

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

**INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA**



***EFECTO DE LOS ALEANTES Y CONTAMINANTES EN EL
DESEMPEÑO DE ÁNODOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA DE
ALUMINIO***

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA
PRESENTA**

JOSE ANTONIO DURAN VILLAR

DIRECTOR:

DR. TITO ENRIQUE HERRERA LARRASILLA

MEXICALI, B.C. ENERO DE 2014.

DEDICATORIA

A mi Madre:

Que con su luz guió mi sendero,
que siendo una estrella ilumina mi camino,
gracias por ser mi maestra de vida.

Q.D.P. MTRA. LUZ DEL CARMEN VILLAR MEDINA

A mi Padre:

Por todo su apoyo para mi formación.

A mis hijos:

Claudia Sarahí, Marco Antonio y Diego Ricardo

Que son el motivo de mi superación.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Tito Enrique Herrera Larrasilla, director del presente trabajo. Por todo su apoyo, aporte de conocimientos y experiencia dedicados para mi formación y desarrollo del presente proyecto de investigación.

Al Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, Directivos, Maestros y personal por todas sus atenciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por otorgarme la beca para realizar los estudios de maestría.

A la Universidad Autónoma de Guadalajara por el apoyo en facilitarme instalaciones en el desarrollo del trabajo documental y teórico.

A la empresa APC Procesadora Anáhuac S.A. de C.V. Directivos y empleados por las facilidades otorgadas en sus instalaciones y equipos para realizar el trabajo experimental.

Al Dr. Benjamín Valdez Salas por todo su apoyo para continuar con mis estudios.

Al M. en C. Ignacio García García por su asesoría y aporte de conocimientos y experiencia en la realización del presente trabajo.

ÍNDICE

Resumen	1
1 INTRODUCCIÓN	3
1.1 ANTECEDENTES.....	4
1.2 DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	4
1.3 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA.....	5
1.4 PREGUNTAS DE LA INVESTIGACIÓN	6
1.5 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	6
1.5.1 Objetivo general	6
1.5.2 Objetivos particulares.....	6
1.6 HIPÓTESIS	7
1.7 DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	7
1.8 JUSTIFICACIÓN	7
2 MARCO TEÓRICO	9
2.1 ELECTROQUÍMICA.....	10
2.1.1 CELDAS ELECTROQUÍMICAS	10
2.2 TERMODINÁMICA DE LAS CELDAS.....	12
2.2.1 ELECTRODO DE HIDRÓGENO Y ESCALA ESTÁNDAR DE HIDRÓGENO	15
2.2.2 ELECTRODOS DE REFERENCIA.....	17
2.3 CINÉTICA	18
2.4 CORROSIÓN	21

2.4.1	Corrosión galvánica	22
2.5	CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN.....	23
2.5.1	Corrosión uniforme.	23
2.5.2	Corrosión por picaduras.	23
2.5.3	Corrosión por agrietamiento.	24
2.5.4	Corrosión por filiforme.	24
2.5.5	Corrosión galvánica.	25
2.5.6	Corrosión por cavitación.....	25
2.5.7	Corrosión intergranular.	25
2.5.8	Corrosión selectiva.	26
2.6	PROTECCIÓN CATÓDICA	26
2.6.1	Características fundamentas de los ánodos de sacrificio.....	27
2.6.2	Aleaciones para los ánodos de sacrificio.	27
2.7	DISEÑO DE ÁNODOS DE SACRIFICIO.....	30
2.7.1	Cálculo de la resistencia.	31
2.7.2	Cálculo de número de ánodos y vida útil.	32
2.7.3	Radio de acción del ánodo.....	34
2.7.4	Métodos de fijación.....	34
2.8	ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN.....	35
2.8.1	Tipos de espectroscopía de emisión.....	36
2.8.2	Espectroscopía de emisión de chispa	36

3	METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN	38
3.1	MÉTODO DE PRUEBA.....	39
3.1.1	Resumen del método de prueba	39
3.1.2	Equipos de prueba.....	40
3.1.3	Reactivos.....	42
3.1.4	Preparación de especímenes de prueba	43
3.1.5	Preparación del aparato de prueba.....	44
3.1.6	Procedimiento	45
3.1.7	Cálculos.....	48
4	ANÁLISIS Y RESULTADOS	51
4.1	DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	52
4.2	Atributos del Diseño de mezclas	53
4.3	ANOVA para Capacidad de Corriente.....	54
4.4	Cuadrático Resultados de Ajuste de Modelo para Capacidad de Corriente	55
4.5	Optimizar Respuesta para Capacidad de Corriente	56
4.6	ANOVA para eficiencia.....	57
4.7	Cuadrático Resultados de Ajuste de Modelo para Eficiencia	58
4.8	Optimizar Respuesta para Eficiencia	59
4.9	ANOVA para Potencial a Circuito Cerrado.....	60
4.10	Cuadrático Resultados de Ajuste de Modelo para Potencial a Circuito Cerrado.....	61
4.11	Optimizar Respuesta de Modelo para Potencial a Circuito Cerrado.....	62

4.12	Potenciometría y Potencial a circuito abierto	63
5	CONCLUSIONES	68
6	APÉNDICE.....	71
7	BIBLIOGRAFÍA	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	celda de Daniel	12
Figura 2	electrodo de hidrógeno (SHE)	16
Figura 3	electrodo de referencia Calomelanos.....	18
Figura 4	electrodo de referencia (Ag/AgCl).	18
Figura 5	electrodo de referencia cobre sulfato de cobre saturado.....	18
Figura 6	Diagrama de polarización	21
Figura 7	Diagrama de corrosión.....	22
Figura 8	corrosión uniforme	24
Figura 9	corrosión por picaduras	24
Figura 10	corrosión por agrietamiento.....	24
Figura 11	corrosión filiforme	24
Figura 12	corrosión galvánica.....	25
Figura 13	corrosión por cavitación	25
Figura 14	corrosión intergranular.....	26
Figura 15	corrosión selectiva	26
Figura 16	radio de acción del ánodo	34
Figura 18	Espectro de emisión de chispa Mod. Q6 COULUMBUS	37
Figura 19	celda anódica	41

Figura 20 plato de sacrificio y coulumbímetro	41
Figura 21 diagrama de conexión.....	42
Figura 22 espécimen de prueba.....	44
Figura 23 espécimen de prueba posterior al ensayo	44
Figura 24 medición de potencial a circuito cerrado.....	47
Figura 25 curva de polarización muestra 1	63
Figura 26 curva de polarización muestra 2	64
Figura 27 curva de polarización muestra 3	64
Figura 28 curva de polarización muestra 4	64
Figura 29 potencial a circuito abierto muestra 1	65
Figura 30 potencial a circuito abierto muestra 2.....	66
Figura 31 potencial a circuito abierto muestra 3.....	66
Figura 32 potencial a circuito abierto muestra 4.....	67
Figura 33 ánodo para barco.....	71
Figura 34 ánodo para barco.....	71
Figura 35 ánodo para barco.....	71
Figura 36 ánodo para bomba.....	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Potenciales estándar	16
Tabla 2 composiciones de los ánodos de protección catódica	29
Tabla 3 Composición química de loa ánodos de aluminio.....	29
Tabla 4 Requisitos de aceptación para el comportamiento electroquímico	30

Tabla 5 Fórmulas de resistencia usadas en protección catódica en estructuras sumergidas	30
Tabla 6 Resistividad del agua de mar en diferentes partes del mundo.....	32
Tabla 7 Resistividad del agua de mar en función de la temperatura y clorinidad.....	32
Tabla 8 Densidades de corriente de protección en distintos medios agresivos.....	34
Tabla 9 Tipos de espectroscopía de emisión	36
Tabla 10 Diseño de experimento de mezclas y resultados de pruebas.....	52
Tabla 11 Composiciones de aleantes de las probetas.....	63
Tabla 12 Diseño de experimento de mezcla para ánodos de cinc.....	72

RESUMEN

La protección catódica es un importante método para prevenir las estructuras metálicas ante los efectos de la corrosión. El diseño de los sistemas de protección tiene un efecto muy significativo en la vida útil de las estructuras. Los ánodos de protección catódica son una parte primordial de los sistemas de protección catódica, son fabricados de Aluminio, Zinc y Magnesio. Estos ánodos son fabricados con aleantes para mejorar su desempeño de trabajo. En el caso de los ánodos de aluminio los aleantes son Zinc e Indio; sin embargo los ánodos contienen otros metales en su aleación que son considerados contaminantes como hierro y silicio debido a que reducen la eficiencia y el desempeño de trabajo. En este trabajo se estudian los efectos de los aleantes y contaminantes en el desempeño de las propiedades electroquímicas de los ánodos que son: Capacidad de Corriente, eficiencia y potencial a circuito Cerrado. El análisis muestra cuales son los efectos que tienen los aleantes y contaminantes en las propiedades electroquímicas de los ánodos de protección catódica de Aluminio, obteniéndose una ecuación de regresión que nos permite calcular los valores de las propiedades estudiadas a partir de la proporción en que se encuentran los aleantes y contaminantes, así como las proporciones óptimas para obtener un mayor desempeño. Adicionalmente se hacen estudios de potencial a circuito abierto y curvas de polarización de los ánodos de aluminio.

ABSTRACT

Cathodic protection is an important method to prevent the metal structures to the effects of corrosion. The design of protection systems has a significant effect on the service life of structures. Cathodic protection anodes are a primary part of cathodic protection systems are made of aluminum, zinc and magnesium. These anodes are manufactured with alloying in order to improve working performance. For aluminum anodes are Zinc an Indium alloying. However anodes containing other metals in their alloy are considered contaminants as iron and silicon because they reduce the efficiency and performance of work. In this paper the effects of alloying and contaminants in the performance of the electrochemical properties of the anodes are studied: Current Capacity, Efficiency and Closed Circuit Potential. The analysis shows which are the effects of alloying and contaminants in the electrochemical properties of the anodes cathodic protection of aluminum , resulting in a regression equation that allows us to calculate the values of the properties studied from the ratio found alloying and contaminants as well as the optimum proportions for greater performance. Further studies of potential are open circuit and polarization curves of aluminum anodes.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES

El uso de ánodos de aluminio en sistemas para protección catódica de estructuras metálicas es un proceso muy extendido a nivel mundial; su diseño afecta significativamente la vida útil de una estructura metálica y debe cumplir con normas y requerimientos.

Existen diversos tipos de aleaciones de aluminio con este fin. En la industria petrolera mexicana la norma NRF-126-PEMEX-2011 describe los requisitos técnicos y documentales que se deben cumplir para la adquisición de ánodos de aluminio para la protección catódica. También establece la composición química y comportamiento electroquímico mediante pruebas de laboratorio tomando como referencia el estándar ASTM E 1251- 11 y NACE 0190-2006.

El método estándar de trabajo NACE 0190-2006 tiene como objetivo establecer los requerimientos de calidad mínimos para garantizar el correcto funcionamiento de ánodos de aluminio y cinc.

En el artículo "Relationship of Chemical Components and Impurities of Aluminum Galvanic Anodes Upon the Cathodic Protection of Marine Structures" presentado en el capítulo 3 del libro *Designing Cathodic Protection Systems for Marine Structures and Vehicles* (12), se comparan las propiedades electroquímicas de los ánodos de aluminio activados con mercurio y con indio, concluyendo que mientras el mercurio es más eficiente electroquímicamente no es aceptado por cuestiones ambientales y el indio proporciona propiedades electroquímicas adecuadas para aplicar en un extenso rango de aguas marinas, salmueras y temperaturas.

En el congreso anual de NACE 1993 se presentó el trabajo "Quality Assurance of Aluminium Sacrificial Anodes for Offshore Applications" (20), el cual indica que son cuatro áreas de inspección críticas básicas para los ánodos de sacrificio: 1) materias primas del alma de acero, aluminio primario y aleaciones; 2) composición química de los ánodos; 3) desempeño electroquímico del ánodo; y 4) calidad física del producto. En este mismo congreso se presentó el trabajo "Testing Indium Activated,

Aluminium Alloys Using NACE TM0190-90 and Long Term Exposures” (21), en donde compara resultados electroquímicos de aleaciones de ánodos de aluminio con indio como activante usando el método de prueba NACE TM0190-90 contra exposición a largo tiempo (13 meses en agua de mar) obteniendo resultados equivalentes.

En el congreso corrosion 1989 se presentó el trabajo “The Aluminium Anode in Deep Ocean Environments” (17), en este trabajo se estudia el comportamiento de aleaciones de ánodos Al-Zn-In-Si en aguas profundas concluyendo que las altas presiones y bajas temperaturas no alteran el comportamiento galvánico respecto a la superficie del oceano.

La revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas de la UNAM presentó el artículo “Diseño de Aleaciones para ánodos de Sacrificio Sustentables” (22) en el cual propone sustituir el indio por la plata como aleante concluyendo que algunas aleaciones con plata tienen comportamiento superior en eficiencia que las aleaciones con indio.

1.2 DESCRIPCION DEL PROYECTO

El proyecto se desarrolló en las instalaciones de la empresa APC Procesadora Anáhuac S.A de C.V. Micro empresa ubicada en Tlaquepaque Jalisco con el giro de manufactura de ánodos de protección catódica en cinc y aluminio.

En el presente proyecto se pretende determinar los efectos de los aleantes, cinc e indio para las aleaciones de aluminio, así como el de los contaminantes hierro y silicio sobre las propiedades electroquímicas: capacidad de corriente, eficiencia y potencial a circuito en el desempeño de ánodos de protección catódica de Aluminio.

1.3 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Los ánodos de aluminio son utilizados para la protección catódica de estructuras metálicas sumergidas en un agua de mar o agua dulce (electrolito). En su fabricación se utilizan aleantes para

despasivar el aluminio y mejorar su desempeño de trabajo siendo éstos el indio y el cinc respectivamente. Sin embargo, el aluminio contiene contaminantes como hierro y silicio; además en su proceso de fabricación puede contaminarse aún más con las técnicas, herramientas y maquinaria utilizados teniendo como consecuencia cambios en sus propiedades electroquímicas y un bajo desempeño de trabajo.

Por lo tanto, la proporción de los aleantes y contaminantes son determinantes para el desempeño de los ánodos de protección catódica del aluminio.

1.4 PREGUNTAS DE LA INVESTIGACIÓN

- 1.- ¿Cómo afecta en las propiedades del ánodo de Al las proporciones de los aleantes Zn e In?
- 2.- ¿Qué efecto tienen los contaminantes Fe y Si sobre las propiedades de los ánodos de Al?

1.5 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.5.1 Objetivo general

Determinar los efectos de los aleantes y contaminantes en las propiedades (capacidad de corriente, eficiencia y potencial a circuito cerrado) de los ánodos de aluminio.

1.5.2 Objetivos particulares

- 1.- Determinar los efectos de los aleantes y contaminantes en las propiedades electroquímicas.
- 2.- Determinar las proporciones óptimas de los aleantes en los ánodos de sacrificio de aluminio de para obtener:
 - Mayor capacidad de corriente, (2680 AH/Kg)
 - Mayor eficiencia (> 90%)

- Menor potencial a circuito cerrado ($\leq - 1.03 \text{ V}$)

3.- Obtener una ecuación de regresión que nos permita calcular las propiedades (capacidad de corriente, eficiencia y potencial a circuito cerrado) de los ánodos de Al, siendo las variables las proporciones de los aleantes y contaminantes.

4.- Con la ecuación de regresión obtenida determinar las proporciones óptimas para obtener el mejor desempeño en las propiedades (capacidad de corriente, eficiencia y potencial a circuito cerrado) de los ánodos de aluminio.

1.6 HIPÓTESIS

La proporción de aleantes y contaminantes determinan las propiedades electroquímicas en los ánodos de aluminio por lo que se puede medir su efecto mediante un estudio estadístico.

1.7 DELIMITACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Las pruebas realizadas son de acuerdo al método estándar de trabajo NACE-TM-190_2006, bajo condiciones controladas de laboratorio. Éste método es reconocido por entidades como PEMEX para control de calidad de los ánodos de aluminio que adquiere de sus proveedores. El estudio de los aleantes y contaminantes se realizó dentro de los parámetros máximo y mínimo de los componentes en el Diseño de Experimento de Mezclas enfocado a la Norma NRF-126-PEMEX-2011, por lo tanto no es posible extrapolar resultados fuera de los límites que se establecieron.

1.8 JUSTIFICACIÓN

Los rangos propuestos en la norma NRF-126-PEMEX-2011 para las cantidades de aleantes presentes son amplios y en APC Procesadora Anáhuac S.A. de C.V. se han realizado pruebas con participación de investigadores de la Universidad Autónoma de Guadalajara, las cuales indican que los

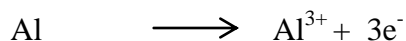
resultados de las propiedades como capacidad de corriente, eficiencia y potencial a circuito cerrado son muy sensibles a cambios en la proporción de los aleantes y contaminantes.

2 MARCO TEÓRICO

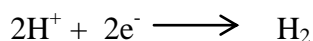
2.1 ELECTROQUÍMICA

Es la parte de la química que estudia las reacciones químicas que se llevan a cabo entre dos fases, una generalmente sólida (electrodos) y un electrólito (solución de iones), por medio del paso de corriente eléctrica. En las reacciones electroquímicas se presentan dos medias reacciones (oxidación y reducción).

En las reacciones de oxidación, una especie pierde electrones:



En las reacciones de reducción, una especie gana electrones:



2.1.1 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

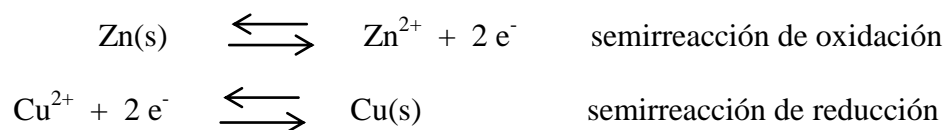
Una celda electroquímica es un conjunto de reactivos químicos conectadas a los alrededores por dos terminales (conductores eléctricos). La disposición de los reactivos dentro de la celda es de tal forma que, para una reacción química entre algunos de ellos que se produzca, deberá fluir una corriente eléctrica de una terminal a otra. Si el circuito se cierra al hacer contacto eléctrico entre los terminales y la reacción química se produce de forma espontánea con un flujo de corriente resultante, nos referimos a la celda como una celda galvánica. Si se introduce una fuente externa de potencial eléctrico entre las terminales, con la corriente producida está acompañada por una reacción química, nos referimos a la celda como una celda electrolítica. En ambos casos se usa un voltímetro y un amperímetro conectados a la celda de manera que se puede medir la diferencia de potencial eléctrico entre los terminales y la corriente, si los hay, que fluye entre ellos.

La celda de Daniell es una celda electroquímica que está formada de dos electrodos sumergidos cada uno en una solución electrolítica. Se requiere que los electrodos se conecten mediante un conductor metálico, que las soluciones estén en contacto mediante un puente salino para permitir el

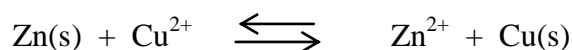
movimiento de una a otra y que tenga lugar una reacción química para la transferencia de electrones en ambos electrodos. En la figura 1 se muestra que consiste en un electrodo de cinc sumergido en una solución de sulfato de cinc y electrodo de cobre sumergido en una solución de sulfato de cobre, ambos electrodos están conectados mediante un cable y un voltímetro mide el potencial que se genera por el flujo de electrones. Ambas soluciones están unidas por un puente salino que es un tubo relleno con una solución, en este caso una solución saturada de cloruro de potasio, mientras que los extremos del tubo deben estar sellados con tapones poroso con el fin de evitar el paso del líquido en las soluciones pero que permiten el movimiento de los iones.

En las soluciones contenidas en las celdas el flujo de electricidad implica migración de cationes y aniones. En la semicelda de la izquierda, ocurre una reacción de oxidación, migrando los iones de cinc alejándose del electrodo mientras que los iones sulfato se mueven hacia él. En la semicelda de la derecha ocurre una reacción de reducción, los iones cobre se mueve hacia el electrodo y los iones sulfato se alejan de él. En el puente salino no ocurre ninguna reacción y la electricidad es transportada por la migración de los iones potasio hacia la derecha y los iones cloruro hacia la izquierda. En la celda todos los iones están involucrados en el flujo de electricidad.

Los dos procesos de electrodo se describen a continuación:



La reacción neta en la celda es:



El potencial desarrollado en esta celda es una medida de la tendencia de la reacción de evolucionar hacia el equilibrio, cuando las concentraciones del sulfato de cobre y sulfato de zinc son iguales se desarrolla un potencial de 1.1 Volts. En esta celda se llevan a cabo las reacciones de manera espontánea produciendo energía eléctrica y potencial que es registrado en el voltímetro (celda

galvánica). En el electrodo donde se lleva a cabo la reacción de reducción se le llama cátodo, mientras que el ánodo es el electrodo donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. Para celda mostrada en la figura 1 el cátodo es el electrodo de cobre y el ánodo es el electrodo de cinc.

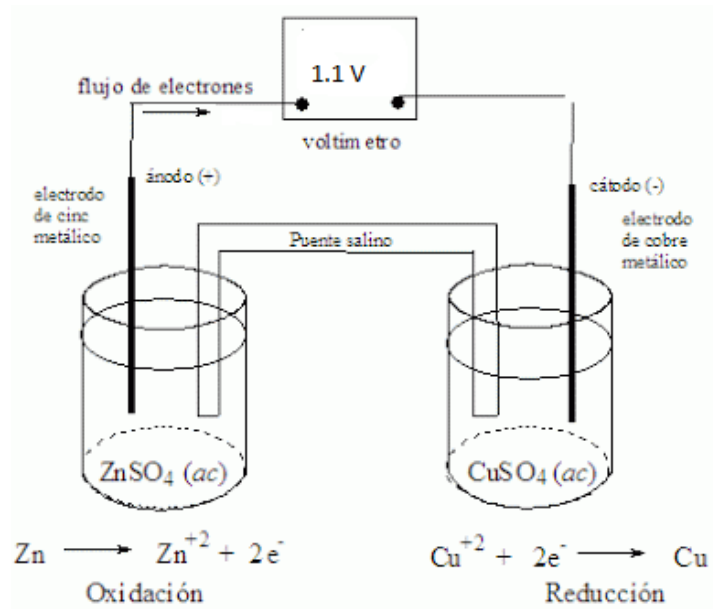
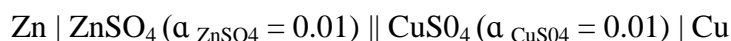


Figura 1 celda de Daniel (16)

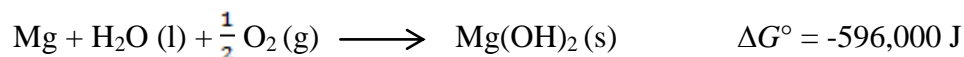
Para denotar y simplificar la descripción de la celda se desarrolló la siguiente notación abreviada, en la celda de la figura 1 se ejemplifica:



Por convenio el ánodo se escribe siempre a la izquierda (16).

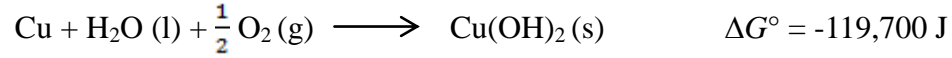
2.2 TERMODINÁMICA DE LAS CELDAS

La tendencia para cualquier reacción química se mide por el cambio de la energía libre de Gibbs, ΔG . Cuanto más negativo es el valor de ΔG , mayor será la tendencia para la reacción para llevarse a cabo. Ejemplo, consideremos la siguiente reacción a 25 ° C:



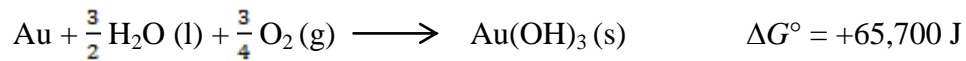
El alto valor negativo de ΔG° (reactivos y productos en los estados estándar) indica una tendencia pronunciada para el magnesio a reaccionar con el agua y el oxígeno (10).

Por otro parte, tenemos



La tendencia de reacción es menor. Podemos decir que la tendencia a la corrosión del cobre en agua aireada no es tan pronunciada como la de magnesio.

Por último, tenemos



La energía libre es positivo, por lo tanto la reacción no se lleva a cabo. Es decir no se corroe en medios acuosos para formar Au(OH)_3 .

Esto no significa que la tendencia a corroerse es una medida de la velocidad de reacción. Un alto valor negativo de ΔG puede ir acompañado de una alta velocidad de reacción, pero cuando ΔG es positivo se afirma que la reacción no se llevará a cabo en lo absoluto en las condiciones particulares descritas. Si ΔG es negativo la velocidad reacción se llevará a cabo lento o rápido dependiendo de varios factores.

Desde el punto de vista de los mecanismos electroquímicos de la corrosión, la tendencia de un metal a corroerse también se puede expresar en términos de la fuerza electromotriz (fem). La relación entre ΔG en joules y la fem (E) en voltios se define por:

$$\Delta G = - n F E^\circ \quad (2.1)$$

donde:

n = número electrones que participan en la reacción

F = constante de Faraday (96,464 C/mol e^-)

E = fem en Voltios

De acuerdo a esta definición mientras mayor sea el valor de E mayor será la tendencia

de la reacción global para llevarse a cabo.

Basado en la termodinámica, una ecuación se puede derivar para expresar la fem de una celda en términos de las concentraciones de los reactivos y productos de la reacción.

Para una celda galvánica la reacción general es:



esto significa que l moles de una sustancia L más m moles de una sustancia M, etc. Reaccionan para formar q moles de una sustancia Q más r moles de una sustancia R, etc. Los cambios correspondientes a la energía libre de Gibbs ΔG para esta reacción, están dados por la diferencia en energía libre molar de los productos y reactantes:

$$\Delta G = (qG_Q + rG_R + \dots) - (lG_L + mG_M + \dots) \quad (2.3)$$

donde G_Q es la energía libre molar de la sustancia Q, etc. Una expresión similar se obtiene para cada sustancia en el estado de referencia o estado de referencia arbitrario, donde el símbolo G° indica energía libre molar estándar:

$$\Delta G^\circ = (qG_Q^\circ + rG_R^\circ + \dots) - (lG_L^\circ + mG_M^\circ + \dots) \quad (2.4)$$

Si a_L es la concentración o la presión de la sustancia L (actividad), la diferencia de la energía libre de L en cualquier estado y en el estado estándar está relacionado con a_L por la expresión:

$$l(G_L - G_L^\circ) = lRT \ln a_L = lRT \ln a_L^l \quad (2.5)$$

donde R es la constante de los gases (8,314 J / Kelvin-mol), y T es la temperatura absoluta en Kelvin. Restando (2.4) de (2.3) e igualando las correspondientes actividades, tenemos la expresión:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_Q^q \cdot a_{R\dots}^r}{a_L^l \cdot a_{M\dots}^m} \quad (2.6)$$

cuando la reacción está en equilibrio, no hay tendencia para continuar, $\Delta G = 0$ y

$$\frac{a_Q^q \cdot a_{R\dots}^r}{a_L^l \cdot a_{M\dots}^m} = K \quad (2.7)$$

donde K es la constante de equilibrio para la reacción. Por lo tanto:

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K \quad (2.8)$$

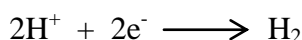
Por otra parte, cuando todas las actividades y los productos son igual a la unidad, el término de logaritmo natural es cero y $\Delta G = \Delta G^\circ$. Como $\Delta G = - n F E^\circ$ por consecuencia $\Delta G^\circ = n F E^\circ$, donde E° es la fem cuando todos los reactivos y productos están en su estado estándar (actividades igual a la unidad). Por lo tanto, la fórmula 2.8 se expresa como:

$$E = E^\circ - \frac{R T}{n F} \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r}{a_L^l \cdot a_M^m} \quad (2.9)$$

Esta es la ecuación de Nernst (2.9), la cual expresa exactamente la fem de una celda en términos de las actividades de los reactivos y productos. La actividad a_L de una sustancia disuelta L se aproxima a su concentración en moles por litro de agua (molaridad). Si la sustancia L es un gas su actividad es igual a la fugacidad. La actividad de un sólido puro se fija arbitrariamente igual a la unidad, así mismo para el agua en concentración constante a través de la reacción la actividad se fija igual a la unidad.

2.2.1 ELECTRODO DE HIDRÓGENO Y ESCALA ESTÁNDAR DE HIDRÓGENO

Como los potenciales absolutos de los electrodos no son conocidos, se estableció arbitrariamente que el potencial estándar es igual a cero a toda temperatura para la reacción:



por lo tanto:

$$E = 0 - \frac{R T}{n F} \ln \frac{p_{H_2}}{[H^+]^2} \quad (2.10)$$

donde p_{H_2} es la fugacidad de hidrógeno en atmósferas y $[H^+]^2$ es la actividad de los iones de hidrógeno. Todos los valores de potenciales de electrodo están referenciados al electrodo de hidrógeno. En la tabla No. 1 Se muestran algunos de los potenciales estándar, los valores son siempre en reducción.

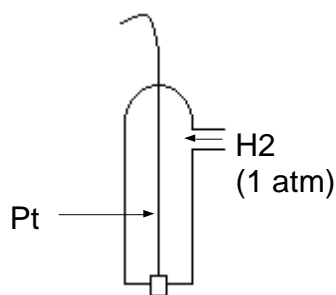


Figura 2 electrodo de hidrógeno (SHE)

MEDIA REACCION	E, v vs SHE
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.50
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.13
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Al}^{2+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-2.38
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87

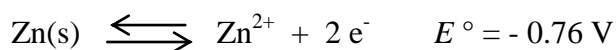
Tabla 1 Potenciales estándar

Tomando en cuenta que la fem de una celda es siempre la suma algebraica de los potenciales de los dos electrodos, es conveniente calcular los potenciales de cada electrodo por separado (media celda), en el ejemplo de la celda de la figura 1. Primero se escribe la reacción de reducción, siendo el Cu el cátodo:



$$E = 0.34 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\text{Cu}^{2+}} \quad (2.11)$$

La reacción de oxidación en el ánodo es:



$$E = -0.76 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\text{Zn}^{2+}} \quad (2.12)$$

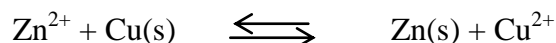
El potencial de la celda es la suma algebraica:

$$E = E_{\text{reducción}} - E_{\text{oxidación}} \quad (2.13)$$

Sustrayendo (2.12) de (2.11),

$$E = 1.1 - \frac{R T}{2 F} \ln \frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Zn}^{2+}} \quad (2.14)$$

Si las actividades de Cu^{2+} y Zn^{2+} son iguales entonces la fem $E = 1.1 \text{ V}$, como el valor es positivo la reacción ocurre espontáneamente, siendo una celda galvánica. Esta celda considerada en el ejemplo se puede convertir en una celda electrolítica conectando con una fuente de alimentación de corriente continua la terminal positiva al electrodo de cobre y la terminal negativa al electrodo de zinc. Si la salida de la fuente de alimentación es mayor a 1.1 V , las dos reacciones de electrodo se invierten y la reacción neta es:



Cuando en una celda a la que se le invierte la dirección de la corriente también se invierten las reacciones en los electrodos se les llama celda química reversible (16).

2.2.2 ELECTRODOS DE REFERENCIA

- **Electrodo de referencia Calomelanos.** Ha sido utilizado durante mucho tiempo como un electrodo de referencia estándar en el laboratorio. Se compone de mercurio en equilibrio con Hg_2^{2+} , la actividad (E° vs SHE) está determinada por la solubilidad de Hg_2Cl_2 . La media reacción es:



la figura 3 muestra el esquema de un electrodo de Calomelanos.

- **Electrodo de referencia plata cloruro de plata (Ag/AgCl).** Es muy utilizado para mediciones de potencial en agua dulce, salobre o de mar. La figura 4 muestra el esquema de un electrodo Ag/AgCl. La actividad en el equilibrio se establece en la siguiente reacción:



- **Electrodo de referencia cobre-sulfato de cobre saturado (Cu/CuSO₄).** Se emplea para la medición de potencial de estructuras o tuberías enterradas medición de potencial de estructuras o tuberías enterradas, figura 5. La media reacción en el equilibrio es:

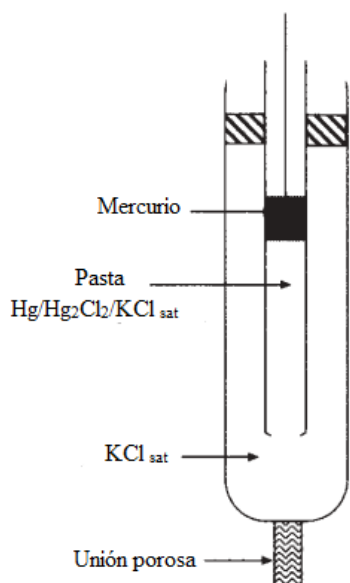


Figura 3 electrodo de referencia Calomelanos (10)

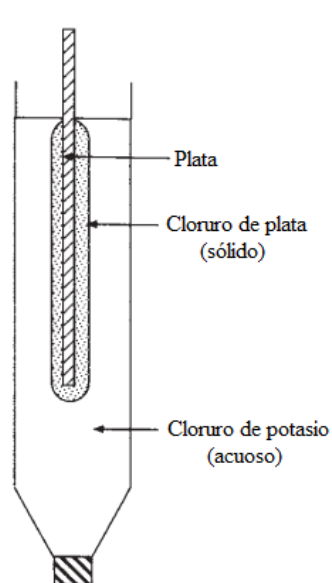


Figura 4 electrodo de referencia (Ag/AgCl) (10)

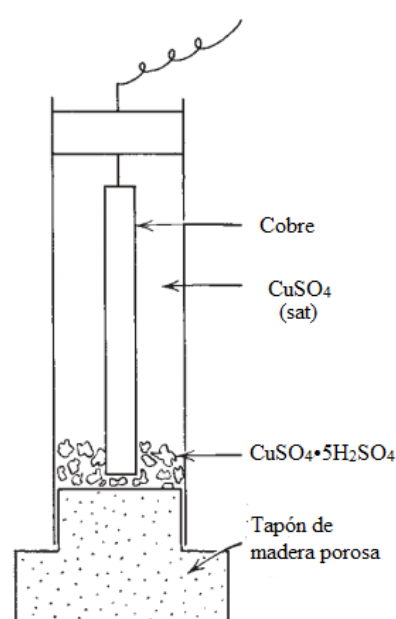


Figura 5 electrodo de referencia cobre sulfato de cobre saturado(10)

2.3 CINÉTICA

La cinética de la corrosión mide la velocidad de reacción electroquímica de un metal expuesto a un medio corrosivo (electrolito). Mientras la termodinámica determina la corrosión mediante los

potenciales estándar, no proporciona información sobre la velocidad de la corrosión. La cinética de una reacción en la superficie del electrodo depende del potencial de electrodo. Por lo tanto, la velocidad de reacción depende fundamentalmente de la velocidad del flujo de electrones hacia o desde la interfaz metal-electrolito. Esto es que la velocidad de corrosión se rige principalmente por la cinética electroquímica.

Para un electrodo polarizado bajo flujo de corriente en estado estacionario, la reacción generalizada dada por $M = M^{+z} + ze^-$ se puede utilizar para derivar la ecuación de Butler-Volmer (2.15). Esta ecuación relaciona la corriente aplicada y la corriente de intercambio con el sobrepotencial aplicado:

$$i = i_o \left[e^{\frac{-\alpha_A n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (2.15)$$

donde:

i_o = densidad de corriente de intercambio, A/cm²

η = sobrepotencial, V

n = número de electrones

α = coeficiente de transferencia

La ecuación de Butler-Volmer se puede reducir en dos ramas aplicando sobrepotenciales negativos o positivos elevados:

$$i = i_o e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} \quad \text{sobrepotencial negativo}$$

Esta relación se conoce como rama catódica y describe el proceso cinético en el cátodo. Si aplicamos logaritmos a la ecuación de la rama catódica y reacomodamos el sobrepotencial (η) como variable dependiente:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_o - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i$$

Este arreglo presenta la ecuación de una línea recta, con pendiente $-RT/anF$ e intersección al eje RTi_o/anF .

Análogamente, para sobrepotenciales positivos elevados obtenemos una rama anódica:

$$i = -i_o e^{\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \quad \text{sobrepotencial positivo}$$

$$\eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_o + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i$$

Las pendientes $-RT/anF$ y $RT/(1-\alpha)nF$ son las pendientes de Tafel β_A y β_c respectivamente.

La cinética electroquímica de un metal que se corroe puede caracterizarse mediante la determinación de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}) y las pendientes Tafel (β_A y/o β_c). El comportamiento de la corrosión se muestra por una curva de polarización (E vs. $\log i$) figura 6. Evaluando estos parámetros nos lleva a determinar la resistencia de la polarización y la velocidad de corrosión que es usualmente expresado como velocidad de corrosión Faradaica (C_R), en milímetros por año (mm/y). Este es un proceso acelerado para obtener C_R , el cual se obtiene fácilmente y que puede ofrecer un método práctico para la caracterización de los parámetros de cinética química.

El diagrama de polarización se establece experimentalmente mediante el uso de un potencióstato ya sea en pasos potenciales (potenciostáticamente) o continuamente (potenciodinámicamente). Después de haber establecido E vs $\log i_{aplicada}$ en los lados más noble y más activo del potencial de corrosión, así se construye el diagrama de polarización completo, como se muestra en la figura 6:

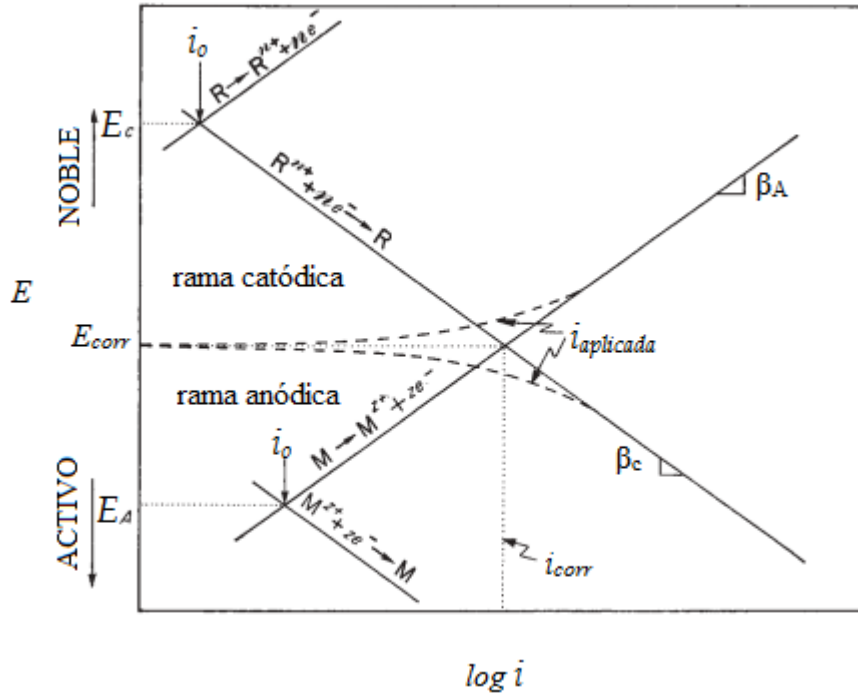


Figura 6 Diagrama de polarización (10)

2.4 CORROSIÓN

La corrosión es el deterioro de un metal o material causado por reacciones electroquímicas en un ambiente agresivo. La corrosión se lleva a cabo por un proceso en el cual un metal transfiere electrones al ambiente cambiando el estado de oxidación de los elementos que lo componen. El ambiente en el cual se desarrolla la corrosión puede ser un líquido, gas e inclusive un híbrido sólido – líquido. A estos ambientes agresivos se les nombran electrolitos por su naturaleza de transferir electrones. En este proceso de corrosión la superficie de un cuerpo cambia su composición química causando pérdida de material, cambio en las propiedades mecánicas, entre otras representando una alta pérdida económica.

Todas las formas de corrosión, con excepción de algunos casos en lo que involucra altas temperaturas, es debido a la acción de un celda electroquímica. Los componentes para todas las celdas electroquímicas son: un ánodo donde las reacciones de oxidación ocurre y a su vez pérdida de metal, un cátodo donde las reacciones de reducción se producen y en consecuencia se protege contra la corrosión,

y un medio electrolítico entre el ánodo y cátodo en el cual los iones y electrones fluyen por una fuerza motriz debido a la diferencia de potenciales.

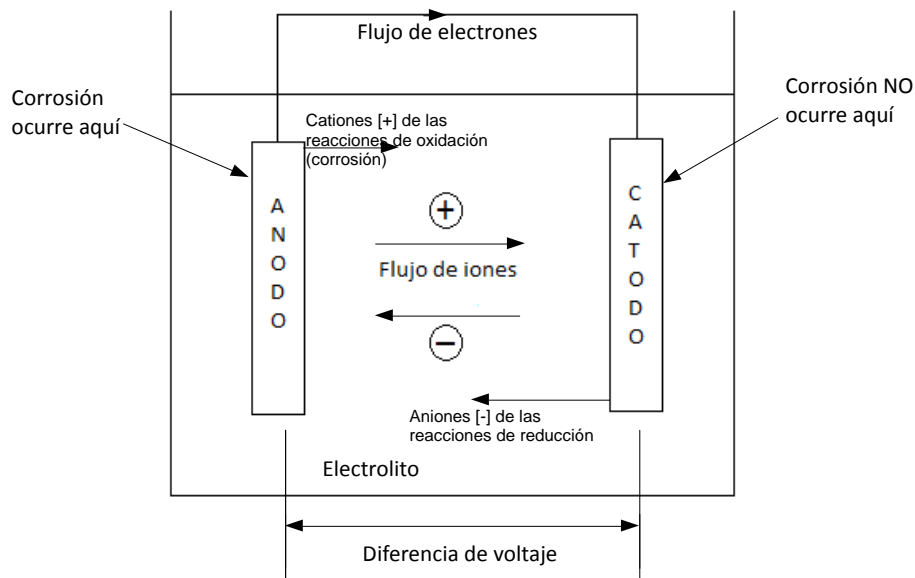


Figura 7 Diagrama de corrosión

2.4.1 Corrosión galvánica

La corrosión galvánica es una corrosión química o electroquímica. Esto último es debido a una diferencia de potencial entre dos metales diferentes conectados a través de un circuito, para que el flujo de corriente que se produzca a partir de metal más activo (potencial más negativo) a él metal más noble (potencial más positivo).

El acoplamiento galvánico es una celda galvánica en la que el ánodo es el metal resistente a la corrosión menor que el cátodo. La velocidad de corrosión se puede definir en términos de densidad de corriente, tal como $i = I / A$ donde I es la corriente y A es el área de superficie. Por lo tanto, la fuerza motriz para el flujo de la corrosión o de corriente es el potencial (voltaje) E entre el ánodo y el cátodo. De esta forma la Ley de Ohm $E = I R = i A R$ es aplicable, donde R es la resistencia de la celda galvánica. Además, la corrosión galvánica se puede predecir mediante el uso de la fuerza electromotriz (fem) o serie de potenciales estándar (E°), tabla No. 1.

El acoplamiento galvánico es usado para fines de protección catódica. De hecho, en el acoplamiento de dos metales, el metal con el más bajo potencial estándar actúa como ánodo y su signo de potencial estándar cambia mientras que el otro metal actúa como cátodo. En el caso de acoplamiento de acero y aluminio, el hierro (que es la base del acero) es protegido contra la corrosión ya que éste actúa como cátodo mientras que el aluminio se corroe actuando como ánodo. Este es el principio de la protección catódica.

2.5 CLASIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN

Existen diversos tipos de corrosión que se presentan sobre las estructura metálicas, pero es muy raro que sufra de un solo tipo. Las aleaciones de los elementos en el metal así como la amplia gama de medios corrosivos son las causas de que más de un solo tipo ataque la estructura.

2.5.1 Corrosión uniforme.

Se caracteriza por un ataque corrosivo de manera uniforme en una fracción de la superficie total o sobre toda la superficie. Reduce el espesor de la superficie hasta que se presenta una falla sobre la superficie. Esta es la forma más importante de la corrosión.

2.5.2 Corrosión por picaduras.

Esta es una forma de corrosión localizada en la cual orificios o cavidades se producen en el material. Es considerada más peligrosa que la corrosión general porque es más difícil de detectar y predecir. Los productos de la corrosión generalmente cubren las picaduras. Un pequeño orificio con una mínima pérdida de metal puede llevar a la falla de toda una placa o estructura.



Figura 8 corrosión uniforme

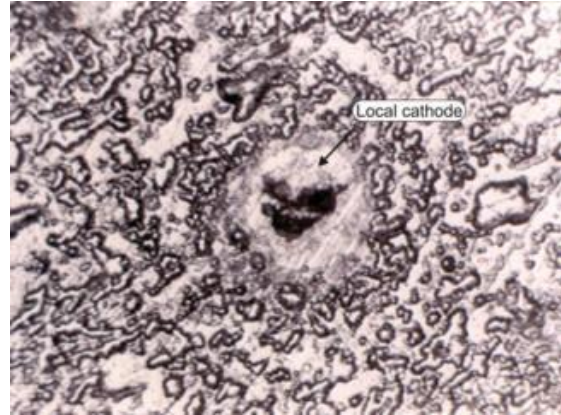


Figura 9 corrosión por picaduras

2.5.3 Corrosión por agrietamiento.

Es una forma localizada de la corrosión que está asociada a un ambiente agresivo en presencia de tensiones mecánicas de estiramiento. La corrosión en la grieta se inicia por cambios químicos dentro de la grieta.

2.5.4 Corrosión filiforme.

Ocurre por debajo del recubrimiento en forma de hilos finos o filamentos ramificados. Este tipo de corrosión se produce en superficies pintadas cuando la humedad penetra el revestimiento.

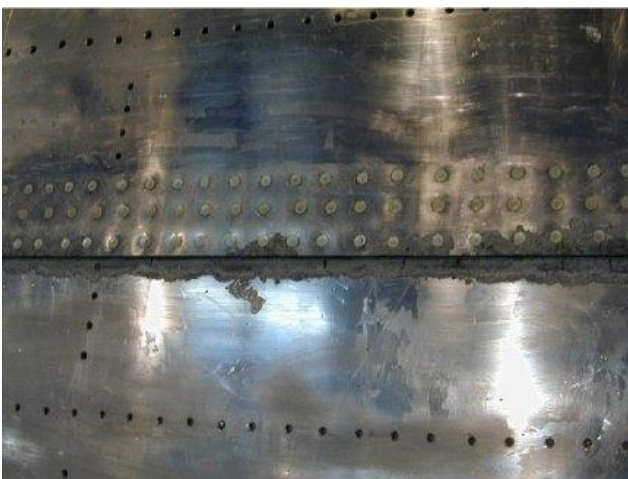


Figura 10 corrosión por agrietamiento

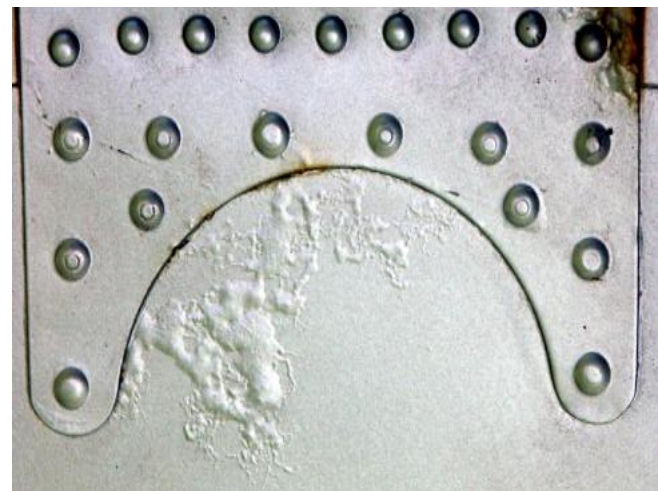


Figura 11 corrosión filiforme

2.5.5 Corrosión galvánica.

Este tipo de corrosión se presenta cuando dos metales diferentes se acoplan en un electrolito corrosivo, uno de los metales en la pareja se convierte en el ánodo y corroe más rápido de lo que sería por sí mismo, mientras que el otro se convierte en el cátodo y corroe más lento de lo que sería solo.

2.5.6 Corrosión por cavitación.

La cavitación se produce cuando la presión operativa de un líquido desciende por debajo de su presión de vapor causando bolsas de gas y burbujas con el posterior colapso.



Figura 12 corrosión galvánica

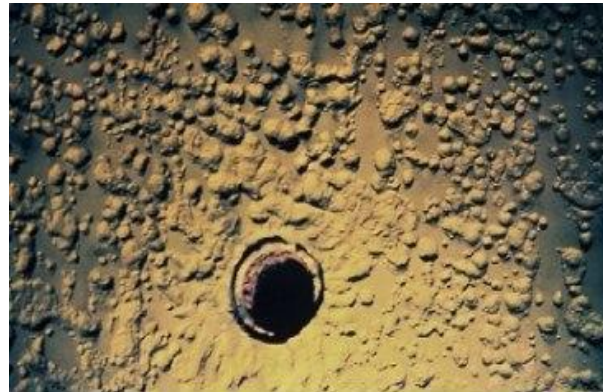


Figura 13 corrosión por cavitación

2.5.7 Corrosión intergranular.

La microestructura de los metales y aleaciones se componen de granos, separados cada uno por los límites de grano. El ataque de la corrosión intergranular se localiza a lo largo de los límites de grano o inmediatamente adyacente a los límites de grano causando que las propiedades mecánicas de las estructura se vean seriamente afectadas.

2.5.8 Corrosión selectiva.

Corrosión de aleaciones cuyos diferentes metales constituyentes reaccionan en proporciones distintas a sus proporciones en el metal.

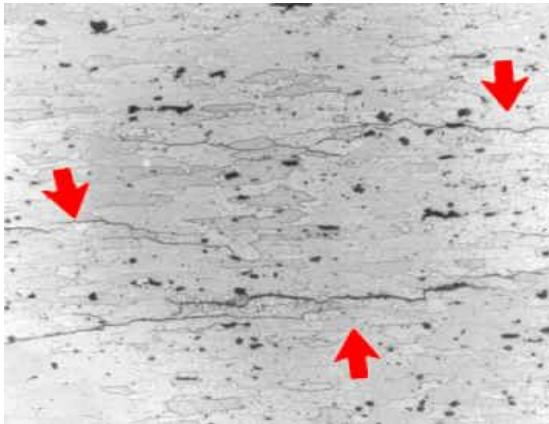


Figura 14 corrosión intergranular



Figura 15 corrosión selectiva

2.6 PROTECCIÓN CATÓDICA

El mecanismo de corrosión implica la disolución del metal debido a las reacciones de oxidación por el fenómeno electroquímico. La corrosión está asociada con el flujo de corriente. El fenómeno electroquímico se produce debido a diferencias de potencial por el flujo de corriente entre las áreas de la superficie de metal que se corroen. Por lo tanto, la fuerza motriz de la corrosión es la disminución de la energía libre en conjunto con la formación de productos de corrosión en la superficie del metal.

Estructuras simples de ingeniería, como un tanque de acero cilíndrico para almacenar agua, debe ser protegido contra la corrosión. Para protegerlo es suficiente con una capa de pintura. Sin embargo, las estructuras complejas como puentes de acero, plataformas de perforación costera fuera de petróleo, tuberías enterradas que transportan hidrocarburos, buques de navegación marítima y muchas

estructuras metálicas más deben ser protegidas contra la corrosión utilizando además de la pintura sistemas de protección catódica.

El principal objetivo en la protección catódica de una estructura metálica es eliminar o reducir la corrosión por el suministro de un flujo de electrones a una estructura para reducir o eliminar las reacciones de oxidación del metal. Esto implica que la reacción anódica se suprime en la superficie de la estructura y actúa como cátodo. Esto se logra utilizando materiales que actúen como ánodo y la instrumentación adecuada para suministrar electrones a la estructura.

2.6.1 Características fundamentales de los ánodos de sacrificio.

El ánodo tiene que reunir una serie de propiedades para que cumpla con los requisitos técnicos y económicos como los siguientes:

- Tener un potencial a circuito cerrado lo suficientemente negativo para polarizar la estructura (en el caso del aluminio a -1.03 V).
- El material debe tener una elevada capacidad de corriente AH/Kg.
- El ánodo debe tener una elevada eficiencia >85%.
- El material debe corroerse uniformemente.
- El ánodo no debe pasivarse.

2.6.2 Aleaciones para los ánodos de sacrificio.

La composición química de los ánodos de sacrificio incide directamente en las propiedades y en el comportamiento que los caracterizan:

- Potencial a circuito cerrado
- Capacidad de corriente
- Eficiencia

- Polarización
- Homogeneidad de la corrosión anódica

Asimismo la composición química ejerce influencia sobre las propiedades de los productos de la corrosión como son:

- Porosidad
- Adherencia
- Dureza
- Conductividad eléctrica

La norma ASTM.- B6-46 y la especificación norteamericana U.S. Mil-A 18001 H definen la composición para ánodos de aleación de cinc, magnesio y aluminio.

Propiedad	Ánodo de Cinc	Ánodo de Magnesio	Ánodo de aluminio		
	MIL-A 18001-H	MIL-A 24412-A	Tipo A	Tipo B	Tipo C
Composición %	Cd =0,025-0,15 Al = 0,10 - 0,50 Fe = 0,005máx. Pb= 0,006máx. Cu=0,005máx. Si = 0,125máx.	Cu = 0,1 máx. Al = 5 – 7 Si = 0,3 máx. Fe= 0,003máx .Mn= 0,15 mín. Ni= 0,003 máx Zn = 2 – 4 Otros= 0,3máx.	Si=0,11 - 0,21 Fe= 0,10máx. Zn = 0,3 - 0,5 Sn = --- Mg = --- Hg=0,02 –0,0 In = --- Cu=0,006máx. Otros=0,02máx.	Si = 0,10 máx. Fe = 0,13 máx. Zn = 3,5 - 5,0 Sn = --- Mg = 0,3 – 0, Hg = --- In = 0,02 - 0,05 Cu=0,006 máx. Otros=0,02máx.	Si= 0,10 máx. Fe = 0,13 máx. Zn = 4 - 5 Sn = 0,08 - 0,16 Mg = --- Hg = --- In = --- Cu = 0,01 máx. Otros = 0,02 máx.
Rendimiento	0.95	0.5	0.95	0.9	0.5
Potencial de trabajo mV vs Ag / AgCl	-1050	-1550	-1050	-1100	-1100
Potencial vs acero protegido	-250	-700	-250	-350	-350

Capacidad eléctrica teórica A.H / kg (A.H / lb)	820 (368)	2210 (1100)	2830 (1290)	2700 (1231)	variable
Capacidad eléctrica real A.H / kg (A-H / lb)	780 (356)	1100 (503)	2689 (1226)	2430 (1110)	variable,
Consumo ánodo kg / A-año lb / A-año	11,00 23,8	8,00 17,5	3,00 6,8	10,00 21,9	5,50 12
Densidad kg /dm ³ lb / pulg.3	7,3 0,258	1,77 0,063	2,75 0,098	2,81 0,10	2,81 0,10

Tabla 2 composiciones de los ánodos de protección catódica

La norma NRF-126-PEMEX-2011 define las composiciones y los requisitos para el comportamiento electroquímico de los ánodos de aluminio, tablas 3 y 4 respectivamente. (Esta norma específica que los ánodos deben estar libres de mercurio).

Elemento	Contenido		Unidad
	Mínimo	Máximo	
Zn	2,5	5,75	% en peso
In	0,016	0,040	
Fe	—	0,09	
Si	—	0,12	
Cu	—	0,003	
Cd	—	0,002	
Mg		0,02	
Pb		0,02	
Otros (0,02 máx. por cada uno)	0	0,16	
Al	93,795	97,484	

Tabla 3 Composición química de loa ánodos de aluminio (25)

Parámetro	Rango de aceptación	Unidad	Método de prueba
Potencial a circuito cerrado versus electrodo de referencia de Ag/AgCl	Mínimo -1,03	V	NACE TM0190-2006 o equivalente
Capacidad de corriente	Mínimo 2 680	$\frac{A h}{kg}$	
Eficiencia de la capacidad de corriente	Mínimo 90	%	

Tabla 4 Requisitos de aceptación para el comportamiento electroquímico (25)

2.7 DISEÑO DE ÁNODOS DE SACRIFICIO

Para proteger una estructura metálica es necesario decidir sobre el tamaño de los ánodos que darán la corriente eléctrica requerida. Los fabricantes publican la corriente eléctrica de sus productos estándar a una determinada resistividad del agua que normalmente es de 25 a 30 Ohm-cm, pero en muchas ocasiones es necesario diseñar ánodos para aplicaciones específicas o donde la resistividad del agua es otra. Por tanto, se necesita calcular la corriente para cada caso en particular. El diseño de ánodos de protección catódica para proteger las estructuras metálicas sumergidas requiere aplicar la ley de Ohm, estimar la corriente de salida, determinar el número de ánodos necesarios y verificar si son los más adecuados. Las fórmulas de resistencia más usadas se detallan en la tabla 5.

Nombre	Fórmula
Dwight	$R = \frac{\rho}{2\pi L} \left[\ln \frac{4L}{a} - 1 \right]$
McCoy	$R = \frac{0.315\rho}{A}$
Waldron y Peterson	$R = \frac{\rho}{0.58A^{0.727}}$
Lloyd's	$R = \frac{\rho}{2S}$

Tabla 5 Fórmulas de resistencia usadas en protección catódica en estructuras sumergidas

Donde:

R = Resistencia ánodo-electrolito (ohm).

ρ = Resistividad específica del electrolito (ohm - cm)

L = Longitud de ánodo (cm)

a = Radio efectivo medio del ánodo

$a = C/2\pi$, donde C, es el perímetro de la sección transversal. Así, para una sección transversal. de 10 x 10 pulgadas; $C = 40$ y $a = 40/2\pi = 6,37$

A= Área de la superficie expuesta del ánodo

S= Media aritmética de la longitud y ancho del ánodo

La ecuación de Dwight es la más usada para el ánodo tipo barra o ánodos de sección transversal rectangular o trapezoidal, ya sea que estén libremente separados de la plataforma o que estén montados al mismo nivel a la superficie a proteger. La ecuación de McCoy es utilizada para determinar la resistencia del ánodo basándose en la superficie expuesta y sin considerar su forma geométrica. La ecuación de Waldron y Peterson es utilizada para ánodos rectangulares y planos con respaldo de madera o ánodos tipo brazaletes seccionados montados en tubos y estructuras. La ecuación de Lloyd's esta propuesta para utilizarse en los ánodos tipo de placa delgada expuesta por un solo lado. La ecuación de Dwight es válida para ánodos de aluminio y zinc.

2.7.1 Cálculo de la resistencia.

La ecuación de Dwight determina que la resistencia de un ánodo en un electrolito es una relación de la resistividad específica del electrolito y la forma geométrica del ánodo.

Se utiliza la ley de Ohm $I = E / R$ para determinar la corriente de salida de los ánodos. En las tablas 6 y 7 (Material Performance, mayo de 1983) se presentan algunos criterios para determinar las resistencias de los ánodos para protección catódica en estructuras sumergidas en agua marina.

Lugar	Resistividad ρ Ohm-cm	Temperatura °C	Densidad de corriente típica para diseño	
			mA/m ²	mA/ft ²
Golfo de México	20	22	54-65	5.0 - 6.0
Costa oeste U.S.	24	15	76 - 106	7.0 - 10
Mar del Norte	26 - 33	0 - 12	86 - 216	8.0 - 20
Golfo Pérsico	15	30	54 - 86	5.0 - 8.0
Indonesia	19	24	54-65	5.0 - 6.0
Perú - Costa Sur	24	18	54-65	5.0 - 6.0

Tabla 6 Resistividad del agua de mar en diferentes partes del mundo (13)

Clorinidad p.p.m.	Temperatura °C					
	0	5	10	15	20	25
19	35.1	30.4	26.7	23.7	21.3	19.2
20	33.5	29	25.5	22.7	20.3	18.3

Tabla 7 Resistividad del agua de mar en función de la temperatura y clorinidad (13)

Con las ecuaciones de Dwight y Ohm tenemos la ecuación:

$$Ia = \frac{\Delta E}{\frac{\rho}{2\pi L} \left[\ln \frac{4L}{a} - 1 \right]} \quad (2.20)$$

Donde ΔE es el potencial contra la superficie protegida.

2.7.2 Cálculo de número de ánodos y vida útil.

Para conocer el número de ánodos que se van a necesitar para llevar a efecto la protección catódica, es fundamental determinar la intensidad total de corriente necesaria, la superficie a proteger y conocer la densidad de corriente de protección (tabla 6).

Es conveniente, cuando se calcula la superficie de la estructura a proteger, observar si existe en ella posibles zonas de «sombra», motivadas por refuerzos o cualquier otra circunstancia, ya que hay que tener muy en cuenta estas zonas en el momento de hacer la distribución de los ánodos, de lo contrario estarán sometidas a la acción de la corrosión. La intensidad total necesaria para protegerla está dada por:

$$I_{\text{total}} = d_{\text{corriente}} \times \text{área a proteger} \quad (2.21)$$

Debemos tener en cuenta que cuando la estructura se encuentra con áreas mojadas y fangosas se calculan separadamente y luego se suman obteniéndose el total de corriente necesaria.

$$I_{\text{área mojada}} = d_{\text{corriente en electrolito}} \times \text{área mojada a proteger}$$

$$I_{\text{área fangosa}} = d_{\text{corriente en fango}} \times \text{área fangosa a proteger}$$

Como por la ecuación (2.20) tenemos la intensidad de corriente que es capaz de suministrar cada ánodo, tendremos que:

$$N_{\text{ánodos}} = I_{\text{total}} / I_a \quad (2.22)$$

Otro factor a tener en cuenta es la vida de los ánodos. La vida para cada valor será en función del peso del ánodo y no del número que pudiera ser colocado. Así, pues, si conocemos la intensidad que es capaz de suministrar un ánodo I_a , su peso (kg), teniendo en cuenta su capacidad de corriente calculada teóricamente (Tabla 3), así como su rendimiento y su factor de utilización, se calcula la vida del ánodo. El factor de utilización F_u puede ser el 85%, ya que cuando un ánodo se ha consumido en ese porcentaje debe sustituirse porque el material restante es insuficiente para mantener un porcentaje razonable de la intensidad de corriente que inicialmente era capaz de suministrar. El cálculo es el siguiente:

$$\text{Vida} = \frac{C_{\text{corriente}} \times P \times \eta \times F_u}{I_a} \quad (2.23)$$

$C_{\text{corriente}}$ = Capacidad de corriente (Amp • Año / kg)

P = Peso (kg)

η = rendimiento

F_u = Factor de utilización

ejemplo: el ánodo de aluminio tiene un potencial a circuito cerrado de: 1.03 V vs Ag/AgCl

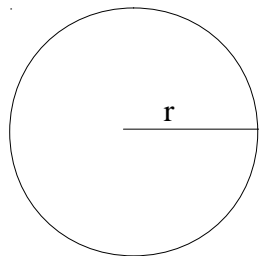
$C_{consumida} = \text{Velocidad de consumo} \times \text{tiempo de vida} \times \text{Intensidad de corriente}$

Estado superficial	Medio agresivo	Densidad de corriente	
		mA/m ²	mA/ft ²
Acero al desnudo	Agua de mar. Velocidad 0.5 m/s	86 - 130	8.0 - 12.0
Acero al desnudo	Agua de mar. Velocidad 1 - 1.5 m/s	150 - 600	14 - 56
Acero pintado (Epoxi, vinil, clorocaucho)	Agua de mar	25 - 35	2.3 - 2.5
Acero pintado sujeto a roces de fondo	Agua de mar	50 - 210	5.0 - 20.0
Acero pintado (aluminio bituminoso)	Agua de mar	35 - 50	3.25 - 5.0
Tanque carga lastre petróleo	Agua de mar	100	9
Tanque carga lastre ligero	Agua de mar	170	16
Tanque carga lastre limpio	Agua de mar	190	18
Acero al desnudo	Agua dulce estancada	56	5.2
Acero al desnudo	Agua dulce en movimiento	56- 66	5.2 - 6.0
Acero al desnudo	Agua dulce turbulenta / caliente	56 - 170	5.2 - 16

Tabla 8 Densidades de corriente de protección en distintos medios agresivos (13)

2.7.3 Radio de acción del ánodo

Cada ánodo protege un área determinada que se determina por la relación:



$$\text{área de control} = \frac{I_a}{\delta_{\text{corriente}}} \quad (2.24)$$

Figura 16 radio de acción del ánodo

2.7.4 Métodos de fijación

Los ánodos se fijan en la estructura a proteger por distintos procedimientos, con la ayuda del

alma que los atraviesa, tipo platina, varilla o barra de acero que se suelda, o con grapas, espárragos o simplemente atornillados; el mejor método es soldar sobre la superficie a proteger, en los otros casos la corriente calculada disminuirá en un 20 ó 25% aproximadamente además que se corre el riesgo que se formen productos de la corrosión entre las juntas y el área a proteger lo impediría continuidad eléctrica. Su distribución está en función del área que protege cada ánodo, en batería o agrupados, dependiendo de las condiciones particulares de la zona.

2.8 ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN

Espectroscopía es la medición e interpretación de la radiación electromagnética absorbida, dispersada o emitida por átomos, moléculas u otras especies químicas. Estos fenómenos están asociados con cambios en los estados de energía de las diferentes especies. Por consiguiente, dado que cada especie posee estados energéticos característicos, la espectroscopía puede utilizarse para identificarlas.

Los átomos o las moléculas cuando son excitadas a niveles de energía altos pueden caer a niveles menores de energía emitiendo radiación. Para los átomos excitados por una fuente de energía de alta temperatura emiten luz comúnmente llamada emisión atómica u óptica (espectroscopia de emisión atómica) y para átomos excitados con luz es llamada fluorescencia atómica (espectroscopia de fluorescencia atómica).

La espectroscopia de emisión atómica utiliza la medición cuantitativa de la emisión óptica de átomos excitados para determinar la concentración de la sustancia que se analiza. La muestra debe ser convertida a átomos libres en una fuente de excitación a altas temperaturas, por una llama, descarga o plasma; promoviendo los átomos a niveles de energía altos. Los átomos vuelven a niveles de energía más bajos emitiendo luz.

Los átomos de la sustancia a analizar en la solución son aspirados en la región de excitación donde son disueltos, vaporizados y atomizados por una llama, descarga o plasma. Estas fuentes de atomización a altas temperaturas proveen energía suficiente para promover los átomos a niveles de energía altos. A medida que los átomos vuelven al estado estable, la radiación emitida pasa a través del monocromador (comúnmente llamado filtro) que aísla la longitud de onda especificada para el análisis requerido. Un fotodetector mide la fuerza de la radiación seleccionada la cual es luego amplificada y enviada a un dispositivo de lectura.

2.8.1 Tipos de espectroscopía de emisión

La tabla 9 muestra los distintos tipos de espectroscopía y los métodos de atomización.

Tipo de espectroscopia	Método de atomización	Fuentes de radiación
Arco	Mediante calentamiento de la muestra por arco eléctrico	Muestra
Chispa	Muestra excitada por chispa eléctrica de alto voltaje	Muestra
Plasma de argón	Muestra calentada por plasma de argón	Muestra
Atómica	Muestra aspirada e introducida en la llama. Se atomiza dentro de la llama	Muestra
Rayos X	La muestra no necesita atomizarse, se bombardea con electrones	Muestra

Tabla 9 Tipos de espectroscopía de emisión

2.8.2 Espectroscopía de emisión de chispa

La chispa eléctrica con corriente alterna genera energías de excitación mucho más altas que el arco, con menor efecto de calentamiento. La chispa se produce conectando un transformador de alto voltaje (10 - 15 kV) a través de los dos electrodos. Generalmente se conecta un condensador en paralelo con la abertura de la chispa con el objetivo de aumentar la corriente. La chispa es la fuente preferida siempre que se requiera una gran precisión, más que una sensibilidad. En la espectroscopia de emisión por chispa, uno de los electrodos suele ser la propia muestra. Se volatilizan cantidades muy

pequeñas de muestra, siendo una fuente de excitación muy estable y reproducible, apta principalmente para el análisis cuantitativo de muestras metálicas. Este método es el utilizado para analizar la composición química de los ánodos de aluminio. La figura 18 corresponde al espectro de emisión de chispa COULUMBUS modelo Q6.



Figura 17 Espectro de emisión de chispa Mod. Q6
COULUMBUS

3 METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN

3.1 MÉTODO DE PRUEBA

Se desarrolló la técnica para la producción y prueba de ánodos de aluminio con diversas composiciones de aleantes para ánodos de aluminio de acuerdo al procedimiento estándar de prueba NACE-TM-190_2006, el cual describe el aseguramiento de calidad para determinar el potencial, eficiencia y las características de capacidad de corriente bajo condiciones de laboratorio para los ánodos de aluminio usados en protección catódica.

3.1.1 Resumen del método de prueba

- Una muestra de $16,000 \text{ mm}^3$ (1.0 in^3) de aleación de ánodo de aluminio debe ser inmersa en agua sintética (ASTM D 114) por dos semanas (336 horas), mientras se polariza de manera anódica con una densidad de corriente de 6.2 A/m^2 (4.0 mA/in^2). Los potenciales deben de medirse periódicamente y la capacidad de corriente debe determinarse por los métodos descritos posteriormente.
- La prueba debe llevarse a cabo en agua de mar sintética a temperatura ambiente de $23 \pm 3^\circ\text{C}$ ($73 \pm 5^\circ\text{F}$), u otra temperatura especificada por el cliente, y debe de ser reportada cada que se realicen mediciones de potencial.
- Los potenciales anódicos deben de medirse con un electrodo estándar de referencia, como un electrodo saturado de Ag/AgCl, a las 3h, 24h, 48h, 72h, y 336h.
- La capacidad de corriente del ánodo debe determinarse por el “método de pérdida de masa”.

Este método debe ser complementado con el “método de evolución de hidrógeno”.

Método de pérdida de masa: La corriente total que pasa por el sistema debe de medirse con un coulombímetro. La pérdida de masa del ánodo debe determinarse al final de las dos semanas de prueba, cuando las muestras son removidas, limpiadas y pesadas. Las capacidades de corriente de la pérdida de masa deben determinarse a partir del conocimiento de la carga total que pasa

por el sistema y la pérdida de masa de las muestras de ánodos.

Método de evolución de hidrógeno: El hidrógeno que evoluciona del ánodo como resultado de acción local de la celda bajo condiciones impresas deben recolectarse en una bureta graduada después de 72h de prueba y la eficiencia del ánodo debe de calcularse. El volumen de gas recolectado durante el tiempo de recolección, el tiempo transcurrido y el flujo de corriente por las muestras de ánodos deben usarse para los cálculos de eficiencia de evolución de hidrógeno.

3.1.2 Equipos de prueba

- Celda anódica: El contenedor (1.5 L [0.40 gal]), mostrada en la Figura 1 con una barra de soporte de titanio, un cátodo de malla de acero y una bureta para gas para recolectar hidrógeno, deben llenarse con agua de mar sintética a un nivel de 13mm (0.50in.) del tope. Debe ser mantenida una distancia mínima de 19 mm (0.75 in.) entre la muestra de ánodo y la malla catódica.

Si el acero es galvanizado, la cubierta debe ser removida de la malla antes de la primera prueba. Esto puede conseguirse sumergiendo la malla en ácido nítrico al 10% ([HNO₃], [90 partes de agua, 10 partes de ácido nítrico en volumen]) a 49-66°C (120-150°F) hasta que la cubierta sea removida. La malla debe enjuagarse en agua destilada pura (ver ASTM D 1193) para remover el ácido. La solución de ácido nítrico debe ser manejada con cuidado.

Un vaso de precipitados de acero inoxidable o de acero al carbón puede ser usado como cátodo.

- Coulombímetro de cobre (como el usado en la Figura 17) debe ser llenado con una solución el descrito en el Párrafo de los reactivos. Las placas de cobre deben tener un mínimo de pureza de 99.9%.

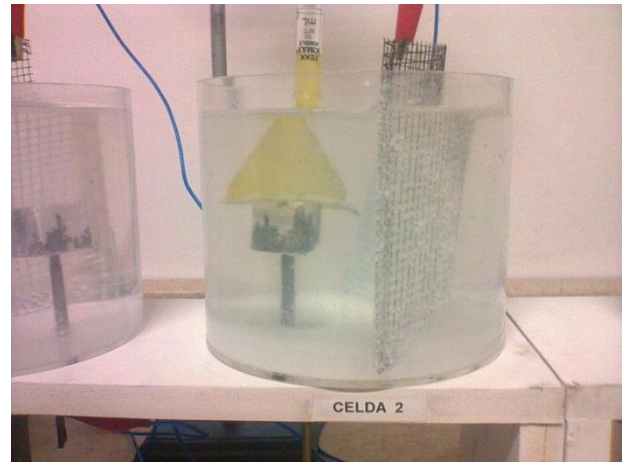
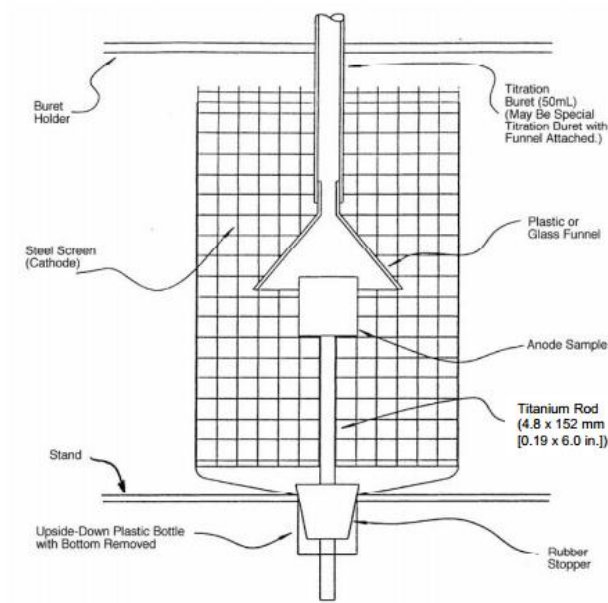


Figura 18 celda anódica (2)

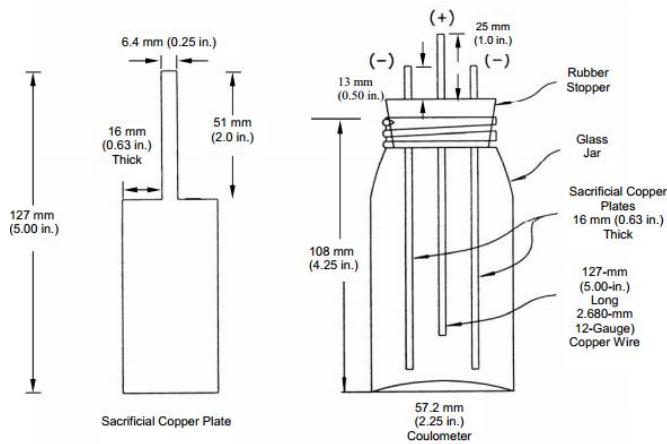


Figura 19 plato de sacrificio y coulumbímetro (2)

- Una fuente de alimentación de corriente directa constante (DC) puede usarse en conjunto con miliamperímetro de corriente directa (DC), como se muestra en la figura 21. La corriente directa impresa requerida en la prueba debe ser de 24 ± 0.2 mA.
- Cualquier número de muestras de ánodos pueden ser probadas a la vez conectando múltiples celdas de prueba en serie en el circuito, siempre y cuando la fuente de alimentación sea capaz de

proveer suficiente voltaje para mantener la corriente impresa a 24 ± 0.2 mA por cada celda de prueba.

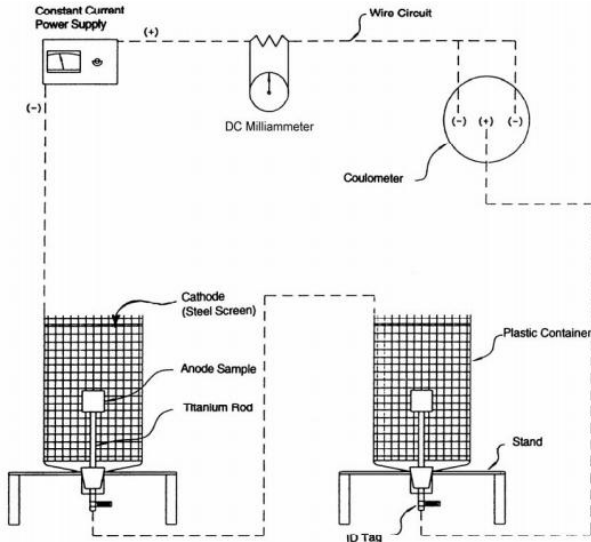


Figura 20 diagrama de conexión (2)

3.1.3 Reactivos

- Solución de pre-limpieza del ánodo: 50g de hidróxido de sodio (NaOH) deben ser disueltos en 1 L de agua destilada.
- Electrolito de agua de mar sintética: El electrolito debe ser preparado de acuerdo con ASTM D 1141. La adición de metales pesados traza no es necesaria. Debe prepararse suficiente electrolito en un lote sencillo antes de cada prueba.
- La solución del coulombímetro de cobre debe prepararse de la siguiente manera:
 - 100g de sulfato de cobre hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), grado reactivo
 - 27 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4), grado reactivo
 - 62 ml de etanol 95%, grado reactivo
 - 1 L de agua destilada
- La solución de post-limpieza del ánodo debe ser preparada como sigue:

Solución de ácido crómico

- 28 g de trióxido de cromo (CrO_3), grado reactivo
- 57.4 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4), 85% concentrado, grado reactivo
- 1400 ml de agua, grado reactivo

Se puede sustituir ácido nítrico concentrado por el trióxido de cromo.

- Los químicos usados para limpieza son peligrosos y se deben tomarlas precauciones adecuadas en su manejo y mezclas. Guantes de látex y lentes de protección deben de ser usados cuando se manejen soluciones de ácido y base en la limpieza y el coulumbímetro electrolítico. Se deben tomar precauciones para evitar respirar polvo del CrO_3 o fumarolas de soluciones de post limpieza.

3.1.4 Preparación de especímenes de prueba

El siguiente procedimiento debe usarse para preparar los especímenes de prueba:

- Corte una muestra cúbica de cada ánodo a probar de 16,000- mm^3 (1.0- in^3). Muestras individuales, con área superficial equivalente de 3,900- mm^2 (6.0 in^2), pueden ser moldeados en moldes de muestra. La muestra debe ser marcada apropiadamente con un número de identificación estampado en la superficie. Superficies moldeadas pueden ser incluidas en la muestra cuando la muestra es removida del ánodo o del molde de muestra.
- Taladre un hoyo de 13 mm (0.50 in.) de profundidad en el centro de una cara del cubo usando una broca de taladro No. 25 y una terraja de roscar 10-24.
- Sumerja cada muestra taladrada en la solución de pre-limpieza para ánodos por 5 min a $82\pm 6^\circ\text{C}$ ($180\pm 10^\circ\text{F}$). Enjuague en agua destilada.
- Sumerja brevemente la muestra en ácido nítrico concentrado para remover residuos negros de la superficie. Enjuague a fondo primero con agua destilada, luego con acetona, y seque en

el horno a $121 \pm 11^\circ\text{C}$ ($250 \pm 20^\circ\text{F}$) por 15 min.

- Deje que la muestra se enfríe en un ambiente de baja humedad (como un desecador), y pese en una balanza analítica al 0.1 mg más cercano.



Figura 21 espécimen de prueba



Figura 22 espécimen de prueba posterior al ensayo

3.1.5 Preparación del aparato de prueba

- Las barras de titanio deben ser cepilladas y ajustadas firmemente en el hoyo taladrado de la muestra. La barra debe ser empujada por el hoyo del tapón de hule de manera que aproximadamente 25 mm (1.0 in.) emerja del final del tapón.
- La celda de prueba debe ser preparada insertando los tapones, con ánodos unidos, a los contenedores de plástico e insertando las mallas catódicas como se muestra en la figura 19. Las celdas deben asegurarse al soporte de pruebas
- Si se usa un coulumbímetro de cobre, se deben seguir los siguientes procedimientos:
Corte una pieza 127 ± 13 -mm (5.00 ± 0.50 -in.) de alambre de cobre puro de 2.680-mm (calibre 12) y límpielo cuidadosamente con una lija No. 600. Enjuague el alambre en acetona y seque en un horno a $121 \pm 11^\circ\text{C}$ ($250 \pm 20^\circ\text{F}$) por 15 min. Deje el alambre enfriarse en un ambiente de baja humedad (como un desecador), y luego pese en una balanza analítica al 0.1 mg más cercano.

Prepare placas de cobre de sacrificio sin recubierta de la misma manera. Estas placas no necesitan ser pesadas.

Inserte el alambre de cobre pesado y las placas de cobre de sacrificio al tapón de hule como muestra la Figura 20.

- Las celdas de prueba, fuente de alimentación, y coulumbímetro de cobre (o integrador de corriente electrónico) deben ser conectados en serie como se muestra en la figura 21. La polaridad correcta debe ser observada con referencia a la fuente de alimentación.

3.1.6 Procedimiento

- El agua de mar sintética debe ser mezclada con un mínimo de 24 h antes del comienzo de la prueba (ej. burbujeo, agitador magnético, o paletas) para mezclar completamente la solución electrolítica.
- Las celdas de prueba deben ser llenadas con agua de mar aireada hasta 13mm (0.5 in.) del borde de los contenedores.
- El coulumbímetro debe ser llenado con solución de coulumbímetro de cobre hasta 13mm (0.50 in.) del fondo del tapón de hule.
- El coulumbímetro debe ser llenado con solución de coulumbímetro de cobre hasta 13mm (0.50 in.) del fondo del tapón de hule.
- La fuente de alimentación debe ser encendida y el voltaje y resistencia deben ser ajustados para dar una corriente de 24 ± 0.2 mA como mide el miliamperímetro. Esto provee una densidad de corriente de 6.2 A/m^2 (4.0 mA/in^2) para muestras de $3,870\text{-mm}^2$ (6.00-in^2). La corriente debe revisarse periódicamente por deslices durante la prueba y debe ajustarse a 24 ± 0.2 mA, como se es requerido.
- Las mediciones de operación del potencial de los ánodos tomadas con un electrodo de referencia

estándar, como un SCE, después de 3 h, 24 h, 48 h, 72 h, 336 h, y como se desee, deben ser realizadas con la corriente fluyendo. Los potenciales y la temperatura del agua de mar electrolítica debe ser reportada.

La punta de un electrodo de referencia o capilar de luggin debe ser acomodada a 1 mm (0.04 in.) de la superficie del ánodo. El potencial entre la referencia y la superficie del ánodo debe ser medido con un mili voltímetro DC digital de alta impedancia (10^6 ohms o mayor) (la terminal positiva unido a la barra de soporte del ánodo y la terminal negativa al electrodo de referencia). Con un voltímetro análogo (también de alta impedancia), las conexiones deben ser reversadas para obtener una lectura de escala (a no ser que el voltímetro sea de cero central o tenga switch de alternancia de polaridad). Un capilar de luggin es un tubo de vidrio con una pequeña apertura en un borde y una apertura más grande en el otro borde, en el cual el electrodo de referencia es insertado. Un enchufe de bentonita en el borde de apertura pequeña y el electrolito de la celda de prueba contenido en el tubo forma un puente salino o conexión electrolítica entre el electrodo de referencia y el ánodo. La polaridad, +/-, del potencial medido debe ser reportado en todos los casos.

- Las mediciones de evolución de hidrógeno deben empezarse después de al menos 72 h del tiempo transcurrido.

El borde del embudo de una bureta de 50-mL debe ser sumergido a la celda de prueba y asegurada como se muestra en la figura 19. El embudo debe ser de aproximadamente 6.4 mm (0.25 in.) de la superficie del cubo.

La bureta debe ser llenada por succión, y el nivel de líquido debe ser ajustado y reportado. La válvula de la bureta debe estar cerrada y el tiempo debe ser reportado. Debe revisarse que las buretas no tengan fugas de aire por la válvula antes de usarse.



Figura 23 medición de potencial a circuito cerrado

El gas hidrógeno debe recolectarse en la bureta por 24 h. La razón de evolución de hidrógeno depende de la eficiencia del ánodo. Si, para cualquier muestra, la cantidad de hidrógeno recolectado al final de las primeras ocho horas indica que la capacidad de la bureta es excedida, la recolección del gas debe entonces ser finalizada para esa muestra. Este tiempo de recolección debe ser reportado y ser usado en cálculos subsecuentes.

Para cada muestra, el volumen de hidrógeno recolectado y la duración de éstos deben ser reportados. Las buretas deben ser removidas cuando la recolección de hidrógeno haya sido completada.

- Con el orden de mantener la estabilidad de pH, el agua de mar debe ser cambiada cada cuatro o cinco días (ej. dos veces durante la prueba de dos semanas). El electrolito reciente debe ser aireado por 24 h antes del cambio de solución.
- Después de que la prueba se haya realizado por 336 h (dos semanas), el circuito debe ser interrumpido y las muestras removidas para limpieza. El agua de mar debe ser desechada adecuadamente.
- El cable catódico (central) debe ser removido del coulumbímetro de cobre, enjuagado en agua

destilada, y secado por 15 min a $121\pm 11^{\circ}\text{C}$ ($250\pm 20^{\circ}\text{F}$). El cable debe enfriarse en un ambiente de baja humedad (como un desecador) y pesarse al 0.1 mg más cercano en una balanza analítica.

- Con el orden de remover todos los productos de corrosión, las muestras anódicas deben ser limpiadas profundamente por inmersión en la solución de post-limpieza de ánodos durante 10 min a $82\pm 6^{\circ}\text{C}$ ($180\pm 10^{\circ}\text{F}$). Las muestras pueden ser suspendidas en la solución de limpieza usando un tornillo de acero inoxidable insertado en el ánodo para obtener limpieza uniforme.

Las muestras limpiadas deben enjuagarse profundamente en agua destilada y secadas. El tornillo debe removerse para enjuagar el hoyo taladrado. Las muestras deben secarse en un horno a $121\pm 11^{\circ}\text{C}$ ($250\pm 20^{\circ}\text{F}$) por 15 min, luego enfriarse en un ambiente de baja humedad (como un desecador) y pesarse al 0.1 mg más cercano en una balanza analítica.

3.1.7 Cálculos

- Capacidad de corriente, mediante el método de pérdida de masa

$$\text{Capacidad de corriente (ampere} \cdot \text{hora / kilogramo)} = \frac{C}{W} \times 1000 \quad (3.1)$$

donde:

C = carga total a través de la celda en dos semanas (336 horas) de prueba (ampere • hora). Para el coulumbímetro:

$$C = 0.8433 W_{\text{Cu}}$$

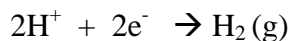
W = pérdida de masa de las muestras de ánodos

Para el coulumbímetro de cobre:

W_{Cu} = el incremento de masa del cable de cátodo de cobre al final de la prueba (gramos).

- Eficiencia, mediante el método de evolución de hidrógeno

La eficiencia del ánodo debe ser calculada para cada muestra como muestra la ecuación:



Los cálculos de eficiencia del ánodo deben realizarse como muestra la Ecuación (3.2):

$$\text{Eficiencia del ánodo} = \frac{I \times 100}{I + \frac{182V}{t}} \quad (3.2)$$

donde:

I = corriente impresa en miliamperios

V = Volumen de hidrógeno desprendido en el tiempo t (mL)

t = Tiempo transcurrido de la colección de hidrógeno (minutos)

NOTA: La constante de conversión (132) fue deducida a partir las condiciones y consideraciones del laboratorio de práctica. La fórmula para el cálculo de eficiencia (3.2) considera que únicamente se recolecta H₂, sin embargo la cantidad de vapor de agua no es pequeña para despreciarse. Para cálculos más precisos John N. Murray y Richard A. Hays (21), proponen el ajuste a la fórmula (3.3) en la que se refleja la temperatura del gas recolectado, la presión atmosférica en la que se lleva a cabo la prueba y el volumen de H₂ total recolectado considerando el vapor de agua evolucionado durante la prueba:

$$\text{Eficiencia del ánodo} = \frac{I \times 100}{I + \frac{182V}{t} \times \frac{273.1}{273.1 + C} \times \frac{(P - vp)}{760}} \quad (3.3)$$

Donde:

C = temperatura de la celda en °C

P = presión atmosférica en mmHg

vp = presión vapor de agua en mmHg

En este trabajo, se utiliza la fórmula 3.2 para los cálculos de eficiencia ya que el procedimiento estándar NACE-TM-190_2006 así lo determina.

4 ANÁLISIS Y RESULTADOS

4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se diseñó un experimento de mezclas con diferentes composiciones de aleantes en los ánodos de aluminio. La composición química de los ánodos de aluminio se analiza en el espectro de emisión de chispa Mod. Q6 COULUMBUS.

Se realizaron 16 pruebas con diferentes composiciones de los aleantes en los ánodos de aluminio de acuerdo al diseño de experimentos. Los resultados de las pruebas experimentales se muestran en la tabla No. 7:

Composición de aleantes					Capacidad de corriente AH/Kg	Eficiencia %	Potencial a circuito cerrado Volts
%Si	% Fe	% Zn	% In	% Al			
0.037	0.061	3.454	0.019	96.42	2517	91.28	-1.049
0.055	0.044	6.210	0.019	93.67	2529	95.27	-1.031
0.044	0.036	5.713	0.016	94.19	2589	94.24	-1.034
0.071	0.088	3.728	0.012	96.09	2599	92.97	-1.027
0.057	0.052	6.024	0.022	93.84	2537	95.27	-1.033
0.076	0.086	4.249	0.016	95.57	2540	91.92	-1.038
0.062	0.091	4.219	0.016	95.61	2510	89.26	-1.045
0.058	0.088	4.103	0.014	95.73	2556	90.78	-1.033
0.046	0.038	5.728	0.015	94.17	2546	93.23	-1.035
0.036	0.075	4.501	0.018	95.37	2524	91.35	-1.037
0.041	0.074	4.238	0.022	95.63	2511	91.16	-1.040
0.044	0.051	5.063	0.021	94.82	2314	92.09	-1.037
0.041	0.058	5.144	0.022	94.73	2380	89.41	-1.037
0.039	0.078	5.231	0.021	94.63	2398	90.65	-1.051
0.039	0.047	5.628	0.020	94.26	2350	90.03	-1.035
0.040	0.055	3.000	0.017	96.89	2438	91.32	-1.037

Tabla 10 Diseño de experimento de mezclas y resultados de pruebas

Los resultados experimentales de las pruebas electroquímicas son analizados en el software **STATGRAPHICS**, los cuales nos arrojan los siguientes resultados:

4.2 Atributos del Diseño de mezclas

Clase de diseño: Mezcla

Nombre del Diseño: Vértices extremos

Diseño Base

Número de componentes: 5

Número de respuestas: 3

Número de corridas: 16

Tipo de modelo: Cuadrático

Aleatorio: No

<i>Componentes</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>
% Si	0.035	0.1
% Fe	0.03	0.1
% Zn	2.5	6.5
% In	0.012	0.027
% Al	93.273	97.425

Total mezcla = 100.0

<i>Respuestas</i>	<i>Unidades</i>
Capacidad de Corriente	AH / Kg
Eficiencia	%
Potencial a circuito	Volts

El StatAdvisor*

Ha creado un diseño Vértices extremos el cual estudiará los efectos de 5 componentes en 16 corridas. El diseño deberá ser ejecutado en un solo bloque. El orden de los experimentos no ha sido aleatorio. Si hay variables ocultas presentes, ellas pueden distorsionar los resultados. Puesto que el modelo seleccionado es cuadrático, el diseño intentará ajustar un modelo tanto con términos de primer orden como de segundo.

* StatAdvisor es el cuadro de diálogo del software **STATGRAPHICS** que nos indica como se realizan los cálculos y los resultados del experimento.

4.3 ANOVA para Capacidad de Corriente

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo Cuadrático	107105.	10	10710.5	11.00	0.0082
Error total	4869.02	5	973.804		
Total (corr.)	111974.	15			

R-cuadrada = 95.6516 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 86.9549 por ciento

Error estándar del est. = 31.2058

Error absoluto medio = 15.0292

Estadístico Durbin-Watson = 1.97053 (P=0.4776)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.0535365

El StatAdvisor

Esta tabla muestra un análisis de varianza para el modelo cuadrático actualmente seleccionado.

Dado que el valor-P para este modelo es menor que 0.05, existe una relación estadísticamente significativa entre Capacidad de Corriente y los componentes, con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 95.6516% de la variabilidad en Capacidad de Corriente. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 86.9549%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 31.2058. El error medio absoluto (MAE) de 15.0292 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%.

4.4 Cuadrático Resultados de Ajuste de Modelo para Capacidad de Corriente

		<i>Error</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Estándar</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
A:% Si	3.18529E6	1.17158E6		
B:% Fe	35433.0	16286.5		
C:% Zn	2547.02	174.149		
D:% In	-781805.	191595.		
E:% Al	3293.1	295.186		
AC	-3.15465E6	1.18592E6	-2.66008	0.0449
AE	-3.37044E6	1.21619E6	-2.77131	0.0393
BC	-202132.	35479.3	-5.69717	0.0023
BD	3.87553E7	8.90221E6	4.35345	0.0073
CD	782375.	225043.	3.47656	0.0177
CE	1255.91	536.907	2.33915	0.0665

R-cuadrada = 95.6516 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 86.9549 por ciento

Error estándar del est. = 31.2058

Error absoluto medio = 15.0292

Estadístico Durbin-Watson = 1.97053 (P=0.4776)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.0535365

El StatAdvisor

Esta ventana muestra la ecuación del modelo cuadrático ajustado. La ecuación del modelo ajustado es

$$\begin{aligned} \text{Capacidad de Corriente} = & 3.18529E6 * \% \text{ Si} + 35433.0 * \% \text{ Fe} + 2547.02 * \% \text{ Zn} - 781805. * \% \text{ In} + \\ & 3293.1 * \% \text{ Al} - 3.15465E6 * \% \text{ Si} * \% \text{ Zn} - 3.37044E6 * \% \text{ Si} * \% \text{ Al} - 202132. * \% \text{ Fe} * \% \text{ Zn} + \\ & 3.87553E7 * \% \text{ Fe} * \% \text{ In} + 782375. * \% \text{ Zn} * \% \text{ In} + 1255.91 * \% \text{ Zn} * \% \text{ Al} \quad (4.1) \end{aligned}$$

en donde los valores de los componentes se especifican en pseudo-componentes

4.5 Optimizar Respuesta para Capacidad de Corriente

Optimizar Respuesta

Meta: maximizar Capacidad de Corriente

Valor óptimo = 2678.59

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
% Si	0.035	0.1	0.0999943
% Fe	0.03	0.1	0.03
% Zn	2.5	6.5	6.5
% In	0.012	0.027	0.012
% Al	93.273	97.425	93.358

El StatAdvisor

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza Capacidad de Corriente sobre la región indicada.

Optimizar Respuesta

Meta: minimizar Capacidad de Corriente

Valor óptimo = 2310.93

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
% Si	0.035	0.1	0.035
% Fe	0.03	0.1	0.0999999
% Zn	2.5	6.5	2.5
% In	0.012	0.027	0.0269878
% Al	93.273	97.425	97.338

El StatAdvisor

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual minimiza Capacidad de Corriente sobre la región indicada.

4.6 ANOVA para eficiencia

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo Cuadrático	50.3883	10	5.03883	13.97	0.0047
Error total	1.80404	5	0.360807		
Total (corr.)	52.1923	15			

R-cuadrada = 96.5435 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 89.6304 por ciento

Error estándar del est. = 0.600672

Error absoluto medio = 0.252615

Estadístico Durbin-Watson = 2.4174 (P=0.7893)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.210781

El StatAdvisor

Esta tabla muestra un análisis de varianza para el modelo cuadrático actualmente seleccionado. Dado que el valor-P para este modelo es menor que 0.05, existe una relación estadísticamente significativa entre Eficiencia y los componentes, con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 96.5435% de la variabilidad en Eficiencia. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 89.6304%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.600672. El error medio absoluto (MAE) de 0.252615 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%.

4.7 Cuadrático Resultados de Ajuste de Modelo para Eficiencia

		<i>Error</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Estándar</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
A:% Si	131452.	32045.0		
B:% Fe	74254.9	31406.6		
C:% Zn	95.4883	2.56911		
D:% In	-1181.0	689.255		
E:% Al	88.3754	3.11871		
AB	-566227.	118401.	-4.78228	0.0050
AC	-131947.	32708.2	-4.03406	0.0100
AD	712830.	312295.	2.28255	0.0713
AE	-127639.	32012.7	-3.98713	0.0105
BC	-75489.2	31927.7	-2.36438	0.0644
BE	-74375.8	31884.3	-2.33268	0.0670

R-cuadrada = 96.5435 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 89.6304 porciento

Error estándar del est. = 0.600672

Error absoluto medio = 0.252615

Estadístico Durbin-Watson = 2.4174 (P=0.7893)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.210781

El StatAdvisor

Esta ventana muestra la ecuación del modelo cuadrático ajustado. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Eficiencia} = 131452.\% \text{ Si} + 74254.9\% \text{ Fe} + 95.4883\% \text{ Zn} - 1181.0\% \text{ In} + 88.3754\% \text{ Al} - 566227.\% \text{ Si}\% \text{ Fe} - 131947.\% \text{ Si}\% \text{ Zn} + 712830.\% \text{ Si}\% \text{ In} - 127639.\% \text{ Si}\% \text{ Al} - 75489.2\% \text{ Fe}\% \text{ Zn} - 74375.8\% \text{ Fe}\% \text{ Al} \quad (4.2)$$

en donde los valores de los componentes se especifican en pseudo-componentes.

4.8 Optimizar Respuesta para Eficiencia

Optimizar Respuesta

Meta: maximizar Eficiencia

Valor óptimo = 95.0

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
% Si	0.035	0.1	0.0646563
% Fe	0.03	0.1	0.0320661
% Zn	2.5	6.5	2.81886
% In	0.022	0.027	0.0224437
% Al	93.273	97.425	97.062

El StatAdvisor

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza eficiencia sobre la región indicada.

Optimizar Respuesta

Meta: minimizar Eficiencia

Valor óptimo = 87.3051

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
% Si	0.035	0.1	0.0350001
% Fe	0.03	0.1	0.1
% Zn	2.5	6.5	2.50001
% In	0.012	0.027	0.027
% Al	93.273	97.425	97.338

El StatAdvisor

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual minimiza Eficiencia sobre la región indicada.

4.9 ANOVA para Potencial a Circuito Cerrado

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo Cuadrático	0.000542152	8	0.000067769	5.93	0.0149
Error total	0.0000799854	7	0.0000114265		
Total (corr.)	0.000622137	15			

R-cuadrada = 87.1435 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 72.4503 por ciento

Error estándar del est. = 0.00338031

Error absoluto medio = 0.00173538

Estadístico Durbin-Watson = 2.47965 (P=0.8231)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.327409

El StatAdvisor

Esta tabla muestra un análisis de varianza para el modelo cuadrático actualmente seleccionado. Dado que el valor-P para este modelo es menor que 0.05, existe una relación estadísticamente significativa entre Potencial a circuito cerrado y los componentes, con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 87.1435% de la variabilidad en Potencial a circuito cerrado. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 72.4503%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.00338031. El error medio absoluto (MAE) de 0.00173538 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%.

4.10 Cuadrático Resultados de Ajuste de Modelo para Potencial a Circuito

Cerrado

		<i>Error</i>	<i>Estadística</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Estándar</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
A:% Si	-0.5969	1.13799		
B:% Fe	-383.457	102.181		
C:% Zn	-1.0373	0.00761044		
D:% In	2.15926	4.38574		
E:% Al	-1.07766	0.0187339		
AE	9.07096	3.11549	2.91157	0.0226
BC	386.374	104.18	3.7087	0.0076
BE	393.603	104.498	3.76659	0.0070
DE	-15.67	7.98518	-1.96239	0.0905

R-cuadrada = 87.1435 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 72.4503 por ciento

Error estándar del est. = 0.00338031

Error absoluto medio = 0.00173538

Estadístico Durbin-Watson = 2.47965 (P=0.8231)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.327409

El StatAdvisor

Esta ventana muestra la ecuación del modelo cuadrático ajustado. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Potencial a circuito cerrado} = -0.5969\% \text{ Si} - 383.457\% \text{ Fe} - 1.0373\% \text{ Zn} + 2.15926\% \text{ In} - 1.07766\% \text{ Al} + 9.07096\% \text{ Si}\% \text{ Al} + 386.374\% \text{ Fe}\% \text{ Zn} + 393.603\% \text{ Fe}\% \text{ Al} - 15.67\% \text{ In}\% \text{ Al} \quad (4.3)$$

en donde los valores de los componentes se especifican en pseudo-componentes.

4.11 Optimizar Respuesta de Modelo para Potencial a Circuito Cerrado

Optimizar Respuesta

Meta: minimizar Potencial a circuito cerrado

Valor óptimo = -1.05394

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
% Si	0.035	0.1	0.0350001
% Fe	0.03	0.1	0.0999999
% Zn	2.5	6.5	2.5
% In	0.012	0.027	0.027
% Al	93.273	97.425	97.338

El StatAdvisor

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual minimiza Potencial a circuito cerrado sobre la región indicada.

Optimizar Respuesta

Meta: maximizar Potencial a circuito cerrado

Valor óptimo = -1.01645

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
% Si	0.035	0.1	0.0999988
% Fe	0.03	0.1	0.03
% Zn	2.5	6.5	6.5
% In	0.012	0.027	0.0120011
% Al	93.273	97.425	93.358

El StatAdvisor

Esta tabla muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza Potencial a circuito cerrado sobre la región indicada.

4.12 Potenciometría y Potencial a circuito abierto

Se realizaron pruebas de potenciometría y potencial a circuito abierto de acuerdo a la norma ASTM G-5 94 a 4 muestras con las siguientes composiciones en la tabla 9 y se obtuvieron las curvas de polarización:

%Si	%Fe	%Zn	%In	%Al
0.065	0.083	4.993	0.016	94.890
0.072	0.093	5.499	0.017	94.310
0.057	0.077	4.431	0.015	95.410
0.052	0.069	3.907	0.020	95.960

Tabla 11 Composiciones de aleantes de las probetas

- Potenciometría

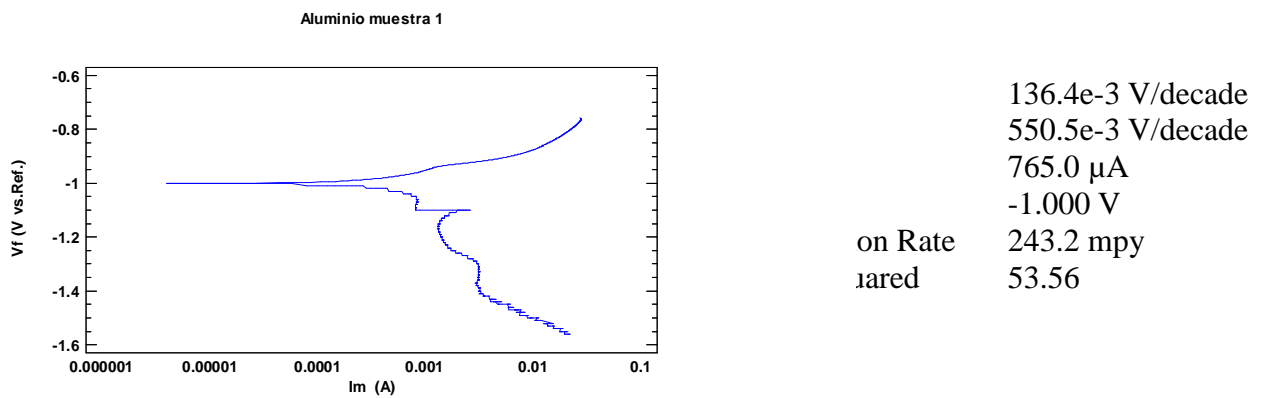
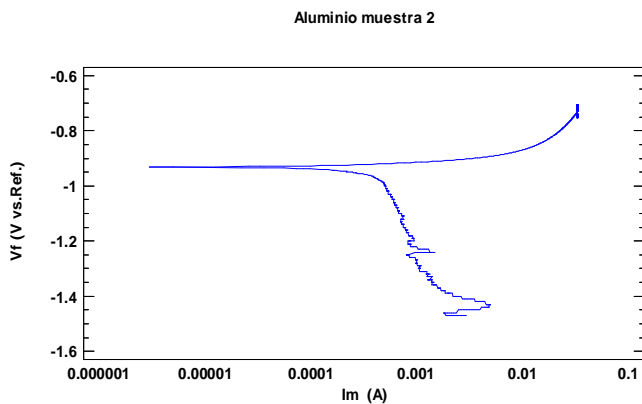
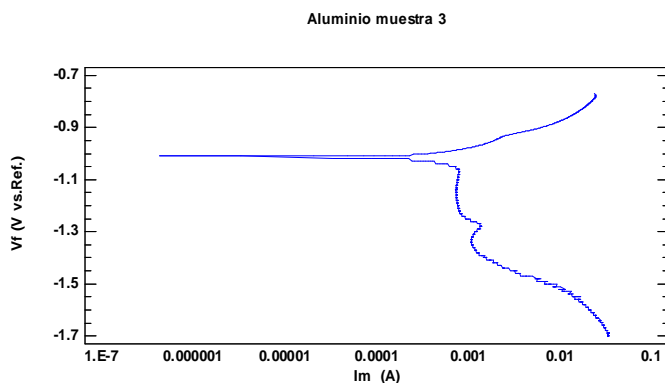


Figura 24 curva de polarización muestra 1



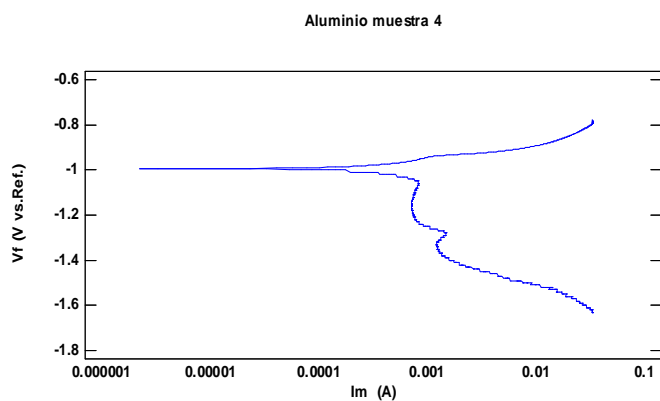
94.10e-3 V/decade
 912.1e-3 V/decade
 487.0 μ A
 -931.0 mV
 on Rate
 uared 154.9 mpy
 103

Figura 25 curva de polarización muestra 2



117.9e-3 V/decade
 629.5e-3 V/decade
 476.0 μ A
 -1.010 V
 Rate
 ed 136.3 mpy
 189.9

Figura 26 curva de polarización muestra 3



94.40e-3 V/decade
 629.9e-3 V/decade
 450.0 μ A
 -994.0 mV
 1 Rate
 red 126.2 mpy
 152.1

Figura 27 curva de polarización muestra 4

Las curvas de polarización de las muestras no existen zonas claras de pasivación (potenciales superiores a E_{coor}) y se observan zonas de activación (potenciales inferiores a E_{coor}). En las 4 muestras el potencial de corrosión E_{coor} es mayor a $-1.03V$, que es el mínimo requerido para ánodos de aluminio. La velocidad de corrosión (Corrosion Rate) esta expresada en milímetros por año.

- Potencial a circuito abierto

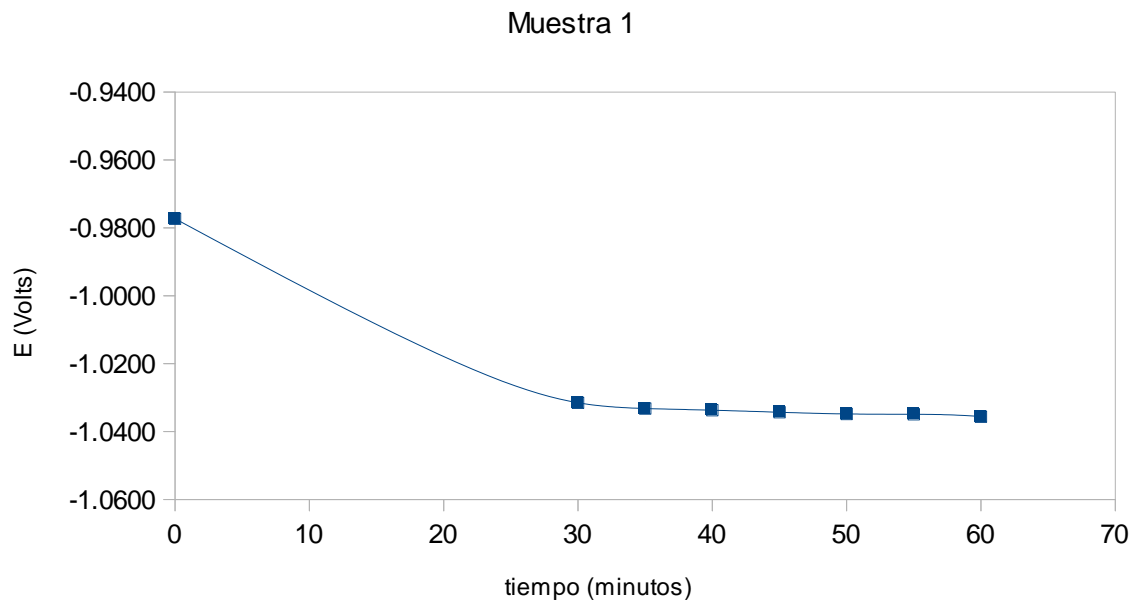


Figura 28 potencial a circuito abierto muestra 1

Muestra 2

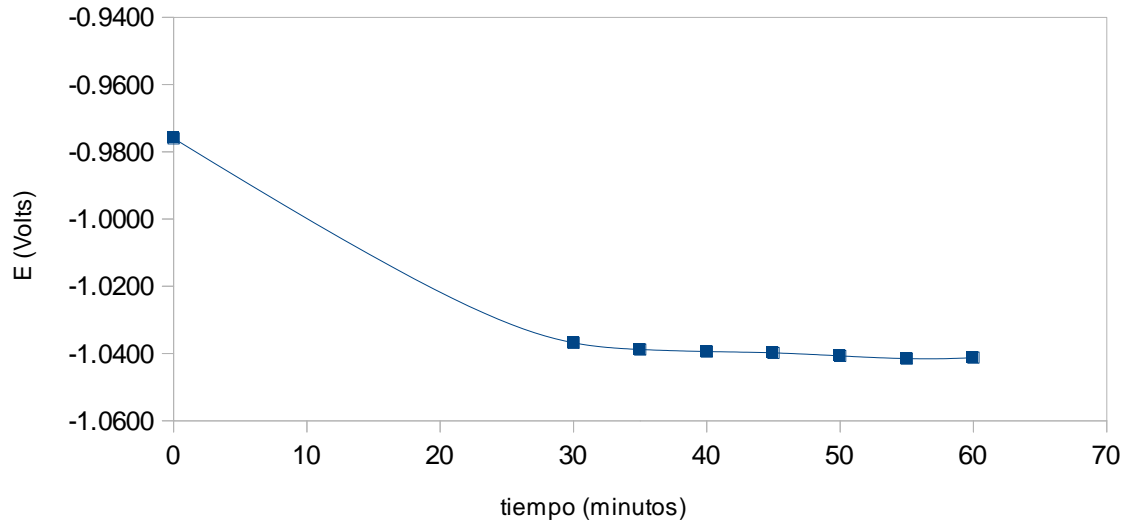


Figura 29 potencial a circuito abierto muestra 2

Muestra 3

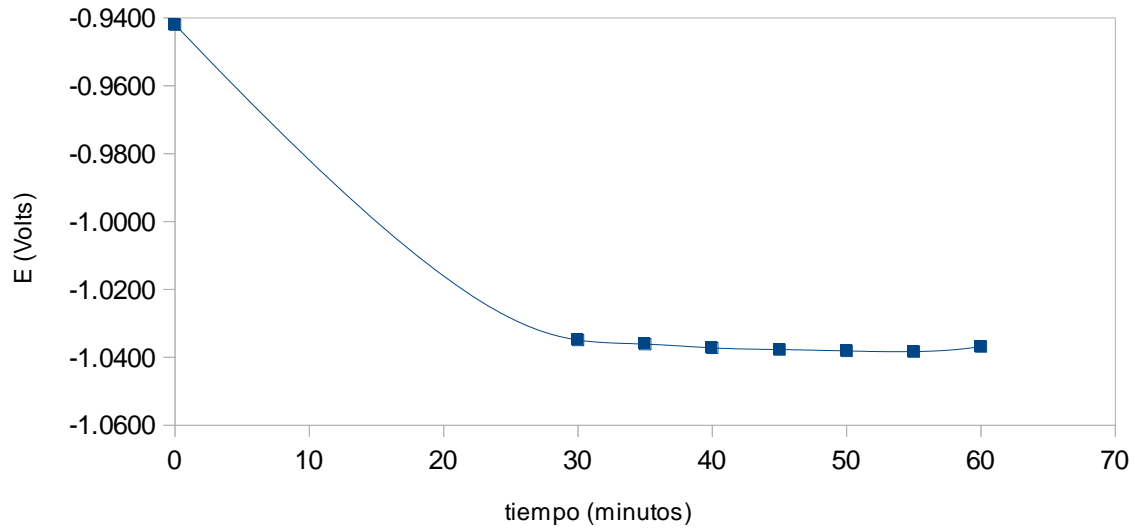


Figura 30 potencial a circuito abierto muestra 3

Muestra 4

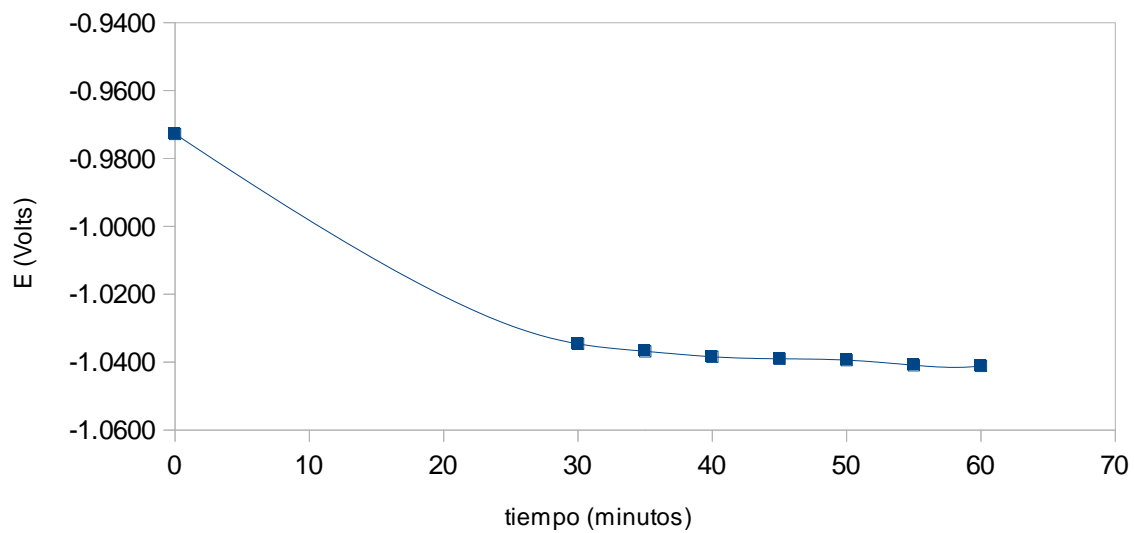


Figura 31 potencial a circuito abierto muestra 4

5 CONCLUSIONES

- 1.- De acuerdo a los resultados estadísticos del Análisis de Varianza (ANOVA) en el software **STATGRAPHICS** que cada uno de los componentes (aleantes y contaminantes) tienen una relación estadísticamente significativa en las propiedades electroquímicas con un nivel de confianza del 95%. Por lo tanto, las proporciones de los aleantes y contaminantes contribuyen a determinar las propiedades electroquímicas de los ánodos de aluminio.
- 2.- Se obtuvieron ecuaciones de regresión (ecuaciones: 4.1, 4.2 y 4.3) para calcular los valores de Capacidad de Corriente, Eficiencia y Potencial a Circuito Cerrado, siendo las variables las proporciones de los elementos Fe, In, Si, Zn y Al.
- 3.- En los resultados del Diseño de experimentos cada variable de respuesta (Capacidad de corriente, eficiencia y potencial a circuito cerrado) depende de las proporciones de cada elemento. Las proporciones que maximizan la capacidad de Corriente, no maximizan la eficiencia ni minimizan el potencial a circuito cerrado. En consecuencia las proporciones que maximizan eficiencia y minimizan potencial a circuito cerrado no maximizan a las otras variables de respuesta.
- 4.- La máxima Capacidad de Corriente de 2678 A•H/Kg se obtiene con la proporción de indio de 0.012%, y cinc 6.5% que están fuera de los rangos de aceptación requerido en la Norma NRF-126-PEMEX-2011 mínimo en indio 0.016% y máximo en cinc 5.75%.
- 5.- La máxima eficiencia de 95% y el mínimo Potencial a Circuito Cerrado -1.054V se obtienen con las proporciones de los componentes dentro de la especificación de la Norma NRF-126-PEMEX-2011.
- 6.- EL hierro que es contaminante contribuye a disminuir la Capacidad de Corriente y Eficiencia ya que los valores máximos se obtienen con el límite bajo y los valores mínimos con el límite alto; sin embargo contribuye a disminuir el Potencial a Circuito Cerrado conforme aumenta su proporción.
- 7.- El silicio, considerado como contaminante, contribuye a incrementar los valores en la Capacidad de Corriente y Eficiencia; por el contrario contribuye en el incremento del valor en el Potencial a Circuito cerrado.

8.- Se pueden obtener valores dentro de especificación de la norma NRF-126-PEMEX-2011 en Eficiencia y Potencial a circuito cerrado y aproximado en Capacidad de corriente con la siguiente composición obtenida a partir de las ecuaciones de regresión 4.1, 4.2 y 4.3:

Composición de aleantes					Capacidad de corriente	Eficiencia	Potencial a circuito cerrado
%Si	% Fe	% Zn	% In	% Al	AH/Kg	%	Volts
0.081	0.062	5.75	0.016	94.091	2652	95.2365	-1.039

9.- Las curvas de polarización muestran capacidad de trabajo de los ánodos.

10.- Las curvas de potencial a circuito abierto corroboran los resultados del potencial a circuito cerrado ya que se encuentran $< -1.03V$.

6 APÉNDICE

La empresa APC Procesadora Anáhuac S.A de C.V. fabrica y distribuye ánodos de diversos tipos que cumplen con los estándares requeridos en la industria (Imágenes 34 a 37).



Figura 32 ánodo para barco



Figura 33 ánodo para barco



Figura 34 ánodo para barco



Figura 35 ánodo para bomba

Es posible demostrar el efecto de aleantes y contaminantes para los ánodos de cinc, siguiendo la metodología desarrollada en éste trabajo de tesis con el diseño de experimento de mezcla mostrado en la tabla 12.

Composición de aleantes					Capacidad de corriente AH/Kg	Eficiencia %	Potencial a circuito cerrado Volts
% Cd	% Al	% Si	% Fe	% Zn			
0.1500	0.1000	0.0400	0.0020	99.7080			
0.0250	0.5000	0.0400	0.0020	99.4330			
0.1500	0.5000	0.0400	0.0020	99.3080			
0.0250	0.1000	0.1250	0.0020	99.7480			
0.1500	0.1000	0.1250	0.0020	99.6230			
0.0250	0.5000	0.1250	0.0020	99.3480			
0.1500	0.5000	0.1250	0.0050	99.2200			
0.1500	0.5000	0.1250	0.0020	99.2230			
0.0250	0.1000	0.0400	0.0050	99.8300			
0.1500	0.1000	0.0400	0.0050	99.7050			
0.0250	0.5000	0.0400	0.0050	99.4300			
0.1500	0.5000	0.0400	0.0050	99.3050			
0.0250	0.1000	0.1250	0.0050	99.7450			
0.1500	0.1000	0.1250	0.0050	99.6200			
0.0250	0.5000	0.1250	0.0050	99.3450			
0.0250	0.1000	0.0400	0.0020	99.8330			

Tabla 12 Diseño de experimentos de mezcla para ánodos de cinc.

7 BIBLIOGRAFÍA

1. **NACE INTERNATIONAL, The corrosion society.** NACE-RP0387-99 Item No. 21036. *Standard Recommended Practice.* 1999.
2. **NACE INTERNATIONAL, The corrosion society.** NACE-TM-190_2006 Item No. 21221. *Standard Test Method.* 2006.
3. **PW Jeffrey, W Halliop.** *Aluminium Anode Alloy.* s.l. : European Patent Application EP0209402, 1987.
4. **Humberto Gutiérrez, Román de la Vara.** *Análisis y Diseño de Experimentos 2a Ed.* s.l. : McGraw-Hill, 2008. ISBN 970-10-6526-3.
5. **Juan Mendoza Flores, Rubén Durán Romero, Joan Genescá Llongueras.** *Espectroscopía de impedancia Electroquímica en Corrosión.* s.l. : Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM.
6. **Greef R., Peat R., Peter L.M., Robinson J.** *Instrumental Methods in Electrochemistry.* s.l. : Ellis Horwood Ltd.
7. **Goodisman, Jerry.** *Electrochemistry: Theoretical Foundations.* 1987. ISBN 0-41-82850-5.
8. **Perez, Nestor.** *Electrochemistry and Corrosion Science.* s.l. : Kluwer Academic Publishers, (2004). ISBN 1-4020-7860-9.
9. **W. von Baeckmann, W.Schwenk, W.Prinz.** *Handbook of Cathodic Corrosion Protection 3rd Edition.* s.l. : Elsevier Science, 1997. ISBN 0-88415-0569.
10. **R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, 4th Edition.** *Corrosion and Corrosion Control.* s.l. : WILEY INTERSCIENCE, 2007. ISBN 978-0-471-73279-2.
11. **Talbot, David Talbot and James.** *Corrosion science and technology.* s.l. : CRC series in materials science and technology, 1997. ISBN 0-8493-8224-6.

12. **Hack, Harvey P.** *Designing Cathodic Protection Systems for Marine Structures and Vehicles*. s.l. : Harvey P. Hack, 1999. ISBN 0-8031-2623-9.
13. *Diseño Anodos de Sacrificio*. **Francia, Samuel Rosario**. 13, 37 – 44, s.l. : Revista del Instituto de Investigación FIGMMG, 2004, Vol. 7. ISBN 1561-0888.
14. **Faulkner, Allen J. Bard and Larry R.** *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. s.l. : WILEY INTERSCIENCE, 2001. ISBN 0-471-04372-9.
15. **Roberge, Pierre R.** *Handbook of Corrosion Engineering*”. s.l. : McGraw-Hill, 1999. ISBN 0-07-076516-2.
16. **Skoog, Holler, Nieman.** *Principios de análisis instrumental 5ª edición*. s.l. : McGraw-Hill, 2001. ISBN 0-03-002078-6.
17. *Quality Control Testing of Aluminium Anodes T-7L-2 Task Group Progress Report*. **J. F. Brown Jr.** s.l. : NACE, 1984.
18. *Long Term Performance of Aluminium Anodes in Seawater*. **K. E. Lucas, M. H. Peterson, R. J. Guanti**. s.l. : NACE, 1989.
19. *The Aluminium Anode in Deep Ocean Environments*. **Schrieber, C. F.** s.l. : NACE, 1989.
20. *Quality Assurance of Aluminium Sacrificial Anodes for Offshore Applications - A Practical Approach*. **Brittol, Jim**. s.l. : NACE, 1993.
21. *Testing Indium Activated, Aluminium Alloys Using NACE TM0190-90 and Long Term Exposures*. **John N. Murray, Richard A. Hays, Keith E. Lucas**. s.l. : NACE, 1993.
22. *Diseño de Aleaciones para Anodos de Sacrificio Sustentables*. **Verduzco, Guillermo Salas y Laura**. s.l. : Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
23. ASTM G-5 94 (Reapproved) Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. s.l. : ASTM, 2004.
24. ASTM D 1141 – 98 (Reapproved) Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water.

s.l. : ASTM, 2008.

25. Norma NRF-126-PEMEX 2011. *Ánodos de Aluminio*. s.l. : PEMEX, 2011.