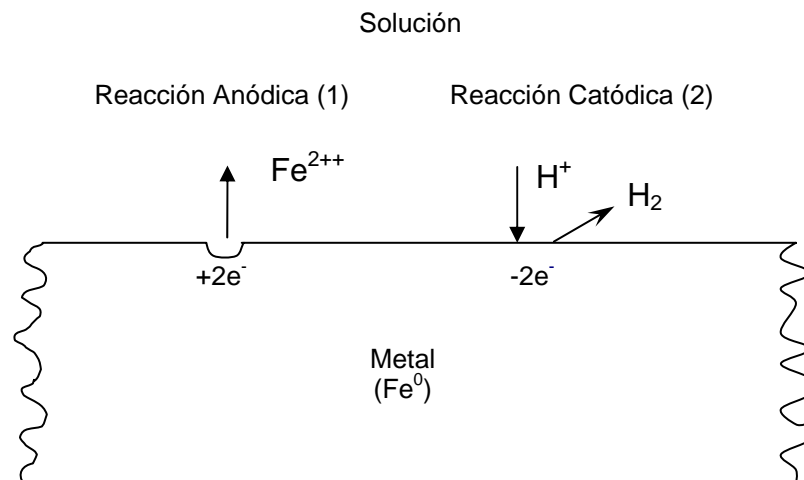


Sin embargo a menos que el agua esté deareada, la reducción del oxígeno es el proceso más probable que ocurra, produciendo otra vez álcali en la superficie del metal:





Las reacciones (1) y (2) se representan esquemáticamente en la fig. No. 1.1, donde las zonas catódicas y anódicas están cercanas en la superficie del metal. Se puede cambiar la velocidad de estas dos reacciones, retirando electrones ó suministrando electrones a la pieza del metal; este es un principio establecido de que si el cambio ocurre en uno de estos factores mencionados, el sistema tenderá por si mismo a ajustarse, tan rápido como le sea posible. Si se retiran electrones de la pieza del metal, la velocidad de la reacción (1) se incrementará para intentar compensar la acción y la disolución del metal se incrementará; caso contrario si se suministran electrones de una fuente externa a la pieza del metal, la velocidad de la reacción (1) decrecerá para dar una corrosión reducida y la velocidad de la reacción (2) se incrementará; de tal forma que para prevenir la corrosión, se tiene que suministrar electrones al metal de una fuente externa para satisfacer los requerimientos de la reacción catódica; es de notarse que los procesos catódico y anódico son inseparables.



**Fig. No. 1.1 Reacciones anódicas y catódicas en la superficie de un metal**

Estos principios pueden ser expresados en los diagramas de Evans ( $E$  vs  $\log i$ ), graficando el potencial del metal contra el logaritmo de las velocidades de corrosión de



las reacciones catódicas y anódicas expresadas como densidades de corriente. Las curvas típicas se muestran en la fig. No. 1.2; la corriente de corrosión  $I_{corr}$ , y el potencial de corrosión  $E_{corr}$ , ocurren en el punto de intersección de las curvas catódica y anódica, esto es donde las velocidades de la reacción catódica y anódica son iguales. Si los electrones son suministrados en el metal para hacerlo más negativo la disolución anódica del acero disminuirá a una velocidad insignificante a un potencial  $E_1$ , mientras que la velocidad de la corriente catódica se incrementará a  $I_1$ , por lo tanto una corriente  $I_1$  será suministrada de una fuente externa para mantener el potencial en  $E_1$  donde la velocidad de disolución del acero está en un valor bajo. Si el potencial es reducido a  $E_2$  (fig. No. 1.2) la corriente requerida de una fuente externa se incrementará a  $I_2$ .

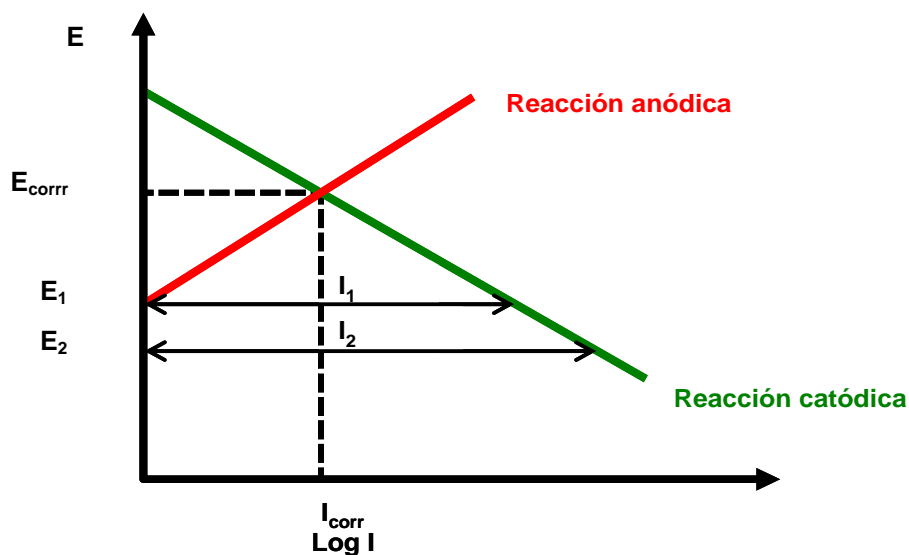


Fig. No. 1.2 Cinética de reacciones anódicas y catódicas

En el agua de mar, el acero al carbón es inoxidable, dependiendo de la temperatura, sufrirá de corrosión de acuerdo a las reacciones anódica (1) y catódicas (2) y (4). Estas reacciones se muestran esquemáticamente en un diagrama (E vs log I) que se muestra en la figura No. 1.3; la corrosión está definida por el cruce de la curva de la



reacción anódica (Ecuación 1) más la curva de las reacciones catódicas (Ecuaciones 2 y 4). Esta corresponde al potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  y a la densidad de corriente de corrosión  $i_{\text{corr}}$  ( $i = i_{\text{corr}} / \text{Area}$ ); la velocidad de corrosión es proporcional a la densidad de corriente  $i_{\text{corr}}$ .

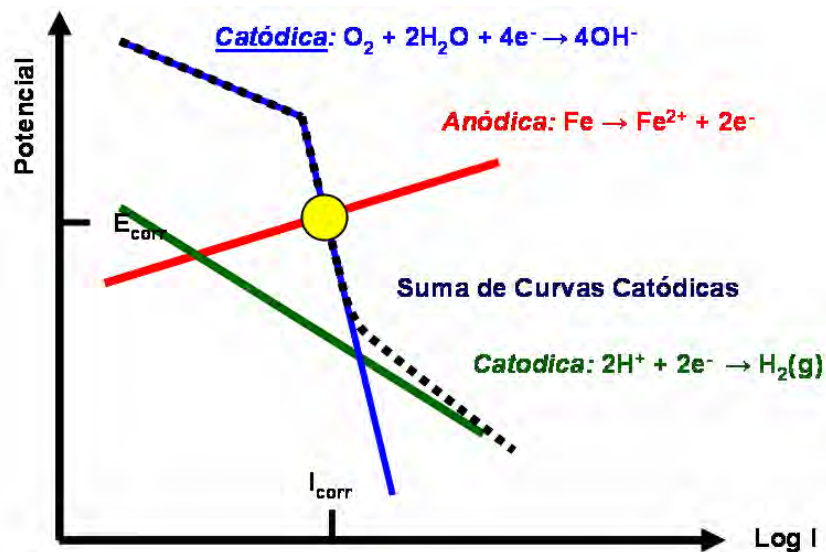


Fig. 1.3 Diagrama de sobre potencial ( $E$  vs  $\text{Log } I$ ) para acero en agua de mar

El diagrama de Pourbaix muestra la relación entre el potencial electroquímico  $E$ , el pH de la solución y la condición del metal (corrosivo, pasivo e inmune) como se muestra en la fig. No. 1.4. El potencial de corrosión para el acero al carbón está en el orden de  $-600$  mV vs Ag/AgCl. Como puede verse en el diagrama de Pourbaix, el acero al carbón en agua estará en la zona de corrosión a un  $\text{pH} = 7$ ; una forma para reducir la velocidad de corrosión es desplazar el potencial hasta la zona de inmunidad en el diagrama de Pourbaix. De acuerdo a la fig No. 1.4, desplazando el potencial a valores mas negativos también se reducirá la densidad de corriente en la reacción anódica (disolución del acero), ésto se puede lograr suministrando una corriente externa a la estructura que va a ser protegida siendo esto lo que se conoce como **protección catódica (PC)**.



Para el acero al carbón en agua de mar, el potencial normal de corrosión  $E_{\text{corr}}$  está en el rango de -550 a -600 mV vs Ag/AgCl; para alcanzar un potencial de protección para el acero al carbón en agua de mar, normalmente se requiere de valores  $E_p \leq -800$  mV vs Ag/AgCl.

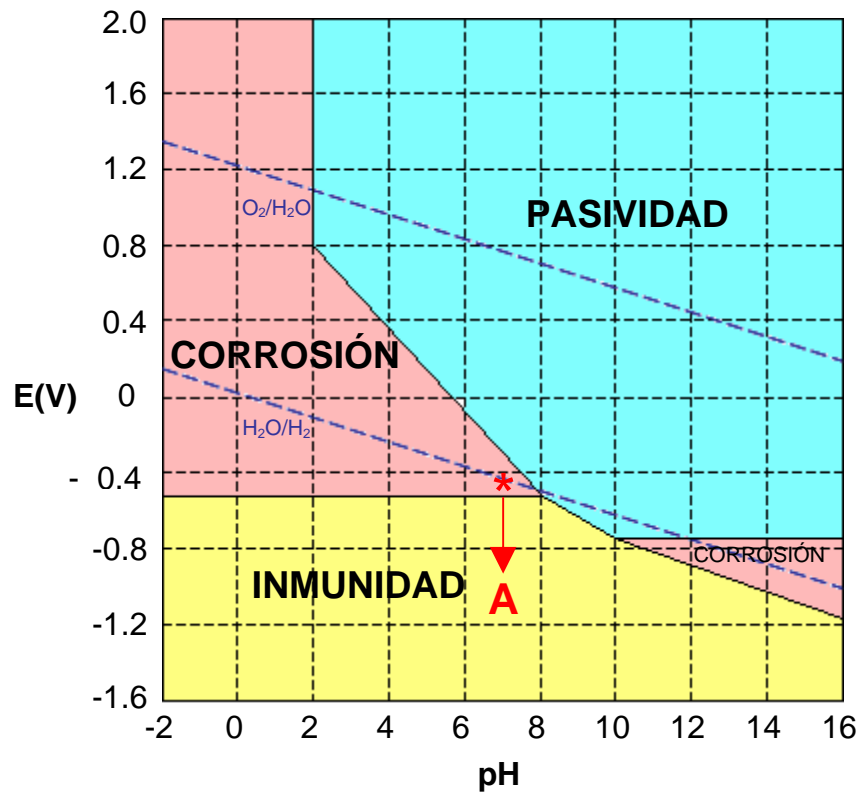


Fig. No. 1. 4 Diagrama de Pourbaix para acero al carbón en agua con pH 7 (potencial SHE)

### 1.3 Tipos de Protección catódica

Existen dos formas de proteger catódicamente una estructura:

- 1.3.1 Protección catódica por ánodos de sacrificio
- 1.3.2 Protección catódica por corriente impresa



### 1.3.1 Protección catódica por ánodos de sacrificio

Los metales tienen una tendencia natural a la corrosión, esta diferencia hace que existan metales “nobles” que no se corroen naturalmente y metales muy “reactivos”, que incluso no pueden existir en estado metálico porque se corroen con mucha facilidad en el aire o en el agua, por lo cual un metal tendrá carácter anódico con relación a otro si se encuentra encima de él en la serie galvánica, por ejemplo, el hierro será anódico respecto al cobre y catódico respecto al magnesio de acuerdo a la tabla No. 1.1.

Tabla No. 1.1 Serie galvánica en agua de mar

<b>Extremo anódico (Activo)</b>	
↑	Magnesio
	Aluminio
	Zinc
	Acero o Hierro
Potenciales negativos	Plomo
	Estaño
	Níquel (estado activo)
Potenciales positivos	Latones
	Cobres
	Bronces
	Monel
	Níquel (estado (estado pasivo)
	Titanio
	Acero inox. 18/8 (estado pasivo)
	Plata
	Grafito
	Oro
	Platino
↓	
<b>Extremo catódico (Noble)</b>	

Cuando la tendencia de un metal para ir dentro de una solución como ión metálico se incrementa, dejando un exceso de electrones en la superficie del metal:







El metal llega a ser mas electronegativo, así el magnesio, aluminio y zinc son mas electronegativos que el acero, y ellos suministran electrones al acero cuando está en contacto eléctrico en agua; ahora bien, si el acero está acoplado al cobre en el agua, es claro que el acero será el que suministre electrones al cobre ya que es mas electronegativo que él.

En la protección catódica con ánodos galvánicos, los electrones son suministrados a la tubería de acero, vía una conexión eléctrica y a la cantidad correspondiente de material anódico que va en la solución como iones metálicos, de acuerdo a las leyes de la electrolisis; esto se muestra en la figura 1.5.

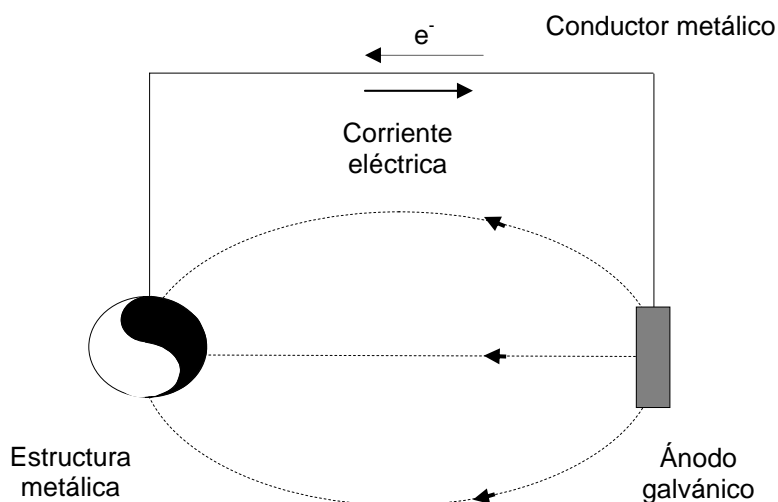


Fig. 1.5 Protección catódica con ánodos galvánicos

### 1.3.1.1 Ánodos galvánicos

Los materiales que se utilizan como ánodos galvánicos son las aleaciones de Aluminio, Zinc y Magnesio; desde el punto de vista técnico y económico, un ánodo tiene que reunir una serie de propiedades como:



- Tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo para polarizar la estructura.
- El ánodo debe tener un elevado rendimiento eléctrico en Ah/kg.
- El ánodo debe corroerse uniformemente.
- El metal debe tener un costo razonable, de modo que unido con otras características electroquímicas se pueda conseguir la protección a un costo razonable por amperio/año.

Los ánodos galvánicos están elaborados con una aleación de potencial “más bajo” que el de la estructura a proteger y se conectan por medio de un cable conductor a dicha estructura. Estos ánodos galvánicos llamados también “ánodos de sacrificio” se consumen gradualmente en forma natural por la acción del par galvánico que se produce.

Los ánodos de magnesio tienen un potencial “mas bajo” con respecto al hierro; el magnesio es un elemento muy reactivo lo que implica una capacidad de proporcionar corriente elevada, a costa de consumirse con gran rapidez, por ello su principal aplicación es en suelos de resistividades en el orden de 2 000 a 5 000 ohm-cm.

Los ánodos de zinc tienen un valor relativamente mas positivo de potencial de disolución que el magnesio lo que implica un alto rendimiento de corriente<sup>4</sup>. Uno de los factores que mas puede limitar la utilización del zinc es la resistividad del medio agresivo, por ello es aconsejable que su empleo quede limitado para resistividades inferiores a los 1 000 ohm-cm.

El aluminio por su ubicación en la serie electroquímica, es el metal más idóneo para la protección catódica, pues ocupa una posición intermedia entre el zinc y el magnesio y tiene una capacidad de corriente elevada; por ejemplo un ánodo de aluminio puede ejercer la acción de tres ánodos de zinc para un mismo tiempo de duración; ésto ha



motivado que éste tipo de ánodo esté siendo muy utilizado por la industria naval y petrolera, aunque el precio del ánodo de aluminio es mas elevado que el del zinc, ésta diferencia se compensa al tener que colocar menos ánodos.

El Aluminio como el magnesio, tiende a pasivar en ambientes naturales debido a la formación de sus óxidos, por lo cual su uso en agua de mar fue posible sólo después de adicionarle elementos aleantes. Las aleaciones de Aluminio, Al-Zn-Hg, Al-Zn-Sn, Al-Zn-In, han mostrado interesantes propiedades como una alta capacidad de corriente y un potencial bastante negativo. Dos de estas combinaciones, Al-Zn-Hg y Al-Zn-In han sido la base de una serie de aleaciones de ánodos, los cuales están actualmente en uso. La adición de estos elementos debilita la película pasiva y promueven su consumo uniforme. El hierro, cobre y prácticamente todos los metales más nobles que el Aluminio están considerados como impurezas.<sup>5</sup>

#### 1.3.1.1.1. Capacidad del Ánodo

La capacidad del ánodo se define, como la cantidad de carga eléctrica por unidad de masa que un ánodo suministra (A·h/kg). La capacidad teórica del ánodo es calculada por las leyes de Faraday; la capacidad práctica ó real es menor que la teórica debido a la presencia de impurezas en el ánodo.

En el presente trabajo, la capacidad del ánodo fue calculado, dividiendo la carga total (integración de la corriente) por la pérdida de peso, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{A \cdot h}{Kg} = \frac{\int_{k=1}^n t(h) * Ik(A)}{W(kg)} \quad (6)$$

donde : t es igual a la duración de cada paso de corriente (Ik); W es la pérdida de peso del ánodo ( $W_i - W_f$ ); n es el No. de días de la prueba.

En la tabla 1.2 se listan algunas propiedades de los ánodos galvánicos (de sacrificio):

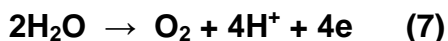


Tabla No. 1.2 Comparación de ánodos de sacrificio

Material del ánodo	Densidad g/cm <sup>3</sup>	Potencial volts Cu/CuSO <sub>4</sub>	Capacidad teórica del ánodo Ah/kg	Densidad de corriente A/m <sup>2</sup>
Zn	7,1	-1,10	780	0,5-2
Al	2,7	-1,15	2 981	0,6-2,5
Mg	1,7	-1,55	1 230	1,5-5,6

### 1.3.2 Protección catódica por corriente impresa

En la protección catódica por corriente impresa, la tubería enterrada recibe corriente de una fuente externa que suministra corriente directa (CD) vía un electrodo auxiliar enterrado en el suelo. La tubería es el cátodo, y el electrodo auxiliar es el ánodo, algunas veces el electrodo auxiliar consiste de desechos de acero; en este caso el acero se disolverá de acuerdo a la reacción (1) por lo cual se está hablando de un electrodo consumible; pero si se utiliza un electrodo auxiliar “inerte o de metal noble”, el medio ambiente circundante será oxidante y en agua ocurrirá la siguiente reacción:



Varios materiales han sido utilizados como ánodos inertes, entre otros se tiene: grafito, acero de alto silicón (14-18% de Si), plomo/óxido de plomo, aleaciones de plomo, materiales platinizados, como niobio, tántalo y titanio. El platino podría ser un excelente material por su alta resistencia a la corrosión debido a que su desgaste es apenas perceptible, sin embargo es un material muy costoso que lo pone en desventaja con otros materiales; no obstante se pueden obtener densidades de corriente altas con pequeños voltajes (12 V).

En la práctica, se pueden obtener voltajes por arriba de los 100 V, dependiendo del ambiente, por ejemplo en aguas dulces que no tengan cloruros; por lo cual grandes áreas de estructura pueden ser protegidas y debido al alto manejo de voltaje el ánodo puede ser colocado en un lugar remoto de la estructura a proteger.



## 1.4 Química del agua de mar

El primer componente del mar es el agua, siendo este uno de los mejores disolventes de iones y moléculas debido a que contiene en solución una gran variedad de elementos y componentes químicos denominados sales, en una proporción de 96,5% de agua y 3,5% de sales. Los iones disueltos en el agua de mar se dividen en mayores y menores.

Los iones en el agua de mar son:

- Cationes:  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$
- Aniones:  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$

En las proporciones que se muestran en la fig No. 1.6

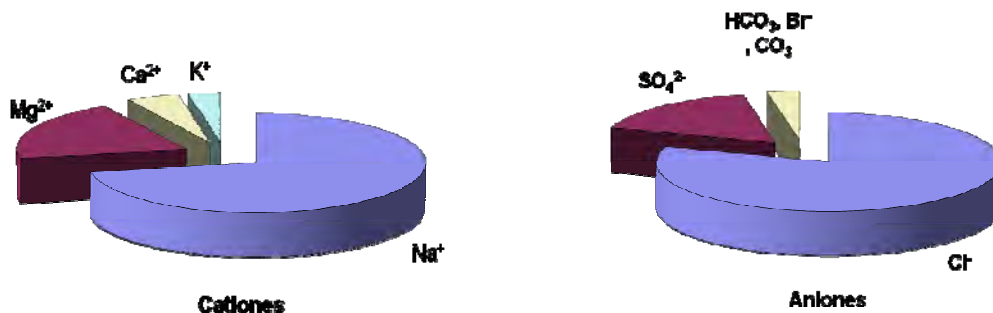


Fig. No. 1.6 Composición del agua de mar

El cloro y el sodio son los constituyentes fundamentales del agua de mar y provenientes de la disolución del cloruro de sodio (sal común) y representa el 80% de las sales en solución. El magnesio es el tercer elemento más abundante en el agua de mar su presencia se debe a las disoluciones de las sales de cloruro de magnesio, sulfato de magnesio y bromuro de magnesio; otros iones como el bromuro, estroncio, boro y flúor se encuentran en pequeñas cantidades.



Aunque la salinidad y la composición química varían de un mar a otro, la composición química media aproximada de 1 litro de agua de mar se muestra en la tabla No. 1.3

**Tabla No. 1.3 Composición aprox. de 1 litro de agua de mar<sup>6</sup>**

<b>Componente</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>	<b>% en peso</b>
Cloruro de sodio	24,53	gramos/litro	2,36
Cloruro de Magnesio	5,20	gramos/litro	0,5
Sulfato de sodio	4,09	gramos/litro	0,39
Cloruro de calcio	1,16	gramos/litro	0,11
Cloruro de Potasio	0,695	gramos/litro	0,067
Bicarbonato de sodio	0,201	gramos/litro	0,019
Bromuro de sodio	0,101	gramos/litro	0,0097
Ácido bórico	0,027	gramos/litro	0,0026
Cloruro de estroncio	0,025	gramos/litro	0,0024
Fluoruro de sodio	0,003	gramos/litro	0,00028
Agua destilada	1	litro	96,54

(Salinidad aproximada 3,45%, pH de 7,9 – 8,3)

El agua de mar es un sistema químico complejo cuya comportamiento corrosivo está afectado por numerosos factores como son: La concentración y acceso de O<sub>2</sub> disuelto, salinidad, concentración de iones mayores (cloruro, bicarbonato, sulfato, calcio, magnesio, sodio y potasio) y menores (bromuro, estroncio, fluoruro), actividad biológica como bacterias sulfato reductoras, contaminantes, temperatura y pH entre otros. El agua de mar es un medio muy agresivo que propicia rápidamente el fenómeno de corrosión pero al mismo tiempo es un buen electrolito que facilita el transporte de iones y eleva la eficiencia de la protección catódica. El agua de mar no es fácilmente simulada en el laboratorio para propósitos de pruebas de corrosión, debido a su variabilidad.

#### **1.4.1 Solución Artificial de Agua de Mar**

La solución de agua de mar artificial ASTM D 1141<sup>6</sup> puede ser usada para simular el agua de mar natural en el laboratorio<sup>7,8,9</sup>. La composición química de la ASTM D 1141



es muy similar a la de agua de mar natural, confirmando de hecho que los constituyentes químicos mayores del agua de mar son consistentes en el mundo<sup>1</sup>.

### 1.5 Corrosión Marina

La corrosión marina incluye el deterioro de recipientes y estructuras inmersas en agua de mar, la corrosión de sistemas de tuberías y corrosión en atmósferas marinas<sup>1</sup>. La máxima velocidad de corrosión ocurre cerca de una concentración de NaCl de 3,5%, que es la concentración aproximada de sal en el agua de mar<sup>1</sup>. El incremento inicial en la velocidad de corrosión cuando la concentración de NaCl se incrementa se debe al incremento en la conductividad de la solución<sup>10</sup>. La conductividad alta permite disminuir la polarización con corrientes altas entre cátodos y ánodos cercanos; sin embargo, como la concentración de sal se incrementa por arriba de 3%, la velocidad de corrosión decrece, esto se atribuye a la baja solubilidad del oxígeno disuelto en estas soluciones<sup>10</sup>, (figura 1.7).

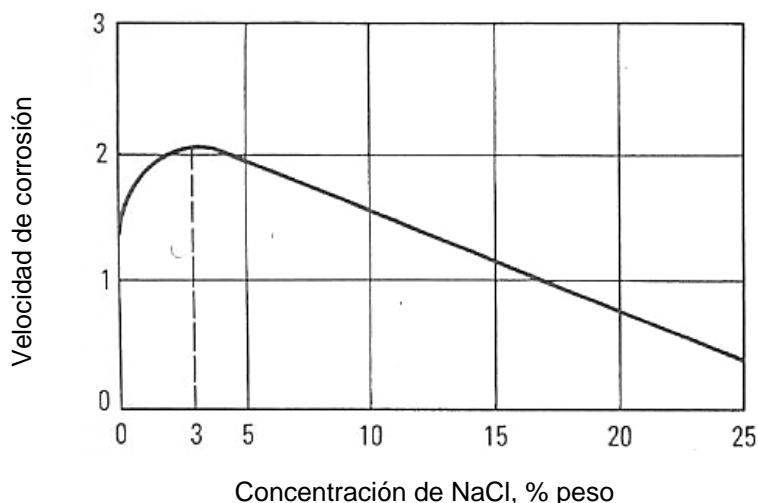


Fig. No. 1.7 El efecto de la concentración de NaCl, en la velocidad de corrosión de acero en soluciones aereadas<sup>11</sup>



## **1.5.1 Efecto de los factores ambientales en el agua de mar para la demanda de corriente de protección catódica**

Los factores ambientales, la velocidad y las características físicas y químicas del agua de mar pueden cambiar diariamente o de acuerdo a las estaciones del año, necesitan ser considerados para determinar el requerimiento de densidad de corriente en un sistema de protección catódica en agua de mar; los factores principales que afectan los requerimientos de la densidad de corriente son: La velocidad del agua de mar, salinidad, pH, temperatura, profundidad del agua en el mar y sus efectos sobre el contenido de oxígeno disuelto, depósitos calcáreos y desechos marinos.<sup>12</sup>

### **1.5.1.1 Oxígeno disuelto**

Uno de los factores mas importantes que se tiene que tomar en cuenta en el diseño de un sistema de protección catódica es el oxígeno disuelto en agua de mar. Está considerado que hay una relación directa entre el contenido de oxígeno disuelto y la velocidad de corrosión en agua de mar y que la densidad de corriente requerida para proporcionar protección contra la corrosión, es proporcional a la velocidad a la cual se difunde el oxígeno disuelto a la superficie del acero.

El contenido de oxígeno en agua de mar varía considerablemente con la localización geográfica y profundidad del agua. En el agua de mar, con una salinidad alrededor de 35 g/l, el oxígeno disuelto varía de 9 ppm a 0°C a 6 ppm a 30°C, y gradualmente decrece a 60°C.<sup>5</sup> también la solubilidad es una función de la temperatura y salinidad, que puede variar con la estación del año.





### **1.5.1.2 Temperatura**

La Temperatura tiene una influencia significativa en la resistividad del agua de mar, oxígeno disuelto y formación de depósitos calcáreos.

El efecto de la Temperatura en la densidad de corriente es algo complejo, debido a que con un incremento en la Temperatura, la solubilidad del oxígeno es mas baja, pero la constante de difusión del oxígeno se incrementa. El efecto neto puede resultar en un ligero incremento de requerimiento de densidad de corriente con incremento de Temperatura.

### **1.5.1.3 Velocidad del agua de mar**

Como la velocidad de transporte de oxígeno disuelto a la superficie del acero es controlada por difusión, si se incrementa la velocidad de corriente del mar se incrementarán los requerimientos de densidad de corriente para la protección catódica en un acero desnudo, particularmente durante la polarización inicial antes que los depósitos calcáreos hayan tenido tiempo para su formación. Los sedimentos en el mar pueden limpiar la superficie e incrementar la densidad de corriente requerida para protección.

### **1.5.1.4 Salinidad**

El mayor efecto de la salinidad en la protección catódica es su influencia en la resistividad del agua; en general para una temperatura dada, con una salinidad alta, la resistividad y el contenido de oxígeno disuelto será baja; por lo tanto un incremento en la salinidad es benéfico para la protección catódica debido a que se reduce el nivel de oxígeno disuelto y la resistencia del ánodo.



### **1.5.1.5 Efecto del pH**

El pH del mar abierto varía en el orden de 7,4 a 8,4 y es altamente amortiguado por un sistema complejo de carbonato; sin embargo, una pequeña disminución en el pH puede ocurrir cerca del lecho marino debido a la descomposición de materiales orgánicos; esta descomposición consume oxígeno por lo que la velocidad de corrosión y el pH debería reducirse retardando la formación de depósitos calcáreos. De otra manera, el álcali producido por las reacciones catódicas ayudará en la producción de depósitos calcáreos reduciendo la densidad de corriente requerida para protección.

### **1.5.1.6 Efecto de la profundidad**

La profundidad está probablemente asociada con cambios en la temperatura, solubilidad de oxígeno y bióxido de carbono, velocidades de flujo y otros parámetros ambientales; estos cambios deben de ser considerados y en particular en la formación de depósitos calcáreos. El efecto de la profundidad en los requerimientos de densidad de corriente en la protección catódica aún no está muy claro, pero es improbable que tenga un efecto significativo.

### **1.5.1.7 Desechos marinos**

Los desechos marinos se adhieren en las estructuras marinas dependiendo de la localización geográfica, profundidad y estación del año.

Los desechos agregan peso a la estructura, incrementando los costos por mantenimiento y pueden degradar el recubrimiento (en casos que la estructura esté protegida); estos desechos reducen la superficie efectiva expuesta al agua de mar, previniendo la difusión de oxígeno a la superficie y reduciendo la densidad de corriente



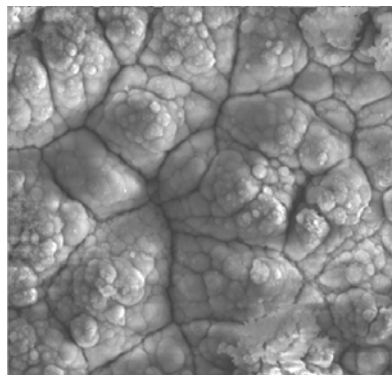
para protección; sin embargo, los desechos de organismos pueden llegar a ser atrapados en los depósitos calcáreos causando vacíos en el depósito por la muerte del organismo. El microambiente producido por la muerte del organismo puede producir condiciones de altas velocidades de corrosión<sup>12</sup>.

Otro factor ambiental que influye en la demanda de corriente en un sistema de protección catódica es la formación de depósitos calcáreos, que son minerales precipitados en la superficie del cátodo debido al incremento de la alcalinidad causada por la polarización catódica.

## **1.6 Productos de corrosión del acero en agua de mar**

### **1.6.1 Oxi-hidróxidos**

Un oxi-hidróxido de fierro poroso con poca adherencia se forma cuando el acero está inmerso en agua de mar<sup>7</sup>, esto se debe a que la velocidad de corrosión del acero está influenciada por la difusión uniforme de oxígeno disuelto a través de estos depósitos<sup>10</sup>. La imagen de SEM en la fig. No. 1.8, muestra la morfología del depósito formado durante la inmersión de un acero de bajo carbono (SAE 1 600) en agua de mar natural. Es claro que la ruptura de la capa tendrá un desempeño y habilidad limitada como una barrera física contra la difusión de oxígeno. Los productos de corrosión del acero<sup>13</sup> generalmente consisten de una mezcla de  $\alpha$ -,  $\beta$ - y/o  $\gamma$ -FeOOH, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y óxido de fierro amorfo.



**Fig. No. 1.8 Oxi-hidróxido formado en acero de bajo carbono (SAE 1006) durante inmersión en agua de mar natural por tres días<sup>7</sup>**

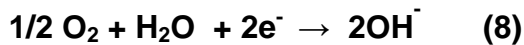
### **1.6.2 Depósitos calcáreos**

La importancia de los depósitos calcáreos en la efectividad y operación eficiente de los sistemas de protección catódica radica en que estas películas son conocidas por formarse en las superficies metálicas catódicas en agua de mar, con lo cual se mejora la polarización de concentración de oxígeno, reduciendo la densidad de corriente necesaria para mantener el potencial catódico.

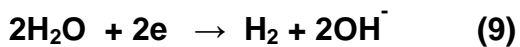
Debido a la formación de los depósitos calcáreos sobre la superficie del acero con el tiempo, el transporte de oxígeno a la superficie del acero será difícil (se reduce la velocidad de difusión de oxígeno disuelto) y consecuentemente la densidad de corriente catódica será reducida. Este es el comportamiento general de una superficie de acero expuesta en agua de mar saturada de oxígeno; sin embargo la densidad de corriente variará sobre el potencial catódico dependiendo de la condición de la superficie del acero, temperatura del acero, velocidad de flujo del agua de mar y otros parámetros ambientales.

Para la formación de depósitos calcáreos se presentan series muy complejas de reacciones.

Para la mayoría de las superficies catódicas en aguas aireadas, la principal reacción de reducción es la reducción de oxígeno disuelto:



En casos donde el potencial es más negativo que el electrodo de hidrógeno reversible, se tiene una segunda reacción de reducción, de reducción del protón del agua:



También ocurre, que la producción de iones hidroxilos resulta en un incremento en el pH del electrolito adyacente a la superficie del metal, en otros términos, un incremento en  $\text{OH}^-$  es equivalente a una reducción en  $\text{H}^+$ , tal como se representa esquemáticamente en la figura 1.9., donde el pH en la interfase metal/electrolito esta determinado por la proporción de la producción de ion hidroxilo y por la remoción de  $\text{OH}^-$  resultado de la difusión o convección, o ambos.

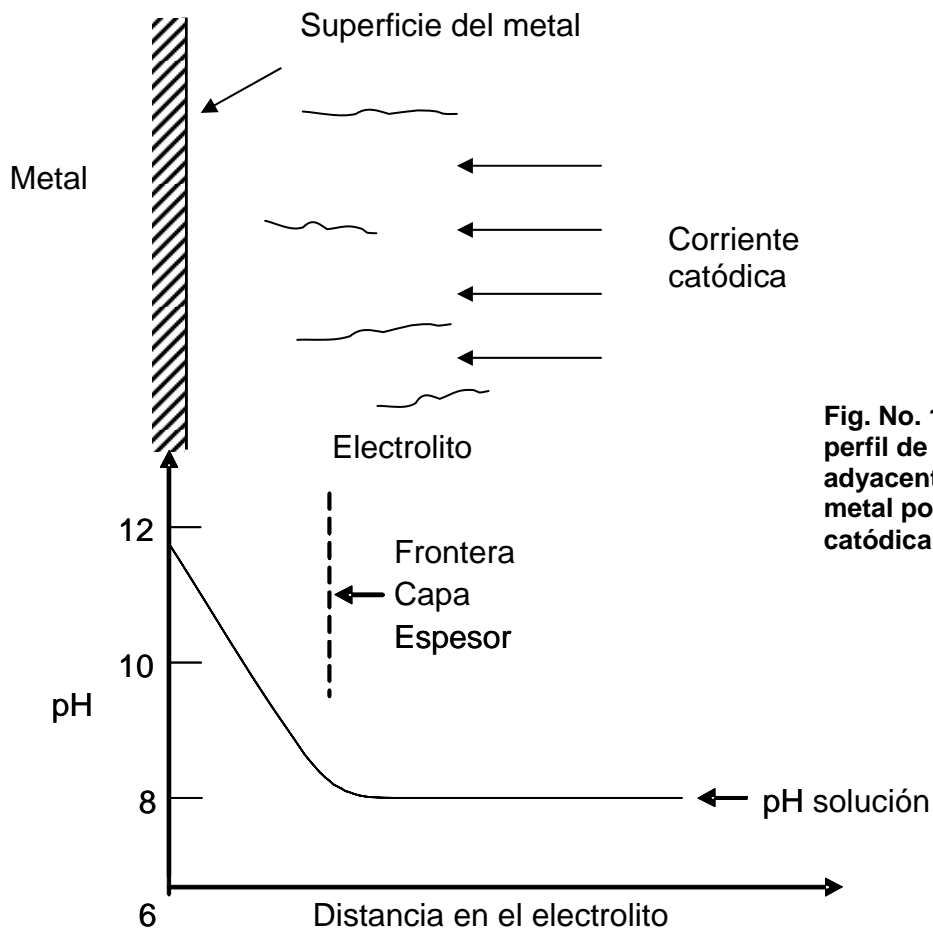
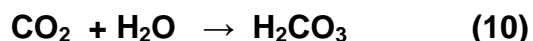


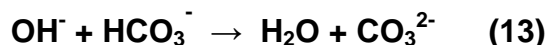
Fig. No. 1.9 Esquema del perfil de pH en el electrolito adyacente a la superficie del metal polarizado catódicamente<sup>14</sup>



En el agua de mar, el pH es controlado por el sistema dióxido de carbono, como se expresa en las siguientes reacciones:



Si  $\text{OH}^-$  es adicionado al sistema como consecuencia de una de las reacciones catódicas (Ecuaciones 8 y 9) por ejemplo, entonces las reacciones esperadas son:



Las ecuaciones (10) hasta la (14) son responsables de los depósitos calcáreos que se forman sobre las superficies catódicas en el agua de mar.

No debe inferirse de la ecuación (14), que las películas en la superficie están compuestas solamente de carbonato de calcio. Los datos de la tabla No.1 del apéndice A, muestran la composición de los depósitos calcáreos reportados por Humble<sup>14</sup> y Hudson<sup>15</sup>, y revelan un contenido significativo del ión magnesio, particularmente a altas densidades de corriente. Los datos sugieren que esta especie está presente primero como  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pero con algo de  $\text{MgCO}_3$ , estos resultados pueden ser razonables en términos de límites de solubilidad establecidos y del contenido del ión mayor de agua de mar.

Los compuestos de magnesio,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en particular, podrían también contribuir al carácter protector de los depósitos calcáreos; pero mientras el carbonato de calcio es termodinámicamente estable en la superficie del agua de mar (es supersaturado) en el rango de pH ambiente, el hidróxido de magnesio es insaturado e inestable; solamente



cuando el pH del agua de mar excede aproximadamente a 9,5 debería de precipitar el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>16</sup>.

El carbonato de calcio se produce en dos formas cristalinas en los océanos; **calcita y aragonita**; en parte porque la calcita y el carbonato de magnesio tienen estructuras cristalinas similares, estos compuestos forman soluciones sólidas; la relación Ca:Mg depende de la proporción de estos mismos iones en el agua de mar.

El comportamiento de  $\text{CaCO}_3$  en agua de mar ha sido ampliamente estudiado debido a que los sedimentos de carbonato están dispersos en los océanos, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  es tan soluble que no aparece en los sedimentos marinos; por lo cual su solubilidad, cinética y composición no ha sido ampliamente investigado. Los datos más exactos de solubilidad para  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  fueron medidos en agua de mar sintética libre de carbonatos<sup>17,18</sup>. La mayor solubilidad ha sido encontrada en agua de mar natural la cual contiene carbonatos<sup>19,20</sup> debido a la co-precipitación de las fases hidróxido y carbonatos.

El grado de saturación de las fases hidróxido y carbonatos en los océanos, depende de las propiedades físicas tales como temperatura, presión y salinidad, también depende del pH del océano, el cual es controlado por la concentración de carbón inorgánico disuelto. Este parámetro (grado de saturación de la fase sólida) puede representarse por la relación del producto iónico (el producto de las concentraciones reales in situ) al producto de solubilidad de la fase sólida. Por lo tanto, el grado de saturación para aragonita es:

$$\Omega_{\text{aragonita}} = (\text{Ca}^{2+})_{\text{sw}} (\text{CO}_3^{2-})_{\text{sw}} / K_{\text{sp}(\text{aragonita})}$$

donde:

$(\text{Ca}^{2+})_{\text{sw}}$  y  $(\text{CO}_3^{2-})_{\text{sw}}$  son las concentraciones de carbonato y calcio en agua de mar .

$K_{\text{sp}}$  (aragonita) es el producto de solubilidad de aragonita.



Un grado de saturación menor a uno significa que el agua de mar está insaturada, un valor mayor a la unidad indica supersaturación. El producto iónico  $(Ca^{2+})_{sw}$  y  $(CO_3^{2-})_{sw}$  es el mismo para ambos calcita y aragonita. En la tabla 1.4 se indican los valores del producto de solubilidad para calcita, aragonita e hidróxido de magnesio:

**Tabla No. 1.4 Valores del Producto de Solubilidad de Carbonatos e Hidróxido<sup>21</sup>**

<b>Producto de solubilidad con salinidad 35 g/l (agua de mar), a 25°C</b>	
<b>Compuesto</b>	<b>1 atm</b>
<b>Calcita</b>	<b><math>4.6 \times 10^{-7}</math></b>
<b>Aragonita</b>	<b><math>6.7 \times 10^{-7}</math></b>
<b>Hidróxido de magnesio</b>	<b><math>4.5 \times 10^{-10}</math></b>

### **1.6.2.1 Naturaleza de los depósitos calcáreos**

La figura 1.10 muestra la naturaleza de los depósitos calcáreos en términos de estructura, química, nucleación y crecimiento, como una consecuencia de la influencia de cinco categorías de variables:

- Potencial/corriente/tiempo
- Temperatura y presión
- Química del agua de mar
- Velocidad relativa del agua
- Condiciones de la superficie del sustrato



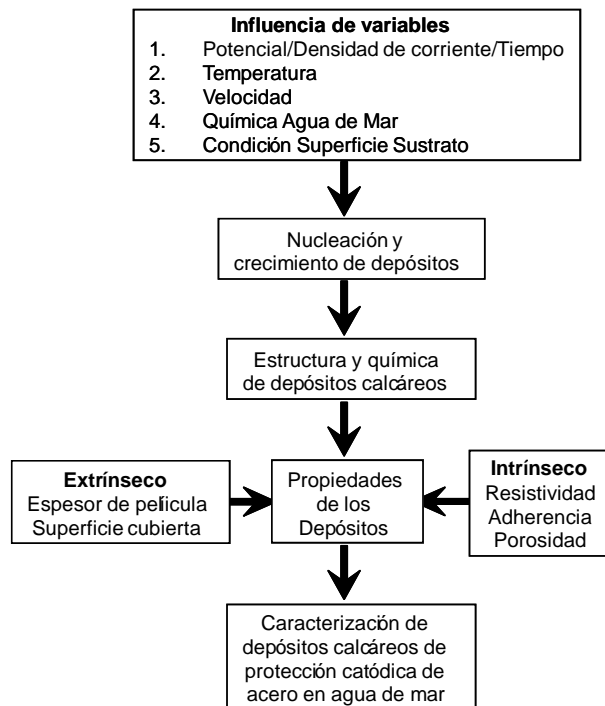


Fig. No. 1.10 Diagrama de flujo para determinar la naturaleza de los depósitos calcáreos<sup>22</sup>

### Potencial/corriente/tiempo

La polarización de un electrodo en agua aireada a un potencial catódico específico, está acompañado por la polarización de concentración de oxígeno, de tal forma que la densidad de corriente decrece con el tiempo de exposición. Esta reducción es atribuida en parte a la formación de depósitos calcáreos en la superficie del metal. En agua de mar u otros electrolitos conteniendo una concentración adecuada de ciertos iones inorgánicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , etc.) la deposición de calcáreos puede acompañar esta polarización.

### Temperatura y presión

Está establecido que el depósito se forma más rápido a alta temperatura. El peso de los depósitos calcáreos que precipitan a  $20^\circ\text{C}$  y  $40^\circ\text{C}$  se incrementa un poco al



aumentar la temperatura, un 30% a 40% más de depósitos se forman a  $60^{\circ}\text{C}^{22}$ . Es reconocido generalmente por la industria de la protección catódica, que la formación rápida de depósitos calcáreos en superficies de metal se da en medios mas calientes que en fríos; aunque factores como la química y movimiento del agua pueden también influir en la deposición.

La presión es un factor que influye en el grado de saturación de varios compuestos inorgánicos en los depósitos calcáreos. Datos reportados del grado de saturación como una función de la profundidad del agua de mar, manifiestan que un incremento de pH en la vecindad de la interfase metal/electrolito, (corriente catódica alta) puede ser necesaria para formar una cantidad determinada de depósitos calcáreos a grandes profundidades, que cerca de la superficie. Esto es una consecuencia de la influencia de la presión sobre la concentración de carbón inorgánico, representado por el equilibrio en ecuaciones (10) a la (12).

### **Química del agua de mar**

La estructura y propiedades de los depósitos calcáreos pueden ser relacionadas a la química del agua de mar. La influencia de las concentraciones del electrolito sobre los depósitos calcáreos fue investigada por klas<sup>23</sup>, quien polarizó catódicamente especímenes en agua sintética de mar a diferentes disoluciones. La proporción de corriente decayó en las primeras 100 horas de exposición y fue mas rápido en la solución mas concentrada que en la diluida. Una faceta particular de la química del agua de mar que influye en la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  se debe a la concentración de carbón orgánico. Así, Chave and Suess<sup>24</sup> agregaron  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a muestras de agua de mar para incrementar los valores de pH , y observaron que el pH disminuyó debido a la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ .



### **Velocidad relativa del agua de mar**

Aumentando relativamente el movimiento entre un metal y un electrolito característico, se mejora la disponibilidad reactante y más rápido es la disipación de productos. Esto es una consecuencia del espesor reducido de la barrera de difusión adyacente a la superficie del metal. Sobre esta base puede razonarse que la magnitud de densidad de corriente necesaria para mantener un potencial catódico predeterminado, debería incrementarse con el aumento de la velocidad del electrolito, asumiendo que la reacción catódica está bajo el control de polarización de concentración.

### **Condición de la superficie del metal**

Las investigaciones sobre las condiciones de la superficie del metal han sido limitadas, en primer lugar debido a la influencia de la herrumbre en la densidad de corriente, posterior a la protección catódica; en los experimentos de Klas<sup>23</sup>, una serie de pruebas fue realizada con especímenes cubiertos de herrumbre en agua de mar sintética, y otro experimento fue realizado con especímenes libres de herrumbre; los resultados indicaron que en estado estacionario, la densidad de corriente para los especímenes con herrumbre fue pequeña en comparación con los especímenes con poca cantidad de herrumbre.



## CAPITULO II

### 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el presente trabajo se llevaron a cabo cuatro experimentos, de los cuales tres se realizaron en condiciones similares; todos los especímenes fueron polarizados catódicamente en agua de mar sintética; la conexión galvánica fue hecha entre el cátodo y el ánodo a través de una resistencia externa: 1 ohm, 10 ohm y 1 000 ohm, para los tres primeros experimentos; la duración de las pruebas fue de 23 días cada una y se llevaron a cabo en condiciones de presión y temperatura ambiente.

En el cuarto experimento se realizó la conexión galvánica entre el cátodo y el ánodo con dos resistencias distintas; en los primeros cuatro días se utilizó una resistencia de 300 ohm; al quinto día se cambió la resistencia del circuito a 100 ohm; la duración de éste experimento fue de 65 días; el desarrollo experimental se resume en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1 Variables del desarrollo experimental**

Experimento	Resistencia ohm	tiempo días	Temperatura °C	pH	lt
1	1	23	25	8.2	50
2	10	23	25	8.2	50
3	1 000	23	25	8.2	50
4	300	4	25	8.2	50
	100	61			

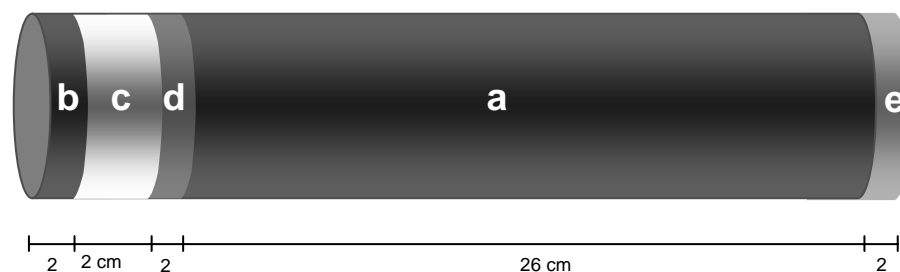
Los Materiales, Reactivos y Equipos utilizados en el experimento, se mencionan en el apéndice B.



## 2.1 Diseño experimental.

Para llevar a cabo la fase experimental, en primera instancia se procedió a construir el prototipo (celda de trabajo), que se muestra en la figura 2.1.

Para la construcción de la celda de trabajo, se utilizó como cátodo (a) tubería de acero al carbón de 3" de diámetro esp. API 5L °B de 0,216" de espesor, cuya composición se reporta en la tabla 2.1; la tubería fue cortada con un cortatubo de 3" de diámetro en una longitud aproximada de 26.5 cm.; posteriormente el tubo fue maquinado en un torno con las dimensiones que se muestran en la fig. 2.1; en la parte interna del tubo se elaboraron cuerdas roscables de 1 cm de longitud; posteriormente se maquinaron las tres piezas de teflón que funcionaron como aislantes en la celda (b, d y e), a las que también se le elaboraron cuerdas roscables. Como material anódico (c) se utilizó una pieza de un ánodo comercial de aluminio (aleación Al-Zn-In) con la composición reportada en la tabla 2.2, el cual fue maquinado con las dimensiones que se muestran en la fig. No. 2.2, con extremos roscables de 5 mm.



**Fig. 2.1 Celda de trabajo, a: tubo de acero al carbón de 3" Ø (cátodo); b, d y e: material aislante teflón; c: ánodo de Aluminio**



**Tabla 2.1 Composición química del cátodo de acero al carbón (%p/p)**

C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Ni	Mo	V
0.060	0.54	0.018	0.008	0.013	0.020	0.020	0.030	0.006	0.004

**Tabla 2.2 Composición química del ánodo de Aluminio (%p/p)**

Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Pb	In	Be	Cr
95.47	0.114	0.058	0.001	0.002	0.002	>1.44	0.005	<0.001	0.015	<0.01	<0.001



**Fig. 2.2 Pieza maquinada de Aluminio con extremos roscables**



Previo al montaje del experimento; el prototipo se armó en forma roscable, como se muestra en la figura 2.3.



**Fig. 2.3. Ensamble de la celda de trabajo**

a: tubo de acero al carbón de 3" Ø (cátodo)

b, d y e : material aislante teflón

c: ánodo de Aluminio

Posteriormente se procedió a preparar el agua de mar sintética de acuerdo a la Norma ASTM D 1141-98<sup>6</sup>, con un pH de 8.2 (Tabla 2 apéndice A).

Para cada uno de los experimentos se prepararon 50 litros de agua de mar sintética, almacenándose en recipientes, en donde posteriormente se ajustó el pH a 8.2 con solución de hidróxido de sodio 0.1 N; se agregaron pocos mililitros de solución de NaOH a los 50 litros de agua de mar sintética preparada para cada experimento hasta obtener el pH indicado (el pH del agua de mar sintética preparada presentó valores aproximadamente de 7.4 – 7.6).



### 2.1.1. Preparación del cátodo.

Una vez maquinado la pieza (tubo de 3"Ø), se procedió a realizar la preparación de la superficie con chorro de arena (sandblast), posteriormente se realizaron las conexiones con cable No. 12 en los extremos del tubo (aprox. 40 cm de cable); la conexión se realizó con soldadura de aluminotermia, la cual fue aislada con recubrimiento cemento monolítico RAM-100, figura. 2.4; al cátodo se le soldó un testigo del mismo material del tubo.

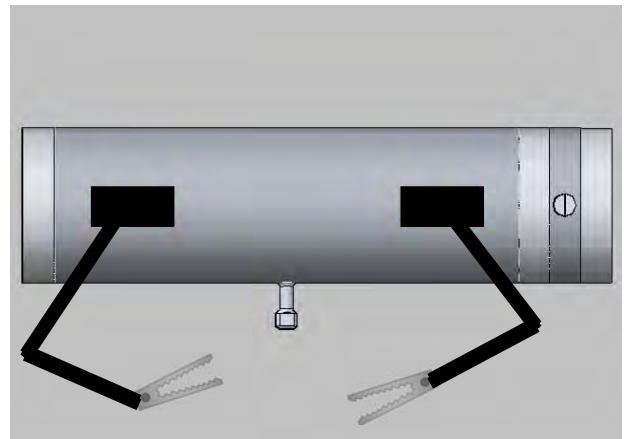


Figura 2.4 Cátodo con las conexiones de cable en los extremos

### 2.1.2. Preparación del ánodo.

A la pieza maquinada circular de aluminio, se le colocaron dos tornillos de 1/8" de diámetro a 180°, con los cuales se sujetaron 2 cables de 30 cm de calibre No. 18; las conexiones del cable se aislaron con barniz transparente, figura 2.5.



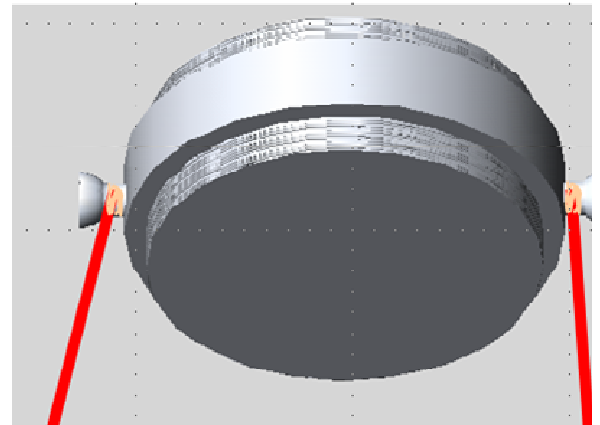


Figura 2.5 Ánodo de aluminio con las conexiones de cable

## 2.2 Montaje y arreglo de la prueba.

Una vez preparado las conexiones en el cátodo y ánodo, se procedió a armar la celda de trabajo en forma roscable de acuerdo a la figura 2.3; posteriormente la celda de trabajo se colocó en el interior de un recipiente de plástico, el cual fue suspendido mediante unas cadenas de plástico como sujeción.

Una vez montado el experimento como se muestra en la figura No. 2.6, se realizó la conexión del cátodo con el equipo de medición y el electrodo de referencia de Ag/AgCl que se colocó en el interior del recipiente. Posteriormente se inició el llenado del recipiente con el agua de mar sintética preparada hasta rebosar la celda de trabajo, el ánodo circular con un área expuesta en la solución entre 0.0051 y 0.0057 m<sup>2</sup> y el cátodo con un área expuesta de 0.0726 m<sup>2</sup>. Una vez que se registró el potencial de corrosión (a circuito abierto), se procedió a conectar el ánodo de aluminio al cátodo con una resistencia para polarizar el sistema como se muestra en las figuras No. 2.7. (a) y (b).

Para los experimentos 1,2 y 3 se conectó en el circuito, entre el cátodo y el ánodo de Aluminio, una resistencia de diferentes capacidades (1, 10 y 1 000 ohm), afectando el



rango de polarización de cada prueba. En el experimento No. 4 se variaron las resistencias del circuito, 300 y 100 ohm respectivamente.

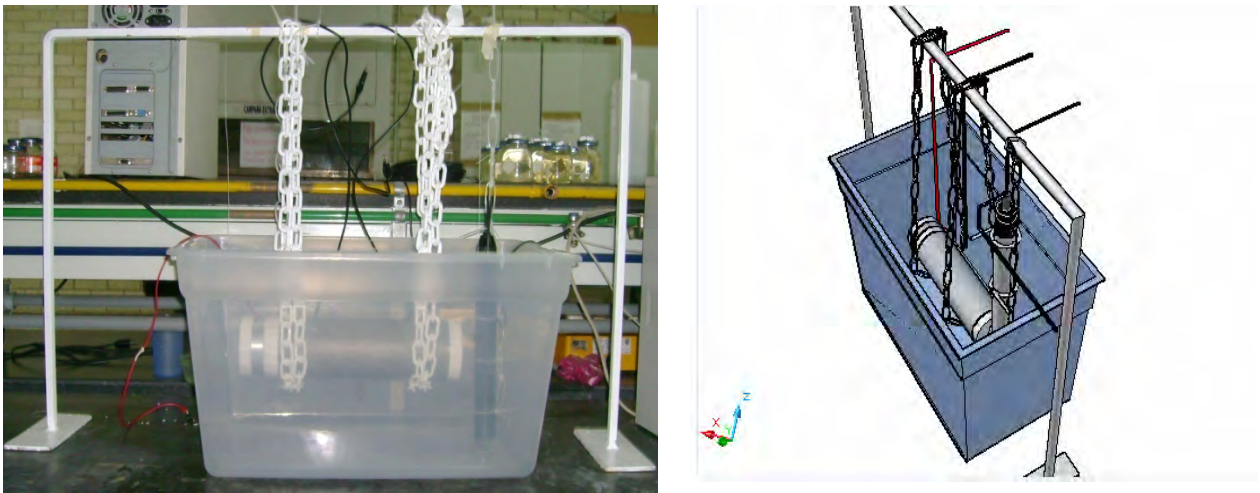


Fig. 2.6 Montaje de la celda de trabajo

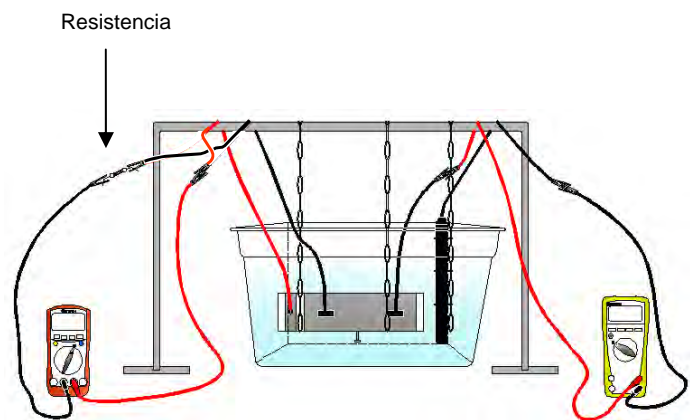
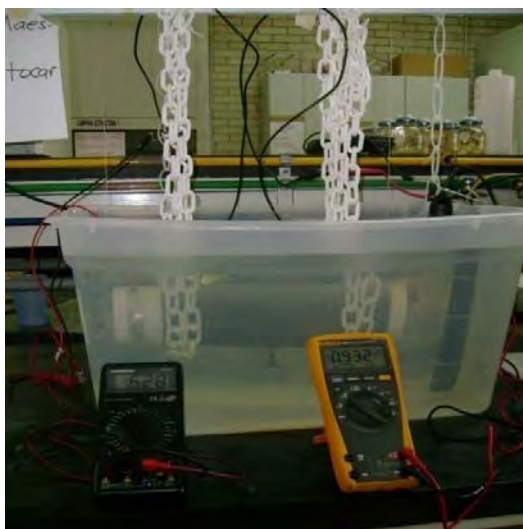
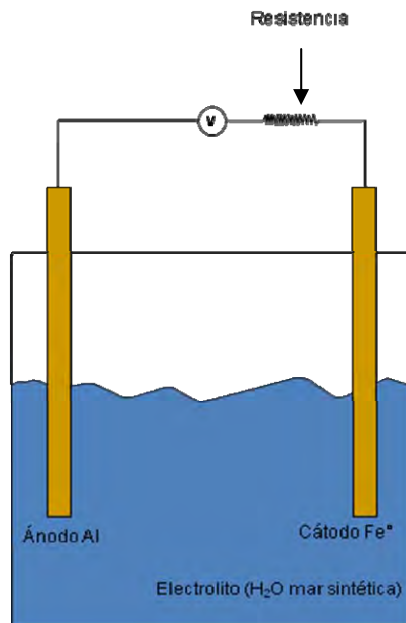


Fig. 2.7(a) Conexión del ánodo de Aluminio al cátodo con una resistencia



**Fig. 2.7 (b) Celda electroquímica que muestra la conexión del ánodo de Aluminio al cátodo con una resistencia**

### **2.3 Medición de Variables.**

Las variables que se registraron en las pruebas son:

2.3.1 Peso inicial del ánodo de aluminio.

2.3.2 Área expuesta del ánodo de aluminio (en el agua de mar sintética).

2.3.3 Registro del potencial de corrosión a circuito abierto.

2.3.4 La corriente eléctrica y el potencial del circuito se registraron en función del tiempo.

2.3.5 Peso final del ánodo (al terminar la prueba).

#### **2.3.4 La corriente eléctrica y el potencial en función del tiempo.**

Durante las pruebas, el potencial y la corriente eléctrica fueron medidos con multímetros digitales; El potencial se midió con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl. Al inicio de las pruebas las mediciones se registraron cada minuto durante



los primeros 30 minutos del experimento, los resultados se muestran en el apéndice C; después de 24 horas las mediciones se efectuaron cada hora.

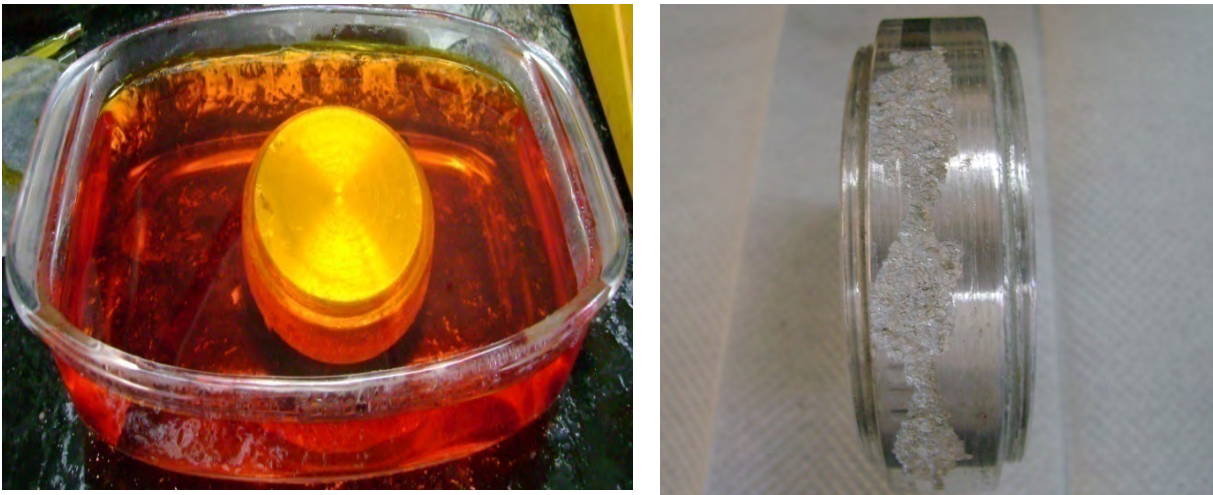
### **2.3.5 Peso final del ánodo.**

La pérdida de peso de cada ánodo al final de la prueba fue medida y la carga que pasó el ánodo se calculó de la integración de corriente vs tiempo (ecuación 6, capítulo I)

## **2.4 Etapa final del experimento.**

Al finalizar el experimento y el registro de variables, se desconectó el circuito y se dejó decantar el agua de mar sintética debido a que precipitaron productos de corrosión; posteriormente se retiró el agua de mar con sumo cuidado para evitar que los productos de corrosión que precipitaron se mezclaran en el agua. Posteriormente se montaron tres equipos de filtración, en los cuales se filtró el agua de mar sintética de la prueba, para obtener los productos de corrosión de las reacciones catódica y anódica, los productos que se iban obteniendo se lavaron con agua destilada en el papel filtro. El ánodo y cátodo se dejaron secar a la temperatura ambiente para obtener los productos y se guardaron en pequeñas bolsas de plástico que fueron colocadas en un recipiente con agente desecante. En el caso de los productos que se obtuvieron mediante la filtración, se pusieron a secar en una estufa a 70°C, posteriormente también se guardaron en pequeñas bolsas de plástico y se colocaron en un recipiente con agente desecante, para su análisis posterior con la técnica de difracción de rayos X.

Una vez desmontado el ánodo de Aluminio, se procedió a decapararlo con una solución de Acido fosfórico y trióxido de cromo<sup>25</sup>, como se muestra en la fig. 2.8; posteriormente se lavó con agua destilada y acetona, a continuación se pesó el ánodo de Aluminio para obtener el peso final.



**Fig. 2.8 Decapado de ánodo de Aluminio**

## **2.5 Comentarios de la etapa experimental.**

Durante la experimentación en las tres pruebas se efectuó la medición del pH, el cual en los experimentos de resistencias de 1 y 10 ohm se abatía, por lo cual se hizo necesario ajustarlo diariamente agregándole al experimento solución de hidróxido de sodio 0.1 N., hasta obtener un pH de 8.2; en los experimentos con resistencia de 1 000 ohm y con la variación de las dos resistencias (300 y 100 ohm) fue necesario ajustar el pH periódicamente.

Es de notarse que la prueba que se realizó con la resistencia de 10 ohm, el cátodo que se utilizó tuvo una buena preparación de superficie, debido a que previo al montaje del experimento, el cátodo fue limpiado con chorro de arena a metal blanco. En el caso de las piezas que se utilizaron como cátodos en las pruebas con resistencias de 1 , 1 000 y 300-100 ohm, también se limpiaron con chorro de arena, pero éstos se utilizaron 20 días después, por lo que se efectuó una limpieza manual previo al montaje de los experimentos debido a que tenían una capa delgada de herrumbre.



## CAPITULO III

### 3 RESULTADOS Y ANALISIS

Para tener condiciones de polarización rápida se utilizaron las resistencias de 1 y 10 ohm; y para simular condiciones de polarización lenta en el sistema, se utilizó la resistencia de 1 000 ohm.

#### 3.1 Potencial en el tiempo

La figura 3.1 (a), muestra la tendencia del potencial de protección en la prueba que se realizó con resistencias de 300 y 100 ohm; como puede observarse, inicialmente se registra un potencial de -0.724 V con la resistencia en el circuito de 300 ohm, el cual se hace mas negativo cuando se realiza el cambio de resistencia a 100 ohm, llegando a registrarse un potencial de -0,928 V en el día 65.

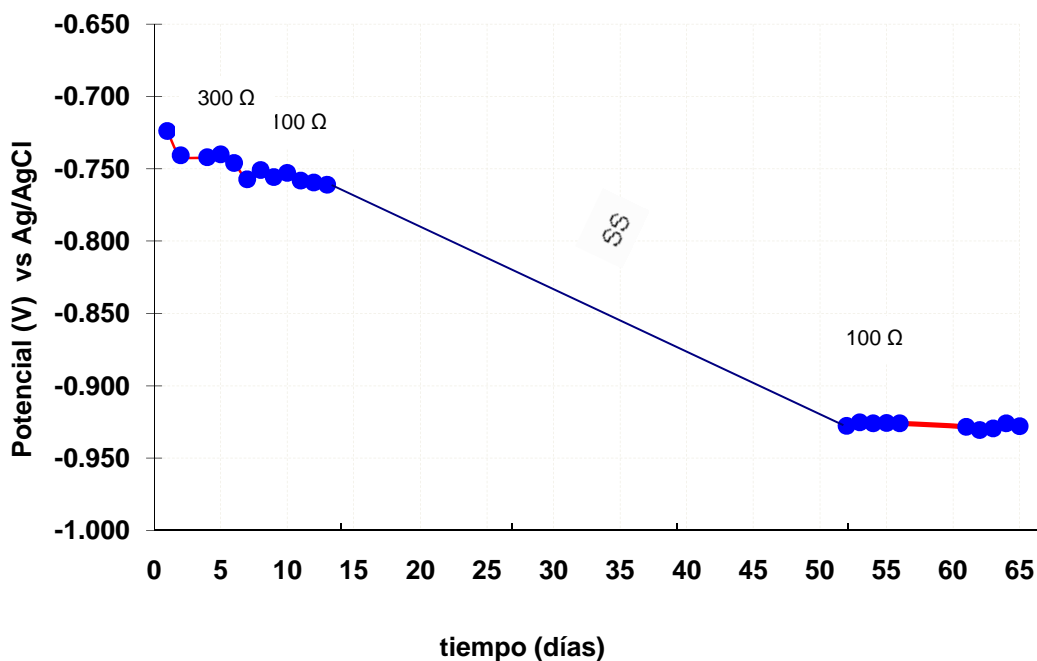


Figura 3.1 (a) Potencial de protección del cátodo, resistencia 300-100 ohm



La figura 3.1 (b) muestra la gráfica comparativa de la variación del potencial con respecto al tiempo que se obtuvo en las tres pruebas con resistencias fijas, cuyos datos obtenidos se encuentran en la tabla 3.1. En esta figura se muestra el comportamiento del potencial para condiciones de polarización rápida (resistencias de 1 y 10 ohm) así como el comportamiento del potencial para una polarización lenta (resistencia de 1 000 ohm); en la figura se observa que inicialmente, los potenciales decaen de -0.601 V a -0.911 V y de -0.671 V a -0.945 V, en los primeros tres y dos días para las pruebas con resistencias de 1 y 10 ohm respectivamente, pero este decaimiento llega a ser moderado a partir del día cinco hasta acercarse a valores de -0.995 V y -1.037 V en el día 23. Esta polarización “rápida” se debe a un valor inicial de densidad de corriente alta de 1.767 A/m<sup>2</sup> y 3.871 A/m<sup>2</sup> para las pruebas de 1 y 10 ohm (ver tabla 3.2).

Es de apreciarse que la curva de potencial vs tiempo, con resistencia de 10 ohm es más negativa que la de 1 ohm; éste comportamiento probablemente se debe a que en esta prueba (1 ohm) el ánodo no se activó al inicio, observándose en el día dos que alcanza la máxima densidad de corriente.

Haciendo una comparación de las pruebas, se observa que después del quinto día hay una diferencia de potencial mayor a los 300 mV entre los sistemas de 10 y 1 000 ohm. Para el caso de la prueba con resistencia de 1 000 ohm, el potencial se comportó muy estable en el tiempo con muy poca variación; se observa que el decaimiento inicial del potencial es muy bajo debido al control de la polarización que se tuvo con ésta resistencia; es de notarse que al término de los 23 días de la prueba no se alcanzaron valores de protección (-0.752 V).

En el caso de la prueba de 1 000 ohm, es de observarse que en el segundo día de la prueba se formó una capa adherente de un color café rojizo sobre el cátodo como se muestra en la fig. 3.4 (c); manteniéndose un potencial muy estable a partir del segundo día con una demanda baja de corriente y una estabilidad de la misma que se



manifestó durante el periodo de la prueba; el pH del agua de mar sintética no varió demasiado ajustándose en periodos de tiempo de cada siete días aproximadamente.

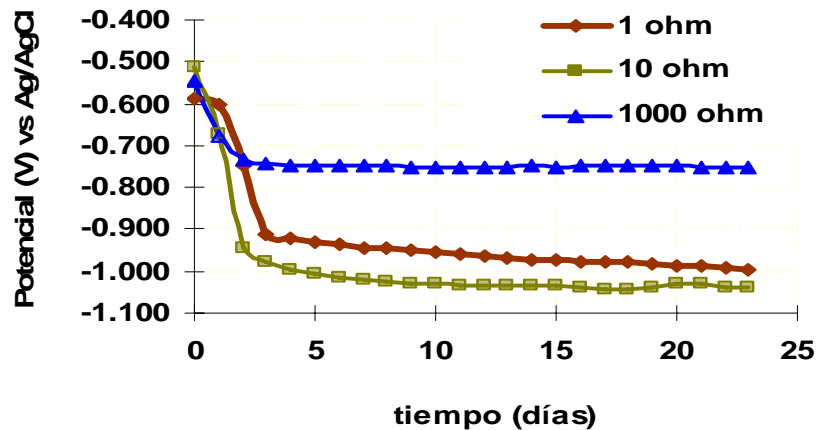


Fig. 3.1 (b) Potencial de protección del cátodo conectado a un ánodo de Aluminio

Tabla 3.1 Potenciales de polarización del cátodo en función del tiempo vs Ag/AgCl

Día	1 ohm $E_c$ cátodo V	10 ohm $E_c$ cátodo V	1000 ohm $E_c$ cátodo V
0	-0.574	-0.511	-0.547
1	-0.601	-0.671	-0.678
2	-0.749	-0.945	-0.734
3	-0.911	-0.980	-0.744
4	-0.922	-0.997	-0.747
5	-0.933	-1.007	-0.749
6	-0.937	-1.016	-0.749
7	-0.943	-1.022	-0.749
8	-0.947	-1.025	-0.748
9	-0.951	-1.028	-0.751
10	-0.955	-1.030	-0.750
11	-0.959	-1.033	-0.752
12	-0.963	-1.036	-0.753
13	-0.968	-1.033	-0.750
14	-0.971	-1.032	-0.750
15	-0.975	-1.034	-0.753
16	-0.977	-1.040	-0.749
17	-0.978	-1.044	-0.750
18	-0.980	-1.043	-0.749
19	-0.983	-1.041	-0.750
20	-0.986	-1.028	-0.747
21	-0.989	-1.031	-0.752
22	-0.992	-1.037	-0.751
23	-0.995	-1.037	-0.752





### 3.2 Densidad de corriente en el tiempo

La figura 3.2 (a) muestra la gráfica comparativa del comportamiento de la densidad de corriente respecto al tiempo con los diferentes valores de resistencia, cuyos datos se encuentran tabulados en la tabla 3.2. En las pruebas se observa en los primeros días, densidades de corriente máximas del ánodo con valores de  $1.767 \text{ A/m}^2$ ,  $3.871 \text{ A/m}^2$  y  $0.0644 \text{ A/m}^2$  para las resistencias de 1, 10 y 1 000 ohm respectivamente; tales valores van decreciendo conforme transcurren los días para las pruebas con las condiciones de polarización rápida, obteniéndose potenciales del cátodo más negativos en 0.002 V a 0.003 V por día. Las figuras 3.2 (b) y (c) muestran el decaimiento inicial de la densidad de corriente para los circuitos de baja resistencia, la cual va tendiendo a alcanzar valores estacionarios en el tiempo. Ambos decaimientos donde el potencial del cátodo llega a ser progresivamente más negativo ( $E_c$ ) y la densidad de corriente ( $i_a$ ) decrece, son consecuencia al control por polarización de concentración de oxígeno<sup>27</sup>, que se favorece con la formación de los depósitos calcáreos en el cátodo que dificulta el transporte de oxígeno a la superficie, lo que implica baja demanda de corriente y un mantenimiento menor a largo plazo de la densidad de corriente ( $i_a$ ).

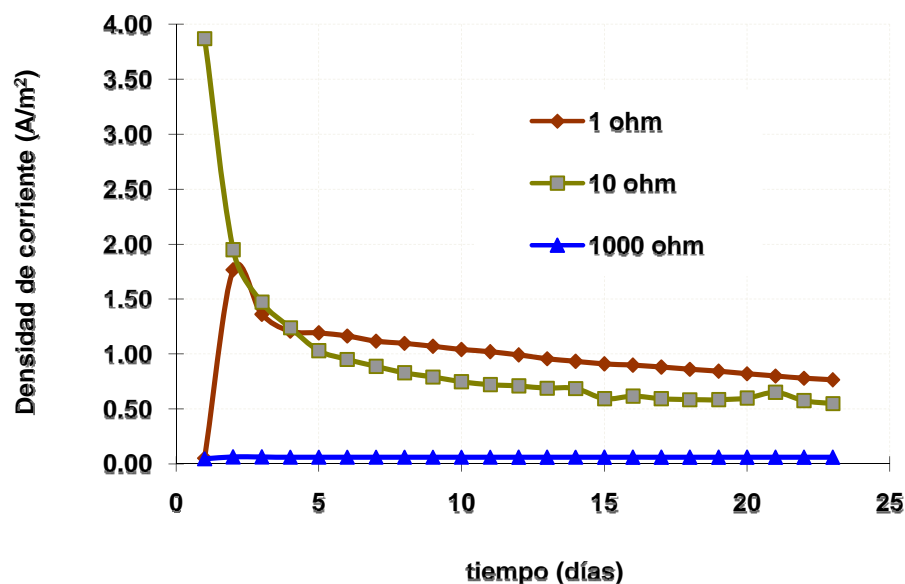




Figura 3.2 (a) Variación de la Densidad de corriente del ánodo, en el tiempo

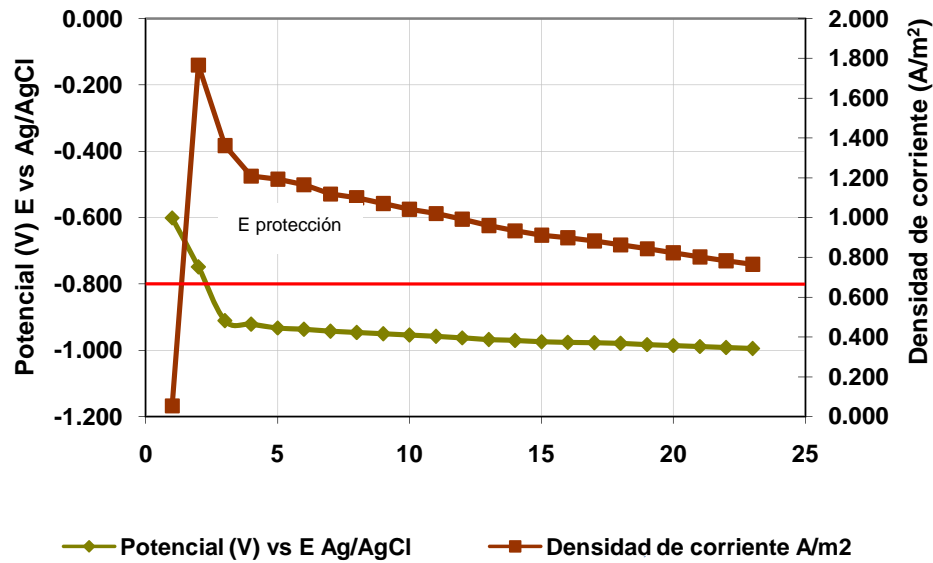


Figura 3.2 (b) Densidad de corriente del ánodo y potencial del cátodo en el tiempo, resistencia 1 ohm

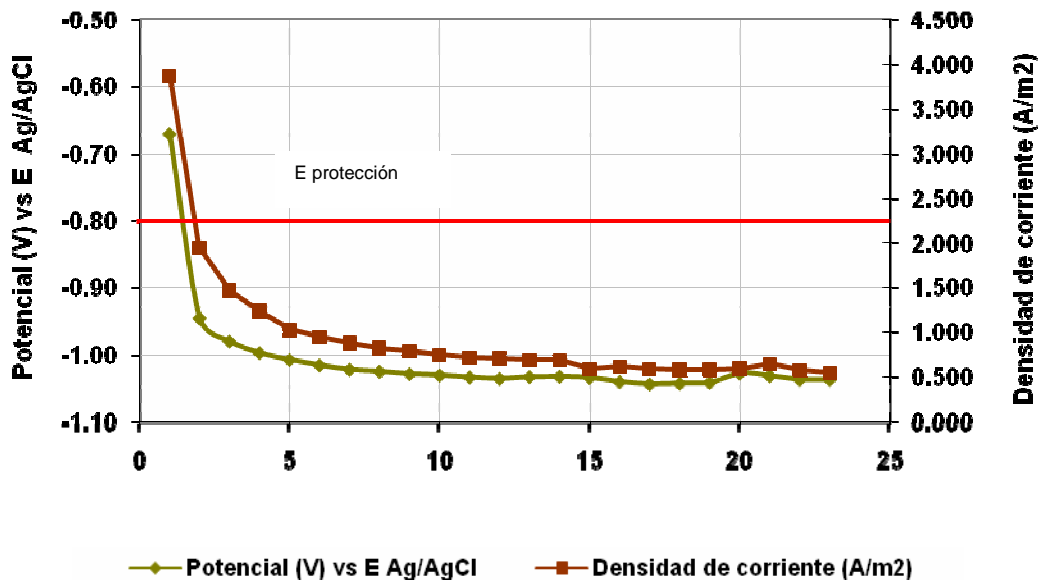


Figura 3.2 (c) Densidad de corriente del ánodo y potencial del cátodo en el tiempo, resistencia 10 ohm.

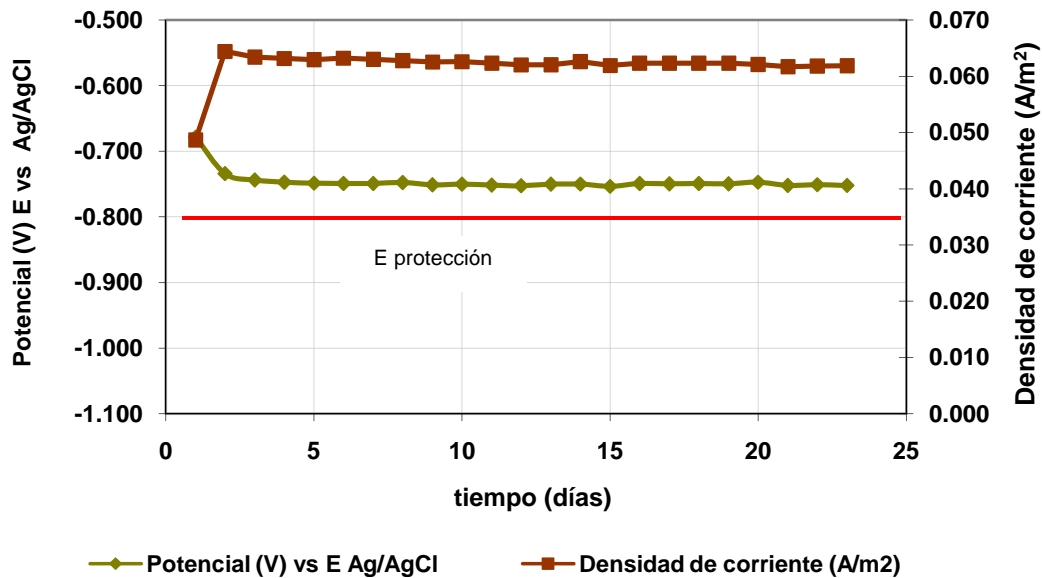


Figura 3.2 (d) Densidad de corriente del ánodo y potencial del cátodo en el tiempo, resistencia 1 000 ohm.

En la fig. 3.2 (e) puede observarse claramente la variación inmediata de la densidad de corriente del ánodo de aluminio cuando se realiza el cambio de resistencias en el circuito de 300 a 100 ohm.

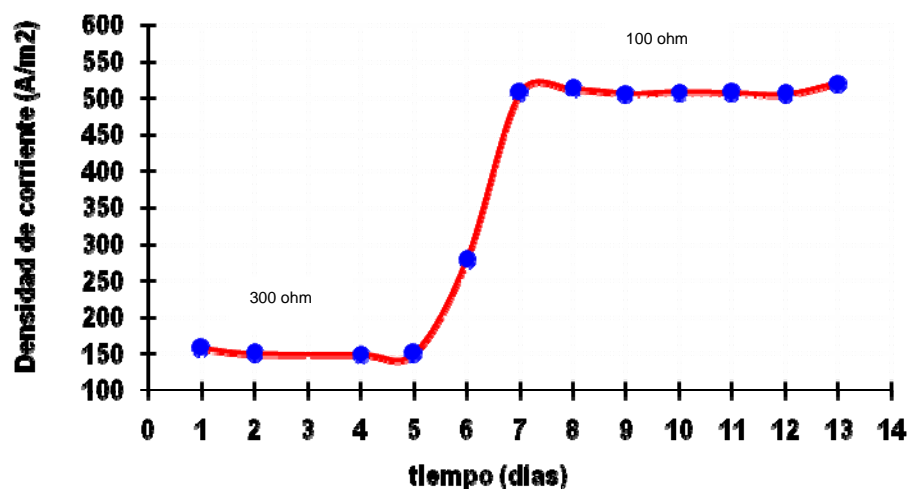


Figura 3.2 (d) Densidad de corriente del ánodo, resistencia 300-100 ohm



Tabla 3.2 Intensidad y densidad de corriente con resistencias en el circuito de 1, 10 y 1000 ohm

Dia	1 ohm		10 ohm		1000 ohm	
	I ánodo	i <sub>c</sub> (ánodo)	I ánodo	i <sub>c</sub> (ánodo)	I ánodo	i <sub>c</sub> (ánodo)
	A	A/m <sup>2</sup>	A	A/m <sup>2</sup>	A	A/m <sup>2</sup>
1	0.00028	0.055	0.02189	<b>3.871</b>	0.000249	0.0487
2	0.00922	<b>1.767</b>	0.01103	1.950	0.000329	<b>0.0644</b>
3	0.00711	1.361	0.00832	1.472	0.000324	0.0634
4	0.00631	1.209	0.00702	1.241	0.000323	0.0632
5	0.00622	1.192	0.00583	1.031	0.000322	0.0629
6	0.00608	1.165	0.00539	0.953	0.000323	0.0632
7	0.00584	1.119	0.00502	0.887	0.000322	0.0630
8	0.00574	1.099	0.00468	0.828	0.000321	0.0627
9	0.00559	1.070	0.00449	0.793	0.000320	0.0626
10	0.00543	1.041	0.00423	0.747	0.000320	0.0626
11	0.00533	1.021	0.00408	0.721	0.000318	0.0623
12	0.00518	0.992	0.00402	0.710	0.000317	0.0620
13	0.00501	0.959	0.00391	0.691	0.000317	0.0620
14	0.00488	0.934	0.00389	0.688	0.000320	0.0626
15	0.00475	0.910	0.00336	0.594	0.000317	0.0619
16	0.00469	0.898	0.00349	0.616	0.000318	0.0623
17	0.00460	0.882	0.00336	0.594	0.000318	0.0623
18	0.00451	0.863	0.00331	0.586	0.000318	0.0623
19	0.00441	0.844	0.00331	0.584	0.000318	0.0623
20	0.00429	0.822	0.00339	0.599	0.000317	0.0621
21	0.00418	0.801	0.00368	0.651	0.000315	0.0617
22	0.00408	0.782	0.00325	0.575	0.000316	0.0618
23	0.00399	0.764	0.00312	0.551	0.000316	0.0619

### 3.3 Potencial de protección vs densidad de corriente

Durante la década pasada se desarrolló un nuevo experimento enfocado a la protección catódica marina, basado en la ley de Ohm<sup>26,27</sup>, en la forma modificada :

$$E_c = (R_t \cdot A_c) i_c + E_a \quad (15)$$

Donde: E<sub>c</sub> es el potencial del cátodo, R<sub>t</sub> es la resistencia total del circuito, A<sub>c</sub> es la superficie del cátodo, i<sub>c</sub> es la densidad de corriente del cátodo, y E<sub>a</sub> es el potencial del ánodo.



Fue demostrado que, debido a que  $R_t$ ,  $A_c$  y  $E_a$  son relativamente constantes en el tiempo, en el caso del acero al carbón en agua de mar, si se grafica  $E_c$  vs  $i_c$ , puede esperarse obtener una relación lineal. La pendiente de la relación lineal entre  $E_c$  vs  $i_c$  sería el producto de la resistencia total del circuito  $R_t$  y  $A_c$ , que si se intercepta con el eje vertical corresponde al potencial del ánodo,  $E_a$ .

Las figuras 3.3 (a), (b) y (c) muestran el comportamiento del potencial del cátodo con respecto a la densidad de corriente de las tres pruebas con resistencias de 1, 10 y 1 000 ohm; cuyos datos se encuentran en la tabla 3.3. La figura 3.3 (d) muestra la gráfica comparativa de la variación del potencial del cátodo vs la densidad de corriente del cátodo. Como se mencionó con anterioridad, de la ecuación (15) se infiere que el producto  $R_t \cdot A_c$ , es la pendiente de las gráficas  $E_c - i_c$  (figuras 3.3). Los valores de las pendientes ( $R_t \cdot A_c$ ) y de  $R_t$  del circuito para los tres experimentos se muestran en la tabla 3.4; las cuales fueron obtenidas de la interpolación lineal que se muestra en el apéndice D.

Con base a los resultados obtenidos de  $R_t$  para las pruebas con resistencias de 1 y 10 ohm, puede decirse que la pendiente ( $R_t \cdot A_c$ ), fue controlada por el valor de la resistencia externa entre el cátodo - ánodo ( $R_d$ ) y el valor de la resistencia de la película que se formó en la superficie del cátodo ( $R_c$ ). Para la prueba con resistencia de 1 000 ohm, se obtuvo un valor de  $R_t$  de 1 002.10 ohm, de lo que se deduce que la formación del depósito en el cátodo no contribuye significativamente a la resistencia total del circuito; sin embargo, en el caso de la prueba con resistencia de 1 ohm cuyo valor de  $R_t$  es de 40.81 ohm, puede apreciarse que en la resistencia total del circuito, el valor que mas contribuye es el de la formación del depósito que se formó en la superficie del cátodo, debido a que el valor de  $R_a$  (del ánodo) contribuye con 1.3079 ohm (ver apéndice F). Para el caso de la prueba con la resistencia de 10 ohm, se tiene un valor de  $R_t$  de 18.58 ohm, lo que indica que también hay contribución de la película formada en el cátodo ya que el valor de  $R_a$  para esta prueba fue de 1.2567 ohm.



De la tabla 3.3, los resultados obtenidos también indican, que se van obteniendo a medida que transcurre el tiempo valores de protección  $< -0.80$  V y el requerimiento de densidad de corriente va disminuyendo, por ejemplo se puede observar, que en el rango de  $-0.986$  V a  $-0.995$  V, y de  $-1.028$  V a  $-1.037$  V, para resistencias de 1 y 10 ohm respectivamente, las densidades de corriente del ánodo varían de  $0.822$  A/m<sup>2</sup> a  $0.764$  A/m<sup>2</sup> y  $0.599$  A/m<sup>2</sup> a  $0.551$  A/m<sup>2</sup>, donde la densidad de corriente ( $i_a$ ) es mínima en el día 23. En la prueba de 1 000 ohm, debido a que la resistencia es grande la polarización fue lenta por lo cual no se alcanzó el mínimo potencial de protección catódica ( $-0.80$  V).

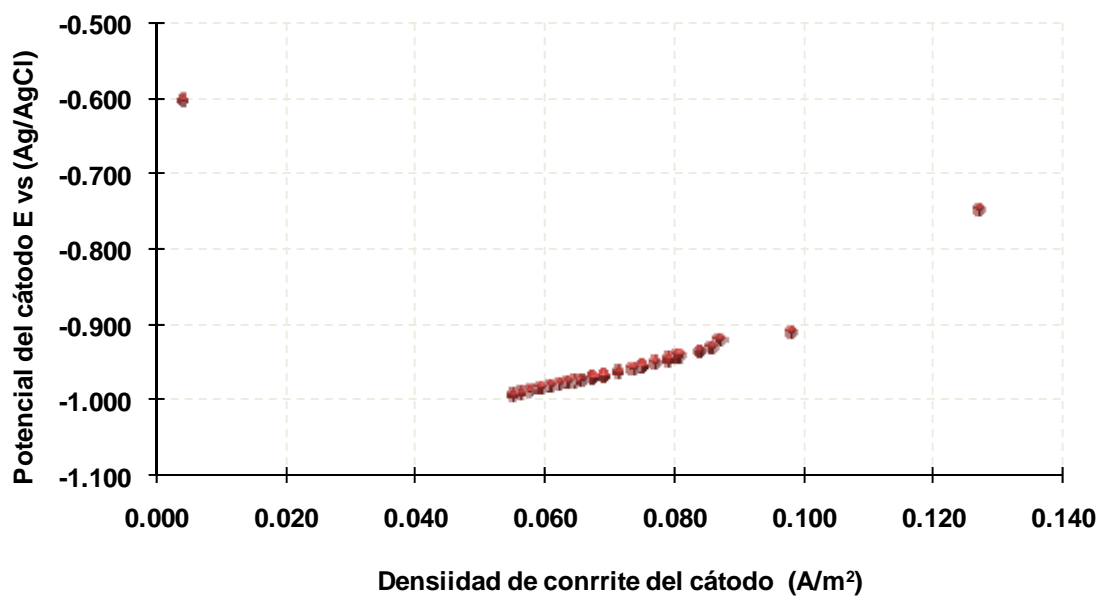


Figura 3.3 (a) Potencial del cátodo vs densidad de corriente, 1 ohm

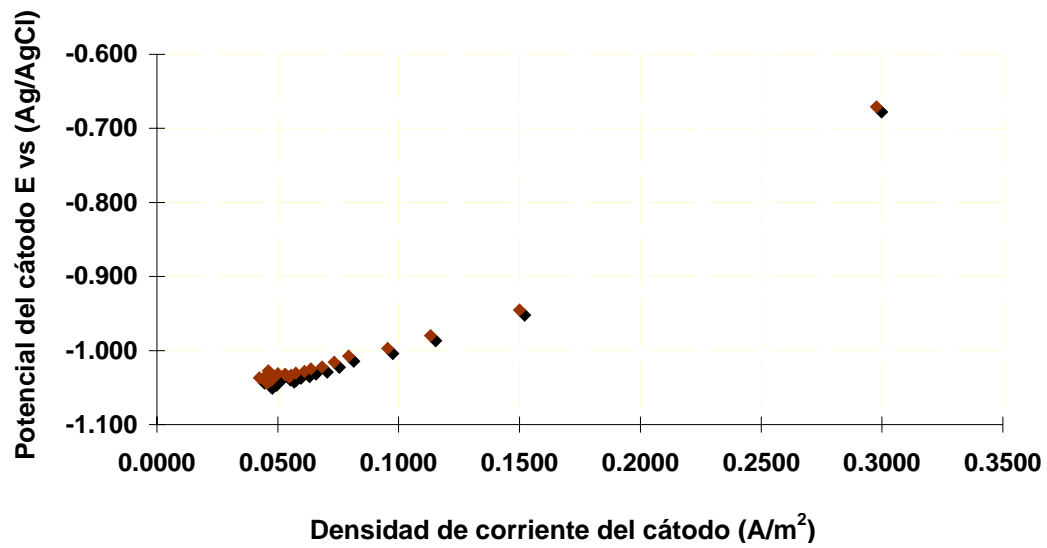


Figura 3.3 (b) Potencial del cátodo vs densidad de corriente, 10 ohm

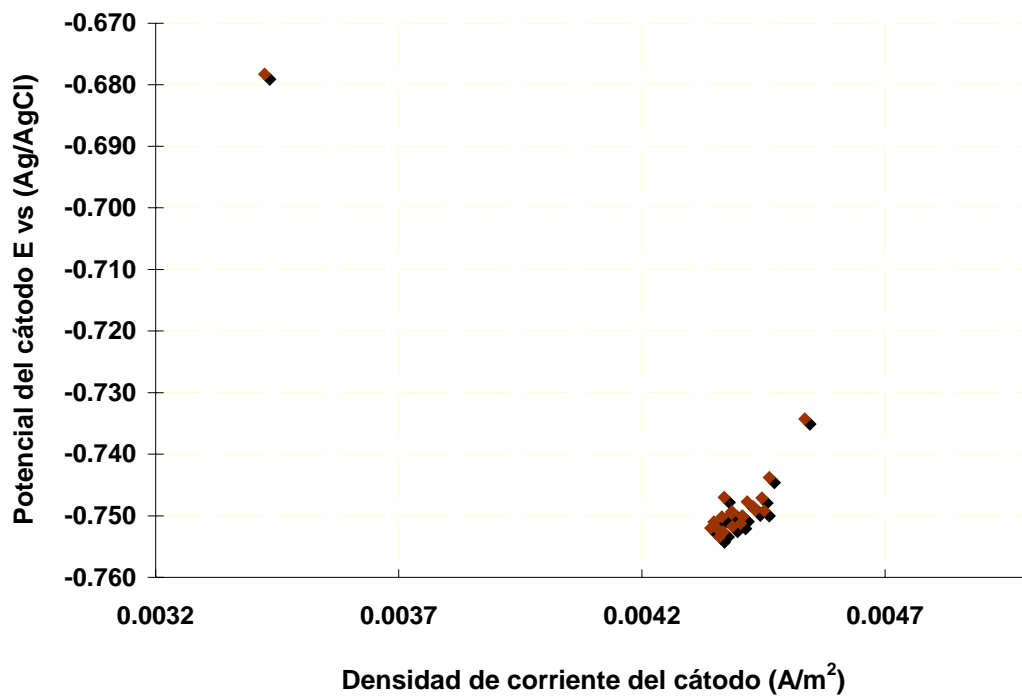


Figura 3.3 (c) Potencial del cátodo vs densidad de corriente, 1000 ohm

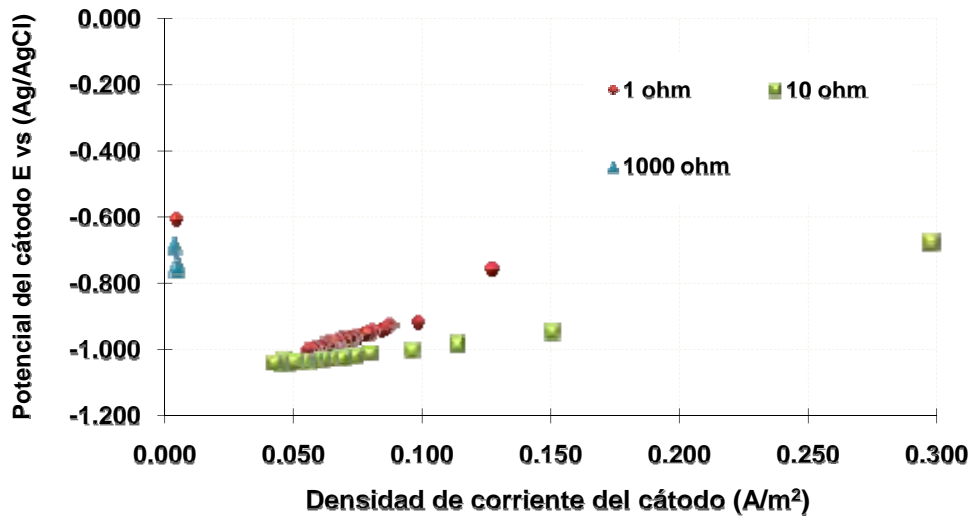


Figura 3.3 (d) Gráfica comparativa potencial del cátodo vs densidad de corriente

Tabla 3.3 Potencial vs Densidad de corriente

Día	1 ohm			10 ohm			1000 ohm		
	Ec cátodo V	I <sub>a</sub> ánodo A/m <sup>2</sup>	i <sub>c</sub> cátodo A/m <sup>2</sup>	Ec cátodo V	I <sub>a</sub> ánodo A/m <sup>2</sup>	I <sub>c</sub> cátodo A/m <sup>2</sup>	Ec cátodo V	I <sub>a</sub> ánodo A/m <sup>2</sup>	i <sub>c</sub> cátodo A/m <sup>2</sup>
1	-0.601	0.055	0.004	-0.671	3.871	0.2977	-0.678	0.0487	0.00342
2	-0.749	1.767	0.127	-0.945	1.950	0.1500	-0.734	0.0644	0.00453
3	-0.911	1.361	0.098	-0.980	1.472	0.1132	-0.744	0.0634	0.00446
4	-0.922	1.209	0.087	-0.997	1.241	0.0955	-0.747	0.0632	0.00444
5	-0.933	1.192	0.086	-1.007	1.031	0.0793	-0.749	0.0629	0.00442
6	-0.937	1.165	0.084	-1.016	0.953	0.0733	-0.749*	0.0632*	0.00445
7	-0.943	1.119	0.080	-1.022	0.887	0.0682	-0.749	0.0630	0.00443
8	-0.947	1.099	0.079	-1.025	0.828	0.0637	-0.748	0.0627	0.00441
9	-0.951	1.070	0.077	-1.028	0.793	0.0610	-0.751	0.0626	0.00440
10	-0.955	1.041	0.075	-1.030	0.747	0.0575	-0.750	0.0626	0.00440
11	-0.959	1.021	0.073	-1.033	0.721	0.0554	-0.752	0.0623	0.00438
12	-0.963	0.992	0.071	-1.036	0.710	0.0546	-0.753	0.0620	0.00436
13	-0.968	0.959	0.069	-1.033	0.691	0.0532	-0.750	0.0620	0.00436
14	-0.971	0.934	0.067	-1.032	0.688	0.0529	-0.750	0.0626	0.00440
15	-0.975	0.910	0.065	-1.034	0.594	0.0457	-0.753	0.0619	0.00436
16	-0.977	0.898	0.065	-1.040	0.616	0.0474	<b>-0.749</b>	<b>0.0623</b>	0.00438
17	-0.978	0.882	0.063	-1.044	0.594	0.0457	<b>-0.750</b>	<b>0.0623</b>	0.00438
18	-0.980	0.863	0.062	-1.043	0.586	0.0451	-0.749	0.0623	0.00438
19	-0.983	0.844	0.061	-1.041	0.584	0.0450	-0.750	0.0623	0.00438
20	<b>-0.986</b>	<b>0.822</b>	<b>0.059</b>	<b>-1.028</b>	<b>0.599</b>	<b>0.0461</b>	-0.747	0.0621	0.00436
21	<b>-0.989</b>	<b>0.801</b>	<b>0.058</b>	<b>-1,031</b>	<b>0.651</b>	<b>0.0501</b>	-0.752	0.0617	0.00434
22	<b>-0.992</b>	<b>0.782</b>	<b>0.056</b>	<b>-1,037</b>	<b>0.575</b>	<b>0.0443</b>	-0.751	0.0618	0.00434
23	<b>-0.995</b>	<b>0.764</b>	<b>0.055</b>	<b>-1,037</b>	<b>0.551</b>	<b>0.0424</b>	-0.752	0.0619	0.00435





Tabla 3.4 Pendiente y Ordenada al Origen

Resistencia	Pendiente ( $R_t \cdot A_c$ )	Ordenada al origen ( $E_a$ )	$R_t$
ohm	(A/V)*m <sup>2</sup>	V	ohm
1	2.9629	-1.1707	40.81
10	1.3659	-1.1085	18.58
1000	72.753	-1.0692	1002.10

### 3.4 Composición de los depósitos calcáreos

Las figuras 3.4 (a), (b) , (c) y (d), muestran el registro fotográfico de los depósitos que se obtuvieron en las pruebas con resistencias de 1, 10 , 1 000 ohm y 300-100 ohm.

En la prueba que se realizó con la resistencia de 1 000 ohm, se formó una capa adherente, compacta y espesa de color café rojizo al segundo día de haber polarizado el sistema, ésta capa se mantuvo a lo largo de todo el experimento; en el caso de las pruebas de 1 y 10 ohm se observó que la formación de los depósitos fue en forma paulatina y la capa que se formó en el cátodo fue de un color blanco, delgada y con poca adherencia, debido a que se observó desprendimientos de la misma durante el experimento.

En la prueba donde se variaron las resistencias en el circuito 300-100 ohm, pudo observarse en primera instancia, que la capa que se formó inicialmente (300 ohm) fue adherente, compacta y espesa de color café rojizo y durante el desarrollo del experimento se observó la presencia de una capa delgada de color blanco que se empezó a formar una vez que se cambió la resistencia en el circuito a 100 ohm.

Los productos que se obtuvieron en las cuatro pruebas fueron caracterizados con la técnica de difracción de rayos X, cuyos resultados se encuentran en el apéndice E; y se muestran en la tabla 3.5; como puede observarse en los depósitos de las pruebas



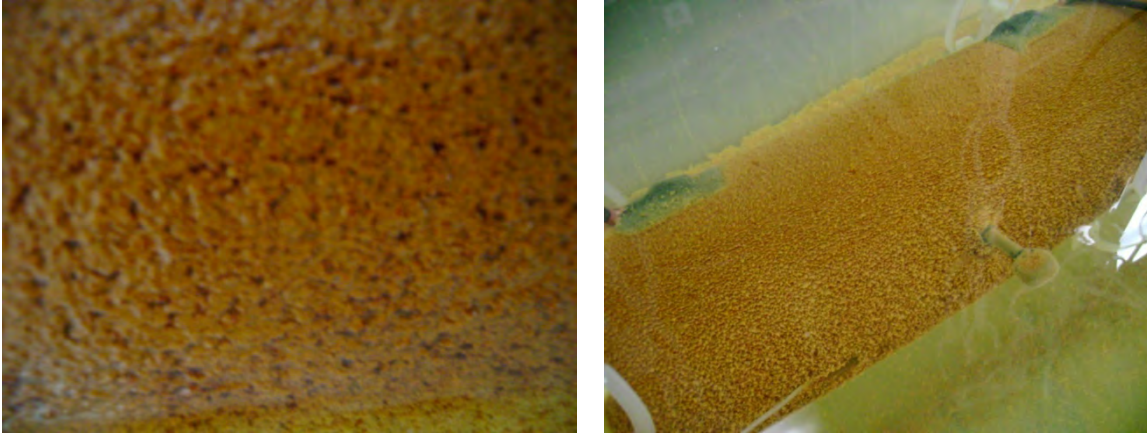
con resistencias de 1 y 10 ohm, se encontró  $\text{CaCO}_3$  en forma de aragonita y calcita respectivamente que son componentes típicos de los depósitos calcáreos. En la prueba con resistencia de 1 000 ohm no se encontró presencia de  $\text{CaCO}_3$ . En la prueba con la variación de las resistencias 300-100 ohm, se encontró  $\text{CaCO}_3$  (calcita).



**Fig. 3.4 (a) Depósitos formados sobre el cátodo , resistencia 1 ohm**



**Fig. 3.4 (b) Depósitos formados sobre el cátodo , resistencia 10 ohm**



**Fig. 3.4 (c) Depósitos formados sobre el cátodo , resistencia 1000 ohm**



**Fig. 3.4 (d) Depósitos formados sobre el cátodo , resistencia 300-100 ohm**



Tabla No. 3.5 Composición de los depósitos (difracción de rayos X)

Circuito con resistencia (ohm)	Carbonato de Calcio CaCO <sub>3</sub> (aragonita)	Carbonato de Calcio CaCO <sub>3</sub> (calcita)	Sulfato de Calcio CaSO <sub>4</sub>	Cloruro de Sodio NaCl	Carbonato Calcio de Oxido de Fierro Hidratado CaFe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> CO <sub>3</sub> *12H <sub>2</sub> O
1	√			√	√
10		√	√	√	
1000			√	√	
300-100		√	√		

### 3.5 Capacidad del ánodo

La capacidad del ánodo de aluminio bajo las condiciones de trabajo en las pruebas, se calculó con la ecuación (6) que se muestra en el capítulo I:

$$\frac{Ah}{Kg} = \frac{\int_{k=1}^n t(h) * Ik(A)}{W(kg)}$$

Donde: t es igual a 24 horas y es la duración de cada paso de corriente (Ik), W es la pérdida de peso del ánodo al final de la prueba, n es el número de días que dura la prueba; los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.5.

Tabla No. 3.5 Capacidad del ánodo, bajo las condiciones de trabajo

Circuito con resistencia (ohm)	Perdida de peso del ánodo (g)	Capacidad de corriente del ánodo Bajo las condiciones de trabajo (Ah/Kg)	Capacidad de corriente teórica (Ah/Kg)
1	1.6	1 993.086	2 981
10	1.2	2 480.74	
1000	0.9	210.91	



El ánodo de aluminio en las pruebas mostró un ataque de tipo localizado, como se muestra en las figuras 3.5 (a), (b) y (c).



Fig 3.5 (a) 1 ohm



Fig 3.5 (b) 10 ohm

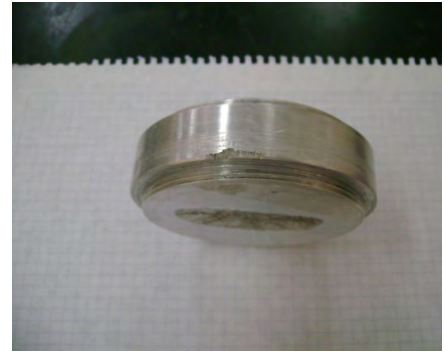


Fig 3.5 (c) 1000 ohm

### 3.6 Intensidad de corriente del ánodo de aluminio teórico y experimental

Las figuras 3.6 (a), (b) y (c), muestran la comparación de la corriente eléctrica de protección del ánodo de aluminio calculada teóricamente y la medida en la etapa experimental; ambos valores de corriente tienden a disminuir y ser estacionarios en el tiempo, apreciándose una buena concordancia entre ambas curvas.

El cálculo de la corriente estimada se muestra en el apéndice F.

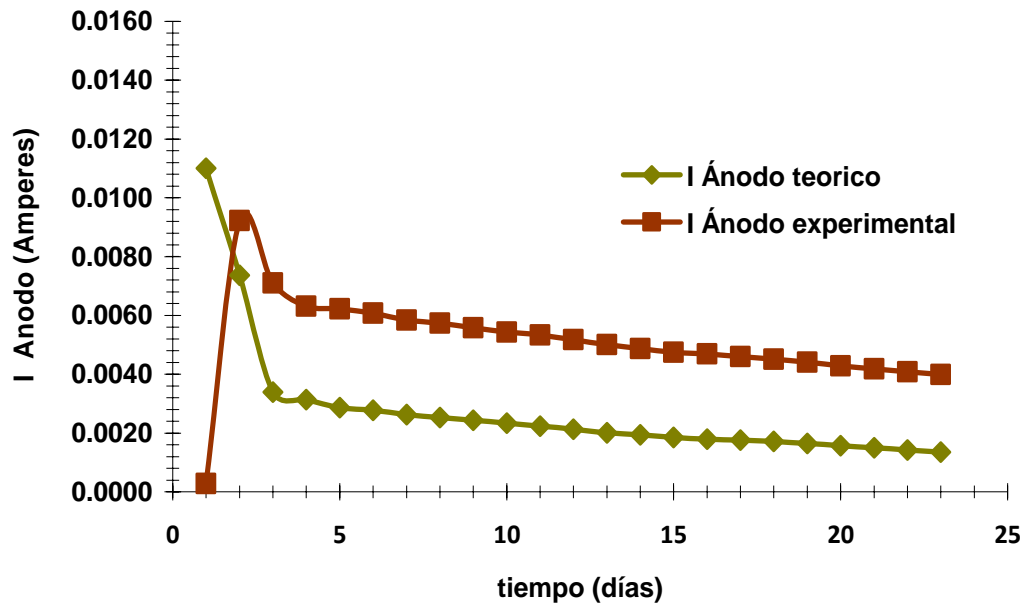


Figura 3.6 (a) Intensidad de corriente del ánodo en el tiempo, 1 ohm

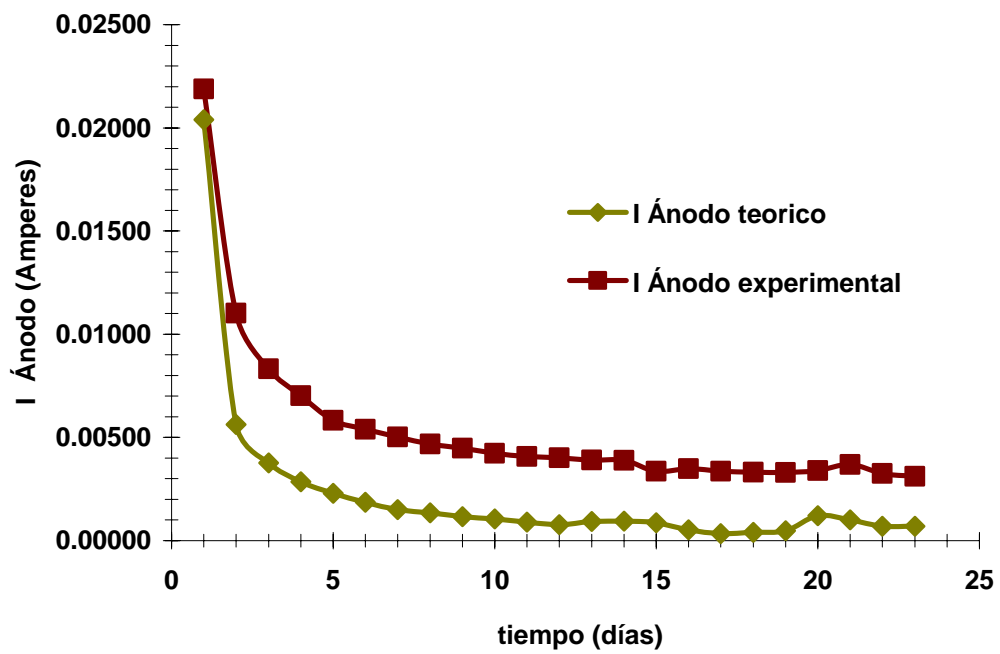


Figura 3.6 (b) Intensidad de corriente del ánodo en el tiempo, 10 ohm

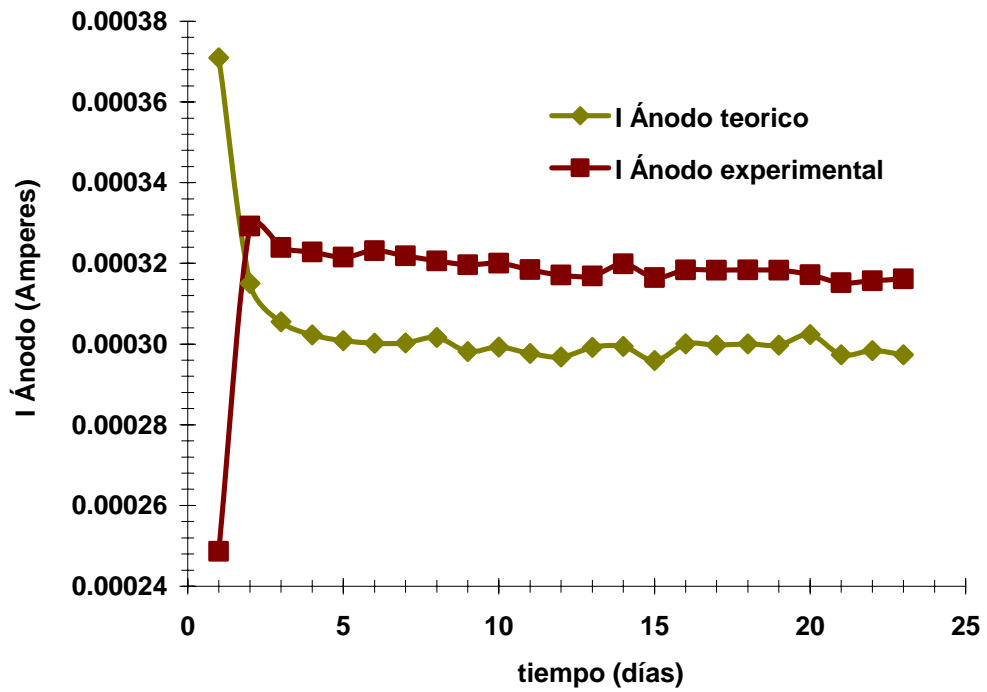


Figura 3.6 (c) Intensidad de corriente del ánodo en el tiempo, 1 000 ohm



## CONCLUSIONES

Las siguientes conclusiones fueron obtenidas de la etapa experimental, en la cual los cátodos fueron polarizados mediante un ánodo de aluminio acoplado, en agua sintética de mar, a temperatura ambiente y un pH  $\approx$  8.2, con una resistencia en el circuito de 1, 10, 1 000 ohm y 300-100 ohm.

El prototipo que se diseñó y construyó cumplió con el objetivo para el cual fue diseñado en el presente trabajo, debido a que se obtuvo información del comportamiento de las variables de densidad de corriente y potenciales del cátodo con respecto al tiempo, en un sistema de protección catódica con la formación de depósitos calcáreos; por lo que el prototipo puede ser una buena herramienta para realizar estudios similares de otros parámetros relacionados con las condiciones marinas ambientales y la estructura en estudio.

La tendencia del potencial de protección del cátodo ( $E_c$ ), que fué progresivamente mas negativo y la densidad de corriente del ánodo ( $i_a$ ) que disminuyó respecto al tiempo, se favoreció con la formación de los depósitos calcáreos en la superficie del cátodo; inicialmente esta tendencia se debió al control por polarización de concentración del oxígeno<sup>27</sup>.

Se comprobó la formación y deposición de los depósitos calcáreos en el cátodo por medio de su caracterización con la técnica de difracción de rayos X; los compuestos que se formaron fueron  $\text{CaCO}_3$  (en forma de aragonita y calcita) y sales de  $\text{NaSO}_4$  y  $\text{NaCl}$ , en las pruebas con condiciones de polarización rápida (resistencias de 1 y 10 ohm en el circuito). Asimismo se determinó la influencia de los depósitos calcáreos, contribuyendo en forma significativa a la resistencia total del circuito eléctrico en las pruebas de polarización rápida (1 ohm y 10 ohm).





Bajo las condiciones de trabajo, la mayor capacidad anódica se observó en las pruebas con condiciones de polarización rápida; sin embargo, en la prueba de 10 ohm se obtuvo la mejor capacidad del ánodo (2 480.74 A·h/Kg ) con respecto a la prueba de 1 ohm, que es en esta última donde se esperaría una mayor capacidad; este comportamiento se debió probablemente a que el ánodo no se activó al inicio de la prueba; otro factor puede ser que, el cátodo que se utilizó en la prueba con una resistencia de 10 ohm, fue el que presentó una mejor preparación de superficie (al inicio del experimento estaba totalmente libre de herrumbre).



## APENDICE A

Tabla 1 Análisis de depósitos calcáreos<sup>8,9</sup>

Ión	Corrosión Libre (%peso)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )				Especimen conectado a la terminal negativa de la batería, corriente desconocida (%peso)
		0.054 (%peso)	0.108 (%peso)	0.108 (%peso)	0.431 (%peso)	
Na	1.37	0.72	0.85	0.78	1.03	0.39
Fe	13.3	3.78	3.46	2.60	2.12	1.4
Si	-	0.65	1.77	1.30	0.41	-
Cl	-	0.44	0.84	0.76	0.55	0.61
CO <sub>3</sub>	36.2	44.62	32.62	29.66	14.70	37.5
Ca	22.8	28.91	20.88	17.54	6.73	18.8
Mg	0.86	6.51	13.53	18	29.47	23.0
Sr	-	0.14	0.06	0.04	0.006	-
OH (calc)	-	8.37	18.18	23.35	38.52	-
Balance	74.53	94.14	92.19	94.03	93.54	81.7

Tabla 2 Composición química de sustituto de agua de Mar<sup>2</sup>

Componente	Concentración (g/l)
NaCl	24.53
MgCl <sub>2</sub>	5.20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.09
CaCl <sub>2</sub>	1.16
KCl	0.695
NaHCO <sub>3</sub>	0.201
KBr	0.101
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.027
SrCl <sub>2</sub>	0.025
NaF	0.003
*Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.0000994
*Mn(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000340
*Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000308
*Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000096
*Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0000066
*AgNO <sub>3</sub>	0.00000049

\*Preparación de sustituto de agua de mar con metales pesados



## APENDICE B

### Materiales, Reactivos y Equipo utilizados en el experimento:

Reactivos	Cantidad	Unidad
Agua bidestilada	241	litros
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	3 555.84	g
CaCl <sub>2</sub> (anhidro)	370.56	g
SrCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	94.72	g
KCl	222.4	g
NaHCO <sub>3</sub>	64.32	g
KBr	32.00	g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	8.64	g
NaF	0.96	g
NaCl	7 850.88	g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 310.08	g
NaOH	4.00	g
acetona	250.00	ml
HCl	500.00	ml
Hexameten-tetramina	3.5	g
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50.00	ml
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.00	g
Solución buffer pH 7 y 10	100.00	ml

Material de laboratorio	Cantidad	Unidad
Vaso de precipitado de 2000 ml	2	pza
Vaso precipitado de 1000 ml	2	pza
Vaso precipitado de 500 ml	1	pza
Vaso precipitado de 250 ml	2	pza
Matraz aforado de 1000 ml	1	pza
Matraz aforado de 500 ml	1	pza
Matraz erlenmeyer de 1000 ml con tapón	1	pza
Matraz erlenmeyer de 500 ml con tapón	1	pza
Probeta graduada de 1000 ml	2	pza
Probeta graduada de 500 ml	2	pza
Probeta graduada de 200 ml	1	pza
Pinza metálica	1	pza
Vidrio de reloj	2	pza
espátula	1	pza



Piseta de 500 ml	1	pza
Piseta de 250 ml	1	pza
Soporte universal	2	pza
Embudos	2	pza
Pinzas para soporte universal	2	pza
Papel filtro	9	pza
Resistencia de 1 ohm	1	pza
Resistencia de 10 ohms	1	pza
Resistencia de 1000 ohms	1	pza

Otros materiales	Cantidad	Unidad
Tubo de 3"Ø esp. API 5L Gr. B	1	m
Recipiente de plástico de 60 litros	1	pza
Electrodo de referencia de Ag/AgCl	1	pza
Acero cuadrado de ½ " de espesor de acero	2	m
Cable No. 18	1	m
Recubrimiento cemento monolítico RAM-100	250	g
Caimanes	6	pza
Desarmador plano	1	pza
Pinzas de corte	1	pza
Barniz transparente	1	pza
Tornillos de 1/8" Ø	6	pza
Ánodo de aluminio	4	pza

Equipo	Cantidad	Unidad
Balanza granataria	1	pza
Balanza analítica	1	pza
Multímetros digitales	2	pza
Potenciómetro	1	pza



## APENDICE C

Valores obtenidos durante los primeros 30 minutos del experimento

tiempo (min)	1 ohm		10 ohm		1000 ohm	
	$I_a$ (mA/m <sup>2</sup> )	$E_c$ (V)	$I_a$ (mA/m <sup>2</sup> )	$E_c$ (V)	$I_a$ (mA/m <sup>2</sup> )	$E_c$ (V)
1	0.05002	-0.575	0.7781	-0.5120	0.005123	-0.547
2	0.05352	-0.576	0.7563	-0.5123	0.005495	-0.551
3	0.05565	-0.577	0.7406	-0.5125	0.005487	-0.554
4	0.05569	-0.577	0.7252	-0.5128	0.005476	-0.557
5	0.05596	-0.578	0.7137	-0.5131	0.005474	-0.559
6	0.05603	-0.579	0.7033	-0.5134	0.005438	-0.561
7	0.05592	-0.580	0.6953	-0.5136	0.005432	-0.562
8	0.05579	-0.581	0.6879	-0.5139	0.005407	-0.564
9	0.05569	-0.581	0.6801	-0.5142	0.005380	-0.566
10	0.05559	-0.582	0.6732	-0.5145	0.005354	-0.568
11	0.05552	-0.583	0.6672	-0.5147	0.005346	-0.569
12	0.05544	-0.583	0.6608	-0.5148	0.005337	-0.570
13	0.05533	-0.584	0.6561	-0.5150	0.005313	-0.571
14	0.05527	-0.584	0.6508	-0.5151	0.005311	-0.572
15	0.05515	-0.584	0.6476	-0.5152	0.005299	-0.574
16	0.05515	-0.584	0.6412	-0.5153	0.005270	-0.575
17	0.05510	-0.585	0.6368	-0.5154	0.005258	-0.576
18	0.05500	-0.585	0.6333	-0.5155	0.005250	-0.578
19	0.05498	-0.586	0.6288	-0.5156	0.005243	-0.579
20	0.05494	-0.586	0.6246	-0.5158	0.005221	-0.580
21	0.05487	-0.586	0.6230	-0.5159	0.005213	-0.581
22	0.05481	-0.587	0.6198	-0.5161	0.005196	-0.581
23	0.05469	-0.587	0.6165	-0.5162	0.005178	-0.583
24	0.05466	-0.588	0.6136	-0.5164	0.005160	-0.584
25	0.05444	-0.582	0.6101	-0.5165	0.005147	-0.585
26	0.05496	-0.584	0.6071	-0.5166	0.005133	-0.586
27	0.05492	-0.585	0.6046	-0.5167	0.005125	-0.588
28	0.05452	-0.588	0.6028	-0.5168	0.005115	-0.588
29	0.05458	-0.588	0.5975	-0.5169	0.005096	-0.589
30	0.05452	-0.587	0.5988	-0.5168	0.005074	-0.591



## APENDICE D

Interpolación lineal de las graficas 3.3 (a), (b) y (c) Potencial del cátodo vs Densidad de corriente del cátodo.

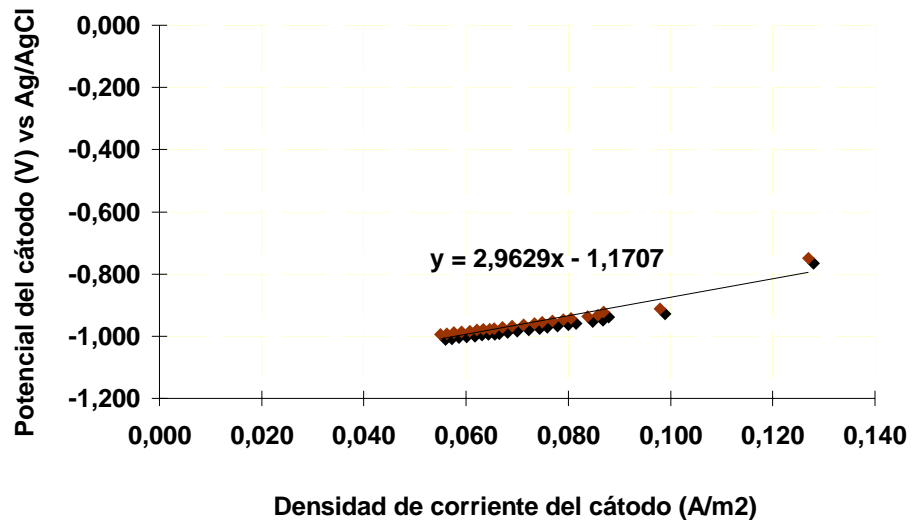


Figura 3.3 (a) Potencial del cátodo vs densidad de corriente, 1 ohm

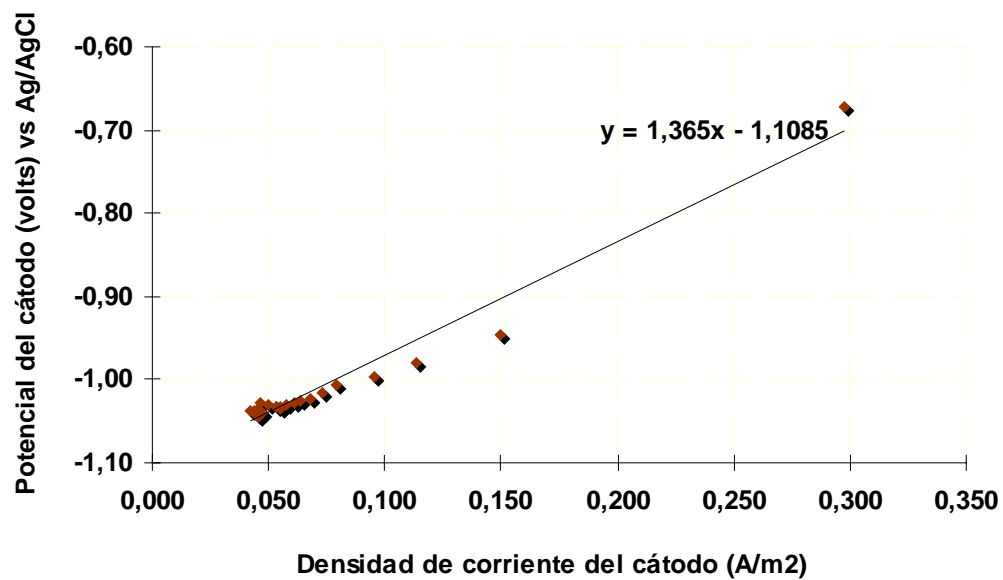


Figura 3.3 (b) Potencial del cátodo vs densidad de corriente, 10 ohm

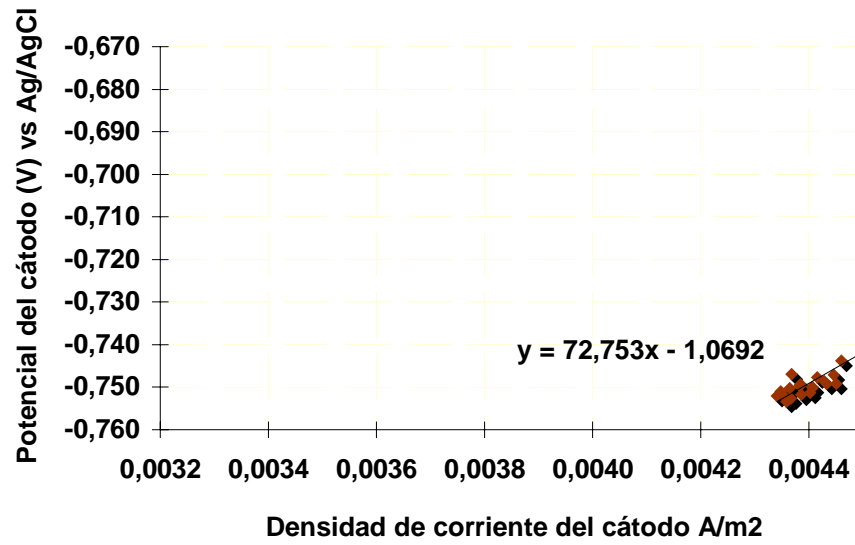


Figura 3.3 (b) Potencial del cátodo vs densidad de corriente, 1000 ohm



## APENDICE E

### Caracterización de depósitos calcáreos con la técnica de difracción de rayos X

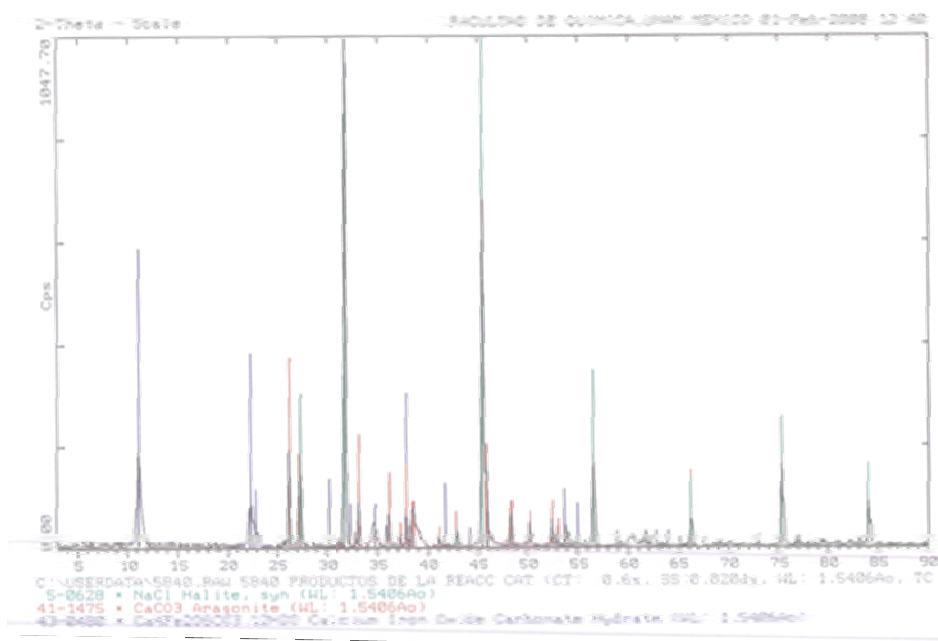


Fig. D.1 (a).- Caracterización de depósitos calcáreos, reacción catódica, 1 ohm

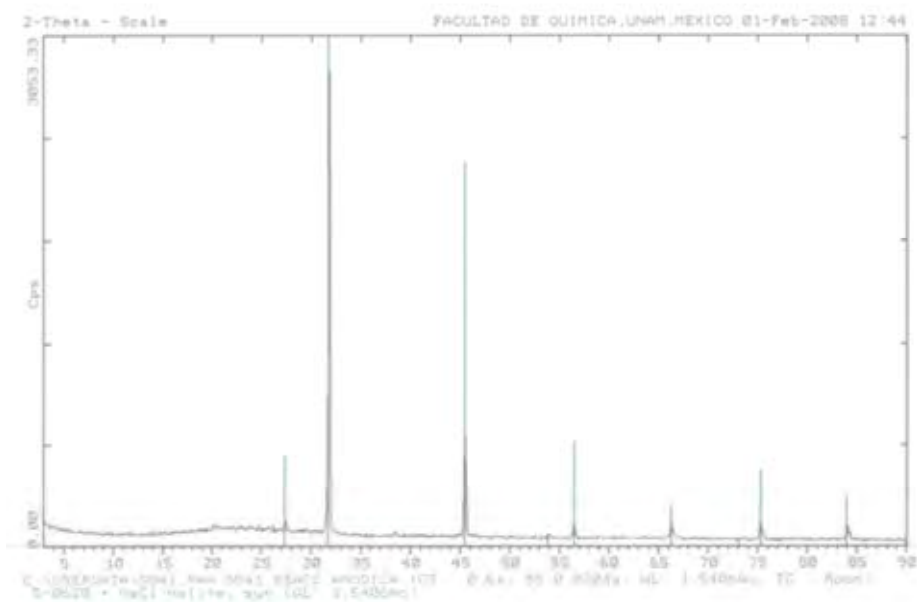


Fig. D.1(b).- Caracterización de depósitos calcáreos, reacción anódica, 1 ohm



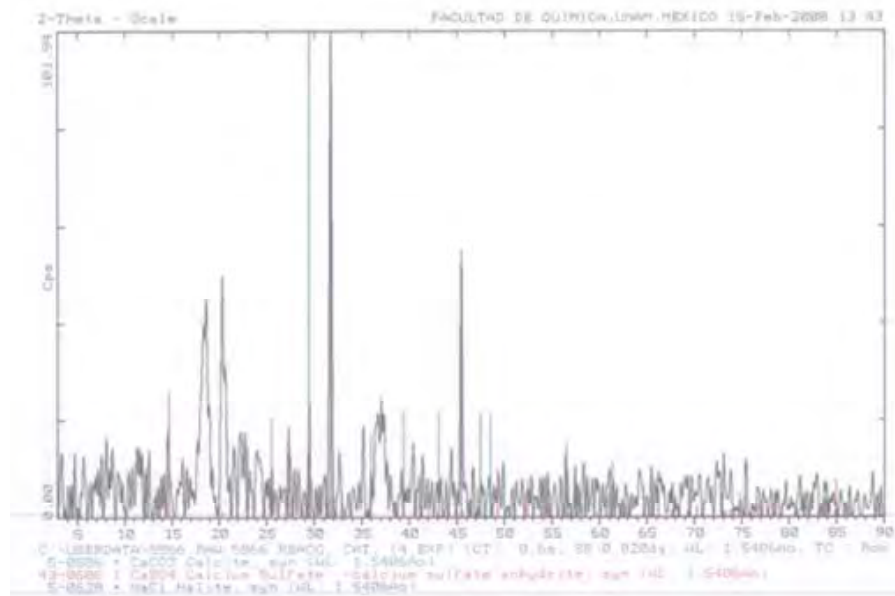


Fig. D.2 (a).- Caracterización de depósitos calcáreos, reacción catódica,10 ohm

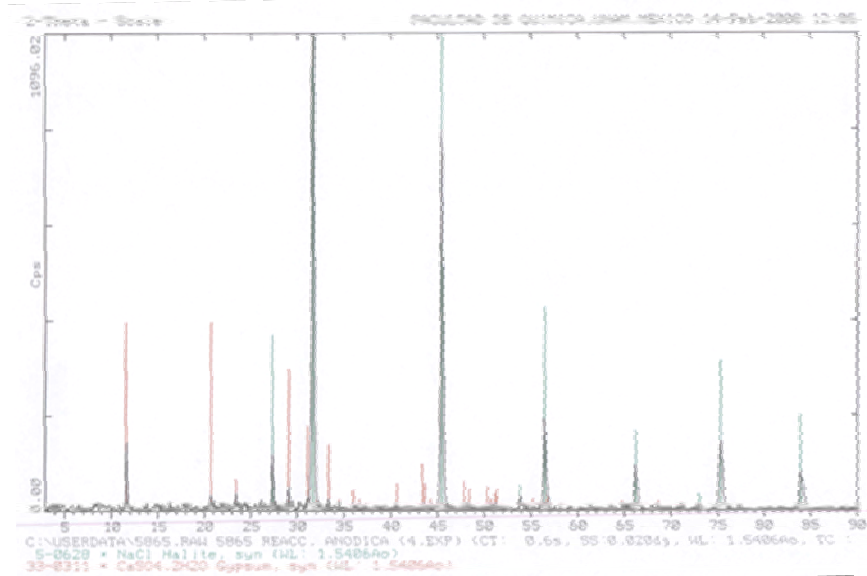


Fig. D.2 (b).- Caracterización de depósitos calcáreos, reacción anódica,10 ohm

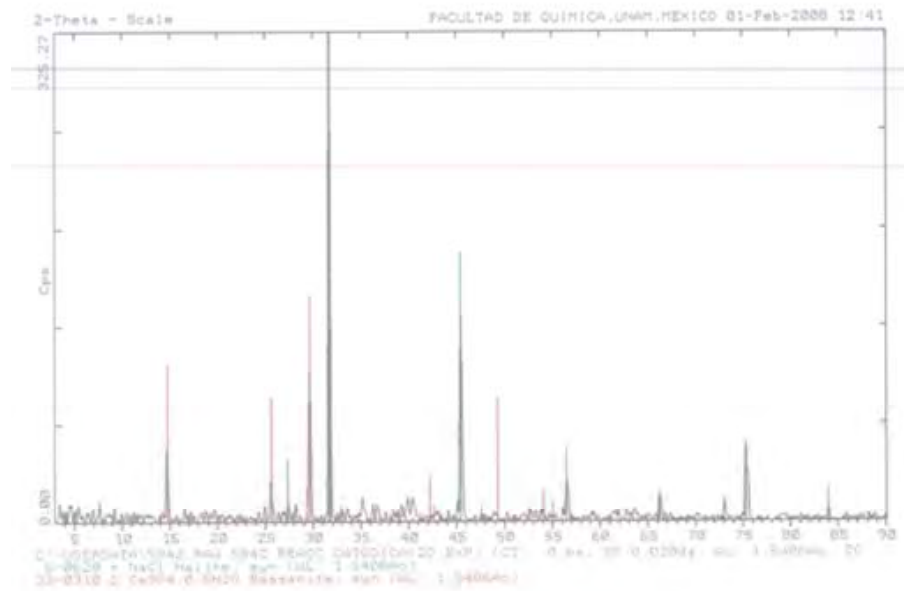


Fig. D.3 (a).- Caracterización de depósitos calcáreos, reacción catódica,1000 ohm

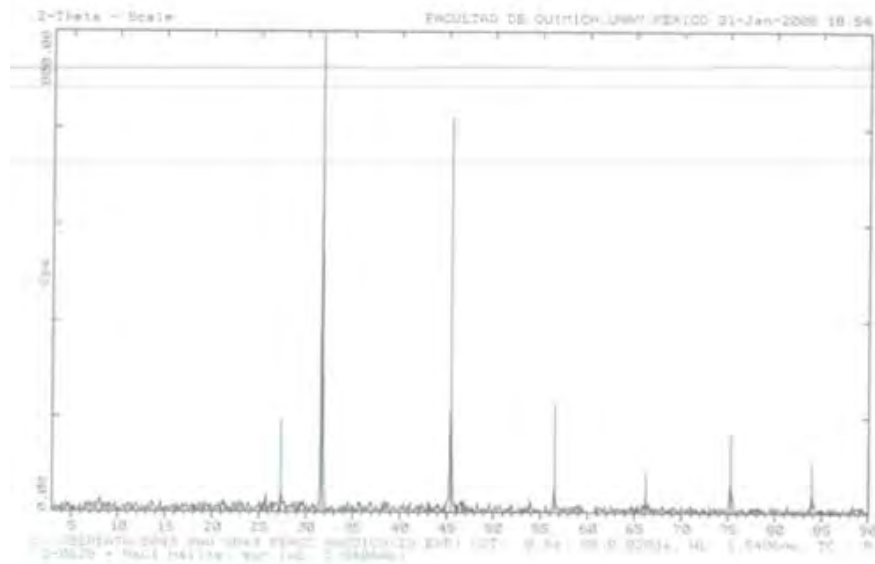
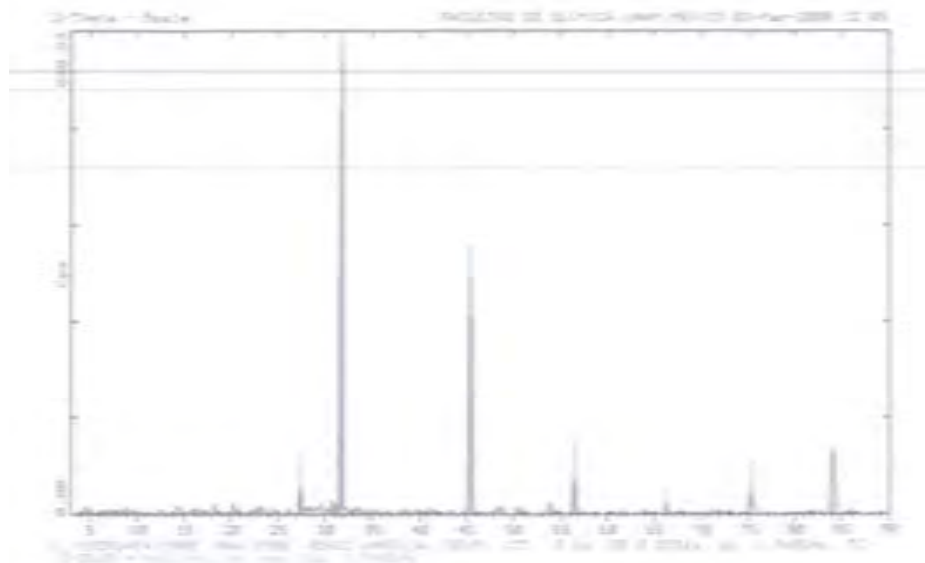


Fig. D.3 (b).- Caracterización de depósitos calcáreos, reacción catódica,1000 ohm



**Fig. D.4 (a).- Caracterización de depósitos calcáreos, reacción catódica,300-100 ohm**



**Fig. D.4 (b).- Caracterización de depósitos calcáreos, reacción catódica,300-100 ohm**



## APENDICE F

### Cálculo de la corriente teórica.

Para calcular la corriente de salida del ánodo cuando ha sido instalado en el sitio, se debe considerar la ley de Ohm:

$$I = E/R_t \dots \dots \dots \text{F.1}$$

Donde:

I = Corriente generada de un ánodo, en A.

E = Diferencia de potencial, en V.

R = Resistencia total del circuito eléctrico, en ohm.

### La diferencia de potencial se calcula:

$$E = E_c - E_a \dots \dots \dots \text{F.2}$$

Donde:

E = Diferencia de potencial.

E<sub>c</sub> = Potencial de protección (cátodo).

E<sub>a</sub> = Potencial del ánodo.

Sustituyendo ecuación F.2 en ecuación F.1:

$$I = (E_c - E_a) / R_t \dots \dots \dots \text{F.3}$$

Donde:

R = Es la resistencia total del circuito eléctrico, en ohm.

$$R = R_a + R_b + R_c + R_d + R_e \dots \dots \text{F.4}$$

Donde:

R<sub>a</sub> = Resistencia del ánodo – electrolito



$R_b$  = Resistencia del electrolito

$R_c$  = Resistencia del cátodo – electrolito

$R_d$  = Resistencia externa (1,10 y 1 000 ohm).

$R_e$  = Resistencia de cables

La  $R_b$  y  $R_e$  se consideran normalmente despreciables<sup>28</sup>, siendo  $R_a$  la más significativa.

### **Resistencia del ánodo:**

Para calcular la resistencia del ánodo que se utilizó en las pruebas, se consideró su geometría y la resistividad del agua de mar, que para este caso se tomó el valor reportado en la literatura  $\approx 30 \Omega\text{-cm}$ .

Por la geometría del ánodo, para calcular la resistencia se utilizó la ecuación de McCoy:

$$R_a = \frac{0.315\rho}{\sqrt{A}} \dots\dots F.5$$

Donde:

$R_a$  = Resistencia del ánodo, en  $\Omega$

$\rho$  = Resistividad del agua de mar, en  $\Omega\text{-cm}$

$A$  = Área de la superficie expuesta del ánodo, en  $\text{cm}^2$

Los resultados de  $R_a$  mostraron valores de 1.3079 ohm, 1.2567 ohm y 1.3219 ohm para las pruebas con resistencia externa de 1 ohm, 10 ohm y 1 000 ohm respectivamente.

La Resistencia total del circuito se calculó de la interpolación lineal de las graficas 3.3 (a), (b) y (c) para las tres pruebas 1, 10 y 1000 ohm; los resultados se muestran en la tabla 3.3 del capítulo 3. El valor de  $R_t$  se sustituyó en la ecuación **F.3**, obteniendo la **I** de drenaje del ánodo de aluminio en amperes. Los valores de  $E_c$  (potencial del cátodo),



se obtuvieron de la tabla 3.1 para cada experimento. El  $E_a$  (potencial del ánodo) se asumió como una constante, con un valor de 1.05 volts.



## APENDICE G

El presente trabajo fue presentado en el Congreso Internacional de la NACE, en Atlanta Georgia, el 26 de marzo de 2009, dando como resultado el artículo “Efecto de la formación de depósitos calcáreos en la protección catódica galvánica de acero en agua de mar”

### INTRODUCCION

Uno de los medios para controlar la corrosión es el uso de la protección catódica. La primera aplicación de la protección catódica y aplicación de los principios de la técnica fueron realizados por Sir Humphrey Davy en 1824. La protección catódica sólo puede ser aplicada cuando el metal está expuesto en un medio ambiente electrolítico.

Desde 1975, la tecnología del ánodo de aluminio en el medio ambiente marino ha hecho hincapié en la aleación química de indio y mercurio activado<sup>1</sup>. Durante los últimos años la aleación predominante ha sido una aleación conteniendo Indio genérico. La activación de la superficie del aluminio es el proceso de transición del estado naturalmente pasivo al estado activo por la eliminación o debilitamiento de la película pasiva. La activación puede ser alcanzada por corrientes catódicas, de una sustancia reducida en la solución adyacente, o por un elemento de aleación añadido en una pequeña cantidad, obteniendo un potencial negativo adecuado<sup>1</sup>. El aluminio sin alear adopta un potencial de corrosión relativamente noble en medio salino como un resultado de su película protectora de óxido. El óxido es la causa de polarización cuando el aluminio es colocado bajo carga anódica en un circuito de polarización catódica. Numerosas combinaciones de aleación se han elaborado para el aluminio, para reducir la característica de polarización anódica. Con algunas excepciones, las aleaciones se han utilizado para eliminar la pasivación y por lo tanto promover la activación en la superficie.



La aleación de aluminio mas ampliamente aceptada contiene elementos de mercurio o indio como responsable de la activación de la superficie. Al indio le sigue al mercurio en esta aplicación, seguida de titanio, magnesio, cadmio y bismuto, con los últimos elementos no necesariamente listados en su orden de importancia<sup>1</sup>. Aleaciones de aluminio adecuadas han sido desarrolladas para protección catódica en años recientes, y la influencia de elementos aleantes, tales como el zinc (Zn), titanio (Ti), mercurio (Hg), e indio (In) han sido estudiadas por varios investigadores<sup>2,3</sup>. Varios trabajos se refieren a la adición de mercurio (Hg), galio (Ga), estaño (Sn), e In para aleaciones de aluminio. Se ha demostrado que cada de estos elementos mejoran la activación del aluminio en medio clorados neutros; sin embargo los buenos resultados obtenidos en este campo entran en conflicto con el aumento de la sensibilidad a la protección del medio ambiente, particularmente por el uso de Hg (El cual puede ser peligroso durante la manufactura de los ánodos de aluminio) por la contaminación de la vida marina, lo que daría lugar a una gran preocupación por el medio ambiente.

La producción de iones  $\text{OH}^-$  por las reacciones catódicas incrementa el pH local y cambia el equilibrio de carbón inorgánico en el electrolito, adyacente a la superficie metálica. Como resultado de esto y junto con la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en la solución, los compuestos de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pueden precipitar sobre la superficie metálica formando lo que se llama depósito calcáreo. La formación de los depósitos calcáreos influye en la corriente de protección requerida a largo plazo, en la protección de estructuras metálicas inmersas en agua de mar. La deposición involucra la nucleación y crecimiento de minerales sobre una superficie sólida de la solución interfacial la cual esta supersaturada con respecto a ciertos componentes<sup>4</sup>.

La densidad de corriente requerida para proteger superficies de acero en agua de mar es ampliamente reducida por la formación de película de depósitos calcáreos. Estas películas se forman por una corriente catódica en ambiente de agua de mar,





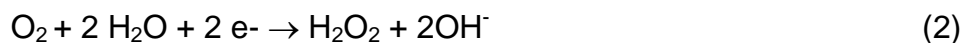
produciendo un incremento en el pH como resultado de la producción de iones  $\text{OH}^-$ .

Las capas de depósitos actúan como una barrera física, la cual pueden polarizar la interfase como resultado de la limitación de difusión del oxígeno, protegiendo así la superficie<sup>5</sup>.

La reacción catódica dominante es la reducción del Oxígeno, ORR



Esta reacción electroquímica ocurre dependiendo del potencial, por los dos mecanismos siguientes:



Entonces el pH del agua de mar es controlado por el sistema de carbonato, la reacción de arriba, cambia el balance de carbonato de acuerdo a:



Permitiendo la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  :



Como puede observarse los iones hidroxilos producidos tienden a ser consumidos por la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ .

A potenciales más catódicos, alrededor de  $-1.0 \text{ V (sce)}$ , la reacción de evolución de hidrógeno, HER, pueden ocurrir en sustratos de acero:



A valores elevados de pH, también precipita hidróxido de magnesio. La producción de iones hidroxilos OH por las reacciones (2), (3) y (6) permiten la precipitación de hidróxido de magnesio, promoviendo que el pH en la zona de interfase alcance valores críticos de  $\text{pH} = 9.32^6$ .



La cinética de este proceso es complicada. El carbonato de calcio comúnmente existe en dos estructuras cristalinas, calcita y aragonita. El análisis químico de tales películas, con frecuencia han mostrado que los depósitos calcáreos están básicamente compuestos de fases ricas en calcio como aragonita y calcita (dos formas alotrópicas de  $\text{CaCO}_3$ ), incluyendo especies de magnesio y brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) para potenciales catódicos elevados.<sup>7-9</sup>

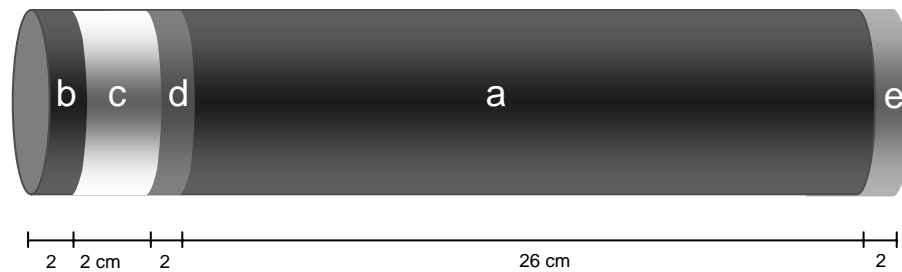
La formación de componentes minerales puede ocurrir como resultado de la protección catódica (CP). La formación de tales depósitos se considera generalmente beneficiosa para reducir el requerimiento de la densidad de corriente y por lo tanto reducen los costos de la protección catódica. Este trabajo presenta el resultado de un estudio enfocado en el tipo de película que se forma durante la protección catódica; su relación con los niveles de corriente aplicados y potenciales; y el efecto de la formación de la película en la resistencia a la corrosión del acero al carbón.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos fueron llevados a cabo con la celda electroquímica que se muestra en la figura 1, basado en el trabajo de Wong et al.<sup>10</sup> y Festy and Le Flour<sup>11</sup>, el cual consiste de un cátodo cilíndrico (3"Ø). Este diseño permitió registrar la corriente aplicada entre el cátodo y el ánodo galvánico y el potencial del cátodo y el ánodo en función del tiempo.



El cátodo se maquinó de una tubería de acero al carbón de 3"Ø, cuya composición química se muestra en la tabla No. 1



**FIGURA 1 – Celda electroquímica**

a: tubo de acero al carbón de 3" Ø (cátodo)

b, d y e : material aislante teflón

c: ánodo de Aluminio

**TABLA 1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL DEL CÁTODO**

C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Ni	Mo	V
0.060	0.54	0.018	0.008	0.013	0.020	0.020	0.030	0.006	0.004

El ánodo de Al se maquinó de un ánodo comercial de aluminio Al-Zn-In, de una sección rectangular se elaboró una sección cilíndrica con un diámetro exterior de 3"Ø. En la tabla No. 2, se muestra la composición química de este electrodo. El potencial del ánodo de Al es de -1.10 V (Ag/AgCl) el cual fue obtenido del método de prueba de ánodo de sacrificio descrito en la norma estándar de NACE TM0195-98<sup>12</sup>. El ánodo fue acoplado (fig. No. 2) al cátodo de acero al carbón, como se muestra en la figura No. 3. Una resistencia se colocó entre el cátodo y el ánodo, simulando la resistencia natural del circuito en el sistema de protección catódica, estructura más electrolito. Esta



resistencia proporcionó un medio para medir la corriente y para limitar la magnitud de polarización del cátodo.

Las mediciones se realizaron en agua de mar sintética preparada de acuerdo a la norma estándar ASTM D 1141<sup>13</sup>. Una celda de Plata/ Cloruro de plata, Ag/AgCl, se utilizó como electrodo de referencia.

**TABLA 2**  
**COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ALEACIÓN DE AL DETERMINADA POR ANALISIS DE EMISIÓN DE ESPECTROSCOPIA (% PESO)**

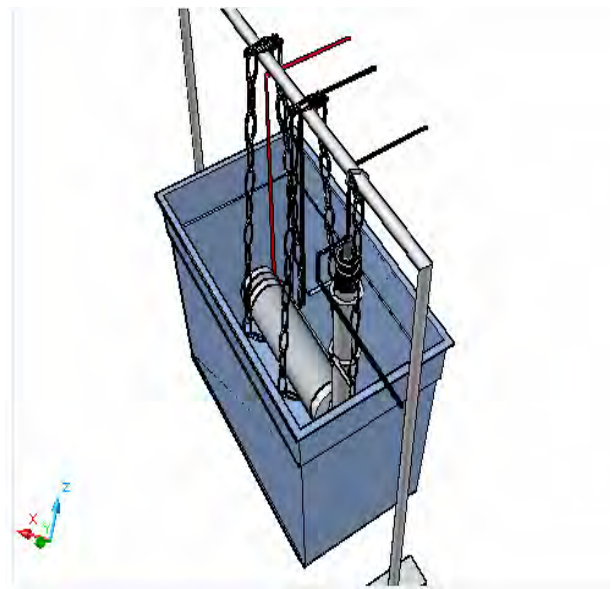
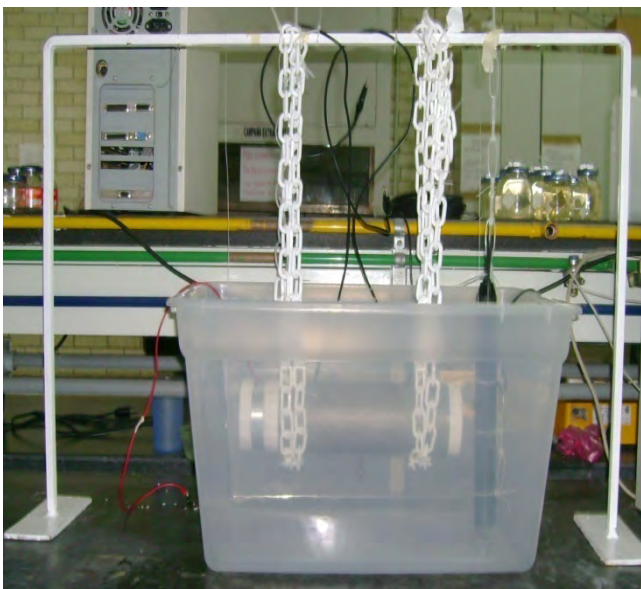
Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Pb	Be	Cr
95.47	0.114	0.058	0.001	0.002	0.002	>1.44	0.005	<0.001	<0.001	<0.001



Figura No.2 Ánodo maquinado



**FIGURA 3 – Ensamble de las diferentes partes de la celda electroquímica**



**FIGURA 4 – Montaje experimental**



## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

El diseño de un sistema de PC involucra varios cálculos, cuyos resultados son dependientes de la estructura y parámetros ambientales. Estos parámetros están relacionados a las propiedades de la interfase metal/ agua de mar y a la estructura específica (aleación, estado de la superficie, recubrimientos...etc) y a las condiciones ambientales marinas (salinidad, oxígeno disuelto, temperatura, etc).

El camino mas común para seleccionar la densidad de corriente para un diseño de protección catódica, consiste en utilizar los datos disponibles de la literatura. Una alternativa es aplicar datos colectados en sitio en el medio ambiente en la cual la estructura protegida esta inmersa.

De acuerdo a la norma estándar NACE RP0176-92<sup>14</sup>, el criterio para determinar una protección catódica adecuada, requiere de una polarización de -0.80 V (vs Ag/Ag/Cl) o mas negativo.

Es una práctica común que la aplicación inicial de un valor alto de corriente (polarización rápida) da como resultado la formación de depósitos calcáreos, que son particularmente protectivos y que originan un mantenimiento menor de la densidad de corriente ( $i_c$ ) a largo plazo, que si inicialmente se utiliza un valor relativamente bajo de  $i$ .

Un enfoque interesante fué propuesto por Hartt y Chen<sup>15</sup>, basado en un experimento donde el ánodo y el cátodo fueron acoplados a través de una resistencia de tamaño apropiado, y los resultados fueron evaluados de acuerdo a los primeros principios, basados en la relación:

$$E_c = (R_t * A_c) i_c + E_a \quad (8)$$

Donde  $R_t$  es la resistencia neta del circuito,  $i_c$  es la corriente de protección generada por el ánodo galvánico,  $E_c$  y  $E_a$  son los potenciales del cátodo polarizado y ánodo,



respectivamente. Fue demostrado que, debido a que  $R_t$  y  $E_a$  son relativamente constantes, en el caso del acero al carbón en agua de mar, entonces si se grafica  $E_c$  vs  $i_c$ , puede esperarse obtener una relación lineal. La pendiente de la relación lineal entre  $E_c$  vs  $i_c$  sería el producto de la resistencia total del circuito,  $R_t$  y  $A_c$  que si se intercepta con el eje vertical corresponde al potencial del ánodo,  $E_a$ .

Tomando en cuenta que:

$$R_t = R_a + R_c + R_x \quad (9)$$

Donde:  $R_a$ ,  $R_c$  y  $R_x$  son las resistencias del ánodo, cátodo y externa (vía metálica), es posible cambiar el valor de  $R_x$  en tal forma que  $R_t \sim R_x$ , a largo plazo la curva de Potencial vs densidad de corriente está definida por un conjunto particular de las condiciones ambientales.

El enfoque de diseño mas reciente <sup>14,16</sup> se ha centrado en polarizar rápidamente una estructura, aplicando inicialmente una densidad de corriente alta, la que alcanza un potencial en la estructura de -0.90 V a 1.00 V (vs Ag/AgCl) "en un periodo razonable de tiempo", con la particularidad de la formación de depósito calcáreo.

Para simular condiciones rápidas de polarización, se utilizaron dos valores de resistencia de 1 y 10 ohm, mientras una resistencia de 1000 ohms fue utilizada para frenar el drenaje de corriente (condiciones de baja polarización). De la figura 5, es evidente el incremento de la resistencia entre el cátodo y el ánodo, de 1 a 1000 ohms; entonces la simulación de la resistencia natural del circuito del sistema PC (estructura mas electrolito), como por ejemplo el crecimiento del depósito calcáreo, el potencial del cátodo es mas positivo a valores altos de resistencia. Hay un cambio a potenciales más anódicos (positivos) para valores altos de resistencia; pero para las tres



condiciones experimentales estudiadas, 1, 10 y 1000 ohms, un rango aceptable de polarización catódica fué alcanzado,  $-1.05 \text{ V} < E_c < -0.80 \text{ V}$  (Ag/AgCl). El decaimiento inicial en ambos  $i_c$  y  $E_c$ , figuras 5 y 6, reflejan un control progresivo por polarización de concentración de oxígeno pero estos parámetros continuaron decayendo para valores de resistencias externas,  $R_x$  de 1 y 10 ohms fue en respuesta a este control, siendo mejorado por la formación de depósito calcáreo <sup>10</sup>.

Los potenciales del cátodo llegaron a incrementarse negativamente con el tiempo en los rangos recomendados de protección catódica respecto a la celda de referencia de Ag/AgCl (-0.80 a 1.050 V).

Para el mismo conjunto de experimentos, la demanda de corriente, figura 6, muestra una clara tendencia de alcanzar valores estacionarios, de alrededor de  $0.6 \text{ A/m}^2$ , después de 20 días para condiciones de polarización rápida (resistencias externas de 1 y 10 ohms), durante los primeros días, los valores de densidad de corriente están en el orden de  $1.2$  a  $1.9 \text{ A/m}^2$ , entonces estos valores decrecen después de 4 a 5 días,

figura 5, el potencial del cátodo alcanzado es su valor de potencial de la protección catódica. Para condiciones de baja polarización, la densidad de corriente remanente está en el rango entre  $0.05$  a  $0.06 \text{ A/m}^2$  durante los 23 días de la experimentación.

La corriente de protección estimada del potencial del cátodo y la resistividad del agua de mar se muestra en la figura 7. Como se muestra en esta figura, ambos valores, el estimado y medido directamente exhiben buena concordancia; entonces la corriente de protección puede ser estimada del potencial y de la medición de la resistividad.

La figura 8 presenta los resultados experimentales obtenidos, graficando el potencial del cátodo,  $E_c$  como una función de la corriente de protección,  $i_c$ , como fue propuesto previamente por Chen y Hartt<sup>10</sup>, una relación lineal es obtenida, pero solo para las





condiciones de polarización rápida (resistencias externas de 1 y 10 ohms) .Como se muestra en la figura 8,  $i_c$ , es el máximo cercano a  $-0.80$  V (Ag/AgCl), y el mínimo cercano a  $-1.0$  V (Ag/AgCl). Tal comportamiento es una consecuencia de los depósitos calcáreos que se forman en el rango de estos potenciales siendo particularmente protectivos. Como estableció Hartt<sup>17</sup>, estos datos ilustran que mientras la protección es alcanzada sobre la polarización de  $-0.80$  V (Ag/AgCl), el efecto de  $i_c$  es aproximadamente tres veces mas grande que a  $-1.00$  V (Ag/AgCl)

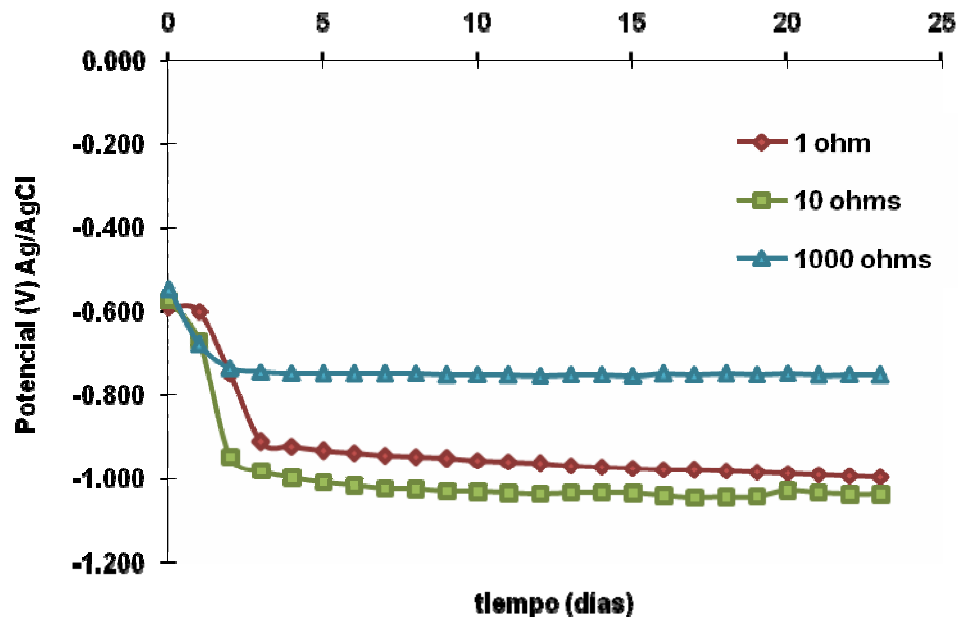


FIGURA 5 – Efecto de la Resistencia externa en el potencial del cátodo en función del tiempo para acero al carbón acoplado a un ánodo de Al, inmerso en agua de mar sintética.

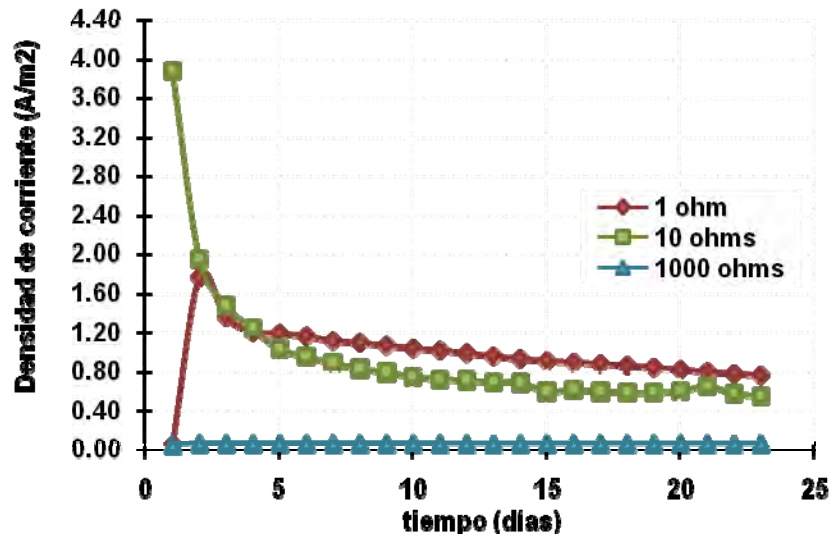


FIGURA 6 – Densidad de corriente del ánodo vs tiempo de exposición para acero acoplado al ánodo de Al, en agua de mar

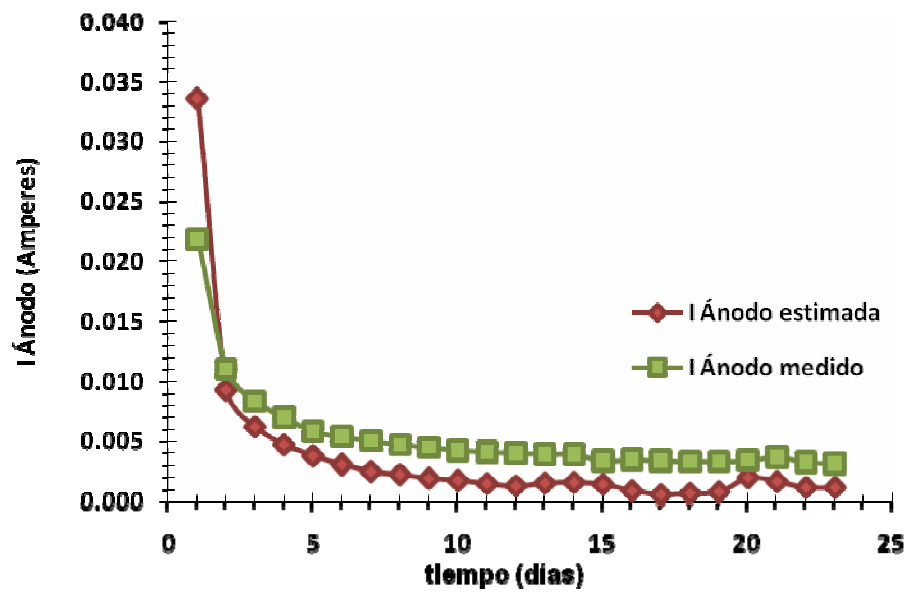
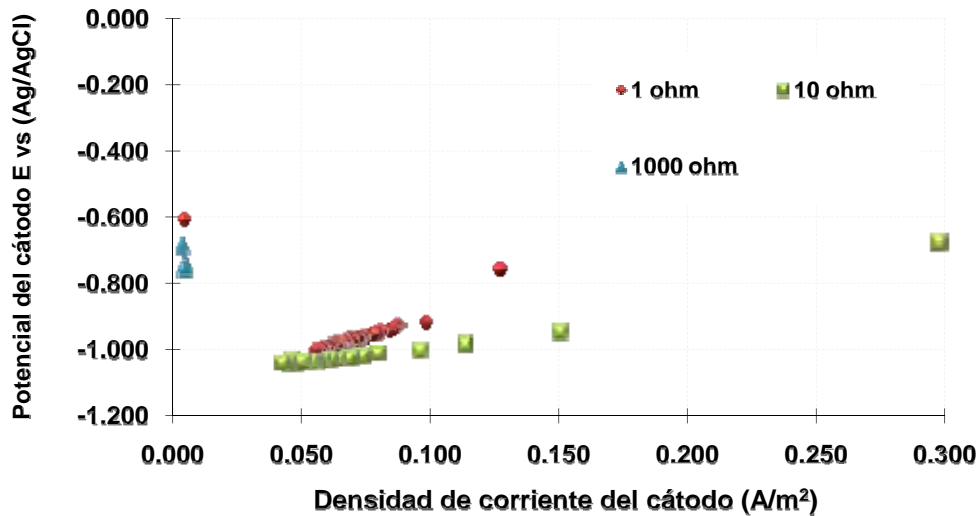


FIGURA 7 – Variación de la corriente de protección en el tiempo, resistencia externa de 10 ohms.



**FIGURA 8 – Potencial del cátodo en función de la corriente de protección**

La tabla 3, reporta el resultado del análisis de la difracción de rayos X de las películas de depósito calcáreo obtenido bajo las tres condiciones experimentales estudiadas, después de los 23 días de las pruebas. Las películas formadas en el cátodo de acero en el rango de potenciales de -0.9 a -1.0 V (Ag/AgCl) corresponden a valores de resistencias de 1 y 10 ohms, para condiciones de polarización rápida, fueron completamente compuestos de fases de  $\text{CaCO}_3$ , tales como aragonita y calcita.

**TABLA 3**

**ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS DEPOSITOS CALCAREOS FORMADOS EN EL CATODO DE ACERO, EN FUNCION DE LA RESISTENCIA DEL CIRCUITO**

Resistencia del circuito (ohm)	Carbonato de calcio $\text{CaCO}_3$ (aragonite)	Carbonato de calcio $\text{CaCO}_3$ (calcite)	Sulfato de calcio $\text{CaSO}_4$	Cloruro de sodio NaCl	Calcio hidratado Carbonato + Hidróxido de hierro $\text{CaFe}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
1	√			√	√
10		√	√	√	
1000			√	√	



## CONCLUSIONES

Un procedimiento experimental para pruebas de laboratorio de ánodos de Al en agua de mar fue desarrollado, que involucra un cátodo de acero conectado a un ánodo galvánico por medio de una resistencia externa. Este montaje experimental parece ser una excelente herramienta para estudiar varios parámetros de protección catódica relacionados principalmente con la estructura y medio ambiente, las cuales están relacionadas con las propiedades de la interfase metal/agua de mar y son específicas de la estructura, tal como depósitos calcáreos y el medio ambiente.

## AGRADECIMIENTO

Uno de los autores, J. L. Solís agradece el soporte financiero de PEP-PEMEX, México durante sus estudios de Maestría.

## REFERENCIAS DEL ARTICULO

1. J.T. Reding, J.J. Newport, *Materials Protection* 5 (1966): p. 15
2. A.R. Despic, *Journal of Applied Electrochemistry* 6 (1976): p. 499.
3. C.F. Schrieber, J.T. Reding, *Materials Protection* 6 (1967): p. 33 and T. Sakano, K. Toda, M. Hanada, *Materials Protection* 4 (1966): p. 45
4. A. Ahlberg Tidblad, F. Herliz, *Electrochimica Acta* 44 (1999): p. 2251.
5. C. Deslouis, P. Falaras, O. Gil, M. Jeannin, V. Maillot, B. Tribollet, *Electrochimica Acta* 51 (2006):p. 1801.
6. S. L. Wolfson, W. H. Hartt, *Corrosion* 37 (1981): p. 70.
7. W. H. Hartt, C. H. Culberson, S. W. Smith, *Corrosion* 40 (1994): p.609.



8. M. M. Kunjapur, W. H. Hartt, S. W. Smith, Corrosion 43 (1987): p. 674.
9. K. E. Mantel, W. H. Hartt, T. Y. Chen, Corrosion 48 (1992): p. 489.
10. W. Wang, W.H. Hartt and S. Chen, Corrosion 52 (1996): p. 419.
11. D. Festy and D. Le Flour, Paper S1, 4emes Journees d'Aix on Cathodic Protection, Aix-en-Provence (Paris: CEFRACOR, 2006).
12. NACE Standard TM0190-98, "Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum Alloy Anodes" (Houston, TX: NACE, 1998).
13. STM D1141-98 (2003), "Standard Practice for Preparation of Substitute Ocean Water", ASTM International. [www.astm.org](http://www.astm.org).
14. NACE Standard RP0176-92, "Corrosion Control of Steel-Fixed Offshore Platforms Associated with Petroleum Production" (Houston, TX: NACE, 1992).
15. W.H. Hartt and S. Chen, Corrosion 55 (1999): p. 596.
16. Det Norske Veritas Recommended Practice RP B 401, "Cathodic Protection Design" (Hovik, Norway: Det Norske Veritas Industry AS, 1993).
17. W.H.Hartt, The Journal of Corrosion Science and Engineering 9 (2004): p. 8.



## BIBLIOGRAFIA

1. Dexter, S.C., ASM Metals Handbook, vol 13: Corrosion, 9<sup>th</sup> ed. Materials Park, OH, ASM International, 1987. p.p. 893-902.
2. Ávila J., Genescá J., “Mas allá de la herrumbre III”, 2<sup>a</sup> ed., Fondo de Cultura Económica, México D.F. 1996.
3. Norma Oficial Mexicana NOM-SECRE-1999, “Control de la corrosión externa en tuberías de acero enterradas y/o sumergidas”, 2000 p. 102.
4. Almonaci Rosales D., “Corrosión de hierro y acero”, Facultad de Estudios superiores, Cuauhtitlán Izcalli, Edo. De México, 2006, p. 102.
5. Lazzari L., Pedferri P. , “Cathodic Protection” , 1<sup>a</sup>. ed., 2006, p.p. 167-168.
6. ASTM D1141. “Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water”. West Conshohocken, PA, ASTM International. 1999.
7. Möller, H., Boshoff, E.T., and Froneman, H. “The corrosion behaviour of a low carbon steel in natural and synthetic seawaters”. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, vol. 106, 2006. p.p. 585-592.
8. Möller, H. “The influence of  $Mg^{2+}$  on the formation of calcareous deposits on freely corroding low carbon steel in seawater”., Accepted for publication in Corrosion Science, 2006 (Manuscript reference GTB/2006/2765).
9. Möller, H. “The influence of  $Sr^{2+}$  on the formation of calcareous deposits on freely corroding low carbon steel in seawater”. Accepted for publication in Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 2006 (Paper No. 905/06).



10. Jones, D.A. "Principles and Prevention of Corrosion". Upper Saddle River, NJ, Prentice Hall, 1996. p.p. 365-367.}
11. Uhlig, H.H. and Revie, R. W., "Corrosion and corrosion control" ., 3<sup>er</sup> ed.,New York, Wiley-Interscience, 1985, p. 108.
12. ISO 124743, "General principles of cathodic protection in sea water", 2006, p. 20
13. Ishikawa, T., Kondo, Y., Yasukawa, A., and Kandori, K. "Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides". Corrosion Science, Vol. 40, 1998, pp. 1239-1251.
14. H. A. Humble, "Corrosion", Vol. 4, No.7, 1948, p. 358.
15. J. C. Hudson, "The Corrosion of iron and Stell", Van Nostrand Company, Inc., New York, 1940, p.p. 158, 175, .
16. S. W. Smith, "Analysis of the cathodic behaviour of aluminium in natural sea water by surface Chemistry," ScD Thesis, MIT-WHOI Joint Program, 1981.
17. R.M. Pytkowicz, R. Gates, Science, vol. 161, 1968, p. 690
18. R. F. Gates, "Magnesium Sulfate Ion Association in Sea Water," MS Thesis, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 1969.
19. H. Wattenberg, E. Timmerman, Kieler Meeresforschungen, vol. 2, p. 81 (1938).
20. R.M. Pytkowicz, I. W. Duedall, D.N. Connors, Science, vol.152, p. 640 (1966).



21. W. H. Hartt., C.H. Culberson and S.W. Smith. "Calcareous deposits on metal surfaces in seawater-a critical review", Corrosion, vol. 40, 1984, p.p. 609-618.
22. M.A. Guillen, S. Felín, Revista de Metallurgia, Vol. 2, 1966, p. 519.
23. H. Klas, Archiv Eisenhuetten., Vol. 29, 1958, p. 321.
24. K, E. Chave, E. Suess, Limnol. Oceano., 1970, Vol. 15, p. 633.
25. ASTM G 1 – 03. Standard "Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens". ASTM International 2003.
26. W. Wang, W.H. Hartt. And Chen, "Sacrificial Anode Cathodic Polarization of Steel in Seawater", Corrosion, Vol. 52, 1996, p.p. 419-427.
27. W.H. Hartt, S. Chen, and D.W. Townley, "Sacrificial Anode Cathodic Polarization of Steel in Seawater"– Part II : Design and Data Analysis" , Corrosion, Vol. 54, 1998, p.p. 317-322.
28. Y.Miyata, Y. Akira, T, Wakabayashi and N. Mochizuki, "Estimating Anode Consumption in Seawater from Cathode Potential", Cathodic and Anodic Protection p.p. 32-35.
29. W. H. Hartt, C.H. Culberson and S.W. Smith, "Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater- A Critical Review" Corrosion, Vol 40, 1984, pp. 609-618.
30. N.R.F. -047-PEMEX-2007-"Diseño, instalación y mantenimiento de los sistemas de protección catódica".





31. H. A. Humble, *Corrosion*, Vol. 4, No. 7, 1948, p. 358.
32. K.P. Fischer., William H. Thomason., Svein Eliassen “CP in deep water: The importance of calcareous deposits and the environmental conditions”, paper No. 548, presented at Corrosion/96, Houston Texas, NACE 1996.
33. S.L. Wolfson and W.H. Hartt, “An Initial Investigation of Calcareous Deposits upon Cathodic Steel Surfaces in Seawater, “*Corrosion*, Vol. 37, No. 2, February 1981, p.p. 70-75.
34. K.P. Fischer and J. E Finnegan,, “Cathodic Polarization Behavior of Steel in Sea Water and the Protective Properties of the Calcareous Deposits” paper No. 582, presented at Corrosion/89, April 17-21,1989, New Orleans.
35. W.H. Hartt and S. Chen, “Deep Water Cathodic Protection: Laboratory Simulation Experiments”, paper No. 01501 presented at Corrosion/01 , Houston, Texas, NACE 2001.
36. F. Bolzoni, G. Contreras, L. Lazzari. “Laboratory Test for Galvanic Anodes in Synthetic Sea Water.
37. Samuel Rosario Francia, “Protección Catódica-Diseño de Ánodos de Sacrificio”, *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG*, Vol 7, No, 13, pp. 37-44, 2004. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
38. “Design of Galvanic Anode cathodic Protection Systems for Offshore Structures,” NACE International publication 7L198, NACE International, Houston, Texas, 1998.
39. S. W. Smith, “Analysis of the Cathodic Behavior of Aluminum in Natural Sea Water by Surface Chemistry,” ScD Thesis, MIT-WHOI Joint Program, 1981.