



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUIMICA



---

**“ADMINISTRACIÓN DE LA CORROSIÓN EXTERNA  
EN DUCTOS: ESTUDIO EN LABORATORIO”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q.M. ADRIAN SOSA DOMÍNGUEZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**ENERO, 2013**



**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección  
Del Dr. René Antaño López**

# **Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica**

REALIZADO POR:

I.Q.M. ADRIAN SOSA DOMÍNGUEZ

DIRIGIDA POR:

DR. RENÉ ANTAÑO LÓPEZ

## **SINODALES**

DRA. JULIETA TORRES GONZÁLEZ

---

Firma

DR. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ

---

Firma

M. en C. JOSÉ MOJICA GÓMEZ

---

Firma

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	X
RESUMEN	
ABSTRACT	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	4
II.1 Definición de corrosión	4
II.2 Diferentes formas de corrosión clasificadas por su apariencia	5
II.2.1 Grupo 1: Corrosión identificable por inspección visual	6
II.2.2 Grupo 2: Corrosión que requiere medios suplementarios de inspección para su identificación	6
II.2.3 Grupo 3: Corrosión que requiere inspección por microscopio	7
II.3 Importancia actual de la corrosión	7
II.4 Clasificación de la corrosión en base a los mecanismos de ataque	9
II.5 Corrosión en diferentes ambientes	10
II.6 Electrolitos	10
II.6.1 Suelos	11
II.6.1.1 Composición del suelo	12
II.6.1.2 Clasificación de suelos	13
II.6.1.2.1 Arcillas	15
II.7 Corrosión en ambientes e industrias específicas	18
II.7.1 Corrosión en operaciones de producción de petróleo	18
II.7.1.1 Corrosión en tuberías	18
II.7.1.1.1 Causas de corrosión en tuberías	20
II.7.1.1.2 Control y prevención de la corrosión	23
II.7.1.1.2.1 Selección de materiales	23

II.7.1.1.2.2 Protección con recubrimientos anticorrosivos para tuberías enterradas y/o sumergidas	24
II.7.1.1.2.2.1 Tipos de recubrimientos corrosivos	25
II.7.1.1.2.2.2 Selección de los recubrimientos anticorrosivos	27
II.7.1.2 Medición de corrosión en suelos	28
II.7.1.3 Administración de la corrosión	29
II.8 Espectroscopia de impedancia electroquímica	30
II.9 Ruido electroquímico	32
III. HIPÓTESIS	34
IV. OBJETIVOS	34
IV.1 General	34
IV.2 Particulares	34
V. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL	36
V.1 Materiales	36
V.1.1 Celdas de prueba	36
V.1.2 Suelo modelo	36
V.1.2.1 Bentonita de sodio	36
V.1.2.2 Bentonita de calcio	37
V.1.3 Electroodos	37
V.1.4 Equipo	39
V.2 Diseño experimental	40
V.2.1 Etapa 1. Variables que afectan para la realización de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica	40
V.2.2 Etapa 2. Variables que afectan para la realización de pruebas de ruido electroquímico	41
V.2.3 Etapa 3. Pruebas de impedancia y ruido electroquímico al ducto sin recubrimiento	43
V.2.3.1 Preparación del ducto sin recubrimiento	43

V.2.3.2 Experimentos Electroquímicos	45
V.2.4 Etapa 4. Pruebas de impedancia y ruido electroquímico al ducto con recubrimiento orgánico	47
V.2.4.1 Experimentos Electroquímicos	47
VI. RESULTADOS	50
VI.1 Etapa 1. Variables que afectan para la realización de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica	50
VI.1.1 Bentonita de sodio	51
VI.1.1.1 EW acero inoxidable 304 y CE acero inoxidable 304	51
VI.1.1.1.1 Distancia de electrodos 1 cm	51
VI.1.1.1.2 Distancia de electrodos 2 cm	53
VI.1.1.2 EW acero al carbono A34 y CE acero al carbono A34	55
VI.1.1.2.1 Distancia de electrodos 1 cm	55
VI.1.1.2.2 Distancia de electrodos 2 cm	57
VI.1.2 Bentonita de calcio	59
VI.1.2.1 EW acero inoxidable 304 y CE acero inoxidable 304	59
VI.1.2.1.1 Distancia de electrodos 1 cm	59
VI.1.2.1.2 Distancia de electrodos 2 cm	61
VI.1.2.2 EW acero al carbono A34 y CE acero al carbono A34	63
VI.1.2.2.1 Distancia de electrodos 1 cm	63
VI.1.2.2.2 Distancia de electrodos 2 cm	65
VI.1.3 Comparación de resultados	67
VI.2 Etapa 2. Variables que afectan para la realización de pruebas de ruido electroquímico	75
VI.2.1 Electrodo Pequeños	75
VI.2.1.1 Bentonita de sodio	75
VI.2.1.1.1 EW acero al carbono A34 y CE acero al carbono A34	75
VI.2.1.1.1.1 Distancia 1 cm	75
VI.2.1.1.1.2 Distancia 2 cm	76

VI.2.1.1.2 EW acero inoxidable 304 y CE acero inoxidable 304	76
VI.2.1.1.2.1 Distancia 1 cm	76
VI.2.1.1.2.2 Distancia 2 cm	77
VI.2.1.2 Bentonita de calcio	77
VI.2.1.2.1 EW acero al carbono A34 y CE acero al carbono A34	77
VI.2.1.2.1.1 Distancia 1 cm	77
VI.2.1.2.1.2 Distancia 2 cm	78
VI.2.1.2.2 EW acero inoxidable 304 y CE acero inoxidable 304	78
VI.2.1.2.2.1 Distancia 1 cm	78
VI.2.1.2.2.2 Distancia 2 cm	79
VI.2.2 Comparación de resultados	80
VI.3 Etapa 3. Estudio espectroscopia de impedancia electroquímica sistema real	83
VI.3.1 Ducto sin recubrimiento	84
VI.3.1.1 Bentonita de sodio	84
VI.3.1.1.1 Desplazando ER (Cu/CuSO <sub>4</sub> )	84
VI.3.1.1.1.1 Distancia 23 cm	84
VI.3.1.1.1.2 Distancia 14 cm	85
VI.3.1.1.2 Desplazando CE (grafito)	86
VI.3.1.1.2.1 Distancia 23 cm	86
VI.3.1.1.2.2 Distancia 14 cm	89
VI.3.2 Ducto con recubrimiento	90
VI.3.2.1 Bentonita de sodio	90
VI.3.2.1.1 Desplazando ER (Cu/CuSO <sub>4</sub> )	90
VI.3.2.1.1.1 Distancia 23 cm	90
VI.3.2.1.1.2 Distancia 14 cm	92
VI.3.2.1.2 Desplazando CE (grafito)	94
VI.3.2.1.2.1 Distancia 23 cm	94
VI.3.2.1.2.2 Distancia 14 cm	95
VI.3.3 Comparación de resultados	97

VI.4 Etapa 4. Estudio ruido electroquímico sistema real	101
VI.4.1 Ducto sin recubrimiento	101
VI.4.1.1 Bentonita de sodio	101
VI.4.1.1.1 Desplazando ER (Cu/CuSO <sub>4</sub> )	101
VI.4.1.1.1.1 Distancia 23 cm	101
VI.4.1.1.1.2 Distancia 14 cm	102
VI.4.1.1.2 Desplazando CE (grafito)	102
VI.4.1.1.2.1 Distancia 23 cm	102
VI.4.1.1.2.2 Distancia 14 cm	103
VI.4.2 Ducto con recubrimiento	103
VI.4.2.1 Bentonita de sodio	103
VI.4.2.1.1 Desplazando ER (Cu/CuSO <sub>4</sub> )	103
VI.4.2.1.1.1 Distancia 23 cm	103
VI.4.2.1.1.2 Distancia 14 cm	104
VI.4.2.1.2 Desplazando CE (grafito)	104
VI.4.2.1.2.1 Distancia 23 cm	105
VI.4.2.1.2.2 Distancia 14 cm	105
VI.4.3 Comparación de resultados	106
VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	108
VII.1 Etapa 1. Variables que afectan para la realización de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica	108
VII.2 Etapa 2. Variables que afectan para la realización de pruebas de ruido electroquímico	111
VII.3 Etapa 3. Estudio espectroscopia de impedancia electroquímica sistema real	115
VII.4 Etapa 4. Estudio ruido electroquímico sistema real	117
VIII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	119
VIII.1 Etapa 1. Variables que afectan para la realización de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica	119



VIII.2 Etapa 2. Variables que afectan para la realización de pruebas de ruido electroquímico	120
VIII.3 Etapa 3. Estudio espectroscopia de impedancia electroquímica sistema real	121
VIII.4 Etapa 4. Estudio ruido electroquímico sistema rea	121
VIII.5 Perspectivas	121
IX. BIBLIOGRAFÍA	122

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Tipos de corrosión.	9
2	Relación entre la resistividad y corrosividad del terreno.	12
3	Clasificación de los suelos dependiendo la funcionalidad y sus características físicas.	13
4	Clasificación de las arcillas de acuerdo al tipo de estructura.	16
5	Serie galvánica de metales y aleaciones en suelos neutros y agua.	21
6	Composiciones típicas de aceros para tuberías ASTM y API.	24
7	Sistemas genéricos de recubrimientos para tuberías.	25
8	Requerimientos mínimos de aceptación para sistemas de recubrimientos de cintas poleolefinas.	28
9	Dimensiones de las celdas utilizadas	36
10	Electrodos utilizados para realizar experimentos	38
11	Porcentaje de humedad del suelo modelo.	40
12	Condiciones para la realización de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica.	41
13	Condiciones experimentales para la realización de la técnica de ruido electroquímico.	42
14	Condiciones experimentales espectroscopia de impedancia electroquímica.	46
15	Condiciones experimentales ruido electroquímico.	46
16	Condiciones experimentales espectroscopia de impedancia electroquímica.	48
17	Condiciones experimentales ruido electroquímico.	49
18	Valores de resistencia y capacitancia utilizando Bentonita de sodio.	73
19	Valores de resistencia y capacitancia utilizando Bentonita de calcio	74
20	Resistencia al ruido electroquímico utilizando bentonita de	80

	sodio.	
21	Resistencia al ruido electroquímico utilizando bentonita de calcio.	81
22	Gráfico de efecto de variables.	82
23	Valores de resistencia y capacitancia.	98
24	Valores de resistencia y capacitancia.	98
25	Valores de resistencia y capacitancia.	99
26	Valores de resistencia y capacitancia.	100
27	Resistencia al ruido electroquímico utilizando bentonita de sodio.	106
28	Resistencia al ruido electroquímico utilizando bentonita de calcio.	106
29	Gráfico de efecto de variables.	107

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Grupo I: identificable por inspección visual	6
2	Grupo II: identificable con herramientas de inspección especiales	7
3	Grupo III: Identificable por examinación microscópica	7
4	Estadísticas de falla por corrosión	8
5	Principales tipos de suelos encontrados en la República Mexicana	15
6	Cación presente en la intercapa de la montmorillonita	17
7	Mapa de la república mexicana mostrando en amarillo la red de distribución de PEMEX	19
8	Celdas de experimentos, a) Celda pequeña, b) Celda pequeña con distancias de separación cada 0.5 cm y c) Celda grande	36
9	Bentonita de sodio	37
10	Bentonita de calcio	37
11	Electrodos utilizados: a) Placas de grafito, b) Cu/CuSO <sub>4</sub> , c) Ducto sin recubrimiento y d) Ducto con recubrimiento	39
12	Potenciostato marca BIOLOGIC.	39
13	a) Celda utilizada con bentonita de sodio y una distancia de separación de 2 cm, b) Arreglo de dos electrodos y c) Esquema de conexión al potenciostato.	40
14	a) Celda utilizada con bentonita de sodio y una distancia de separación de 2 cm, b) Arreglo de dos electrodos y c) Esquema de conexión al potenciostato.	42
15	a) Cable de cobre, b) Pistola en la zona del ducto a soldar, c) Plato donde se coloca la carga. d) Carga para soldar, e) Pólvora, f) Carga preparada para soldar. g) Ignición de la carga, h) Proceso de soldadura, i) Ducto soldado.	43
16	a) Ducto soldado y silicón, b) Sellado inferior, c) Sellado	44

	superior.	
17	Ducto sellado y lijado.	44
18	Aislamiento de unión soldada con cinta.	45
19	a) Ducto en la celda siendo cubierto con bentonita de sodio, b) Montaje de la celda electroquímica de tres electrodos con Cu/CuSO <sub>4</sub> como ER, placa de grafito como CE y el ducto de acero al carbono como EW.	45
20	Fotografía del ducto preparado con recubrimiento orgánico.	47
21	a) Ducto con recubrimiento en la celda siendo cubierto con bentonita de sodio, b) Montaje de la celda electroquímica de tres electrodos con Cu/CuSO <sub>4</sub> como ER, placa de grafito como CE y el ducto de acero al carbono con recubrimiento como EW.	48
22	Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.	51
23	Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a) $\phi$ vs log f, 20% humedad, c) $\phi$ vs log f, 80% humedad y b) log  Z  vs log f, 20% humedad, d) log  Z  vs log f, 80% humedad.	52
24	Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.	53

- 25 Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 2 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log IZI vs log f, 20% humedad, d) log IZI vs log f, 80% humedad. 54
- 26 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes. 55
- 27 Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log IZI vs log f, 20% humedad, d) log IZI vs log f, 80% humedad. 56
- 28 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes. 57
- 29 Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 2 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log IZI vs log f, 20% humedad, d) log IZI vs log f, 80% humedad. 58
- 30 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 59

- 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.
- 31 Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |ZI| vs log f, 20% humedad, d) log |ZI| vs log f, 80% humedad. 60
- 32 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes. 61
- 33 Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 2 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |ZI| vs log f, 20% humedad, d) log |ZI| vs log f, 80% humedad. 62
- 34 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes. 63
- 35 Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1

- cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log IZI vs log f, 20% humedad, d) log IZI vs log f, 80% humedad. 64
- 36 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes. 65
- 37 Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 2 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log IZI vs log f, 20% humedad, d) log IZI vs log f, 80% humedad. 66
- 38 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm y 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%. 67
- 39 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm y 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%. 68
- 40 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm y 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%. 68



- 41 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm y 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%. 69
- 42 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. a) Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV b) Distancia de separación de electrodos 2 cm, amplitud 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. 69
- 43 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. a) Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV b) Distancia de separación de electrodos 2 cm, amplitud 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. 70
- 44 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. a) Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV b) Distancia de separación de electrodos 2 cm, amplitud 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. 70
- 45 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. a) Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV b) Distancia de separación de electrodos 2 cm, amplitud 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. 71
- 46 Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1

	cm, amplitud 10 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. A) Representación de Bode, $\phi$ vs log f y b) representación de bode, $ Z $ vs log f.	71
47	Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. A) Representación de Bode, $\phi$ vs log f y b) representación de bode, $ Z $ vs log f.	72
48	Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. A) Representación de Bode, $\phi$ vs log f y b) representación de bode, $ Z $ vs log f.	72
49	Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. A) Representación de Bode, $\phi$ vs log f y b) representación de bode, $ Z $ vs log f.	73
50	Circuito (R + Q).	73
51	Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero al carbono a una distancia de separación de 1 cm utilizando bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.	75
52	Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero al carbono a una distancia de separación de 2 cm utilizando bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.	76

53	Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero inoxidable a una distancia de separación de 1 cm utilizando bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.	76
54	Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero inoxidable a una distancia de separación de 2 cm utilizando bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.	77
55	Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero al carbono a una distancia de separación de 1 cm utilizando bentonita de calcio con porcentaje de humedad del 80%.	77
56	Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero al carbono a una distancia de separación de 2 cm utilizando bentonita de calcio con porcentaje de humedad del 80%.	78
57	Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero inoxidable a una distancia de separación de 1 cm utilizando bentonita de calcio con porcentaje de humedad del 20%.	78
58	Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero inoxidable a una distancia de separación de 2 cm utilizando bentonita de calcio con porcentaje de humedad del 20%.	79
59	Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 23 cm moviendo el ER. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.	84
60	Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52,	85

contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 23 cm moviendo el ER, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |ZI| vs log f, 20% humedad, d) log |ZI| vs log f, 80% humedad.

- 61 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 14 cm moviendo el ER. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV. 86
- 62 Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 14 cm moviendo el ER, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |ZI| vs log f, 20% humedad, d) log |ZI| vs log f, 80% humedad. 87
- 63 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 23 cm moviendo el CE. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV. 87
- 64 Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 23 cm moviendo el CE, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |ZI| vs log f,

	20% humedad, d) log IZI vs log f, 80% humedad.	88
65	Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 14 cm moviendo el CE. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.	89
66	Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 14 cm moviendo el CE, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a) $\phi$ vs log f, 20% humedad, c) $\phi$ vs log f, 80% humedad y b) log IZI vs log f, 20% humedad, d) log IZI vs log f, 80% humedad.	90
67	Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 23 cm moviendo el ER. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.	91
68	Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 23 cm moviendo el ER, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a) $\phi$ vs log f, 20% humedad, c) $\phi$ vs log f, 80% humedad y b) log IZI vs log f, 20% humedad, d) log IZI vs log f, 80% humedad.	92
69	Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 14 cm moviendo el ER. El electrolito utilizado fue bentonita de	

- sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV. 92
- 70 Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 14 cm moviendo el ER, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |ZI| vs log f, 20% humedad, d) log |ZI| vs log f, 80% humedad. 93
- 71 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 23 cm moviendo el CE. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV. 94
- 72 Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 23 cm moviendo el CE, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |ZI| vs log f, 20% humedad, d) log |ZI| vs log f, 80% humedad. 95
- 73 Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 14 cm moviendo el CE. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV. 96
- 74 Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 14 cm moviendo el CE, a una amplitud de 500

	mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a) $\phi$ vs log f, 20% humedad, c) $\phi$ vs log f, 80% humedad y b) log  ZI  vs log f, 20% humedad, d) log  ZI  vs log f, 80% humedad.	97
75	Circuito ( $R_1 + (Q_2/R_2)$ ).	97
76	Circuito ( $R_1+C_2/R_2+W_3$ ).	99
77	Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.	101
78	Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.	102
79	Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.	102
80	Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.	103
81	Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.	104
82	Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.	104
83	Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como	105

electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.

- 84 Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.

105



## RESUMEN

---

La corrosión es un proceso electroquímico por el cual se lleva a cabo la degradación de cualquier componente metálico expuesto a condiciones particulares del medio ambiente que favorecen dicho proceso, y en donde participan reacciones de oxidación y reducción las cuales son componentes muy importantes generándose entre ellas un intercambio de electrones.

El efecto que trae consigo dicha degradación del material metálico abarca aspectos de seguridad, ambientales y económicos.

Existen diferentes tipos de corrosión dentro de los cuales destacan la corrosión uniforme, galvánica, termogalvánica, crevice, pitting, intergranular, erosión, cavitación, desgaste, bajo tensión y por fatiga por mencionar algunas. En este trabajo se abordó como principal tema de estudio la corrosión externa que presenta un ducto enterrado o sumergido bajo condiciones específicas.

Actualmente la industria petrolera nacional cuenta con una extensa red de ductos que asciende a 65,000 km distribuidos a lo largo y ancho de la república mexicana por donde se distribuyen y transportan hidrocarburos. El material del cual están fabricados dichos ductos se designa como API5LX52 con un recubrimiento de cintas poleolefinas. Con el fin de estudiar la corrosión externa, en este trabajo se utilizó un ducto del mismo material sin recubrimiento y con recubrimiento con el fin de emular aquellos que se encuentran en servicio en la industria.

Considerando que la corrosión externa en un ducto sumergido o enterrado se presenta debido a la interacción de este con el electrolito que lo rodea, principalmente suelo, en cuya composición se encuentra primordialmente la arcilla; se llevó a cabo el estudio de la corrosión externa de un ducto enterrado en dos tipos de electrolitos: bentonita de sodio y bentonita de calcio. Con el objetivo de que las bentonitas simularan de mejor manera las características de un suelo real se modificó el porcentaje de humedad de las mismas y se determinó el efecto de este sobre la medición de la corrosión externa.

Las técnicas electroquímicas utilizadas para medir la corrosión externa en ductos enterrados fueron la espectroscopia de impedancia electroquímica y el ruido

electroquímico, las cuales nos brindaron información acerca del fenómeno que tiene lugar, así como de algunas variables que son de suma importancia y que deben ser consideradas para lograr implementar estas tecnologías en la administración de la corrosión a nivel nacional que repercutan en el desarrollo de la sociedad.

## ABSTRACT

---

The corrosion phenomena is an electrochemical process in which takes place the degradation of any metal component exposed to the environment particular conditions that promotes such process, and involves oxidation and reduction reactions, very important components that include exchange of electrons.

The effect of such degradation of the metallic material involves security, environmental and economic issues.

There are different types of corrosion forms which include uniform corrosion, galvanic thermogalvanic, crevice, pitting, intergranular, erosion, cavitation, wear under stress and fatigue, to name a few. This document is addressed to the study of external corrosion in a pipeline buried or submerged under specific conditions.

Currently the national oil industry has an extensive pipeline network totaling 65,000 km distributed throughout Mexico where hydrocarbons are distributed and transported. The material from which these products are manufactured is designated as API5L X52, coated with a polyolefin tape. In order to investigate the external corrosion in this study uncoated and coated pipeline of the same material was employed to emulate those conditions found in service in the industry.

Because external corrosion in a submerged or buried pipeline occurs due to the interaction of this with the surrounding electrolyte, particularly soil, whose composition is primarily the clay, the study of external corrosion was carried out with buried pipeline in two types of electrolytes: sodium bentonite and calcium bentonite. To better simulate actual modified soil properties with bentonites, moisture percentage was modified and the effect of this on the measurement of external corrosion was determined.

Electrochemical techniques used to measure external corrosion on buried pipelines were electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise, which gave us information about the phenomenon that takes place, and some variables that are of utmost importance and should be considered to successfully implement these technologies in managing national corrosion with implications for the development of society.

## I. INTRODUCCIÓN

Los metales y sus aleaciones sufren severos daños por la corrosión, siendo ésta un proceso de naturaleza electroquímica. Ocurre cuando dos o más reacciones electroquímicas toman lugar en la superficie de un metal. Como resultado, algunos de los elementos del metal o aleación cambian de un estado metálico a un estado no metálico. Los productos de corrosión pueden ser especies en disolución o sólidos. Lo anterior trae como consecuencia la destrucción de un material que resulta de la exposición e interacción con el ambiente, siendo este un problema que se debe abordar por razones de seguridad, ambientales y económicas.

La corrosión le cuesta aproximadamente 300 mil millones de dólares anuales a Estados Unidos, de los cuales 7 mil millones de dólares corresponden a corrosión en ductos que transportan hidrocarburos y gas.

La industria petrolera y del gas en el mundo se enfrenta actualmente a ambientes operativos muy demandantes y hostiles, y es por esto, que los materiales y productos están cada vez más expuestos a agentes altamente corrosivos. Aunado a ello la operación a temperaturas extremas, presiones mucho más altas, mayores profundidades en el mar y características del suelo. La corrosión ha sido la causa principal de las fallas de ductos en México y en el mundo.

Petróleos Mexicanos y sus organismos subsidiarios cuentan con una extensa red de ductos, la cual sirve de medio para recolectar, transportar y distribuir la producción de hidrocarburos y sus derivados. Esta red de estructuras metálicas o tuberías de acero distribuidas en la mayor parte del territorio nacional enterradas y/o sumergidas, están expuestas a los efectos de la corrosión externa como consecuencia del proceso electroquímico, que ocasiona el flujo de iones del metal de la tubería al medio que la rodea. Para reducir este efecto, es necesario ejercer un control de los factores que influyen en el proceso de corrosión, donde la adecuada selección del material de la tubería y la aplicación de los recubrimientos son los primeros medios utilizados para evitar dicho daño.

El material de prueba del presente trabajo es un acero API5LX52 cuya principal aplicación es su utilización para el transporte de gas, agua y petróleo, respondiendo así a las necesidades tanto de la industria del petróleo así como la de gas natural.

El recubrimiento utilizado para evitar el daño del ducto debido a la corrosión externa es una cinta de poleolefinas la cual consiste en un primario activado por presión o térmicamente, una capa de adhesivo butílico o elastómero termoplástico y una capa de polietileno de alta densidad o poleolefina para protección mecánica.

La función del recubrimiento es aislar la superficie metálica de la tubería del electrolito que la rodea. Además del recubrimiento anticorrosivo se debe aplicar protección complementaria a la tubería mediante el uso de protección catódica. La implementación, instalación, operación y mantenimiento adecuado del control de la corrosión externa en tuberías de acero enterradas o sumergidas han demostrado ser una herramienta eficaz que aumenta la confiabilidad de las tuberías destinadas al transporte de fluidos.

La operación continua, confiable y segura de los ductos que transportan gas e hidrocarburos líquidos es uno de los retos tecnológicos de mayor actualidad mundial, por tal motivo la “Administración de la Corrosión” surge como una metodología de valoración directa de corrosión externa en tuberías, la cual incluye tres etapas primordiales: a) La etapa inicial caracteriza y cuantifica el mecanismo de corrosión, b) la segunda etapa cuantifica, monitorea y evalúa el daño y c) la última etapa es la evaluación de la corrosión y la determinación de mitigación, control y acciones de reparación mediante un análisis costo-beneficio.

Advirtiendo los costos en seguridad, ambientales y económicos se desarrolla este proyecto por la necesidad de implementar y adaptar alternativas tecnológicas que puedan ser utilizadas en la administración de la corrosión en territorio nacional, enfocándose al uso de técnicas electroquímicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica y el ruido electroquímico que nos permitan monitorear la corrosión externa en la red de ductos enterrados, como parte de las actividades envueltas en la 1ª y 2ª etapas de la administración de la corrosión.

En la primera etapa se hace un estudio de las variables que afectan para la realización de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, dentro de las cuales se encuentran el tipo de bentonita y su humedad, material de electrodos y la distancia de separación de los mismos.

En la segunda etapa se llevo a cabo el estudio de las variables que afectan para la aplicación de la técnica de ruido electroquímico en un sistema susceptible a la corrosión. Las variables fueron: el tipo de bentonita y su humedad, tamaño de los electrodos, material de los electrodos y su distancia de separación.

La tercera etapa del documento se compone de un estudio de la aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica a un sistema que incluye un ducto API5L grado X52 con y sin recubrimiento. Las variables a estudiar fueron el movimiento de los electrodos de referencia y contraelectrodo, su distancia de separación, el tipo de bentonita y su humedad.

Finalmente en la última etapa de este estudio se realizó un estudio acerca del efecto que tienen ciertas variables como movimiento de los electrodos de referencia y contraelectrodo, su distancia de separación, el tipo de bentonita y su humedad en la aplicación de la técnica de ruido electroquímico a un sistema de un ducto de material API5L grado X52 sin y con recubrimiento de poleolefina.

El presente tema de investigación desarrollado para la elaboración de esta tesis, se encontró dentro del marco del desarrollo del proyecto SENER.

## II. ANTECEDENTES

### II.1 Definición de Corrosión

La corrosión es el daño del metal causado por reacción con su medio ambiente. En suelos y algunos otros ambientes, esta reacción es electroquímica, una reacción redox donde algunos reactantes en el suelo son reducidos (tomando electrones del metal) mientras que el metal es oxidado a iones positivos (Bradford, 2000).

La corrosión de metales en ambientes acuosos es de naturaleza electroquímica. Esto ocurre cuando dos o más reacciones electroquímicas toman lugar sobre la superficie de un metal. Como resultado, algunos de los elementos del metal o aleación cambian de su estado metálico a un estado no metálico. Los productos de corrosión pueden ser especies disueltas o productos de corrosión sólidos (ASM, 1987). Puesto que las reacciones electroquímicas son el origen de la corrosión, la superficie del metal corroído es considerada un electrodo (ASM, 2003).

La fuerza motriz que causa que los metales se corroan es una consecuencia natural de su existencia temporal en forma metálica (Roberge, 2008).

La reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal, y su medio ambiente produce un deterioro del material y sus propiedades (Baboian, 2005). El concepto de corrosión puede también ser usado en amplio sentido, cuando este incluye el ataque de materiales no metálicos (Bardal, 2004).

La corrosión puede ser definida de muchas maneras. Algunas definiciones son muy limitadas y de acuerdo a algún tipo de corrosión, mientras que otras son bastante amplias y cubren muchas formas de deterioro. La palabra corroer se deriva del latín *corrodere*, la cual significa “roer las piezas”. La definición general de corroer es carcomerse o desgastarse gradualmente.

El ambiente consiste de todo lo que rodea en contacto con el material. Los factores primarios para describir el ambiente son los siguientes: a) estado físico: gas, líquido o

sólido, b) composición química; constituyentes y concentraciones, y c) temperatura (Davis, 2000).

La palabra corrosión destaca el deterioro de un material o metal o el daño de una superficie en un ambiente agresivo.

La corrosión es un proceso de oxidación químico o electroquímico, en el cual el metal transfiere electrones del ambiente y se somete a un cambio de valencia de cero a un valor positivo. El ambiente puede ser líquido, gas o híbrido sólido-líquido. Estos ambiente son llamados electrolitos ya que tienen capacidad conductora para transferir electrones por intermediación de especies química iónicas (Pérez, 2004).

El deterioro de materiales debido a reacciones con su medio ambiente es la definición ampliamente aceptada para corrosión. Desde un punto de vista práctico, el término materiales se refiere a aquellas sustancias usadas en la construcción de máquinas, equipos de procesos, y otros productos manufacturados. Estos materiales incluyen metales, polímeros, y cerámicos. Los ambientes son líquidos o gases, también bajo ciertas circunstancias especiales las reacciones sólido-sólido deben ser incluidas como corrosión (Stansbury y col., 2000).

## **II.2 Diferentes formas de corrosión clasificadas por su apariencia.**

Los científicos e ingenieros de la corrosión, han reconocido que la corrosión se manifiesta de diferentes formas pero con ciertas similitudes y por lo tanto pueden ser categorizadas en grupos específicos (ASM, 1987).

La clasificación más familiar y comúnmente usada, es probablemente las ocho formas que se enuncian a continuación: ataque uniforme, corrosión por hendidura, picadura, corrosión intergranular, lixiviación selectiva, corrosión erosión, corrosión bajo tensión y daño por hidrógeno (Fontana, 1967).

La clasificación es ampliamente utilizada debido a que puede ser deducida de la inspección de materiales, los cuales han fallado en servicio y esto es posible por



inspección visual para decidir cuál mecanismo de corrosión ha sucedido en trabajo y que medidas correctivas son requeridas (Roberge, 2008).

### II.2.1 Grupo I: Corrosión identificable por inspección visual

1. Corrosión uniforme: se caracteriza por una pérdida regular de peso del metal.
2. Corrosión localizada: la pérdida del metal ocurre en áreas discretas.
3. Corrosión galvánica: ocasionada por el contacto eléctrico entre conductores disimilares en un electrolito (Roberge, 2008).



Figura 1. Grupo I: identificable por inspección visual (Roberge, 2008).

### II.2.2 Grupo 2: Corrosión que requiere medios suplementarios de inspección para su identificación.

4. Efectos de velocidad incluyendo corrosión-erosión, una forma de ataque causado por un flujo a alta velocidad; cavitación causada por un alto flujo por el colapso de burbujas formadas en áreas de baja presión en un flujo a corriente; y desgaste que es causado por movimiento vibratorio de dos superficies en contacto cerrado bajo carga.
5. Corrosión intergranular en los límites de grano en la estructura del metal.
6. Corrosión dealloying debida a la disolución selectiva de un componente de una aleación (Roberge, 2008).

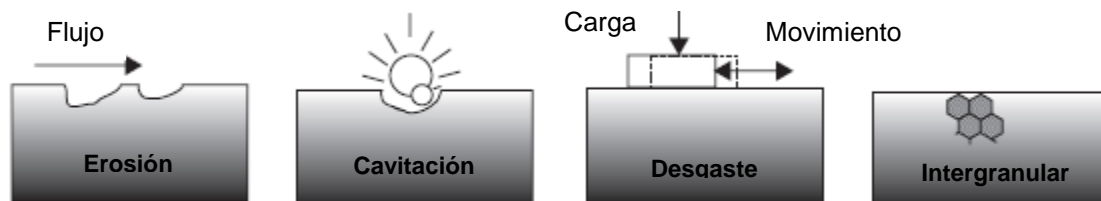


Figura 2. Grupo II: identificable con herramientas de inspección especiales (Roberge, 2008).

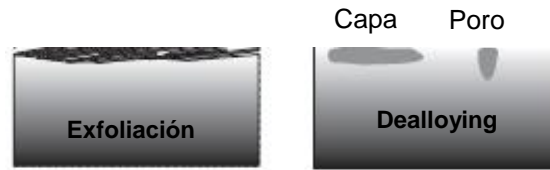


Figura 2. Grupo II: identificable con herramientas de inspección especiales (Roberge, 2008).

### II.2.3 Grupo 3: Corrosión que requiere inspección por microscopio.

7. El fenómeno de fractura incluye corrosión por fatiga, un fenómeno mecánico propiciado por ambientes corrosivos, y agrietamientos ambientales, en la cual una fractura brillante es inducida en un material dúctil bajo tensión en un ambiente específico para el sistema de aleación.

8. Corrosión a alta temperatura.

9. Efectos microbianos causados por ciertos tipos de bacterias o microbios cuando su metabolismo produce especies corrosivas en un ambiente inocuo, o cuando ellos producen depósitos los cuales pueden permitir el ataque corrosivo (Roberge, 2008).



Figura 3. Grupo III: Identificable por inspección microscópica (Roberge, 2008).

Los tres grupos de corrosión mostrados anteriormente es una lista arbitraria pero cubre prácticamente todas las fallas y problemas asociados con la corrosión.

### II.3 Importancia actual de la corrosión

La tecnología de materiales es una parte vital muy importante de la tecnología moderna. El desarrollo tecnológico es a menudo limitado por las propiedades de los materiales y su conocimiento acerca de ellos. Algunas propiedades, tales como aquellas que determinan su comportamiento a la corrosión, son más difíciles de asignar y de controlar (Bardal, 2004).

La importancia actual de cada tipo de corrosión diferirá entre sistemas, ambientes, y otras variables operacionales. Sin embargo, hay asombrosas similitudes en la distribución de fallas de corrosión dentro de las mismas industrias.

A continuación se muestra un gráfico de fallas debidas a cada tipo de corrosión presentes en una planta química de los Estados Unidos de América (Roberge, 2008).

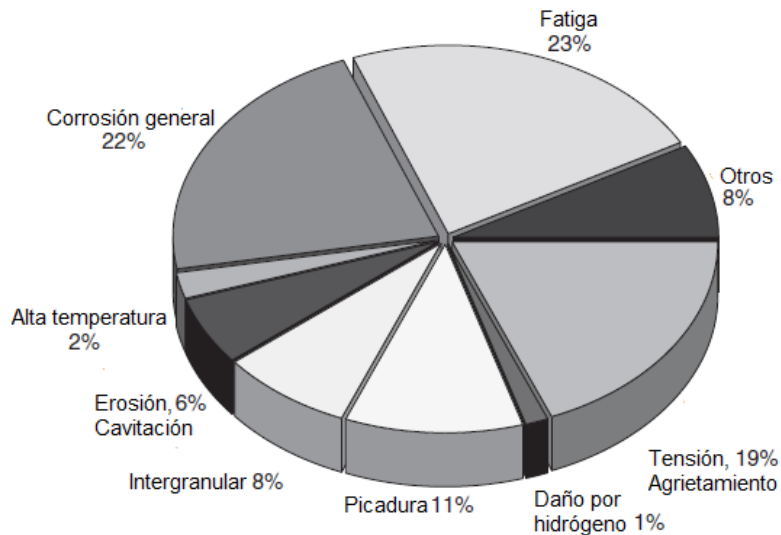


Figura 4. Estadísticas de falla por corrosión (Roberge, 2008).

El costo de la corrosión en países industrializados se estima alrededor del 3 a 4% del producto interno bruto. También se ha estimado que cerca del 20% de esta pérdida podría ser salvada por el mejor uso del conocimiento en protección contra la corrosión, diseño, etc. (Bardal, 2004).

La necesidad de controlar la corrosión reduce las consideraciones de salud y económicas. Máquinas, equipos, productos funcionales que pueden fallar debido a la corrosión que puede resultar en lesiones personales. Debido a que la elección de los materiales, la ejecución de procedimientos de fabricación, y el control de los productos para minimizar lesiones personales todos implican consideraciones económicas, la implementación de medidas de seguridad no sólo involucra a las cuestiones humanitarias, sino también la economía. Con todas las decisiones económicas, la base para la acción es un compromiso entre los beneficios generados por un cierto nivel de

control de la corrosión en comparación con los costes que se derivarían si ese nivel de control no se mantuviera (ASM, 2000).

#### II.4 Clasificación de la corrosión en base a los mecanismos de ataque.

Las formas de corrosión presentadas en las norma ASM (ASM, 1987), fueron clasificadas para representar los mecanismos de ataque implicados.

A continuación se muestra la clasificación:

Cuadro 1. Tipos de corrosión (ASM, 1987).

Corrosión generalizada	Corrosión localizada	Corrosión influenciada metalúrgicamente	Degradación asistida mecánicamente	Grietas inducidas por factores ambientales
Atmosférica	Filiforme	Intergranular	Erosión	Tensión-corrosión
Galvánica	Crevice	Dealloying	Desgaste	Hidrógeno
Corrientes parásitas	Pitting		Cavitación y choque de agua	Fragilidad del metal líquido
Biológica	Biológica		Fatiga	Fragilidad inducida del metal sólido
Sales fundidas				
Metales líquidos				
Alta temperatura				

## **II.5 Corrosión en diferentes ambientes**

La corrosión en diferentes ambientes incluye: corrosión atmosférica, en agua dulce y otras aguas, corrosión en agua de mar, corrosión en suelos, corrosión en concretos y corrosión en la industria del petróleo. Esta diferenciación se realiza en base al tipo del electrolito que favorece las reacciones electroquímicas iniciando de esta manera el fenómeno de corrosión (ASM, 1987).

## **II.6 Electrolitos**

El movimiento de los electrones en un alambre metálico produce corriente eléctrica y no es la única forma de transportar electricidad, existe la teoría de la disociación electrolítica mediante la cual Arrhenius trató de explicar la conductividad eléctrica de ciertas disoluciones acuosas. En estas disoluciones la corriente es transportada por los iones disueltos que provienen de la disociación de ciertos compuestos cuando entran en contacto con el agua. A las sustancias que no pueden conducir la electricidad cuando están en estado sólido, pero que pueden hacerlo al disolverse en agua, se les llama electrolitos.

Todos los solutos que se disuelven en agua se agrupan en dos categorías: electrolitos y no electrolitos. Se llaman soluciones electrolíticas a todas aquellas en las que el soluto se encuentra disuelto en el solvente formando iones y que conducen la corriente eléctrica (Bradford, 2000).

Un electrolito es un compuesto que se disocia en iones en una disolución, en solventes o en una mezcla y la cual provee por esto la conductividad iónica. También, compuestos en estado sólido que poseen una alta conductividad iónica son llamados electrolitos sólidos. Electrolitos verdaderos son aquellos que acumulan carga en el estado sólido (o forma pura). Mientras, que los electrolitos potenciales son aquellos los cuales forman iones en disolución y se disocian en solventes (ellos existen como compuestos más o menos covalentes en el estado puro). Los electrolitos son usados en electroquímica para asegurar el paso de corriente en una celda electroquímica (Bard, 2008).

## II.6.1 Suelos

Al sistema complejo superficial de la corteza terrestre, donde ocurren procesos dinámicos: químicos, físicos y biológicos de los materiales y donde se desarrollan casi todas las actividades de los seres vivos se le conoce como suelo, palabra derivada del latín *solom* que significa suelo, tierra, o parcela.

Los elementos más abundantes de la corteza terrestre son el oxígeno y el silicio, que representan el 75% del total, le sigue el aluminio (Al), hierro (Fe), calcio (Ca), sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg), etc. (Doménech, 1995).

El suelo se refiere a las partículas divididas finamente de la corteza terrestre, consiste de materia mineral y orgánica. La materia orgánica, como trozos de plantas en descomposición, reteniendo el agua adsorbida, pero también las partículas de mineral retienen el agua adsorbida sobre su superficie. Esta es el agua, junto con sus iones y gases disueltos, la que se convierte en el ambiente corrosivo el cual ataca los metales.

El terreno o suelo por su contenido variable de humedad, sales y materia orgánica en descomposición es el electrolito más complejo de todos los que se pueden encontrar.

El suelo generalmente es un medio heterogéneo en donde se dan muchas variaciones en la velocidad de corrosión de los metales. Un suelo natural contiene los siguientes elementos: arena, arcilla, cal y humus. Estos componentes pueden estar mezclados en el suelo en diferentes proporciones que darán lugar a distintos grados de agresividad (Bradford, 2000).

El Cuadro 2 que se muestra a continuación, proporciona datos indicativos de los efectos de corrosividad del suelo referidos a la resistividad del mismo.

Cuadro 2. Relación entre la resistividad y corrosividad del terreno

Resistividad del suelo (ohms/cm)	Corrosividad del suelo
0 – 1,000	Altamente corrosivo
1,000 – 5,000	Corrosivo
5,000 – 10,000	Poco corrosivo
10,000 – en adelante	Muy poco corrosivo

Los tubos y tanques enterrados en el suelo se pueden corroer menos del lado del suelo que a partir del líquido o gas que contienen el interior, siendo un problema que debe resolverse por la selección adecuada de materiales o revestimiento protector. La corrosión en la parte del suelo no puede parecer importante, ya que a menudo se localiza fuera de la vista. Con el ataque en tan sólo unos pocos pozos, la corrosión promedio en toda la superficie del metal es casi insignificante; y si ni siquiera puede ser vista, algunas personas la consideran importante hasta que los problemas comienzan, problemas que pueden llegar a ser un desastre. (Bradford, 2000).

### II.6.1.1 Composición del suelo

El suelo se compone de una fase sólida, líquida y gaseosa, siendo su composición volumétrica de 50%, 25% y 25% respectivamente. La fase sólida es el esqueleto del suelo, y del 50% que le corresponde, el 45% pertenece a los minerales, destacándose los silicatos, micas, feldspatos, cuarzo y minerales de arcilla (caolinita, illita, montmorillonita, etc.), los óxidos e hidróxidos de Fe (compuestos de oxígeno), carbonatos, sulfatos, cloruros y nitratos. El resto, el 5%, se relaciona con la materia orgánica, sólidos de naturaleza orgánica, materia orgánica amorfa o humus, donde esta última puede ser catalogada como joven la cual incluye las hojas, ramas y restos de animales, y la formada por sustancias orgánicas resultado de la descomposición del humus joven.

La fase líquida representa la disolución acuosa de las sales y las sustancias minerales presentes en ella, donde los iones más comunes son el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc., esenciales para abastecer de nutrimentos a las plantas. La fase gaseosa, está representada primordialmente por el oxígeno, el nitrógeno y el dióxido de carbono, los

cuales difieren en su composición por el consumo y producción del O<sub>2</sub> y el CO<sub>2</sub> proveniente del aire libre y el generado del metabolismo respiratorio de los seres vivos, respectivamente (Lal, 2004).

### II.6.1.2 Clasificación de suelos

Existen dos clasificaciones para los tipos de suelo, una según su funcionalidad y otra de acuerdo a sus características físicas. En el Cuadro 3 se mencionan algunos ejemplos de este tipo de clasificación. (INECC, 2012).

Cuadro 3. Clasificación de los suelos dependiendo la funcionalidad y sus características físicas (INECC, 2012).

Por funcionalidad	Por características físicas
<b>Pedregosos:</b> no retienen el agua, no son buenos para el cultivo y principalmente están formados por tamaños de partículas al que hacen referencia (piedras).	<b>Acrisol:</b> presentan un horizonte bien definido de arcillas.
<b>Arenosos:</b> no retienen el agua, tienen muy poca materia orgánica y no son aptos para la agricultura.	<b>Cambisol:</b> son suelos jóvenes con acumulación de arcillas.
<b>Arcillosos:</b> Están formados por granos finos y retienen el agua formando charcos. Si se mezclan con humus pueden ser buenos para cultivar.	<b>Fluvisol:</b> son suelos jóvenes y la mayoría son ricos en calcio.
<b>Mixtos:</b> tiene características intermedias entre los suelos arenosos y los arcillosos.	<b>Gleysol:</b> Presentan agua en forma permanente o semipermanente y la presencia del nivel freático se encuentra a los 50 cm aproximadamente.
<b>Calizos:</b> tienen abundancia de sales calcáreas (calcio), son de color blanco, secos y áridos y no son buenos para la agricultura.	<b>Litosol:</b> suelos muy delgados, abarcan aproximadamente 10 cm de espesor y sostienen una vegetación baja.



<p><b>Humíferos (tierra negra):</b> Tienen abundante materia orgánica en descomposición, de color oscuro, retienen bien el agua y son excelentes para el cultivo.</p>	<p><b>Luvisol:</b> presentan un horizonte de acumulación de arcilla con saturación superior al 50%.</p>
	<p><b>Regosol:</b> Suelos poco desarrollados, constituidos por material semejante a la roca.</p>
	<p><b>Vertisol:</b> son suelos arcillosos y negros se localizan en superficies de poca pendiente.</p>
	<p><b>Xerosol:</b> suelos áridos que contienen materia orgánica.</p>
	<p><b>Otros:</b> Yermosol, andosol, solonchak, rendzina, planosol.</p>

En cuanto a México, existen 25 de las 28 unidades de suelo reconocidas por la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), la UNESCO (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura) y la ISRIC (International Soil Reference and Information Centre) (SEMARNAT, 2002).

Para poder conocer qué tipo de suelo se tiene en un sitio en particular, se recurre, en la mayoría de las veces, a la caracterización edafológica o a información previamente establecida y confiable autorizada por instituciones en el ramo, tal es el caso del INEGI (Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática) para México. En la Figura 5 se muestra el mapa de la República Mexicana con los principales tipos de suelos.



Figura 5. Principales tipos de suelos encontrados en la República Mexicana (INEGI, 1989).

### II.6.1.2.1 Arcillas

Las arcillas, mayor componente del suelo, derivan su nombre de su tamaño micrométrico (menores a 2 micrómetros =  $2 \times 10^{-9}$  m), propiedad que le confiere la reactividad superficial.

Han sido empleadas en procesos industriales, por ejemplo como lubricantes en la extracción del petróleo, como catalizadores industriales, para la síntesis de muchos compuestos orgánicos en la adsorción de cationes poliméricos, en el área farmacéutica, en la disposición de residuos radioactivos.

Químicamente las arcillas son silicatos aluminicos que pueden tener F, Mg, Na, K, etc., en su estructura y tienen además capacidad de adsorber y ceder una serie de iones (Grim, 1978).

#### - Estructura de las arcillas

Las arcillas pueden formar estructuras tetraédricas u octaédricas, dependiendo su clasificación y están apiladas en forma de sándwich. Existen otros elementos que las caracteriza como la formación de una intercapa o interlámina donde cationes (como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ , etc.) o moléculas pueden ocuparlo, los cuales intervienen en la mayoría de las reacciones superficiales, así también existe el denominado espaciado basal (Grim, 1978). En el Cuadro 4, se muestra la clasificación de las arcillas de acuerdo al tipo de estructura.

Cuadro 4. Clasificación de las arcillas de acuerdo al tipo de estructura (Cases, 1997).

Tipo de estructura	Grupo	Ejemplos	
		Dioctaédricas	Trioctaédricas
1:1	Kanditas	Caolinita, haloisita.	Crisotilo, lizardita, antigorita.
2:2	Esmectitas	Montmorillonita (Na, Ca), beidelita (Ca), Nontronita (Fe).	Saponita (Mg), estenevensita (Mg), hectorita (Li).
	Vermiculita	Vermiculita.	
	Micas	Muscovitas, paragonita, illita.	Biotita, flogopita.
	Micas frágiles	Margarita.	Sybertita, Xantofilita.
	Cloritas	Sudoita.	Clorita, clinocloro.

#### - Esmectitas

Esmectita es el nombre genérico que recibe un grupo de filosilicatos cuya composición corresponde a los silicatos aluminicos-magnésicos de Na, Ca, Mg, Fe y Li hidratados.

Las esmectitas pueden alojar cationes (calcio y sodio) solvatados en la intercapa lo que hace que el espaciado basal llegue a los 18 angstroms. Esta adsorción de iones solvatados es reversible, lo que ocasiona que los suelos ricos en esmectitas se puedan expandir o contraer manteniendo su forma cristalográfica bidimensional. La especie montmorillonita de las esmectitas particularmente son expandibles.

Las rocas en que las esmectitas son los minerales predominantes se denominan bentonitas, por lo que este término engloba cualquier arcilla compuesta por esmectitas independientemente de su origen (Grim, 1978), y su formación requiere un material madre adecuado como rocas ígneas básicas que proporcionen plagioclasas con alto contenido de cationes alcalinos y alcalinotérreos ricos en sílice para que las esmectitas puedan precipitar al estar en contacto con agua.

### - Bentonita-Montmorillonita

La montmorillonita es una esmectita dioctaédrica. Su fórmula química ideal de media celda es de  $M_{0.33} H_2O Si_4 ((Al_{1.67}, Fe^{2+}, Mg)_{0.33})O_{10}(OH)_2$ , donde M es un catión interlamina monovalente, tiene una alta área superficial y gran capacidad de intercambio catiónico, además, la montmorillonita está presente en el suelo.

El espaciado basal de la montmorillonita varía entre 12.5 y 18 angstroms y la intercapa o interlámina depende del catión presente, los cuales pueden estar solvatados y regularmente son sodio y calcio (Figura 6).

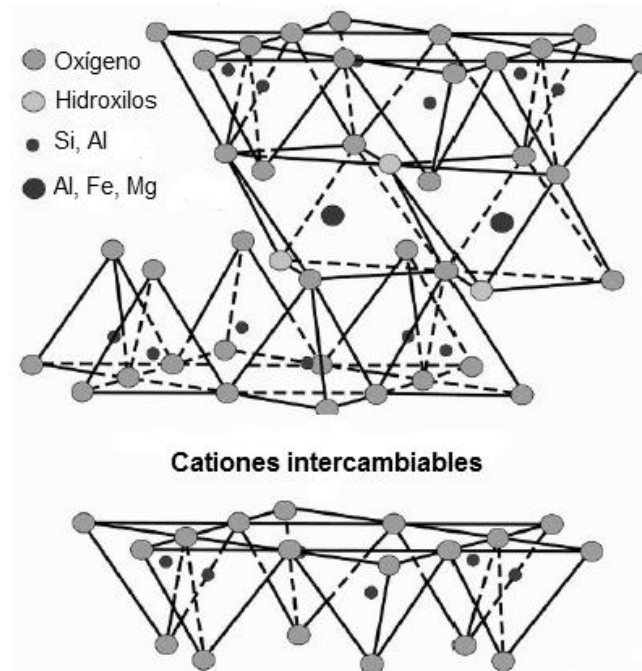


Figura 6. Catión presente en la intercapa de la montmorillonita.

La adsorción de agua en la montmorillonita se da principalmente en la intercapa y cuando incrementa la presión del agua, los cationes intercambiables se hidratan lo que ocasiona un hinchamiento cristalino interno. A bajas presiones de vapor relativas, la sorción de agua ocurre tanto en la superficie externa como en la intercapa (Cases, 1997).

## **II.7 Corrosión en ambientes e industrias específicas**

### **II.7.1 Corrosión en operaciones de producción de petróleo**

La producción de aceite y gas, su transportación y refinamiento, y su subsecuente uso como combustible y materiales crudos para químicos, constituyen un proceso complejo y demandante. Varios problemas son encontrados en este proceso, y la corrosión es uno de los mayores. El costo de pérdida de tiempo, el reemplazamiento de materiales de construcción, y el personal involucrado constantemente en el control de la corrosión son substanciales y, si no se controla, puede ser catastrófico. El control de la corrosión a través del uso de recubrimientos, metalurgia, materiales no metálicos de construcción, protección catódica, inhibidores, y otros métodos se han convertido en una ciencia en sí misma y ha creado industrias dedicadas exclusivamente al control de la corrosión en áreas específicas.

La corrosión siempre ha sido una parte inevitable de la refinación del petróleo y de las operaciones petroquímicas. Ciertos problemas son causados por los materiales y por otros factores. Los problemas de corrosión aumentan considerablemente los costos de operación y mantenimiento. Paradas programadas y no programadas de reparación de daños por corrosión en las tuberías y el equipo puede ser muy caro, y todo lo que puede hacerse con la seguridad para mantener un proceso en actividad durante largos períodos de tiempo será de gran beneficio. Una gran parte de los problemas de corrosión son en realidad causados por paradas. Cuando el equipo está abierto a la atmósfera para su inspección y reparación, las superficies metálicas cubiertas con productos de corrosión se exponen al aire y la humedad. Esto puede conducir a la corrosión por picaduras y corrosión bajo tensión, además de fisuras, a menor que las medidas preventivas se apliquen. Cuando el equipo se lava con agua durante un paro, la corrosión puede ser causada por las bolsas de agua una vez secas (ASM, 1987).

#### **II.7.1.1 Corrosión en tuberías**

Los ductos juegan un papel muy importante en todo el mundo como un medio de transporte de gases y líquidos a grandes distancias desde su nacimiento hasta los

consumidores finales. El público en general no es consciente del número de tuberías que están continuamente en servicio como principal medio de transporte. Una tubería enterrada es bastante discreta y raramente hace notar su presencia, excepto en las válvulas, bombeo o estaciones de compresión, o terminales. Debido a que las tuberías están ocultas de la vista, no son tan evidentes como las plataformas de perforación, las refinerías o plantas de procesamiento de gas.

Actualmente la red de distribución de petróleos mexicanos es de 65000 Km aproximadamente. En la Figura 7 se muestra el mapa de la república mexicana en donde se identifican mediante líneas amarillas los ductos de petróleo y las zonas por donde pasan (INEGI, 2012).



Figura 7. Mapa de la república mexicana mostrando en amarillo la red de distribución de PEMEX (INEGI, 2012).

El control de la corrosión de las tuberías de todo el mundo se lleva a cabo en la mayoría de los casos mediante el uso de protección catódica combinado con un recubrimiento dieléctrico adecuado. El sistema de protección catódica consiste en la aplicación de una corriente de protección a la superficie exterior de la tubería de acero que se expone a los suelos adyacentes y a imperfecciones en el sistema de revestimiento.

El sistema de revestimiento sirve para reducir en gran medida la cantidad total de corriente de protección requerida durante la vida operativa de la tubería. Las consideraciones del control de la corrosión deben comenzar en la fase de diseño de un oleoducto, continuar en la fase de construcción y durante toda la vida útil de la tubería (Bradford, 2000).

#### **II.7.1.1.1 Causas de corrosión en tuberías**

##### **- Suelos disímiles**

Una tubería enterrada, incluso uno de una longitud relativamente corta, casi siempre se encuentra con que los suelos tienen composiciones variables. Puede haber variaciones de naturaleza física (por ejemplo, diferencias en la aspereza y el tamaño de grano), así como variaciones en el tipo (por ejemplo, roca, mezcla de suelos o arcillas). Las variaciones adicionales pueden ser de naturaleza química, como constituyentes químicos y pH.

Cuando un oleoducto atraviesa suelos disímiles, la tubería de acero en un electrolito de suelo determinado, a menudo asumirá un potencial galvánico que es algo diferente del potencial de algunas porciones de la misma tubería que atraviesa suelos disímiles en otros lugares a lo largo de la ruta del gasoducto. Tales diferencias de potenciales galvánicos entre las diferentes áreas de una sola tubería puede ocurrir en una macro escala (es decir, a lo largo de muchos kilómetros de la ruta de la tubería) o en una microescala (a pocos centímetros uno de otro o incluso en distancias más cortas) (ASM, 1987).

##### **- Aereación diferencial**

Una tubería que atraviesa suelos que tienen diferentes niveles de concentración de oxígeno estarán sujetas a la actividad de las celdas de corrosión donde, la porción de la tubería de acero en la zona de más baja concentración de oxígeno es anódica, por otro lado hay una región en donde hay una mayor concentración de oxígeno. Esta

forma de actividad de corrosión también se le conoce como una pila de concentración (ASM, 1987).

**- Metales disímiles**

Las tuberías con materiales distintos de construcción (por ejemplo, tubos de acero al carbono con grifos o válvulas de latón), que están en contacto con un electrolito común sin aislamiento eléctrico entre los dos metales pueden estar sujetas a la corrosión.

El metal que está más arriba en la serie galvánica (Cuadro 5) será más anódico que los otros metales de la serie.

Cuadro 5. Serie galvánica de metales y aleaciones en suelos neutros y agua (Peabody, 1967).

<b>Metal o aleación</b>	<b>Potencial (V)</b>
<b>Más activo</b>	
Magnesio puro	-1.75
Aleación de magnesio	-1.16
Zinc	-1.1
Aleación de aluminio	-1.05
Aluminio puro	-0.8
Acero bajo carbono (limpio y brillante)	-0.5 a -0.8
Acero bajo carbono (oxidado)	-0.2 a -0.5
Hierro fundido (no grafitizado)	-0.5
Plomo	-0.5
Acero bajo carbono en concreto	-0.2
Cobre, latón y bronce	-0.2
Hierro fundido con alto sílice	-0.2
Cascarilla de acero	-0.2
Carbón, grafito y coque	0.3
<b>Más noble</b>	



### - **Corrosión Bacteriológica**

Los microorganismos existentes en una zanja de la tubería puede afectar el control de la corrosión ya sea directa o indirectamente. Las bacterias anaerobias que se desarrollan en ausencia de oxígeno, son organismos reductores de sulfato y consumen hidrógeno causando una pérdida de polarización en la superficie de la tubería de acero. Esta pérdida de la polarización puede hacer que el éxito de la protección catódica sea mucho más difícil.

### - **Efectos de interferencia de corriente**

Denominados también como efectos de corrientes parásitas. Por lo general ocurren cuando las corrientes directas asociadas a un sistema metálico exterior (uno no asociado directamente con la tubería) usa la tubería de acero como conductor preferencial para regresar a su fuente. Cuando esto ocurre, las corrientes se acoplarán a la tubería de acero desde el suelo fluyendo longitudinalmente en el acero a un lugar o lugares donde se descarguen desde el acero al suelo adyacente con el fin de completar su circuito.

### - **Estado Estacionario**

En este tipo de actividad de interferencia de corriente, la magnitud de la corriente interferente es constante. Tales corrientes son generalmente efectuadas por el funcionamiento de otro sistema cercano de impresión de corriente de protección catódica. Debido a que todos los sistemas involucrados (la tubería afectada y el otro sistema de protección catódica) se fijan con respecto a la ubicación, los patrones de flujo de corriente parásita son constantes, y el análisis a través de pruebas de campo es relativamente sencillo (ASM, 1987).

## **II.7.1.1.2 Control y prevención de la corrosión**

### **II.7.1.1.2.1 Selección de Materiales**

La selección de materiales para la construcción de tuberías está limitada cuando todos los aspectos de seguridad, integridad estructural, la vida de funcionamiento, y las consideraciones económicas son tomadas en cuenta y se actúa como consecuencia.

El acero al carbono es la elección casi exclusiva de los diseñadores de tuberías. Se utiliza para sistemas de tubería que se utilizan para recopilar o recolectar gas natural, el petróleo crudo o agua, también para aquellas tuberías que se utilizan para transportar sustancias a distancias de cientos de metros hasta cientos de kilómetros. Es también el caso para sistemas de tuberías que se utilizan para distribuir gas natural y agua.

El hierro fundido se utiliza para sistemas de distribución de agua y gas natural. En los últimos años, los materiales no metálicos han encontrado aplicación en sistemas de distribución de gas natural, como vehículos de transporte y como revestimientos para la restauración de la tubería no metálica en servicio sin necesidad de excavación de zanjas y reemplazo.

Los aceros al carbono y, en ciertos tipos de servicio o condiciones ambientales, los aceros aleados son, con mucho, los más utilizados para construcción de tuberías. El Cuadro 6 muestra las composiciones de algunos aceros para la fabricación de tuberías (ASM, 1987).

Cuadro 6. Composiciones típicas de aceros para tuberías ASTM y API (ASM, 1987).

Acero	Composición (%)										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Nb	V	Ti	Al
A106, grado A	0.25 máx.	0.27- 0.93	0.10 min.	0.048 máx.	0.058 máx.	-	-	-	-	-	-
A335, grado P22	0.15 máx.	0.30- 0.60	0.50 máx.	0.030 máx.	0.030 máx.	1.90- 2.60	0.87- 1.13				
API5L, grado X52	0.21	0.90	0.26	0.015 máx.	0.015 máx.	-	-	-	0.09	-	0.030
API5L	0.05	1.11	0.017	0.007	0.006	-	-	0.045	-	-	0.045

#### II.7.1.1.2.2 Protección con recubrimientos anticorrosivos para tuberías enterradas y/o sumergidas

Para prevenir o controlar en la parte externa de los sistemas de ductos, los efectos de la corrosión e incrementar la seguridad y vida útil de los ductos, Petróleos Mexicanos requiere aplicar una protección a base de recubrimientos anticorrosivos, cuya selección, preparación, muestreo, inspección y pruebas, debe realizarse de acuerdo con los requisitos de calidad y propiedades, exigidos por la normatividad nacional e internacional, incluyendo aspectos de seguridad, salud y protección al medio ambiente. El usuario debe contar con lineamientos y criterios relacionados con la aplicación de este tipo de recubrimientos, a fin de garantizar la correcta selección y adquisición para una protección efectiva de los ductos (ASM, 1987).

Los sistemas genéricos de recubrimientos que se contemplan se muestran en el Cuadro 7.

Cuadro 7. Sistemas genéricos de recubrimientos para tuberías (ASM, 1987).

<b>Recubrimiento anticorrosivo</b>
Brea de alquitrán de hulla
Epóxicos en polvo adheridos por fusión
Epóxicos líquidos de altos sólidos
Polietileno extruído tricapa
Polipropileno extruído tricapa
Cintas de poleolefinas
Cintas y mangas termocontraíbles
Ceras microcristalinas del petróleo
Poliuretanos

#### **II.7.1.1.2.2.1 Tipos de recubrimientos anticorrosivos**

El sistema de tricapa es considerado actualmente como la mejor respuesta a las necesidades de una tubería enterrada para el costo que representa. (NRF-026-PEMEX-2008)

##### **- Epóxicos líquidos de altos sólidos**

Se transforma de líquido a un recubrimiento sólido, resistente y duro. Son recubrimientos protectores en ambientes marinos, para suelos, adhesivos, compuestos de moldeo, aislantes, plásticos reforzados y productos textiles.

Las resinas epóxicas presentan las siguientes características: humectación, adherencia óptima, buen aislamiento eléctrico, buena resistencia mecánica, etc. Son aplicadas en planta a tubería nueva o en sitio a ductos e instalaciones en operación a temperaturas entre -5°C a 145°C.

##### **- Epóxicos en polvo adheridos por fusión**

Térmicamente estable e impermeable, facilita la protección catódica, temperatura de operación menor a los 80°C.

- **Bicapa con resina epóxica**

La primera capa se adhiere a la superficie del tubo y la segunda lo hace químicamente a la primera, formando un sistema de protección homogéneo y estable (NRF, 2008).

- **Tricapa epoxi-polietileno**

Primera capa de resina epóxica en polvo aplicado electroforéticamente, segunda capa de copolímero modificado y la tercera capa de polietileno, la tercera puede ser aplicada de polipropileno.

- **Cintas poleolefinas**

Han estado en uso durante más de 30 años. Para condiciones normales de construcción, las cintas prefabricadas en frío se aplican como un sistema de tres capas que consiste de un primario, cinta de corrosión preventiva (capa interior), y una cinta de protección mecánica (capa externa). Los sistemas de cinta están disponibles de 5 a 305 cm de diámetro exterior.

La función del primario es proporcionar un medio de unión entre la superficie de la tubería y el adhesivo o sellador en la capa interior. La cinta de capa interior consiste de un soporte plástico y un adhesivo. Esta capa es la de recubrimiento de protección contra la corrosión, por lo tanto, debe proporcionar una alta resistividad eléctrica, baja absorción de humedad y permeabilidad, y un eficaz enlace con la superficie de acero primario. El espesor mínimo es normalmente 3.7 mm, con el sistema total es un mínimo de 10 mm de espesor. La cinta de capa externa consiste en una película de plástico y un adhesivo compuesto de los mismos tipos de materiales utilizados en la cinta interior o materiales que sean compatibles con la cinta de la capa interna. El propósito de la cinta exterior es proporcionar protección mecánica a la cinta de la capa interior y deben ser resistentes a la intemperie durante su almacenamiento al aire libre. La cinta de capa exterior es mínimo de 0,64 mm de espesor (NRF, 2008).

- **Cintas y mangas termocontraíbles**

Cubierta de polietileno reticulado, se utiliza para tuberías nuevas y en juntas de tuberías.

- **Ceras microcristalinas del petróleo**

Productos derivados de petróleo, tienen alta viscosidad, pueden ser empleadas para tuberías de acero nuevas o reparaciones en campo. Se componen de dos capas, una interna basada en mezclas de ceras de petróleo que humectan desplazando la humedad ayudando a mitigar la corrosión activa y la segunda capa es una cinta de fibra sintética saturada con una mezcla de ceras.

- **Recubrimientos de poliuretanos**

Poseen alta resistencia a la intemperie, lluvia ácida, niebla salina y derrames. Estos presentan excelente adherencia. Los recubrimientos de poliuretanos de dos componentes 100% sólidos y libres de disolventes se utilizan para la protección externa de tuberías.

- **Brea de alquitrán de hulla**

Líquido espeso, se utiliza como base para recubrimientos (NRF-053-PEMEX-2006).

#### **II.7.1.1.2.2 Selección de los recubrimientos anticorrosivos**

Para seleccionar adecuadamente un recubrimiento anticorrosivo para tubería enterrada, sumergida e interfases es necesario considerar los siguientes factores:

- **Temperatura de operación**

El sistema de recubrimiento anticorrosivo debe conservar sus propiedades protectoras a la temperatura de servicio del ducto.

- **Tipo de suelo y/o agua**

Se debe contar con información relacionada al tipo de suelo y/o agua, entre otros: tipo de suelo: arcilloso, rocoso, calcáreo, fangoso, ácido, básico, etc., concentración de sales en el suelo o agua, porosidad del suelo, otros contaminantes en suelo y/o agua y resistividad del suelo (ASM, 1987).

- **Requerimientos mínimos de aceptación para la selección de un recubrimiento anticorrosivo.**

A continuación (Cuadro 8), se muestran los requerimientos mínimos que deben cumplir los sistemas genéricos de recubrimientos indicados, para la selección y aplicación a tubería enterrada, sumergida e interfases (NRF, 2006).

Cuadro 8. Requerimientos mínimos de aceptación para sistemas de recubrimientos de cintas poleolefinas (NRF, 2006).

<b>Requerimientos</b>		
<b>Propiedad</b>	<b>Requerimientos físicos</b>	<b>Método de prueba</b>
% sólidos en volumen	>20%	ASTM D 5201
Espesor de capa húmeda	50.8 a 101.6 $\mu\text{m}$ promedio	ASTM D 1000
Contenido de orgánicos volátiles (COV)	0 a 600 g/L	ASTM D 3960
Punto de flasheo	-12°C Mínimo	ASTM D 1310

### **II.7.1.2 Medición de corrosión en suelos**

Con el fin de monitorear el fenómeno de corrosión en un ducto, se deben realizar estudios que involucren la medición de variables eléctricas tales como: potencial tubo/suelo (natural y de polarización), resistividad, resistencia y corriente.

Medición de potenciales tubo/suelo. Para la protección catódica de tuberías metálicas enterradas y/o sumergidas en un electrolito, es necesario conocer la diferencia de potencial adquirida en la interfase tubo/suelo, tanto en ausencia de corriente eléctrica de protección (potenciales naturales o de corrosión), como en la impresión de corriente eléctrica (potenciales de polarización). Para efectuar la medición de esta diferencia de potencial se requiere utilizar una celda o electrodo de referencia. En el caso de tuberías de acero enterradas o sumergidas enterradas, se debe utilizar la celda de cobre/sulfato de cobre saturado ( $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ ). En los casos donde se utilicen electrodos de referencia diferentes al de cobre/sulfato de cobre saturado se debe tomar en cuenta el potencial equivalente.

Los voltímetros utilizados en la medición de la diferencia de potencial tubo/suelo deben tener una alta impedancia de entrada. Se recomiendan impedancias de entrada no menores a 10 Mega Ohms (NOM-008-SECRE-1999).

Resistencia de polarización lineal (LPR): las mediciones pueden ser hechas con muestras puestas directamente en el suelo o en una caja de suelo. Los dos electrodos idénticos, con una diferencia de potencial constante de solo 10 o 20 mV aplicado entre ellos, pasa corriente que es directamente proporcional a la velocidad de corrosión del metal en las muestras. El metal desnudo se corroe de tres a cinco veces más rápido que el metal oxidado que ha sido colocado en el suelo por unos años.

Curvas de polarización anódica y catódica (polarización en volts versus el logaritmo de la corriente DC aplicada) pueden ser obtenidas para estimar la corrosividad del suelo. Una prueba de polarización contiene un electrodo de trabajo de acero, un electrodo contador de platino, y un electrodo estándar de referencia. La muestra es enterrada en el suelo y se permite su estabilización por 24 horas. La corriente es entonces incrementada o disminuida mientras que el voltaje de la celda Fe-Pt es medida. Como la polarización se incrementa, las curvas se aproximan a una línea recta que pueden ser extrapoladas a polarización cero para encontrar una corriente que es proporcional a la velocidad de corrosión del electrodo de acero. Pero una vez más, este acero desnudo se corroe más rápido que como lo haría el acero recubierto con óxido (Meas, CIDETEQ).

### **II.7.1.3 Administración de la corrosión**

La valoración directa de corrosión externa (ECDA) es un proceso estructurado pensado para mejorar la seguridad, evaluando y reduciendo el impacto de la corrosión externa en la integridad de tuberías. Identificando y dirigiéndose a la actividad de la corrosión y reparando los defectos de la corrosión y remediando la causa.

Del proceso estructurado anterior surge el término de administración de la corrosión el cual considera tres etapas principales:

- a) La etapa inicial caracteriza y cuantifica el mecanismo de corrosión.



- b) La segunda etapa cuantifica, monitorea y evalúa el daño.
- c) La última etapa es la evaluación de la corrosión y la determinación de la mitigación, control y acciones de reparación mediante costo-beneficio. ECDA requiere la integración de datos múltiples, campos de examinación y de evaluaciones de la superficie de tuberías con las características físicas de la tubería e historia de operación.

Incluye 4 pasos fundamentales para su análisis:

**Pre-Valoración:** Colección histórica y datos corrientes para determinar si ECDA es factible, define regiones ECDA y selecciona herramientas de inspección directa. La información recolectada incluye archivos de construcción, históricos de operación y mantenimiento, hojas de alineación, archivos de estudios de corrosión, otros archivos de inspección sobre el suelo y reportes de inspección de integridad o acciones de mantenimiento.

**Inspección Indirecta:** cubre inspecciones sobre el suelo o superficie del suelo para identificar y definir la severidad de falla del recubrimiento, otras anomalías, y áreas donde la actividad de la corrosión está ocurriendo y/o puede estar ocurriendo.

**Examinación Directa:** análisis de datos de inspección indirecta para seleccionar sitios para excavaciones y evaluaciones superficiales de la tubería. Los datos de examinación directa son combinados con datos anteriores para identificar y evaluar el impacto de la corrosión externa.

**Post-Evaluación:** análisis de datos colectados de los tres pasos anteriores para evaluar la eficacia del proceso ECDA y determinar intervalos de revaloración (ANSI/NACE Standard RP0502-2002).

## **II.8 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica**

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial ( $E$ ) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente ( $I$ ) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente – tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia” (Cottis, 1999).

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias ( $R$ ), capacitancias ( $C$ ), inductancias ( $L$ ), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. Dos tipos de análisis pueden considerarse: a) gráfico y b) ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos.

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase (Barsoukov, 2005).

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de análisis de gran alcance para obtener amplia información, sobre las reacciones de corrosión, transferencia de masa, características de transferencia de carga eléctrica, y la configuración de la doble capa en películas de recubrimiento. Mediante los diagramas de Nyquist, se podrá obtener la resistencia del electrolito y el valor de resistencia de polarización que nos ayudará a evaluar la resistencia a la corrosión del recubrimiento.

Otro parámetro importante es la capacitancia de la doble capa que incluye la naturaleza de la capa, así como la composición y el número de carga transferida. Por lo tanto, el parámetro  $C_{dl}$  junto con la  $R_p$ , que es la resistencia del proceso de corrosión con

respecto a la reacción de transferencia de carga entre la interfaz del material y el electrolito, serán parámetros que nos ayudarán a comprender el fenómeno de corrosión presente en los recubrimientos (Mendoza, IMP y UNAM).

## **II.9 Ruido Electroquímico**

La técnica de ruido electroquímico (por sus siglas en inglés, EN, electrochemical noise) ha sido muy empleada en años recientes y se ha constituido como una técnica prometedora para el análisis de la intensidad e identificación del proceso de corrosión. Durante un proceso de corrosión el cual es predominantemente de naturaleza electroquímica, las reacciones catódicas y anódicas pueden causar transitorios en las cargas eléctricas en un electrodo. Estos transitorios se manifiestan en la forma de ruido en potencial y corriente. Los procesos de corrosión pueden ser investigados mediante la observación del ruido electroquímico. En el caso de la corrosión por picaduras, el cual es un caso especial de corrosión localizada, existen varios métodos para el análisis de los datos de ruido, entre los más populares están el índice de picado y densidad de poder espectral. El ruido electroquímico parece reflejar la suma individual de los eventos aleatorios, y el valor de la raíz media cuadrática (por sus siglas en inglés, RMS, Root Mean Square) de amplitud de estos eventos o desviación estándar se ha visto que provee la huella dactilar de la cantidad de metal disuelto, dependiendo de la combinación metal-medio ambiente (Cottis, 1999).

La técnica de ruido electroquímico registra desequilibrios en las reacciones electroquímicas en intervalos de tiempo muy cortos. La velocidad e intensidad de las señales en forma de pequeñas variaciones en potencial y corriente, según el tipo de material, las características de su superficie en contacto con el medio, las condiciones de este último, así como diferentes factores de diseño, permiten la obtención de información electroquímica del proceso corrosivo en tiempo real con mucha sensibilidad, pudiéndose registrarse procesos de nucleación submicroscópicos de la corrosión. La interfase metal/capa de productos de corrosión/electrolito es el punto donde se producen en forma continua las señales de ruido electroquímico en forma de pequeñas variaciones (transientes) en potencial y corriente, las cuales están

relacionadas con los procesos de transferencia de carga que allí ocurren. Los parámetros electroquímicos que se obtendrán mediante la aplicación de esta técnica son los siguientes: (índice de localización ( $I_L$ ), densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) y resistencia de ruido ( $R_n$ ) (Estupiñan, 2010).

### **III. HIPÓTESIS**

Es posible monitorear el avance de la corrosión externa en ductos mediante las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico.

### **IV. OBJETIVOS**

#### **IV.1 General**

- Desarrollar una metodología basada en técnicas electroquímicas como lo son la espectroscopia de impedancia electroquímica y el ruido electroquímico que permitan evaluar la corrosión externa de los ductos en suelo.

#### **IV.2 Particulares**

- Realizar un estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica de un metal (acero al carbono A34 y acero inoxidable 304) en contacto con un suelo modelo (bentonita de sodio y bentonita de calcio), modificando la distancia de separación de los electrodos, así como, la humedad del suelo.
- Realizar un estudio de ruido electroquímico de un metal (acero al carbono A34 y acero inoxidable 304) en contacto con un suelo modelo (bentonita de sodio y bentonita de calcio), modificando la distancia de separación de los electrodos, la humedad del suelo y el tamaño de los electrodos.
- Identificar las variables del suelo que afectan la respuesta obtenida en las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y de ruido electroquímico.
- Desarrollar una metodología experimental que permita evaluar la corrosión externa en un ducto de material API5L grado X52 sin recubrimiento como los

utilizados en la industria del petróleo, mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Para desarrollar tal metodología se modificará la distancia del ER y del CE y la humedad del suelo.

- Desarrollar una metodología experimental que permita evaluar la corrosión externa en un ducto de material API5L grado X52 con recubrimiento de cintas poleolefinas como los utilizados en la industria del petróleo, mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. Para desarrollar tal metodología se modificará la distancia del ER y del CE y la humedad del suelo.
- Desarrollar una metodología experimental que permita evaluar la corrosión externa en un ducto de material API5L grado X52 sin recubrimiento como los utilizados en la industria del petróleo, mediante la técnica de ruido electroquímico. Para desarrollar tal metodología se modificará la distancia del ER y del CE y la humedad del suelo.
- Desarrollar una metodología experimental que permita evaluar la corrosión externa en un ducto de material API5L grado X52 con recubrimiento de cintas poleolefinas como los utilizados en la industria del petróleo, mediante la técnica de ruido electroquímico. Para desarrollar tal metodología se modificará la distancia del ER y del CE y la humedad del suelo.
- Identificar las variables del suelo que afectan la respuesta obtenida en las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y de ruido electroquímico para un ducto API5L grado X52 con y sin recubrimiento.

## V. ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

### V.1 Materiales

#### V.1.1 Celdas de Prueba

Las celdas que fueron utilizadas para realizar los experimentos electroquímicos se realizaron con acrílico. Las dimensiones de dichas celdas se muestran a continuación en el Cuadro 9. También se muestran en la Figura 8 las diferentes celdas de acrílico.

Cuadro 9. Dimensiones de las celdas utilizadas.

Celda	Ancho(cm)	Largo(cm)	Espesor(cm)
Pequeña	2.5 cm	3.3 cm	1 cm
Pequeña con separaciones de 0.5 cm	4 cm	8.3 cm	3 cm
Grande	35 cm	40 cm	30 cm

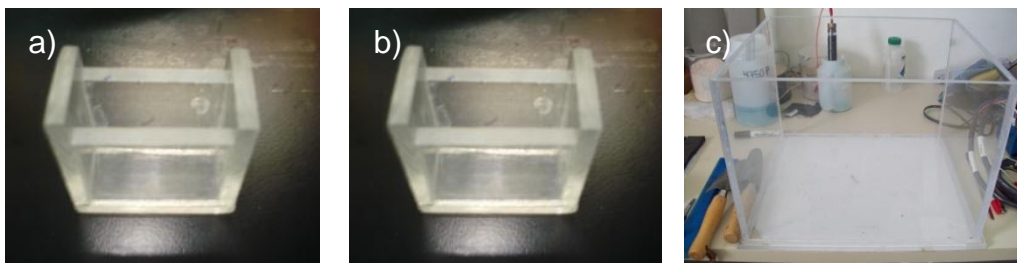


Figura 8. Celdas de experimentos, a) Celda pequeña, b) Celda pequeña con distancias de separación cada 0.5 cm y c) Celda grande.

#### V.1.2 Suelo Modelo

##### V.1.2.1 Bentonita de Sodio

A continuación se muestra en la Figura 9, la bentonita de sodio (B-Na) utilizada como suelo modelo.



Figura 9. Bentonita de sodio.

### V.1.2.2 Bentonita de Calcio

A continuación se muestra en la Figura 10, la bentonita de calcio (B-Ca) utilizada como suelo modelo.



Figura 10. Bentonita de calcio.

Debido a que el suelo está compuesto principalmente por arcilla, se eligieron dos tipos de ellas una de sodio y otra de calcio, su principal diferencia es que alojan cationes de sodio y calcio en su estructura lo que hace que se puedan expandir o contraer.

### V.1.3 Electrodo

Los electrodos para la realización de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico fueron de acero al carbono A34, acero inoxidable 304, acero al carbono API5L grado X52, una placa de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$ .

A continuación en el Cuadro 10, se muestran las dimensiones de los electrodos utilizados y sus respectivas áreas.



Cuadro 10. Electrodo utilizados para realizar experimentos.

<b>Material electrodo</b>	<b>Ancho(cm)</b>	<b>Largo(cm)</b>	<b>Área(cm<sup>2</sup>)</b>
Acero al carbono pequeño 1	1.00 cm	2.70 cm	2.70 cm <sup>2</sup>
Acero al carbono pequeño 2	1.10 cm	2.80 cm	3.08 cm <sup>2</sup>
Acero al carbono grande 1	2.60 cm	3.90 cm	10.14 cm <sup>2</sup>
Acero al carbono grande 2	2.50 cm	4.00 cm	10.00 cm <sup>2</sup>
Acero inoxidable pequeño 1	1.05 cm	2.60 cm	2.73 cm <sup>2</sup>
Acero inoxidable pequeño 2	1.00 cm	2.70 cm	2.70 cm <sup>2</sup>
Acero inoxidable grande 1	2.65 cm	3.80 cm	10.07 cm <sup>2</sup>
Acero inoxidable grande 2	2.60 cm	3.80 cm	9.88 cm <sup>2</sup>
Ducto acero al carbono API5L grado X52 sin recubrimiento	Radio 11.00 cm	23.00 cm	Área externa 2349.92 cm <sup>2</sup>
Ducto acero al carbono API5L grado X52 con recubrimiento	Radio 11.00 cm	23.00 cm	Área externa 2349.92 cm <sup>2</sup>
Placa de Grafito 1	16.00 cm	4.00 cm	64 cm <sup>2</sup>
Placa de Grafito 2	16.00 cm	4.00 cm	64 cm <sup>2</sup>

A continuación se muestran imágenes de cada uno de los electrodos utilizados durante la experimentación (Figura 11).



Figura 11. Electrodo utilizados: a) Placas de grafito, b) Cu/CuSO<sub>4</sub>, c) Ducto sin recubrimiento y d) Ducto con recubrimiento.

#### V.1.4 Equipo

El equipo utilizado para aplicar las técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico fue un potencióstato de alta impedancia marca BIOLOGIC de dos canales.

En la Figura 12, se muestra el potencióstato BIOLOGIC que se utilizó para los experimentos.



Figura 12. Potenciostato marca BIOLOGIC.

## V.2 Diseño Experimental

### V.2.1 Etapa 1. Variables que afectan para la realización de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Se llevó a cabo la aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando un suelo modelo como electrolito, este fue la bentonita de sodio y la bentonita de calcio. Como electrodo de trabajo se utilizó acero inoxidable 304 y acero al carbono A34 y un contraelectrodo del mismo material.

A continuación (Figura 13), se muestra el arreglo de dos electrodos para la aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

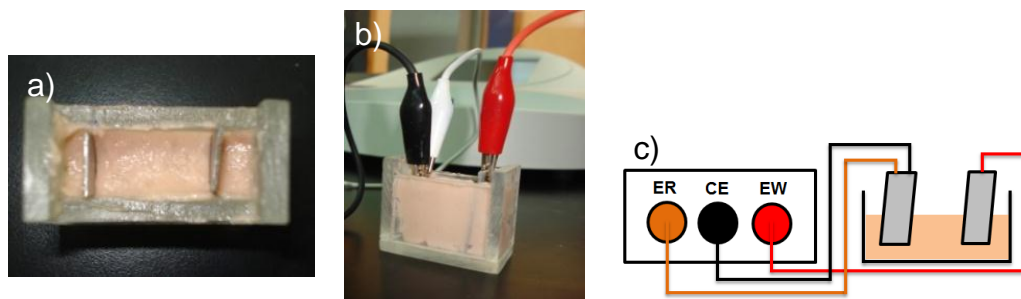


Figura 13. a) Celda utilizada con bentonita de sodio y una distancia de separación de 2 cm, b) Arreglo de dos electrodos y c) Esquema de conexión al potenciostato.

Los experimentos de impedancia se realizaron variando la distancia de separación del electrodo de trabajo y del contraelectrodo siendo esta de 1 cm y 2 cm. Otra variable importante fue la humedad de la bentonita de sodio y calcio. A continuación se presentan en el Cuadro 11 la variación de la humedad de la bentonita de sodio y calcio.

Cuadro 11. Porcentaje de humedad del suelo modelo.

Bentonita de Sodio			Bentonita de Calcio		
BNa	agua	% Humedad	BCa	agua	% Humedad
50 g	0 g	seca	50 g	0 g	seca

40 g	10 g	20	40 g	10 g	20
30 g	20 g	40	30 g	20 g	40
20 g	30 g	60	20 g	30 g	60
10 g	40 g	80	10 g	40 g	80

Las frecuencias utilizadas fueron de 100 KHz a 100 mHz. Otro parámetro importante en la realización de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica fue la variación de la amplitud de la señal sinusoidal que fue de 10, 20, 30, 40, 50, 100, 200 y 500 mV.

En el Cuadro 12, se muestran las variables utilizadas para la realización de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Cuadro 12. Condiciones para la realización de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica.

<b>% Humedad BNa</b>	20%, 40%, 60%, 80%
<b>% Humedad BCa</b>	20%, 40%, 60%, 80%
<b>Electrodo de Trabajo 1</b>	Acero al carbono A34
<b>Electrodo de Trabajo 2</b>	Acero inoxidable 304
<b>Contraelectrodo</b>	Acero al carbono e inoxidable
<b>Tamaño de la celda</b>	2.5 x 3.3 x 1 cm
<b>Distancia de electrodos 1</b>	1cm
<b>Distancia de electrodos 2</b>	2 cm
<b>Frecuencias</b>	100 KHz – 100 mHz
<b>Amplitudes</b>	10, 20, 30, 40, 50, 100, 200, 500 mV

### V.2.2 Etapa 2. Variables que afectan para la realización de pruebas de ruido electroquímico.

Se realizaron experimentos de ruido electroquímico utilizando un suelo modelo como electrolito, este fue la bentonita de sodio y la bentonita de calcio. Como electrodo de

trabajo se utilizó acero inoxidable 304 y acero al carbono A34 y un contraelectrodo del mismo material.

En la Figura 14, se muestra el arreglo de dos electrodos para la aplicación de la técnica de ruido electroquímico.

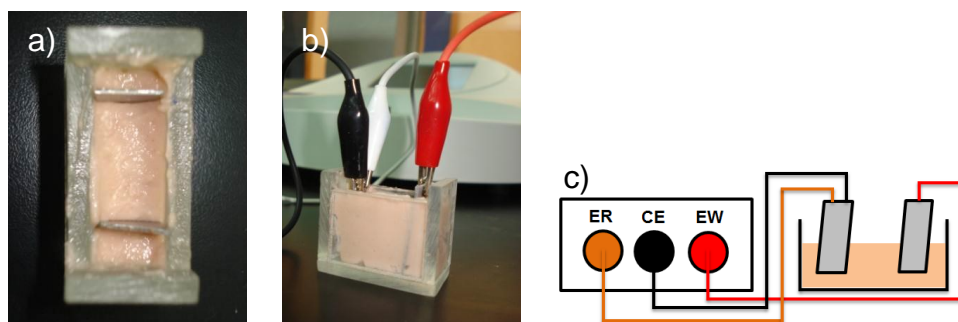


Figura 14. a) Celda utilizada con bentonita de sodio y una distancia de separación de 2 cm, b) Arreglo de dos electrodos y c) Esquema de conexiones al potenciostato.

A continuación en el Cuadro 13, se muestran las condiciones experimentales utilizadas para el estudio de la corrosión por medio de la técnica de ruido electroquímico.

Cuadro 13. Condiciones experimentales para la realización de la técnica de ruido electroquímico.

<b>% Humedad BNa</b>	20%, 40%, 60%, 80%
<b>% Humedad BCa</b>	20%, 40%, 60%, 80%
<b>Electrodo de Trabajo 1</b>	Acero al carbono
<b>Electrodo de Trabajo 2</b>	Acero inoxidable 304
<b>Contraelectrodo</b>	Acero al carbono e inoxidable
<b>Tamaño de la celda</b>	3 x 4 x 8.3 cm
<b>Distancia de electrodos 1</b>	1cm
<b>Distancia de electrodos 2</b>	2 cm
<b>Área Electrodo (pequeños)</b>	Ac. C (2.89 cm <sup>2</sup> ), Ac. Inox (2.715 cm <sup>2</sup> )
<b>Área Electrodo (grandes)</b>	Ac. C (10.07 cm <sup>2</sup> ), Ac. Inox (9.98 cm <sup>2</sup> )
<b>Técnica ZRA</b>	30 min

Los parámetros importantes de estudio al aplicar la técnica de ruido electroquímico fueron: el tamaño de los electrodos, el tipo de bentonita o electrolito, el porcentaje de humedad, el tipo de material de los electrodos y la distancia de los mismos, como se puede observar en el Cuadro 13.

### V.2.3 Etapa 3. Pruebas de impedancia y ruido electroquímico al ducto sin recubrimiento.

Se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico a un ducto sin recubrimiento como los utilizados por PEMEX para la distribución de petróleo.

#### V.2.3.1 Preparación del ducto sin recubrimiento

El material del ducto mencionado anteriormente es una tubería de acero al carbono API5L grado X52 a la cual le fue soldado un cable de cobre utilizando la técnica de soldadura permanente tipo Cadweld (Figura 15) con el fin de poder realizar las mediciones.



Figura 15. a) Cable de cobre, b) Pistola en la zona del ducto a soldar, c) Plato donde se coloca la carga.



Figura 15. d) Carga para soldar, e) Pólvora, f) Carga preparada para soldar.





Figura 15. g) Ignición de la carga, h) Proceso de soldadura, i) Ducto soldado.

Posteriormente una vez soldado el ducto, se sella por los extremos para considerar solamente la superficie externa para la realización de los experimentos (Figura 16).

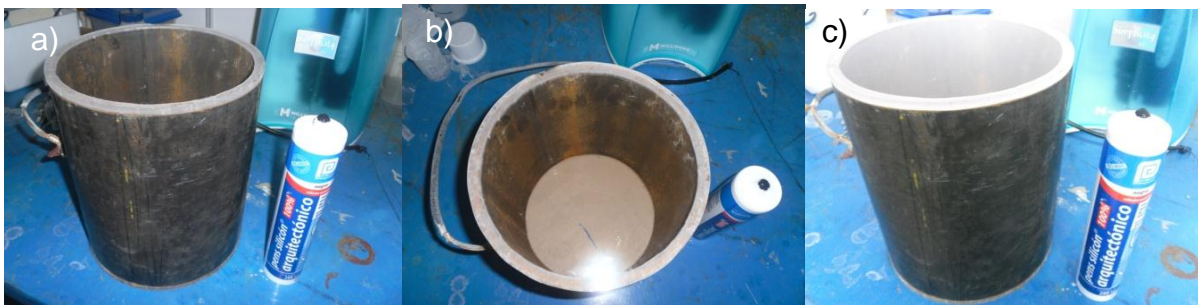


Figura 16. a) Ducto soldado y silicón, b) Sellado inferior, c) Sellado superior.

Una vez sellado el ducto por ambos lados, se procedió a lijar toda la superficie del ducto con el fin de remover la capa negra que lo protege de la oxidación (Figura 17).



Figura 17. Ducto sellado y lijado.

Terminado el lijado de toda la superficie del ducto, se procede a aislar con cinta la unión del cable de cobre con el ducto que fueron soldados, esto puede observarse en la Figura 18.

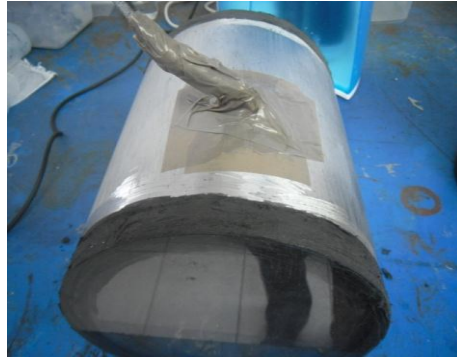


Figura 18. Aislamiento de unión soldada con cinta.

### V.2.3.2 Experimentos Electroquímicos

Las muestras de ducto para la realización de los experimentos de impedancia y ruido electroquímico fueron de 23 cm de longitud, se utilizó un electrodo de referencia de Cu/CuSO<sub>4</sub> y un contraelectrodo de grafito. La celda fue fabricada de acrílico de dimensiones 40 cm x 35 cm x 30 cm en donde se colocó el electrolito que fue bentonita de sodio y de calcio a diferentes porcentajes de humedad, el montaje de la celda electroquímica utilizada para realizar los experimentos se muestra en la Figura 19.

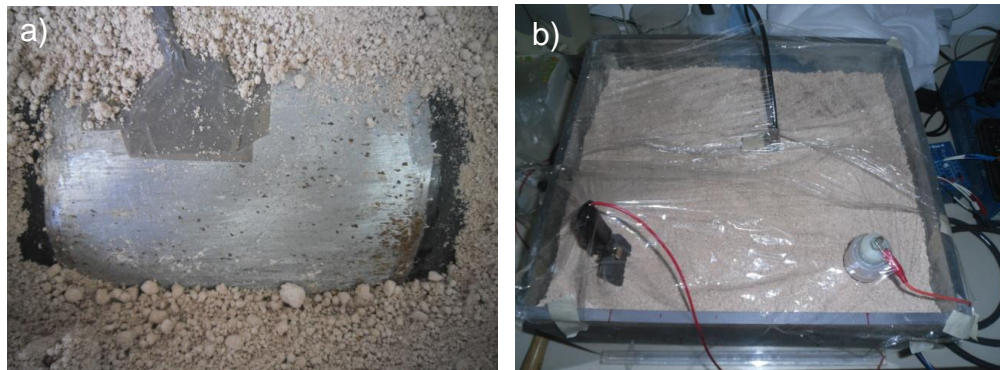


Figura 19. a) Ducto en la celda siendo cubierto con bentonita de sodio, b) Montaje de la celda electroquímica de tres electrodos con Cu/CuSO<sub>2</sub> como ER, placa de grafito como CE y el ducto de acero al carbono como EW.



A continuación se muestran en el Cuadro 14 y 15, las condiciones experimentales para la aplicación de las técnicas de espectroscopia impedancia electroquímica y ruido electroquímico respectivamente.

Cuadro 14. Condiciones experimentales espectroscopia de impedancia electroquímica.

<b>% Humedad BNa</b>	20%, 40%, 60%, 80%
<b>% Humedad BCa</b>	20%, 40%, 60%,80%
<b>Electrodo de Trabajo</b>	Acero al carbono API5L grado X52 sin recubrimiento
<b>Electrodo de Referencia</b>	Cu/CuSO <sub>4</sub> sat.
<b>Contraelectrodo</b>	Placa de grafito
<b>Tamaño de la celda</b>	40 x 35 x 30 cm
<b>Distancia de CE y ER 1</b>	14 cm
<b>Distancia de CE y ER 2</b>	23 cm
<b>Frecuencias</b>	500 KHz a 500 mHz
<b>Amplitudes</b>	500 mV

Cuadro 15. Condiciones experimentales ruido electroquímico.

<b>% Humedad BNa</b>	20%, 40%, 60%, 80%
<b>% Humedad BCa</b>	20%, 40%, 60%,80%
<b>Electrodo de Trabajo</b>	Ducto de acero al carbono API5L grado X52 sin recubrimiento
<b>Electrodo de Referencia</b>	Cu/CuSO <sub>4</sub> sat.
<b>Contraelectrodo</b>	Placa de grafito
<b>Tamaño de la celda</b>	45 x 35 x 30 cm
<b>Distancia de CE y ER 1</b>	14 cm
<b>Distancia de CE y ER 2</b>	23 cm
<b>Técnica ZRA</b>	30 min

#### **V.2.4 Etapa 4. Pruebas de impedancia y ruido electroquímico al ducto con recubrimiento orgánico.**

La preparación del ducto se realizó de la misma manera que para un ducto sin recubrimiento.

El recubrimiento de cinta poleolefina fue seleccionado y aplicado bajo las normas NRF-026-PEMEX-2008 y NRF-053-PEMEX-2008 con el fin de proteger la tubería de la corrosión externa que sufre en las diferentes condiciones ambientales en contacto con el suelo (Figura 20). El electrolito utilizado fue bentonita de sodio y de calcio simulando suelo real que puede ser extraído de las diferentes zonas del país por donde pasan las tuberías de transporte de petróleo.

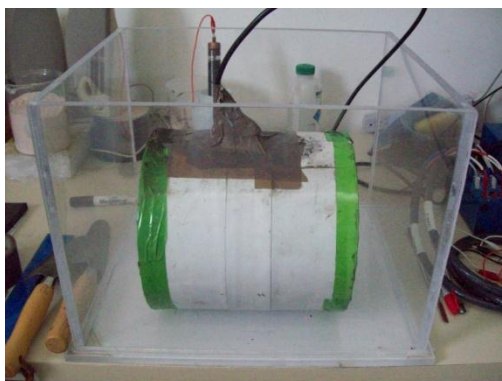


Figura 20. Fotografía del ducto preparado con recubrimiento orgánico.

##### **V.2.4.1 Experimentos Electroquímicos**

Las muestras de ducto con recubrimiento para la realización de los experimentos de impedancia y ruido electroquímico fueron también de 23 cm, se utilizó un electrodo de referencia de Cu/CuSO<sub>4</sub> y un contraelectrodo de grafito. La celda fue fabricada de acrílico de dimensiones 40 cm x 35 cm x 30 cm en donde se colocó el electrolito que fue bentonita de sodio y de calcio a diferentes porcentajes de humedad, el montaje de la celda electroquímica utilizada para realizar los experimentos se muestra en la Figura 21.

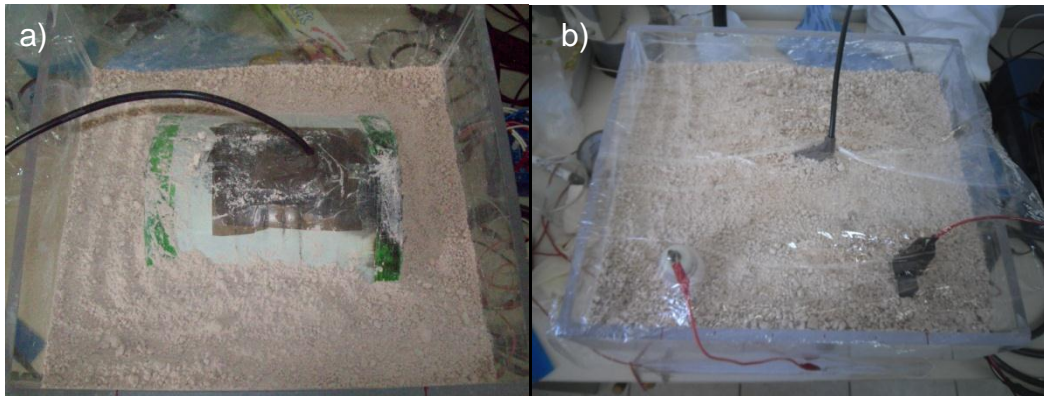


Figura 21. a) Ducto con recubrimiento en la celda siendo cubierto con bentonita de sodio, b) Montaje de la celda electroquímica de tres electrodos con Cu/CuSO<sub>2</sub> como ER, placa de grafito como CE y el ducto de acero al carbono con recubrimiento como EW.

A continuación se muestran en el Cuadro 16 y 17, las condiciones experimentales para la aplicación de las técnicas de espectroscopia impedancia electroquímica y ruido electroquímico respectivamente.

Cuadro 16. Condiciones experimentales espectroscopia de impedancia electroquímica.

<b>% Humedad BNa</b>	20%, 40%, 60%, 80%
<b>% Humedad BCa</b>	20%, 40%, 60%,80%
<b>Electrodo de Trabajo</b>	Acero al carbono API5L grado X52 con recubrimiento
<b>Electrodo de Referencia</b>	Cu/CuSO <sub>2</sub> sat.
<b>Contraelectrodo</b>	Placa de grafito
<b>Tamaño de la celda</b>	40 x 35 x 30 cm
<b>Distancia de CE y ER 1</b>	14 cm
<b>Distancia de CE y ER 2</b>	23 cm
<b>Frecuencias</b>	500 MHz a 500 mHz
<b>Amplitudes</b>	500 mV

Cuadro 17. Condiciones experimentales ruido electroquímico.

<b>% Humedad BNa</b>	20%, 40%, 60%, 80%
<b>% Humedad BCa</b>	20%, 40%, 60%,80%
<b>Electrodo de Trabajo</b>	Ducto de acero al carbono API5L grado X52 con recubrimiento
<b>Electrodo de Referencia</b>	Cu/CuSO <sub>4</sub> sat.
<b>Contraelectrodo</b>	Placa de grafito
<b>Tamaño de la celda</b>	45 x 35 x 30 cm
<b>Distancia de CE y ER 1</b>	14 cm
<b>Distancia de CE y ER 2</b>	23 cm
<b>Técnica ZRA</b>	30 min

## VI. RESULTADOS

### VI.1 Etapa 1. Variables que afectan para la realización de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica

A continuación se muestran los diagramas de Nyquist y las representaciones de Bode obtenidos utilizando bentonita de sodio y de calcio como electrolito a diferentes porcentajes de humedad, acero inoxidable 304 y acero al carbono A34 como electrodo de trabajo y contraelectrodo variando la amplitud de la señal sinusoidal.

Se eligieron diferentes tipos de humedad debido a que se quiere representar los diferentes tipos de ambientes a los cuales van a estar sometidos los materiales en contacto con las bentonitas y conocer la respuesta de la corrosión externa del mismo variando esta, con la variación de la humedad se esperaba que en un ambiente mucho más seco la resistencia del electrolito (bentonita más agua) fuera significativamente más alta que en un ambiente con un porcentaje de humedad mayor.

Con el objetivo de analizar la respuesta de la corrosión en diferentes materiales, se eligió trabajar con un acero al carbono y un acero inoxidable ya que estos materiales representarían los casos más extremos de utilizar un material con una mayor susceptibilidad a presentar corrosión externa que el otro. Debido a la naturaleza y composición química del acero inoxidable se esperaba que este presentara una resistencia a la corrosión más alta que un acero al carbono como el utilizado en la parte experimental.

Al disminuir la distancia de los electrodos se esperaba que la resistencia del electrolito disminuyera, es por esto que se decidió probar dos diferentes distancias con el fin de comprobarlo y establecer condiciones de trabajo para la aplicación de las diferentes técnicas electroquímicas abordadas en este trabajo.

Se seleccionaron diferentes amplitudes de 10 mV a 500 mV con el fin de detectar la amplitud de trabajo en diferentes condiciones y que a su vez nos permita establecernos en una región lineal de trabajo en un gráfico de  $E$  vs  $i$ .

## VI.1.1 Bentonita de Sodio

### VI.1.1.1 EW acero inoxidable 304 y CE acero inoxidable 304

#### VI.1.1.1.1 Distancia de electrodos 1 cm

A partir de la Figura 22 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero inoxidable y a una distancia de separación de los mismos de 1 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

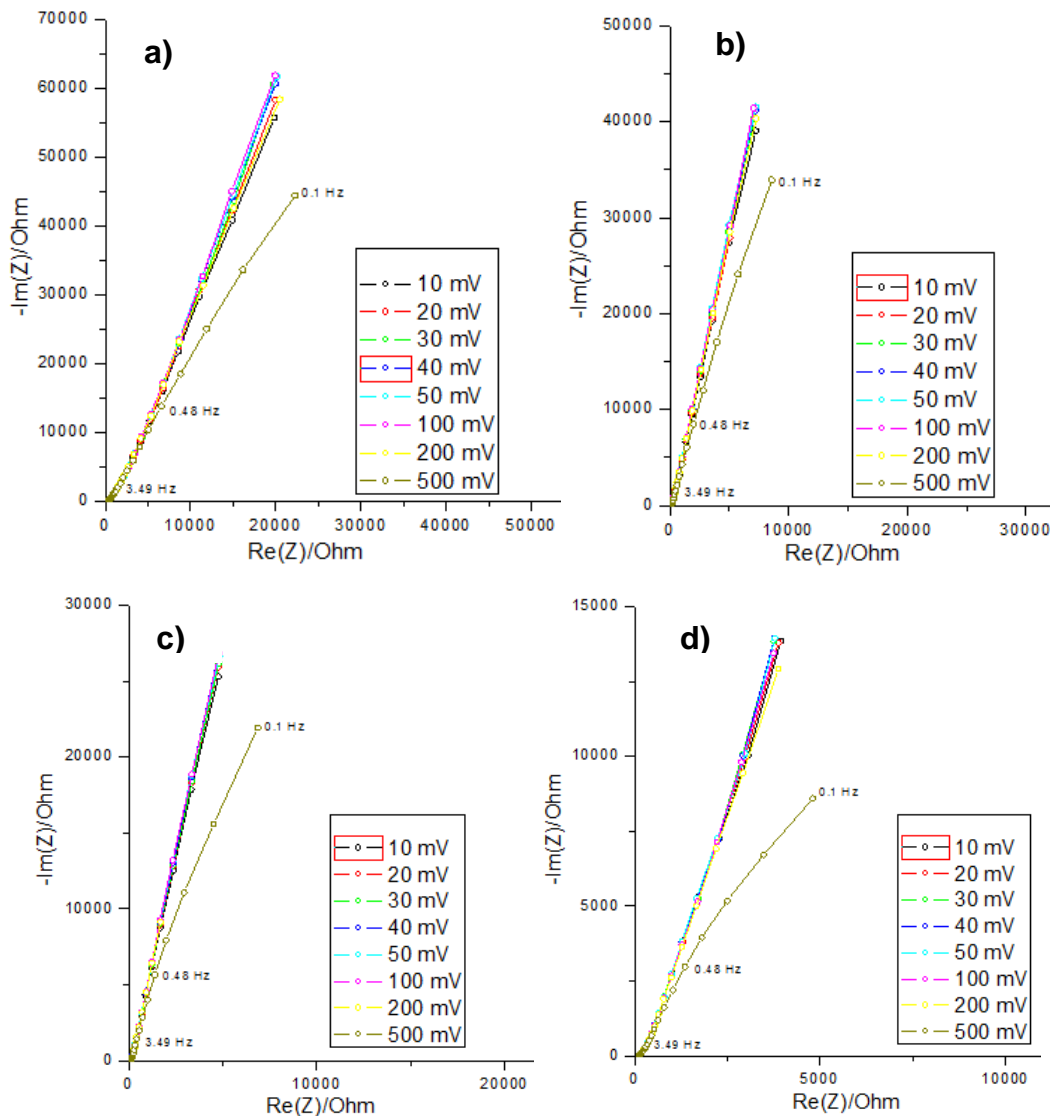


Figura 22. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.

A partir de la Figura 23 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero inoxidable y a una distancia de separación de los mismos de 1 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

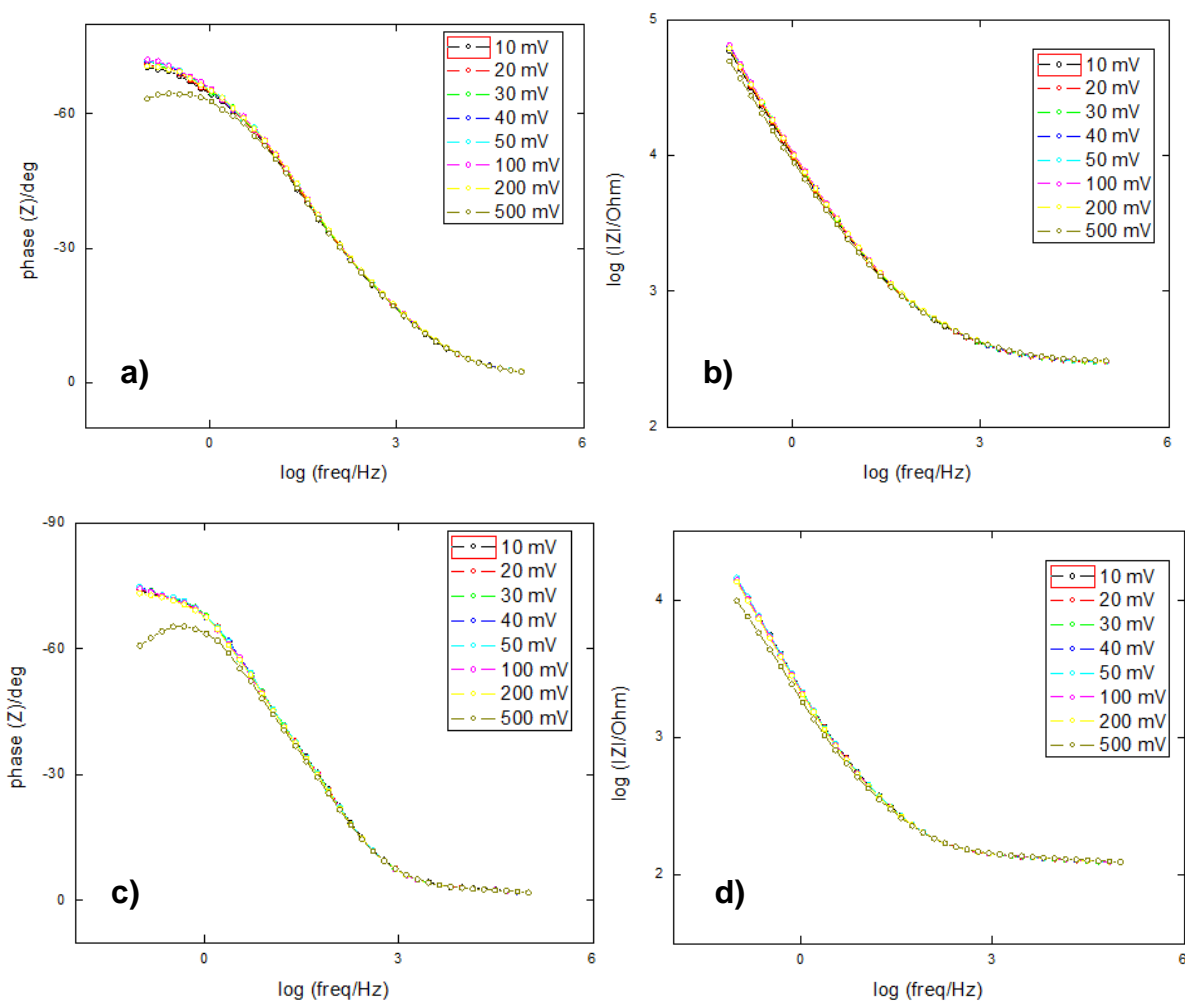


Figura 23. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs

log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

### VI.1.1.1.2 Distancia de electrodos 2 cm

En la Figura 24 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero inoxidable y a una distancia de separación de los mismos de 2 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

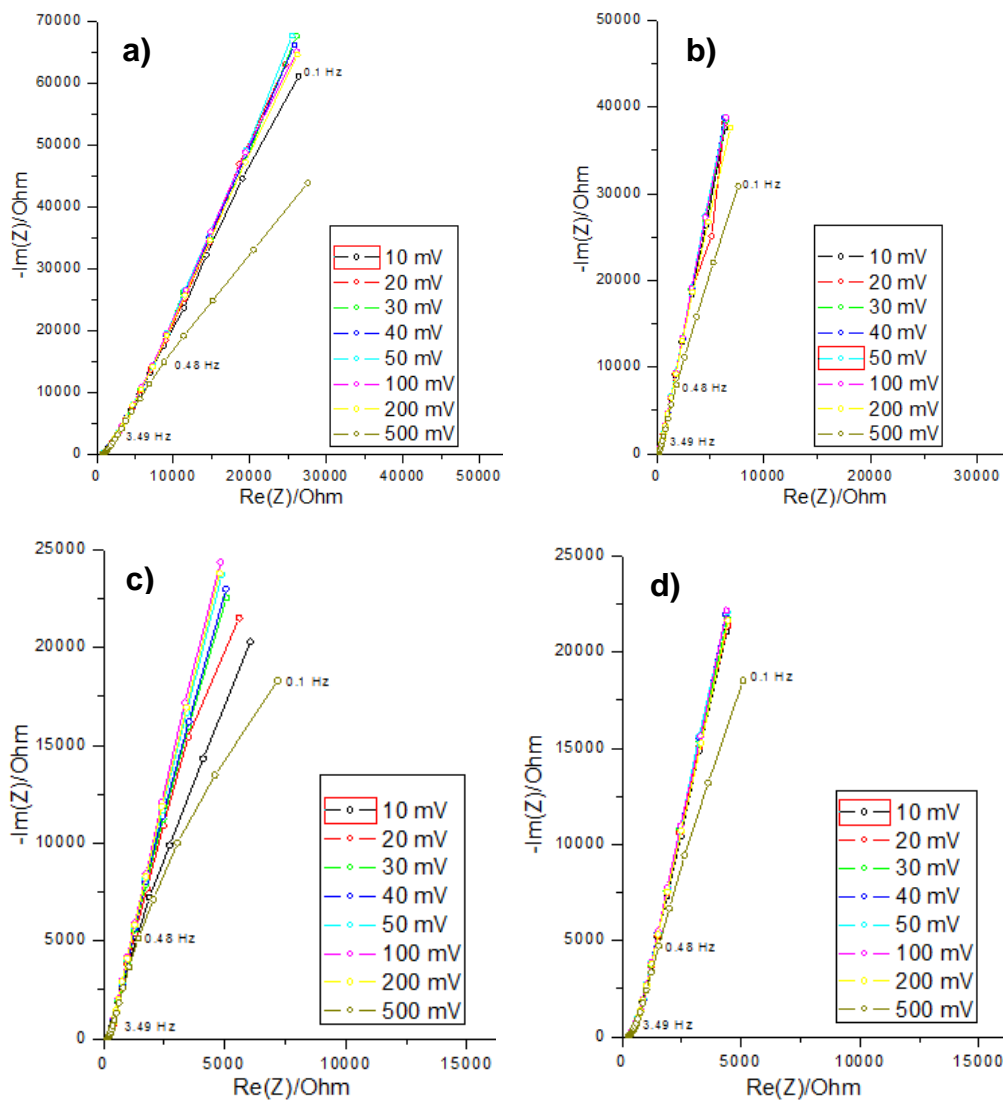


Figura 24. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de



2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.

A partir de la Figura 25 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero inoxidable y a una distancia de separación de los mismos de 2 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

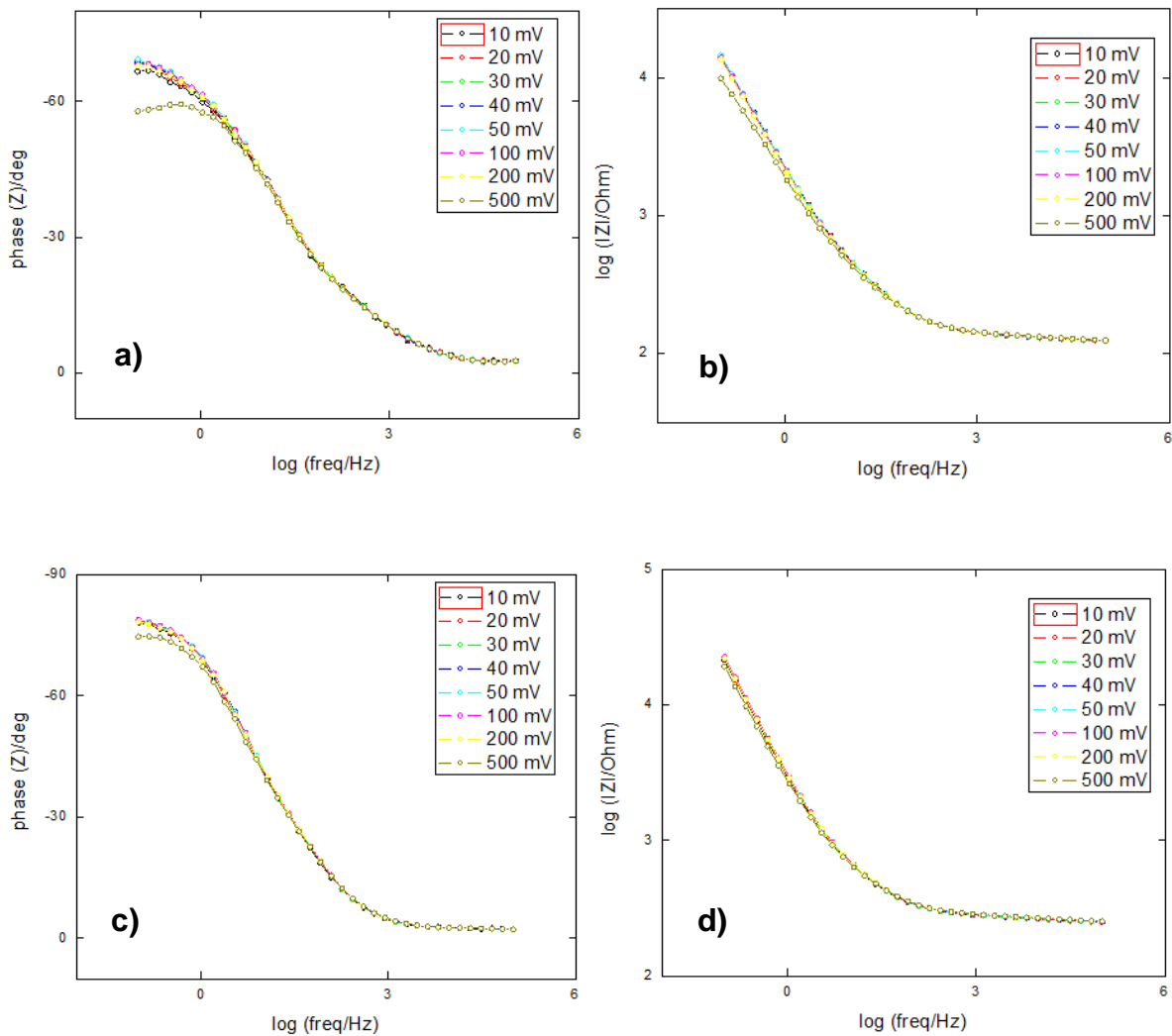


Figura 25. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 2 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs

log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

### VI.1.1.2 EW acero al carbono A34 y CE acero al carbono A34

#### VI.1.1.2.1 Distancia de electrodos 1 cm

A partir de la Figura 26 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero al carbono A34 y a una distancia de separación de los mismos de 1 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

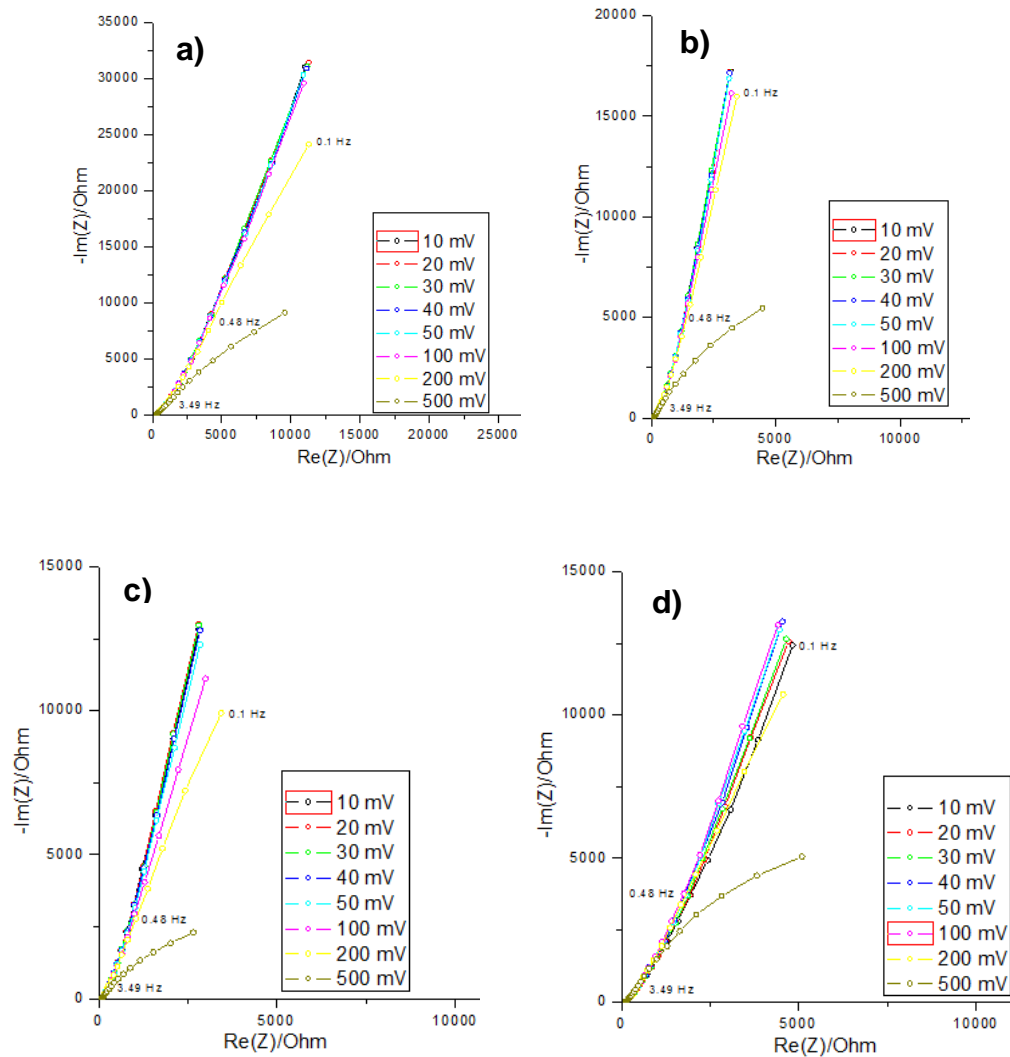


Figura 26. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de

1 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.

A partir de la Figura 27 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero al carbono y a una distancia de separación de los mismos de 1 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

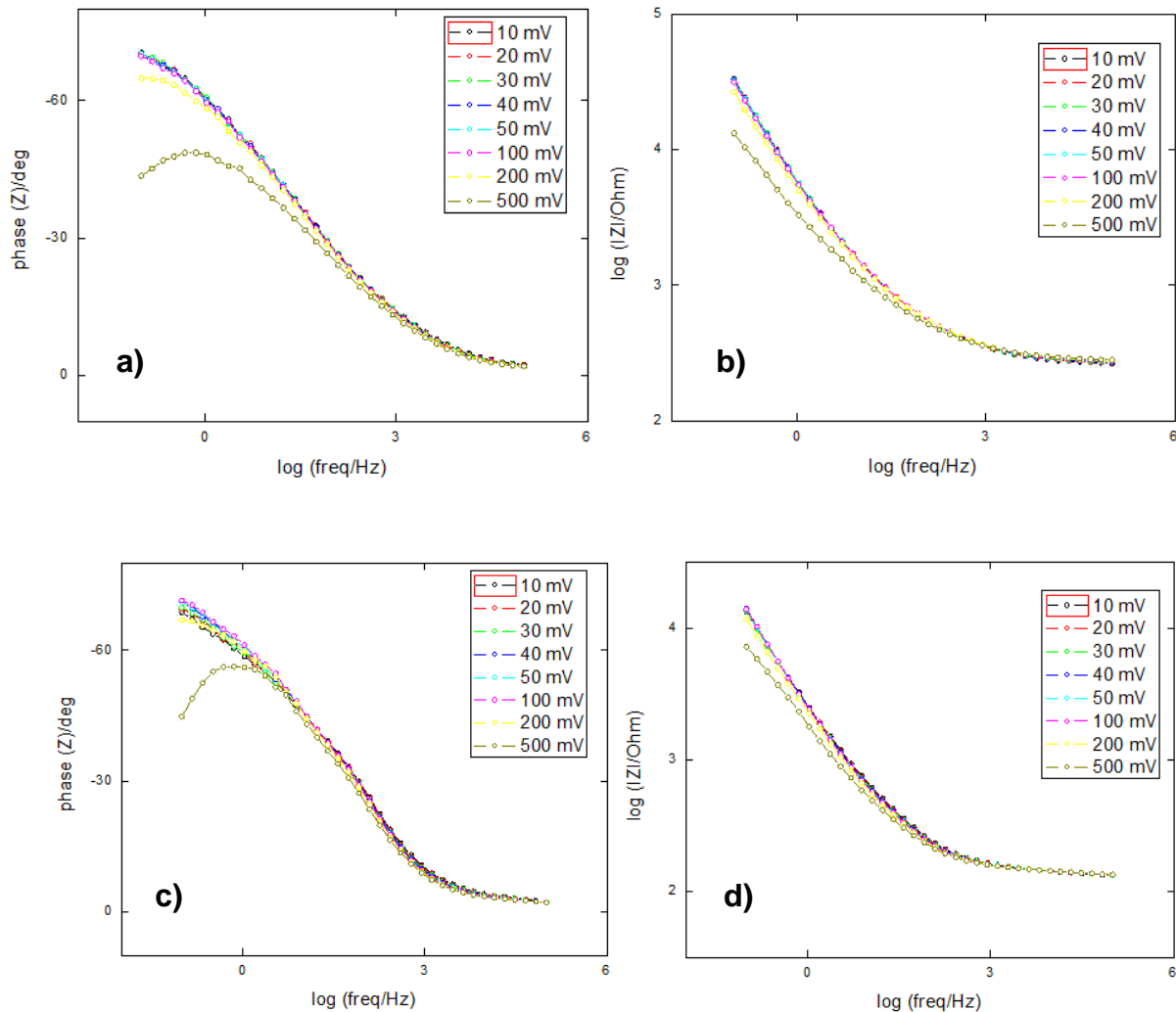


Figura 27. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs

log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

### VI.1.1.2.2 Distancia de electrodos 2 cm

A partir de la Figura 28 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero al carbono A34 y a una distancia de separación de los mismos de 2 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

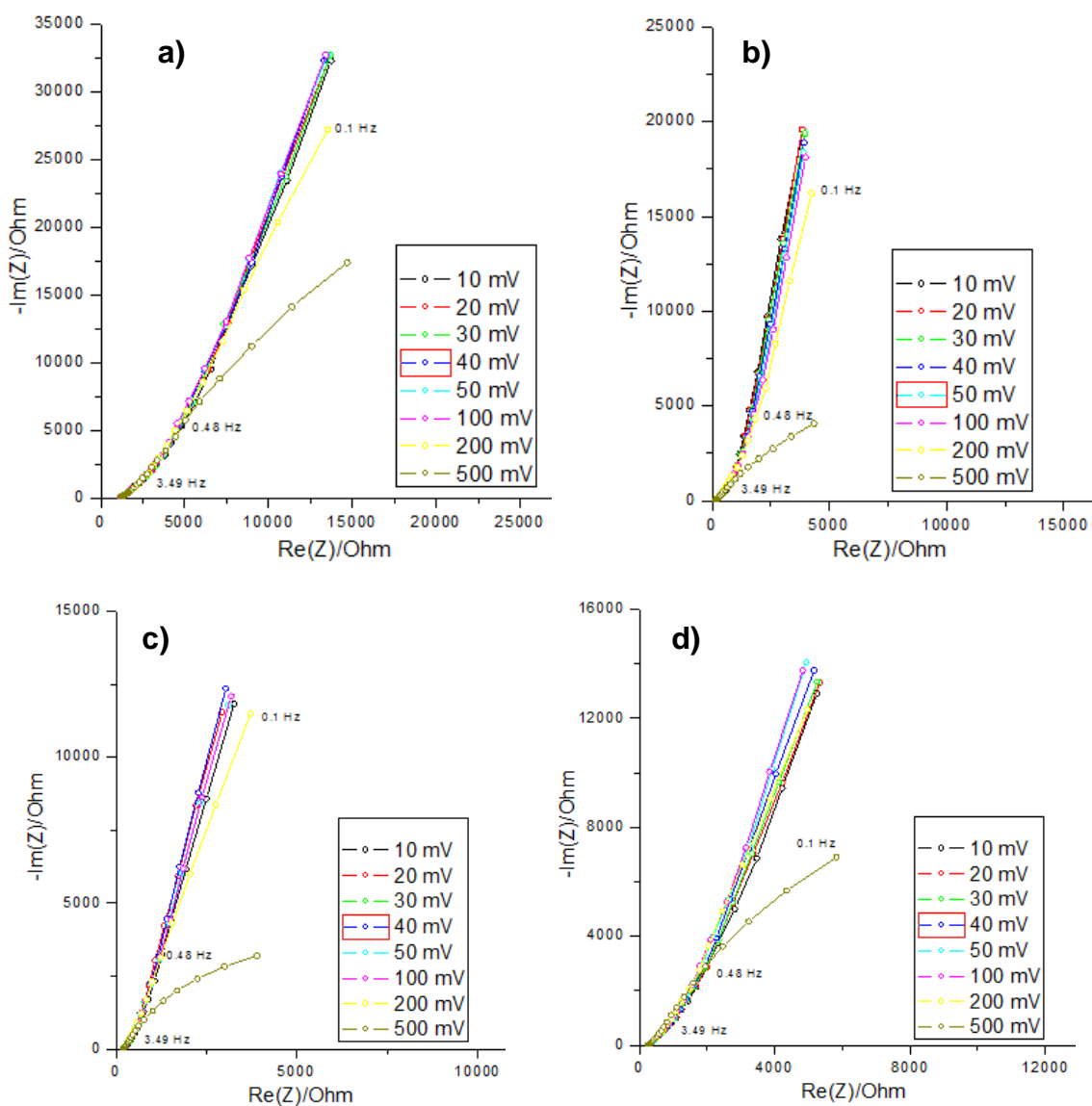


Figura 28. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de

2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.

A partir de la Figura 29 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero al carbono y a una distancia de separación de los mismos de 2 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

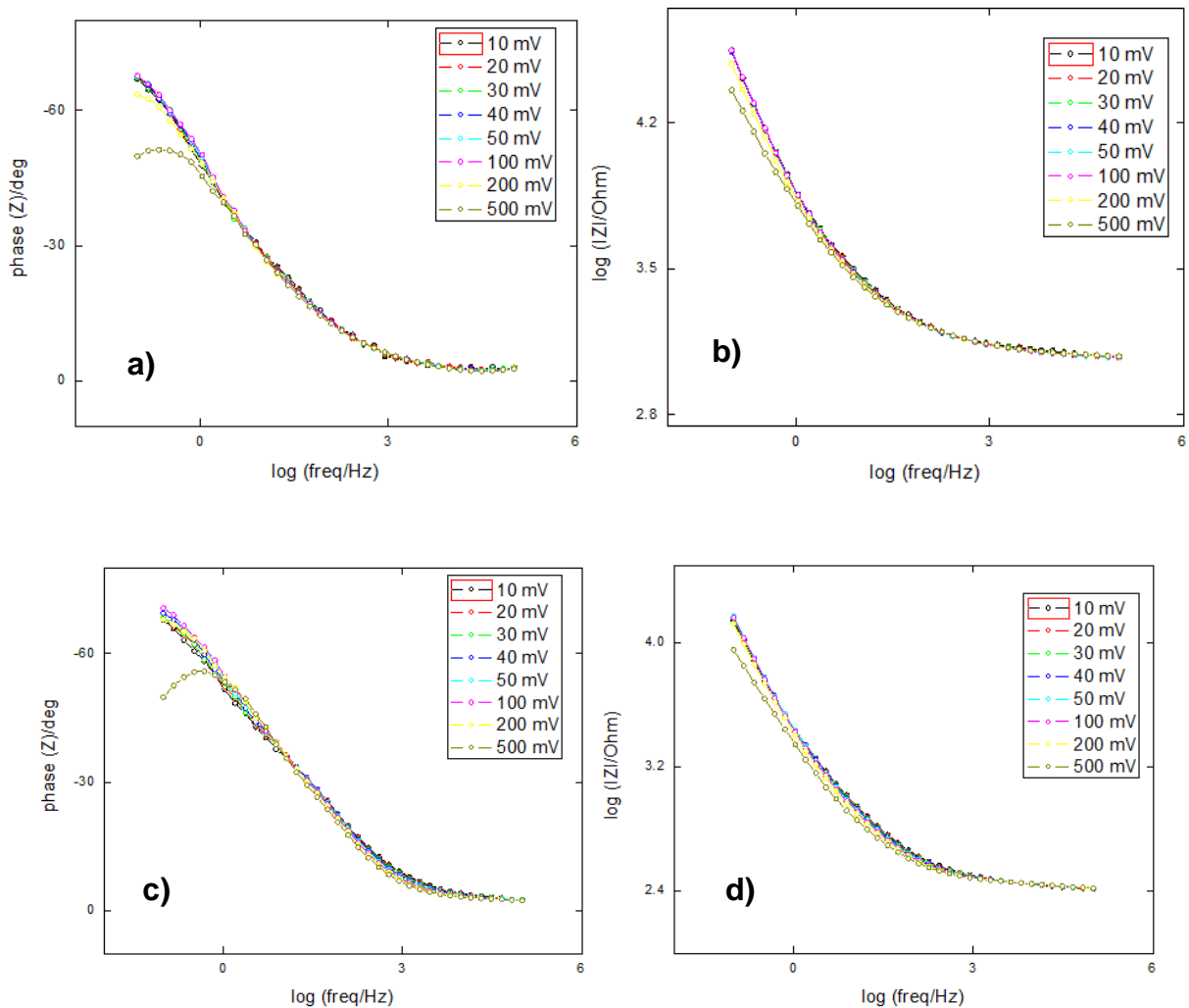


Figura 29. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 2 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs

log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

## VI.1.2 Bentonita de Calcio

### VI.1.2.1 EW acero inoxidable 304 y CE acero inoxidable 304

#### VI.1.2.1.1 Distancia de electrodos 1 cm

A partir de la Figura 30 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero inoxidable y a una distancia de separación de los mismos de 1 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

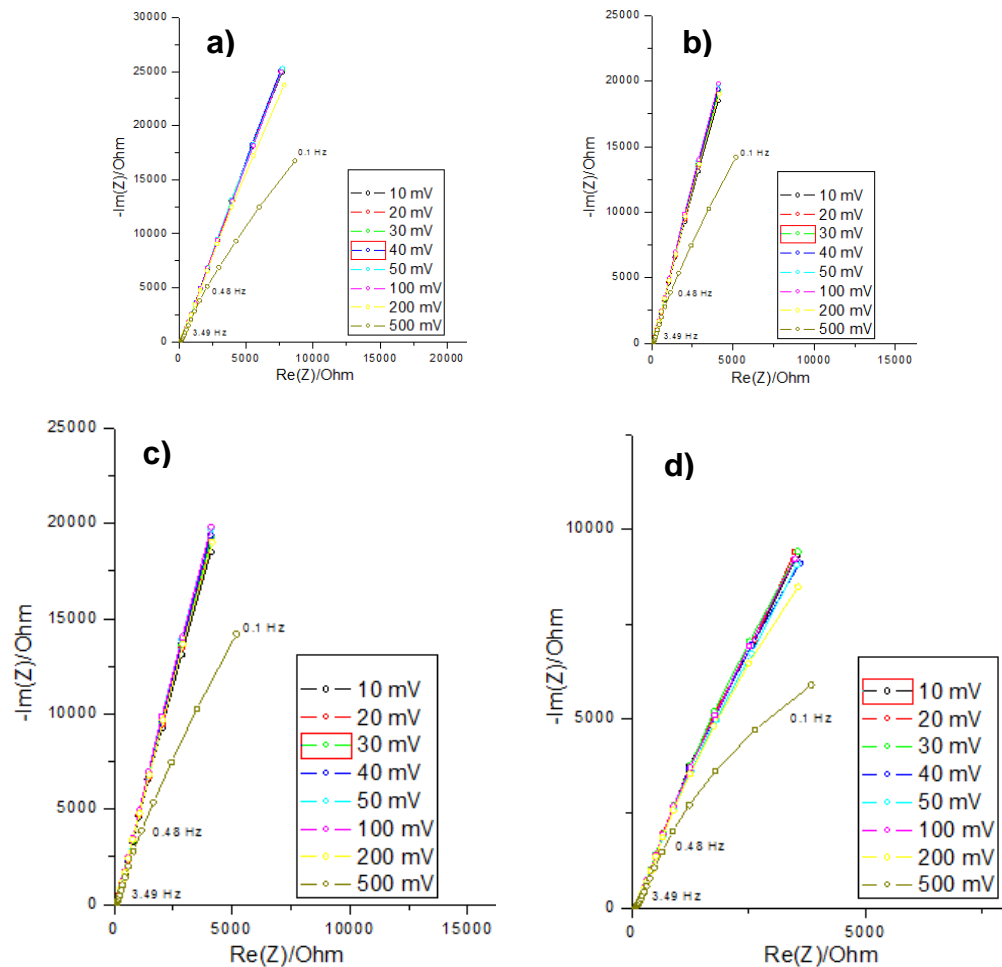


Figura 30. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.

A partir de la Figura 31 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero inoxidable y a una distancia de separación de los mismos de 1 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

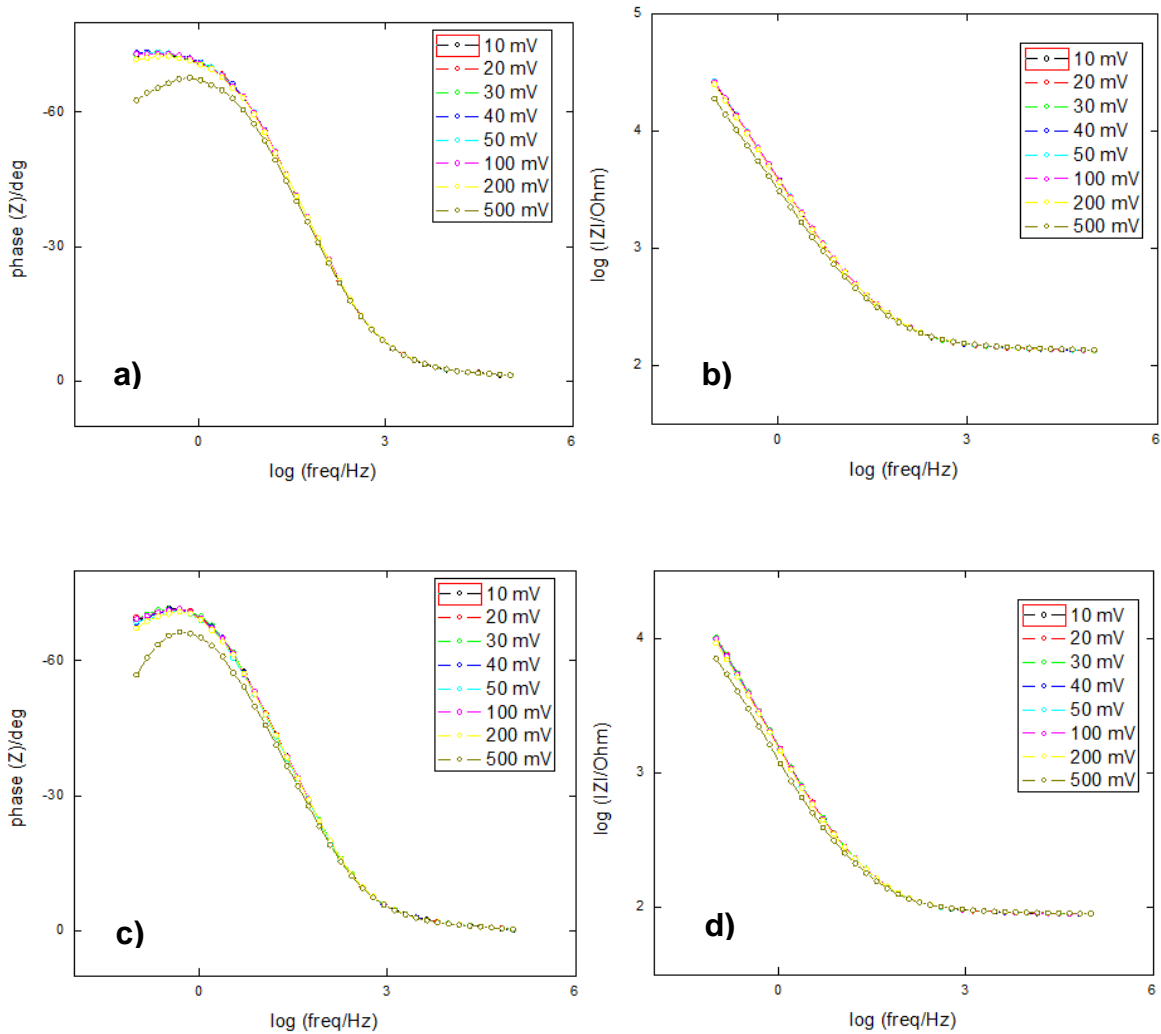


Figura 31. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, variando amplitudes. El

electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\varphi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\varphi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

### VI.1.2.1.2 Distancia de electrodos 2 cm

En la Figura 32 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero inoxidable y a una distancia de separación de los mismos de 2 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

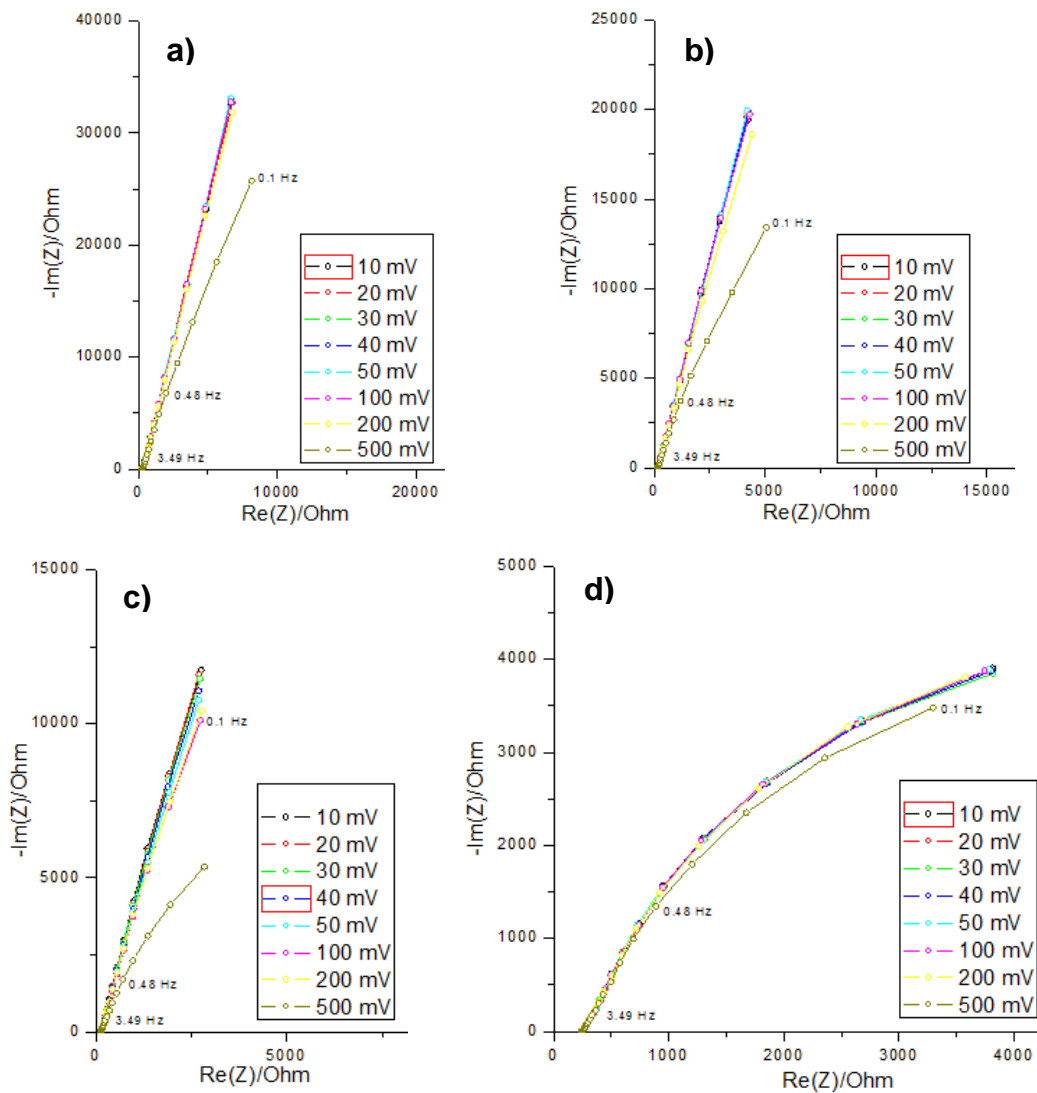




Figura 32. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.

A partir de la Figura 33 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero inoxidable y a una distancia de separación de los mismos de 2 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

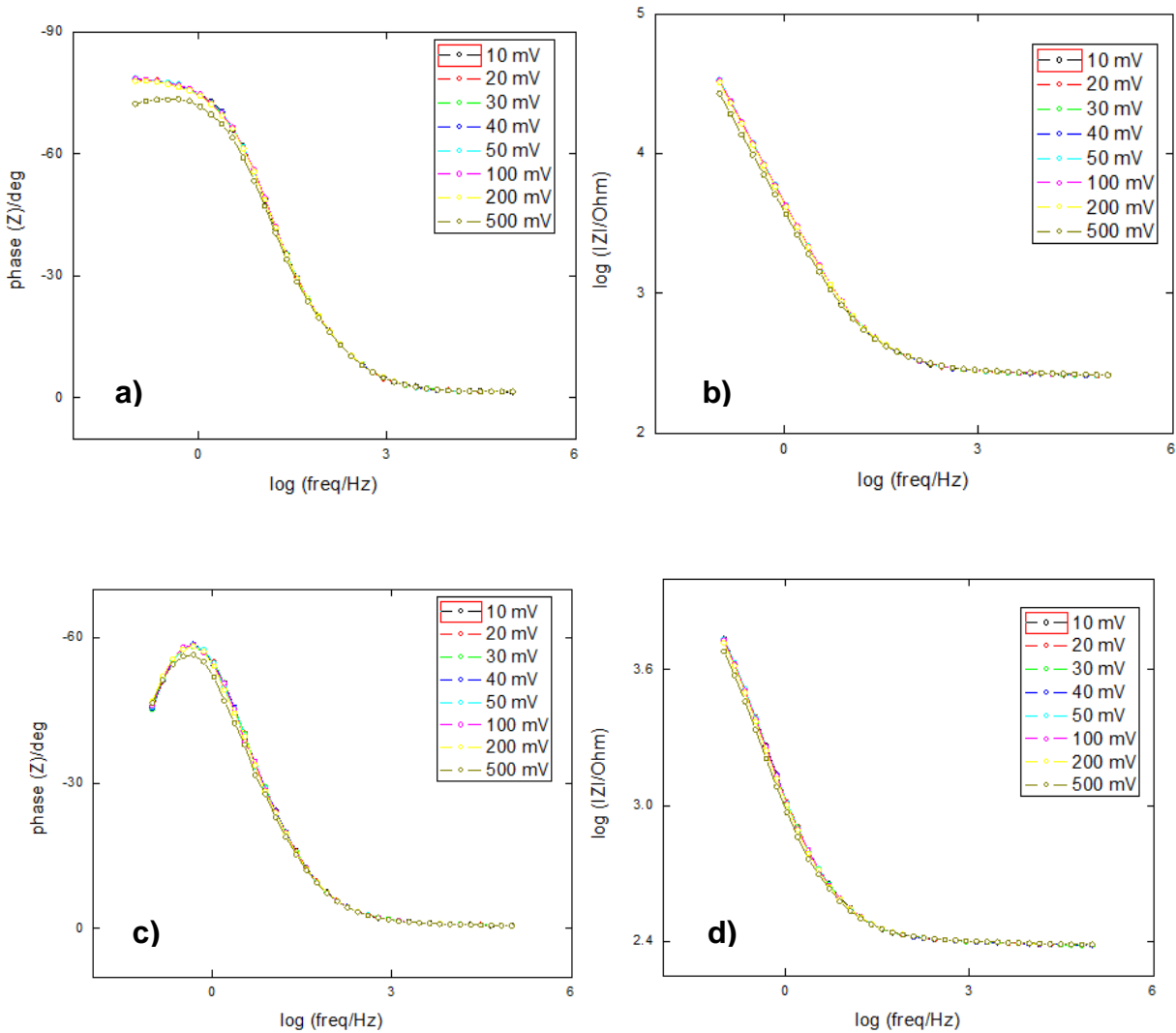


Figura 33. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 2 cm, variando amplitudes. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

## VI.1.2.2 EW acero al carbono A34 y CE acero al carbono A34

### VI.1.2.2.1 Distancia de electrodos 1 cm

A partir de la Figura 34 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero al carbono A34 y a una distancia de separación de los mismos de 1 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

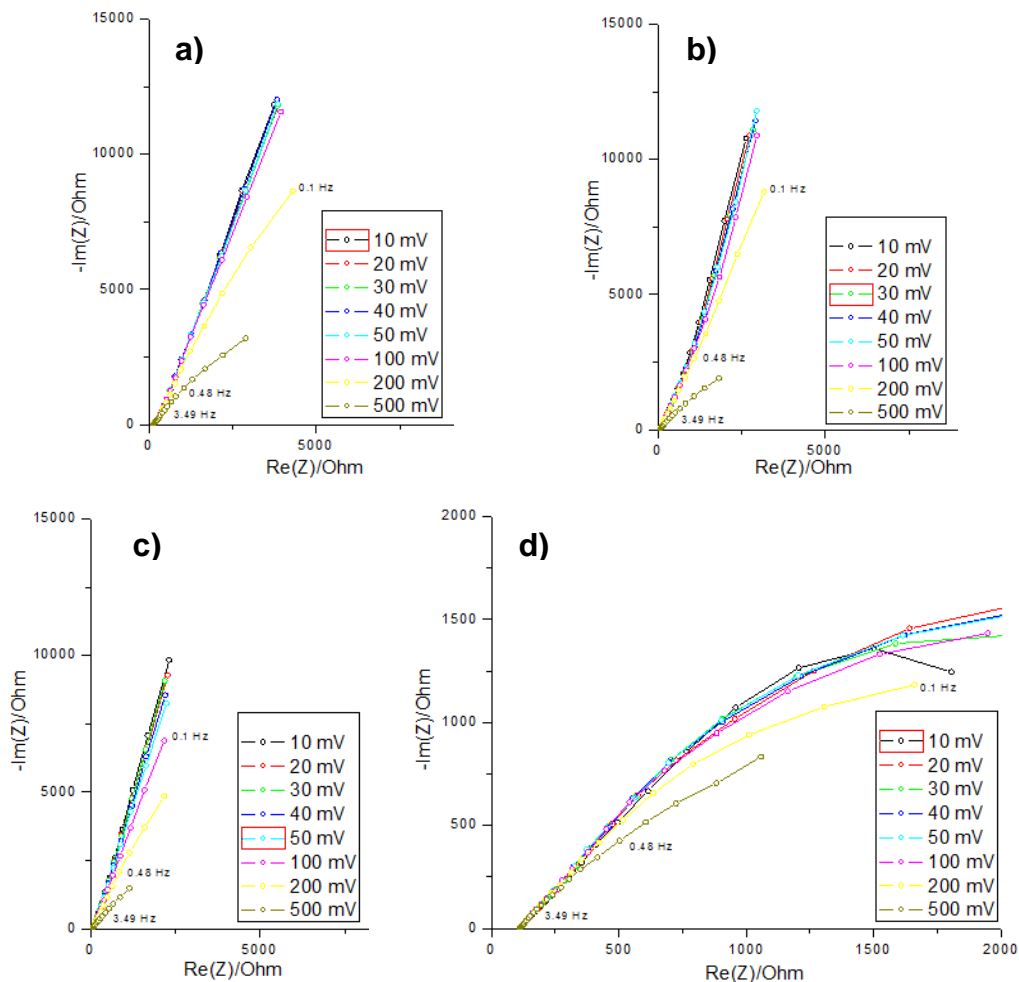


Figura 34. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.

A partir de la Figura 35 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero al carbono y a una distancia de separación de los mismos de 1 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

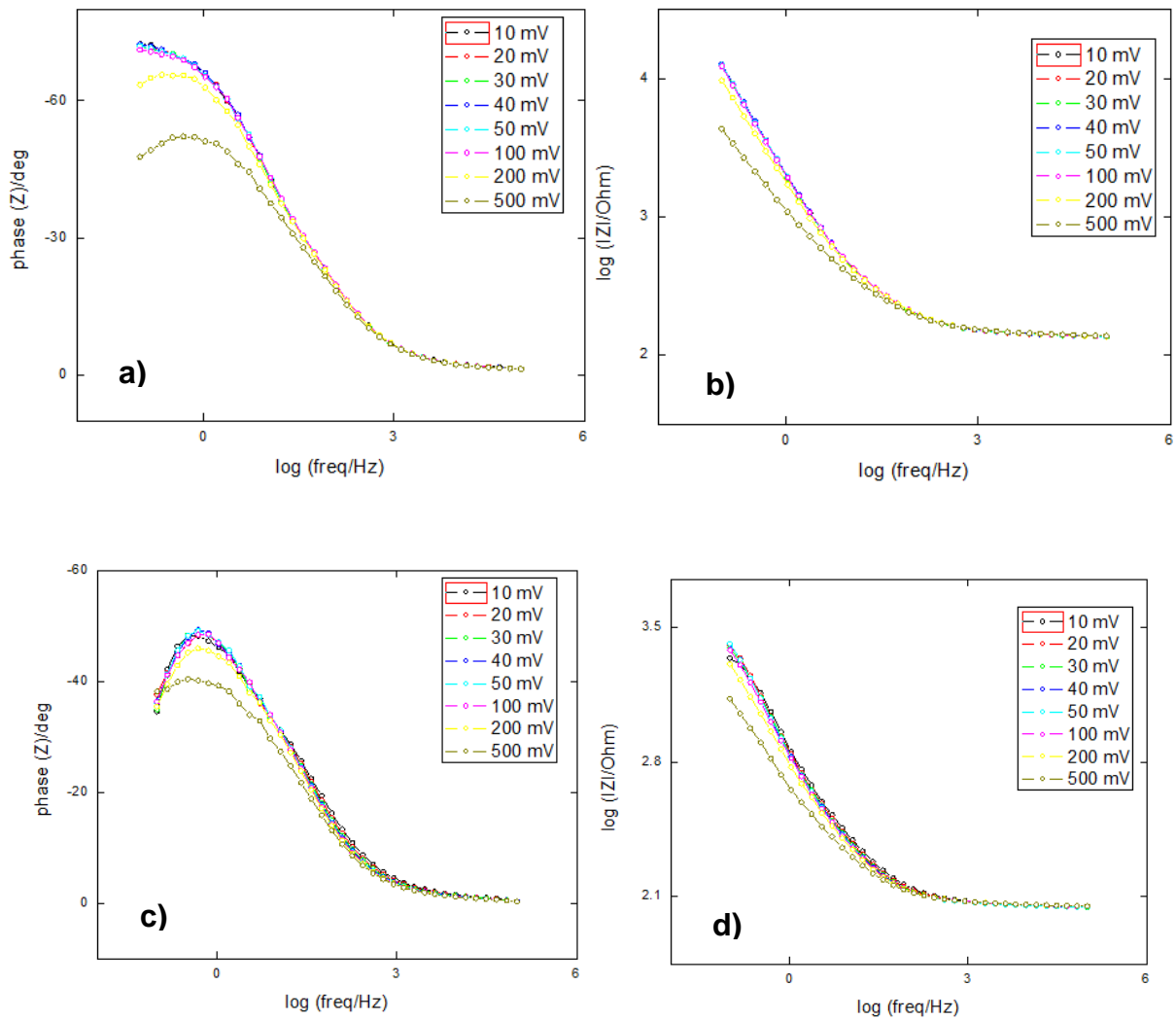


Figura 35. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, variando amplitudes. El

electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

### VI.1.2.2.2 Distancia de electrodos 2 cm

A partir de la Figura 36 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero al carbono A34 y a una distancia de separación de los mismos de 2 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

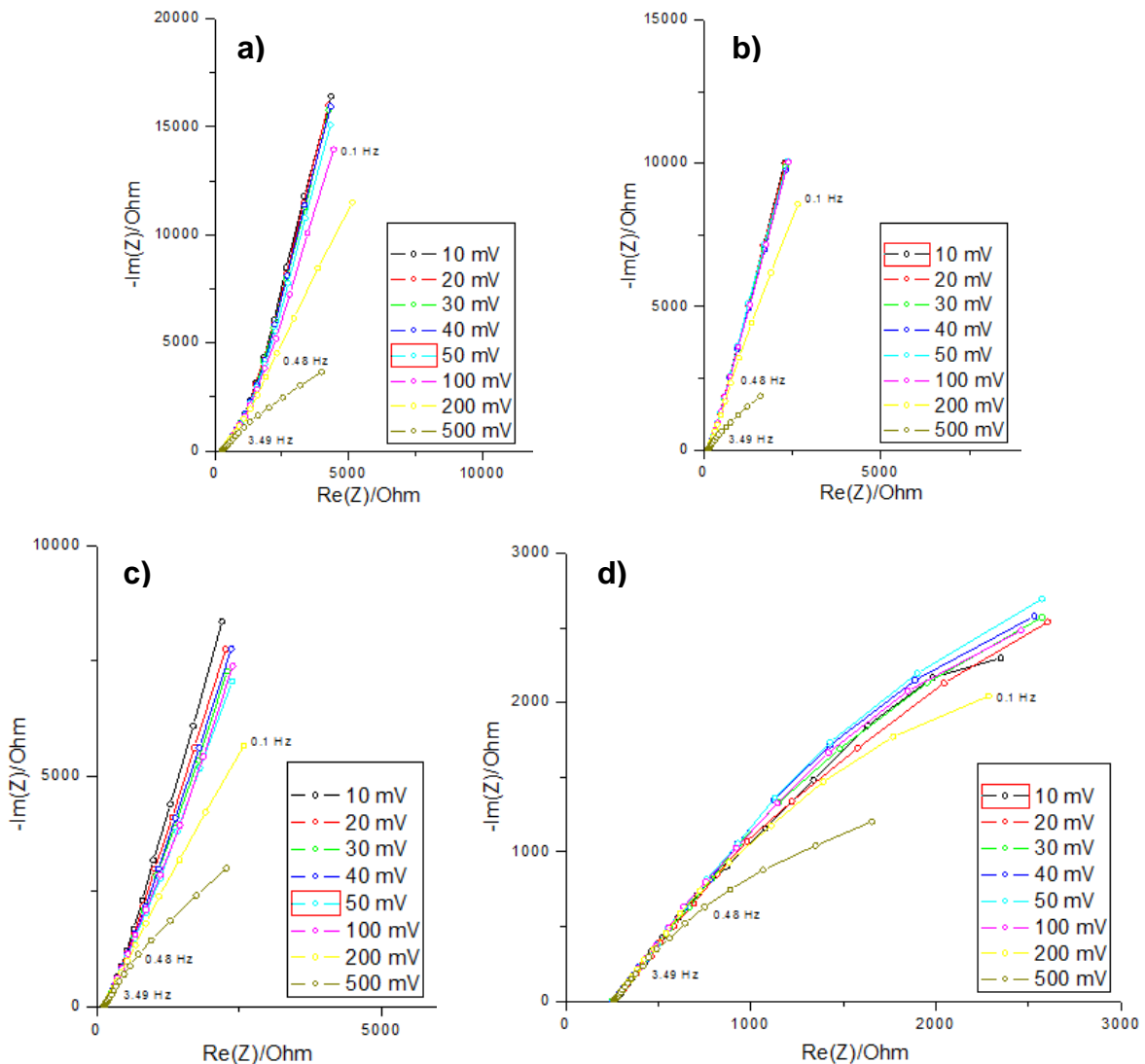


Figura 36. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20%, b) 40%, c) 60% y d) 80%, aplicando diferentes amplitudes.

A partir de la Figura 37 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero al carbono y a una distancia de separación de los mismos de 2 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV.

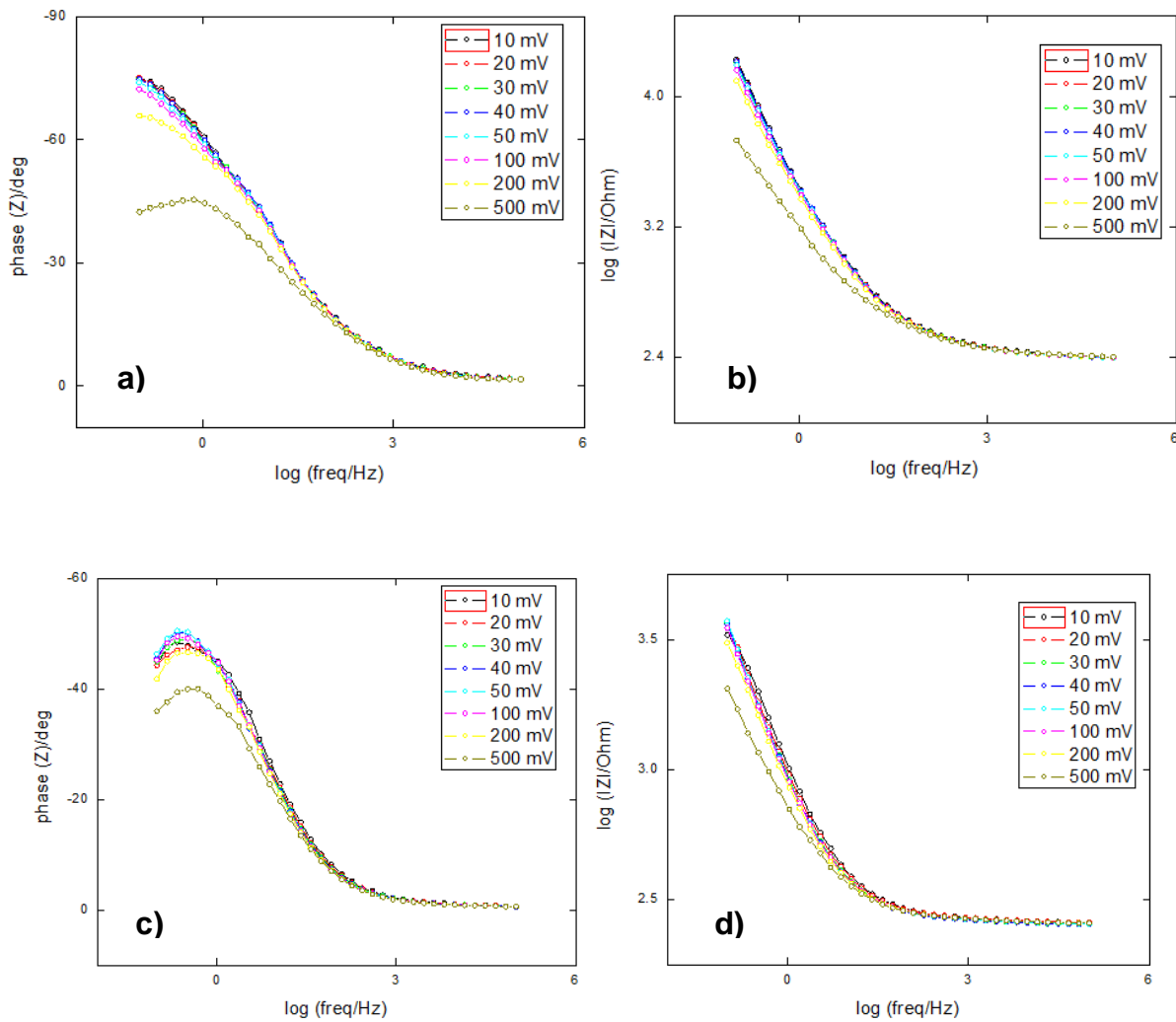


Figura 37. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 2 cm, variando amplitudes. El

electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\varphi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\varphi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

### VI.1.3 Comparación de resultados

A continuación se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos utilizando bentonita de sodio y de calcio como electrolito a diferentes porcentajes de humedad, acero inoxidable 304 y acero al carbono A34 como electrodo de trabajo y contraelectrodo y variando la amplitud de la señal sinusoidal.

A partir de las Figura 38 y 39 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad y variando la distancia de separación de los electrodos, material de los mismos a una amplitud de 10 mV.

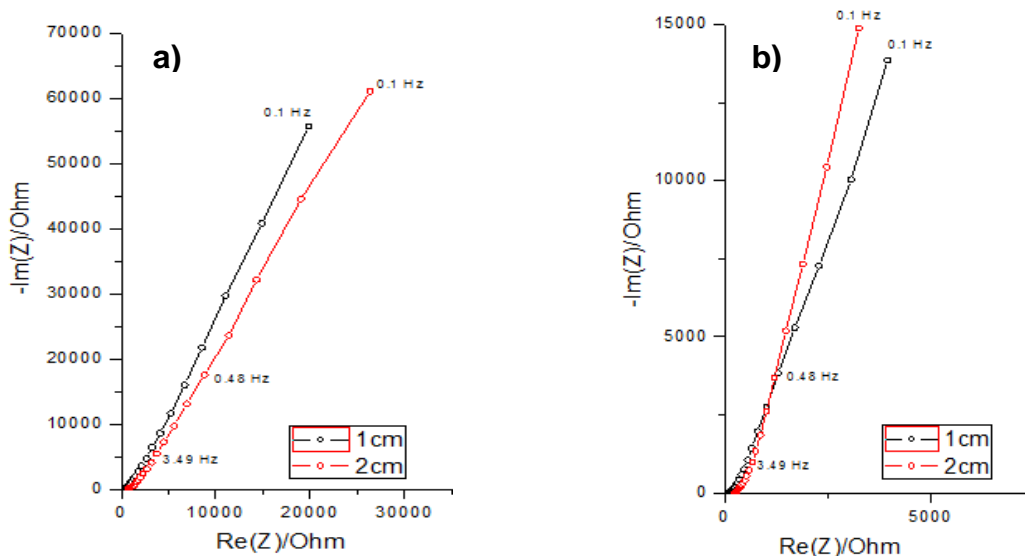


Figura 38. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm y 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%.

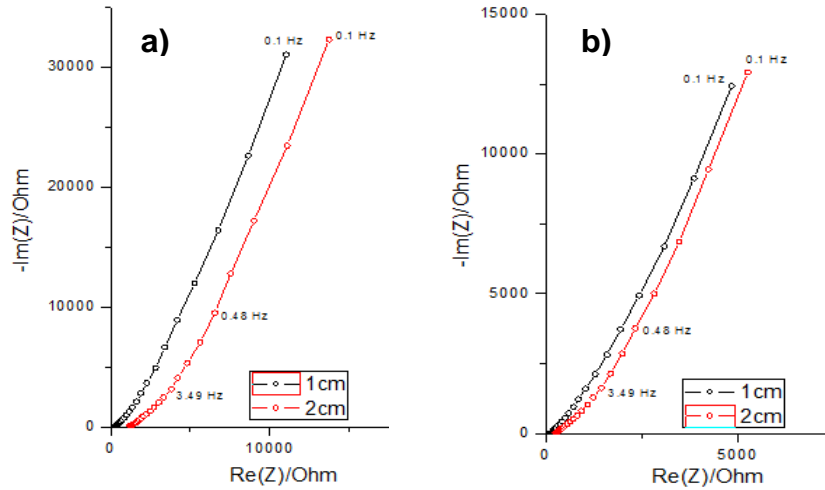


Figura 39. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm y 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%.

A partir de las Figura 40 y 41 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad y variando la distancia de separación de los electrodos, material de los mismos a una amplitud de 10 mV.

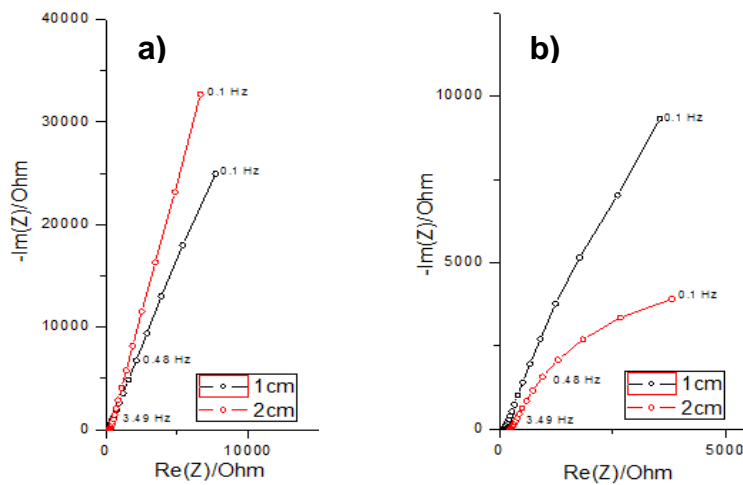


Figura 40. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm y 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%.

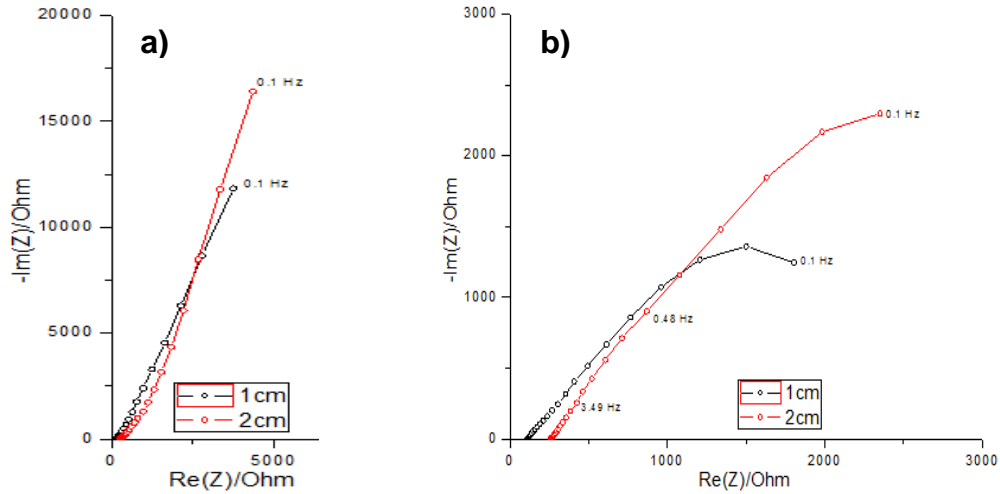


Figura 41. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. La distancia de separación de los electrodos fue de 1 cm y 2 cm. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%.

A partir de las Figura 42 y 43 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, variando la distancia de separación de los electrodos, material de los mismos y la amplitud de la señal sinusoidal.

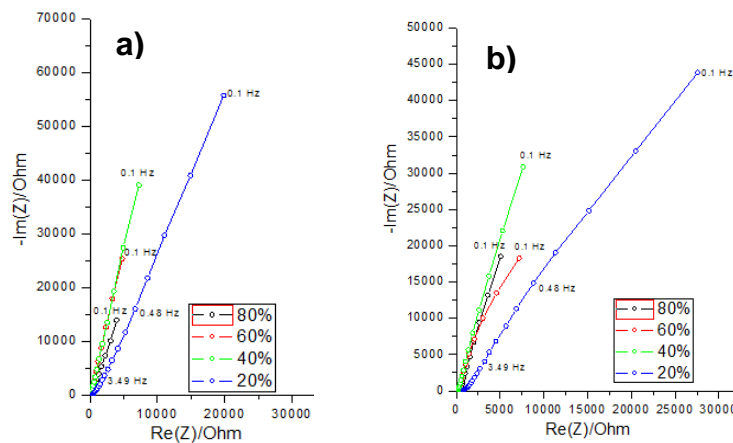


Figura 42. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. a) Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV b) Distancia de separación de electrodos 2 cm, amplitud 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad.



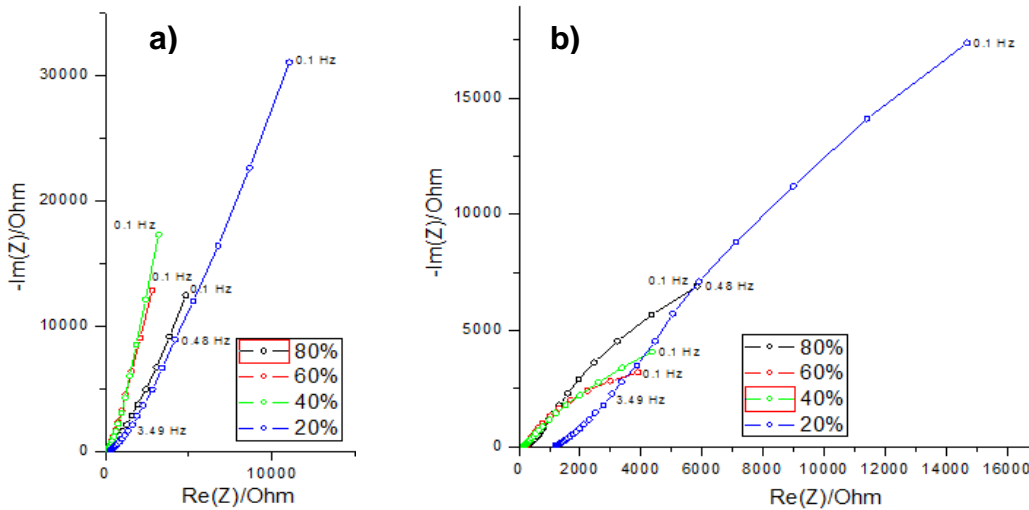


Figura 43. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. a) Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV b) Distancia de separación de electrodos 2 cm, amplitud 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad.

A partir de las Figura 44 y 45 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad, variando la distancia de separación de los electrodos, material de los mismos y la amplitud de la señal sinusoidal.

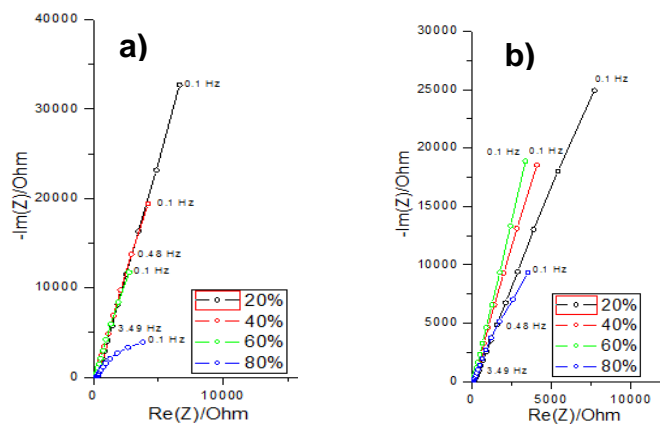


Figura 44. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. a) Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV b) Distancia de separación de electrodos 2 cm, amplitud 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad.

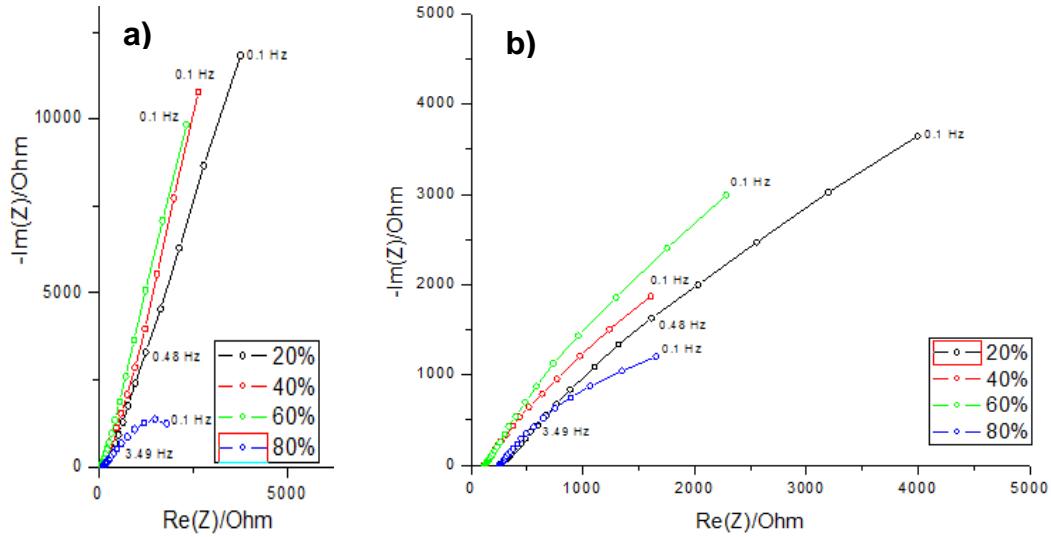


Figura 45. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. a) Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV b) Distancia de separación de electrodos 2 cm, amplitud 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad.

A partir de las Figura 46 y 47 se pueden observar los diagramas en representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, distancia de separación de los electrodos 1 cm, material de los mismos y una amplitud de 10 mV.

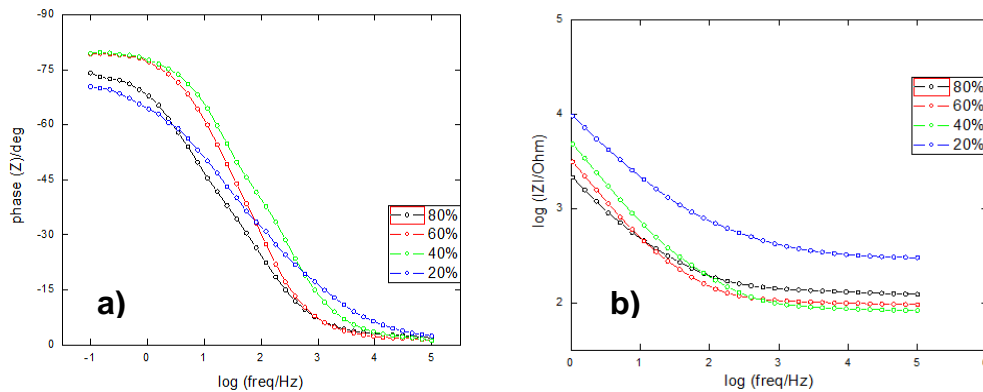


Figura 46. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. A) Representación de Bode,  $\phi$  vs  $\log f$  y b) representación de bode,  $|Z|$  vs  $\log f$ .

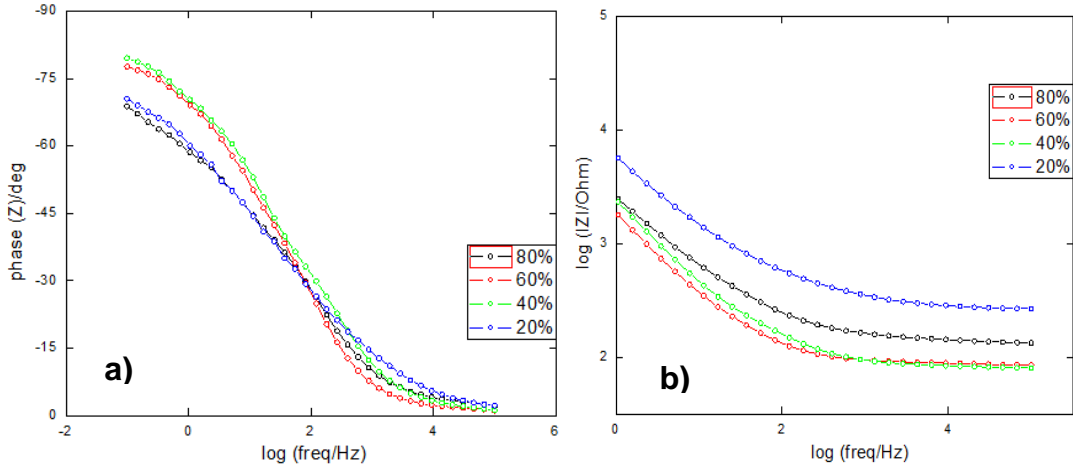


Figura 47. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. A) Representación de Bode,  $\phi$  vs  $\log f$  y b) representación de bode,  $|Z|$  vs  $\log f$ .

A partir de las Figura 48 y 49 se pueden observar los diagramas en representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad, distancia de separación de los electrodos 1 cm, material de los mismos y una amplitud de 10 mV.

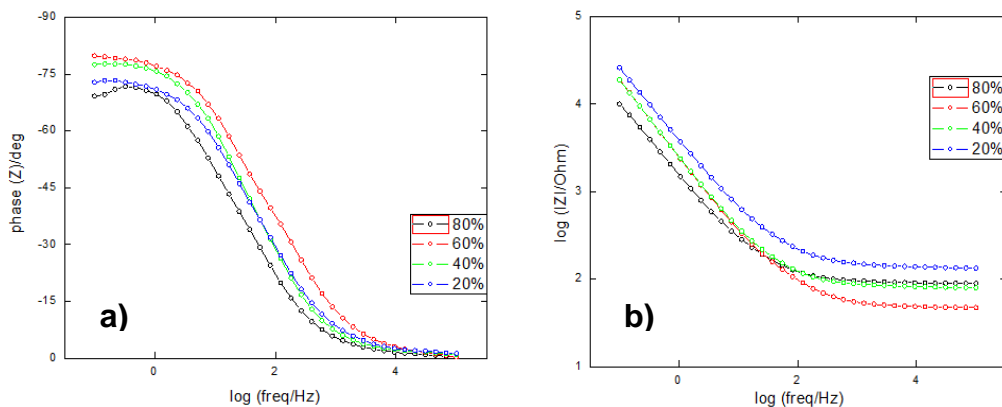


Figura 48. Electrodo de trabajo acero inoxidable 304, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. A) Representación de Bode,  $\phi$  vs  $\log f$  y b) representación de bode,  $|Z|$  vs  $\log f$ .

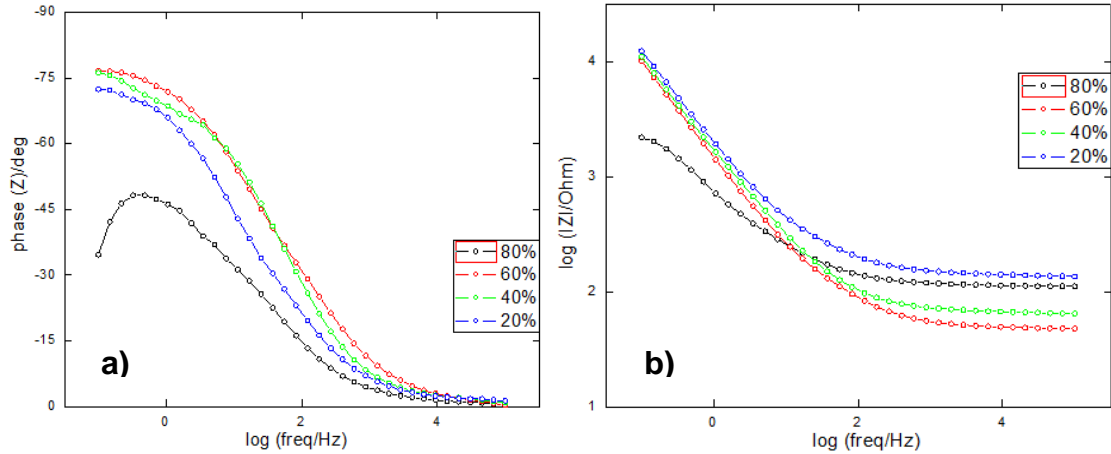


Figura 49. Electrodo de trabajo acero al carbono A34, contraelectrodo del mismo material. Distancia de separación de electrodos 1 cm, amplitud 10 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de calcio con diferente porcentaje de humedad. A) Representación de Bode,  $\phi$  vs  $\log f$  y b) representación de bode,  $|Z|$  vs  $\log f$ .

Una vez realizados los ajustes mediante un circuito equivalente  $R + Q$  (Figura 50) donde  $R$  es la resistencia de la solución ( $R_S$ ) y  $Q$  es la capacitancia de la doble capa electroquímica, y utilizando el método de Levenberg-Marquardt se obtuvieron los siguientes valores de resistencia y capacitancia utilizando como electrolito bentonita de sodio (Cuadro 18) y bentonita de calcio (Cuadro 19).

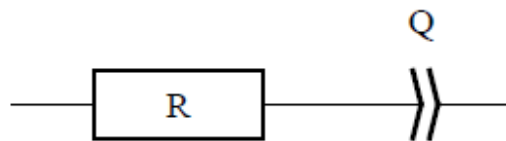


Figura 50. Circuito ( $R + Q$ ).

Cuadro 18. Valores de resistencia y capacitancia utilizando Bentonita de sodio.

Electrodo	Amplitud	Humedad	Distancia	R(Ohm)	Q(F s <sup>^(a-1)</sup> )	A
Acero al carbono	10 mV	20%	1 cm	344.2	4.01E-05	0.7674
			2 cm	1383	3.64E-05	0.7286
		40%	1 cm	103.9	7.89E-05	0.8699
			2 cm	231.4	6.75E-05	0.8736
		60%	1 cm	98.49	1.09E-04	0.8488

			2 cm	223.2	1.12E-04	0.8071
		80%	1 cm	146	9.72E-05	0.7299
			2 cm	305	8.94E-05	0.7272
Acero Inoxidable	10 mV	20%	1 cm	424.9	2.33E-05	0.783
			2 cm	828.3	2.09E-05	0.7199
		40%	1 cm	120.2	3.82E-05	0.899
			2 cm	146.8	3.89E-05	0.8913
		60%	1 cm	101.3	5.90E-05	0.8719
			2 cm	209.3	7.46E-05	0.8851
		80%	1 cm	144.9	9.81E-05	0.8146
			2 cm	304.2	6.74E-05	0.8704

Cuadro 19. Valores de resistencia y capacitancia utilizando Bentonita de calcio.

Electrodo	Amplitud	Humedad	Distancia	R(Ohm)	Q(F s <sup>(a-1)</sup> )	A
Acero al carbono	10 mV	20%	1 cm	156.6	1.14E-04	0.8033
			2 cm	293.6	7.82E-05	0.8123
		40%	1 cm	70.04	1.24E-04	0.8244
			2 cm	133.2	1.41E-04	0.8633
		60%	1 cm	57.06	1.44E-04	0.8443
			2 cm	132.6	1.62E-04	0.8089
		80%	1 cm	116.5	6.60E-04	0.5009
			2 cm	257.5	3.76E-04	0.6121
Acero inoxidable	10 mV	20%	1 cm	141.1	5.60E-05	0.8139
			2 cm	272.8	4.48E-05	0.8604
		40%	1 cm	82.52	7.86E-05	0.8572
			2 cm	139.3	7.51E-05	0.864
		60%	1 cm	61.01	7.67E-05	0.8878
			2 cm	124.4	1.24E-04	0.8574
		80%	1 cm	89.97	1.45E-04	0.785
			2 cm	271.1	3.02E-04	0.7051

## VI. RESULTADOS

### VI.2 Etapa 2. Variables que afectan para la realización de pruebas de ruido electroquímico

A continuación se muestran algunas series de potencial-tiempo y de corriente-tiempo obtenidas utilizando bentonita de sodio y de calcio como electrolito a diferentes porcentajes de humedad, acero inoxidable 304 y acero al carbono A34 como electrodo de trabajo y contraelectrodo, diferentes tamaños de electrodos y variando la distancia de separación de los mismos.

#### VI.2.1 Electrodo pequeños

##### VI.2.1.1 Bentonita de sodio

###### VI.2.1.1.1 EW acero al carbono A34 y CE acero al carbono A34

###### VI.2.1.1.1.1 Distancia 1 cm

A partir de la Figura 51 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

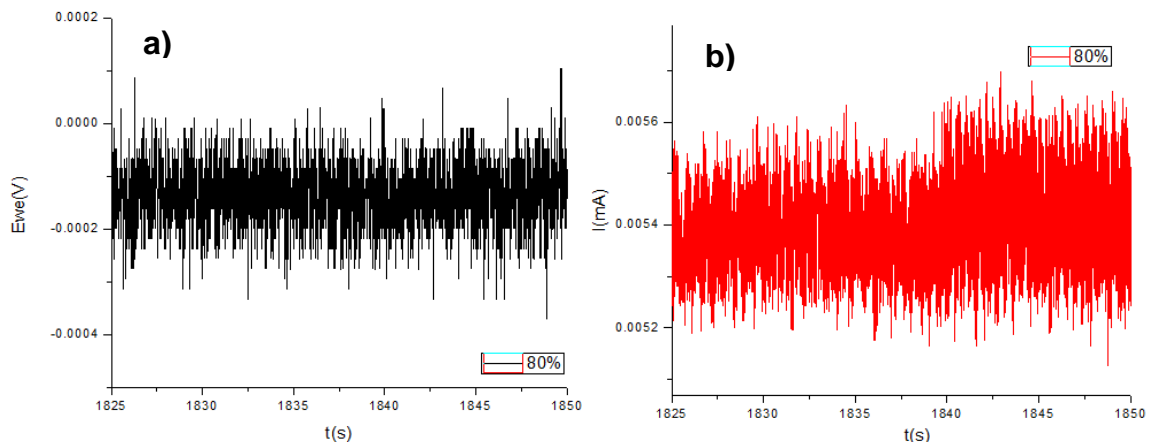


Figura 51. Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero al carbono a una distancia de separación de 1 cm utilizando bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.

### VI.2.1.1.1.2 Distancia 2 cm

A partir de la Figura 52 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

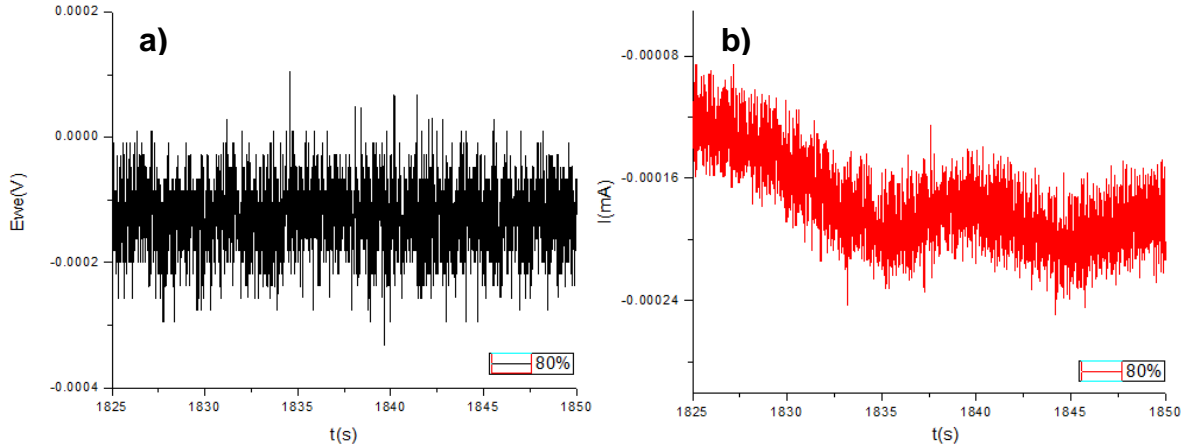


Figura 52. Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero al carbono a una distancia de separación de 2 cm utilizando bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.

### VI.2.1.1.2 EW acero inoxidable 304 y CE acero inoxidable 304

#### VI.2.1.1.2.1 Distancia 1 cm

A partir de la Figura 53 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

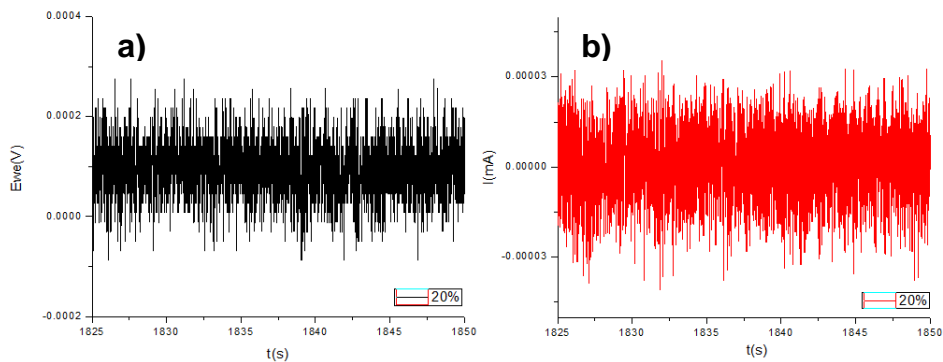


Figura 53. Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero inoxidable a una distancia de separación de 1 cm utilizando bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.

### VI.2.1.1.2.2 Distancia 2 cm

A partir de la Figura 54 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

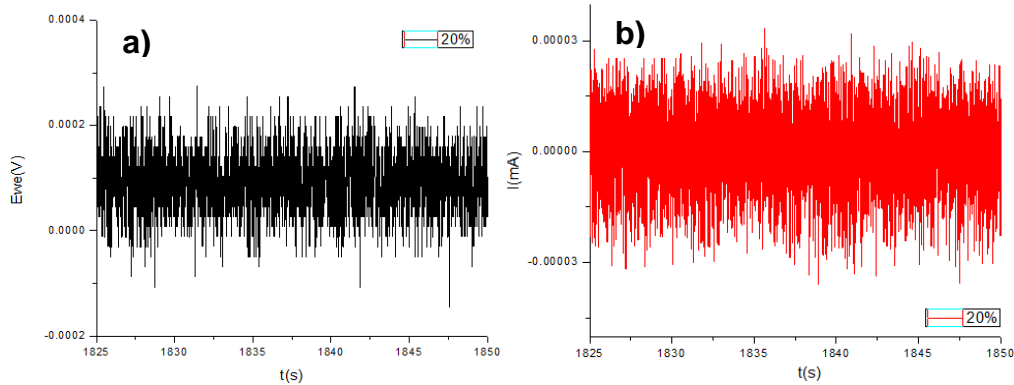


Figura 54. Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero inoxidable a una distancia de separación de 2 cm utilizando bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.

### VI.2.1.2 Bentonita de calcio

#### VI.2.1.2.1 EW acero al carbono A34 y CE acero al carbono

##### VI.2.1.2.1.1 Distancia 1 cm

A partir de la Figura 55 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

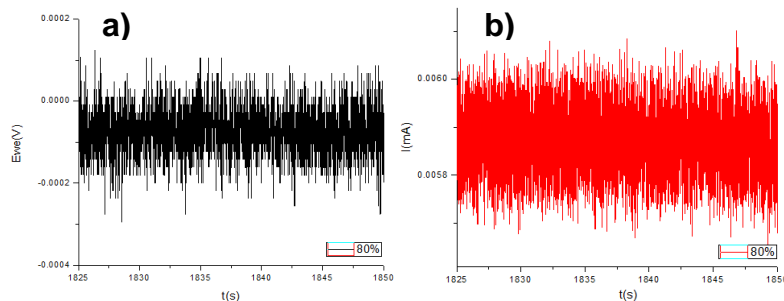


Figura 55. Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero al carbono a una distancia de separación de 1 cm utilizando bentonita de calcio con porcentaje de humedad del 80%.



#### VI.2.1.2.1.2 Distancia 2 cm

A partir de la Figura 56 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

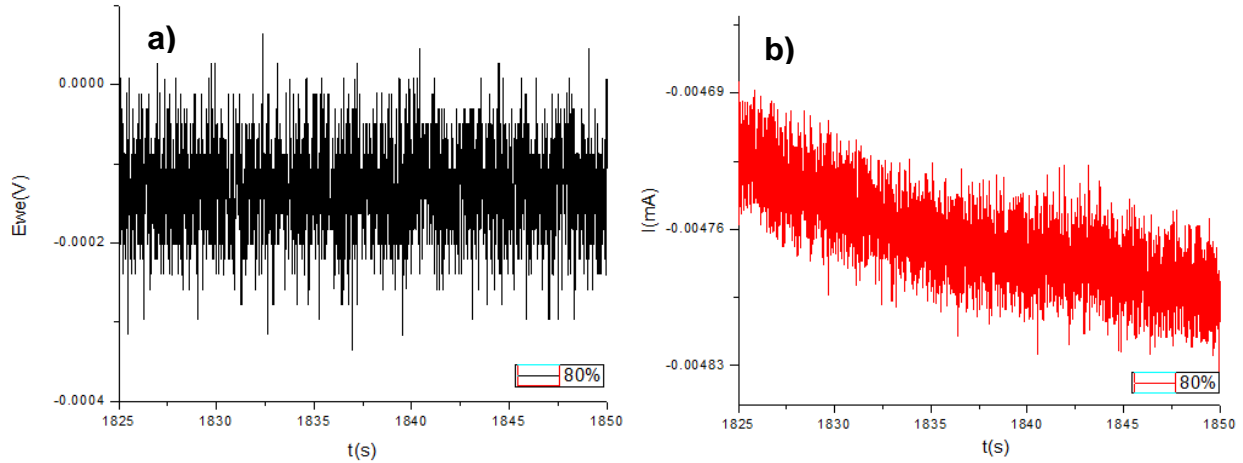


Figura 56. Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero al carbono a una distancia de separación de 2 cm utilizando bentonita de calcio con porcentaje de humedad del 80%.

#### VI.2.1.2.2 EW acero inoxidable 304 y CE acero inoxidable 304

##### VI.2.1.2.2.1 Distancia 1 cm

A partir de la Figura 57 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

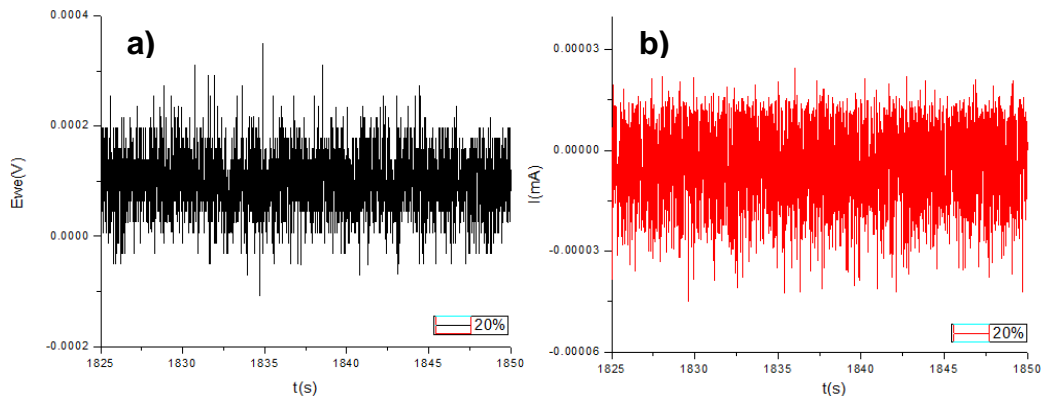


Figura 57. Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero inoxidable a una distancia de separación de 1 cm utilizando bentonita de calcio con porcentaje de humedad del 20%.

### VI.2.1.2.2 Distancia 2 cm

A partir de la Figura 58 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

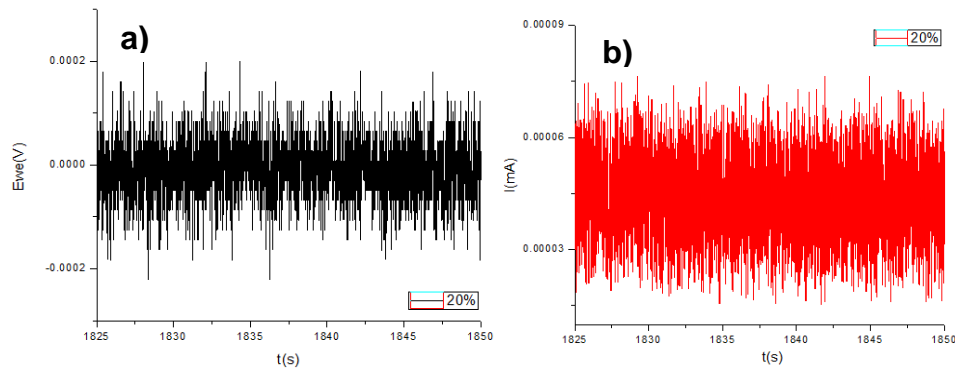


Figura 58. Series de tiempo. a) Potencial y b) corriente, para electrodos pequeños de acero inoxidable a una distancia de separación de 2 cm utilizando bentonita de calcio con porcentaje de humedad del 20%.

También se realizaron experimentos con electrodo de trabajo grande y contraelectrodo pequeño, electrodo de trabajo pequeño y contraelectrodo grande y finalmente electrodo de trabajo grande y contraelectrodo grande.

## VI.2.2 Comparación de resultados

A continuación en el Cuadro 20 se muestran los valores de la resistencia al ruido electroquímico para cada uno de los experimentos que fueron planeados en la matriz experimental. La resistencia al ruido  $R_n$  se calcula como el cociente de la desviación estándar del potencial sobre la desviación estándar de la corriente.

Cuadro 20. Resistencia al ruido electroquímico utilizando bentonita de sodio.

				Humedad	Material Acero	Distancia	B-Na $R_n (\Omega\text{cm}^2)$			
Electrodos pequeños	EW(grande), ER y CE (pequeño)	EW(pequeño), ER y CE (grande)	EW(grande), ER y CE (grande)	80%	Carbono	1 cm	251	255	243	41
						2 cm	337	333	3	22
					Inox	1 cm	6415	34842	8522	16259
						2 cm	7998	31710	911	9740
				60%	Carbono	1 cm	1421	39	678	72
						2 cm	283	1166	497	22
					Inox	1 cm	7629	18912	9499	4559
						2 cm	11625	25885	9081	5631
				40%	Carbono	1 cm	441	29	52	102
						2 cm	9	2190	157	90
					Inox	1 cm	9871	2784	2495	1165
						2 cm	9526	8418	1586	5285
				20%	Carbono	1 cm	628	90	151	171
						2 cm	1160	116	321	1640
					Inox	1 cm	4558	33146	10520	2521
						2 cm	6122	20279	9212	21246

A continuación en el Cuadro 21 se muestran los valores de la resistencia al ruido electroquímico para cada uno de los experimentos que fueron planeados en la matriz experimental.

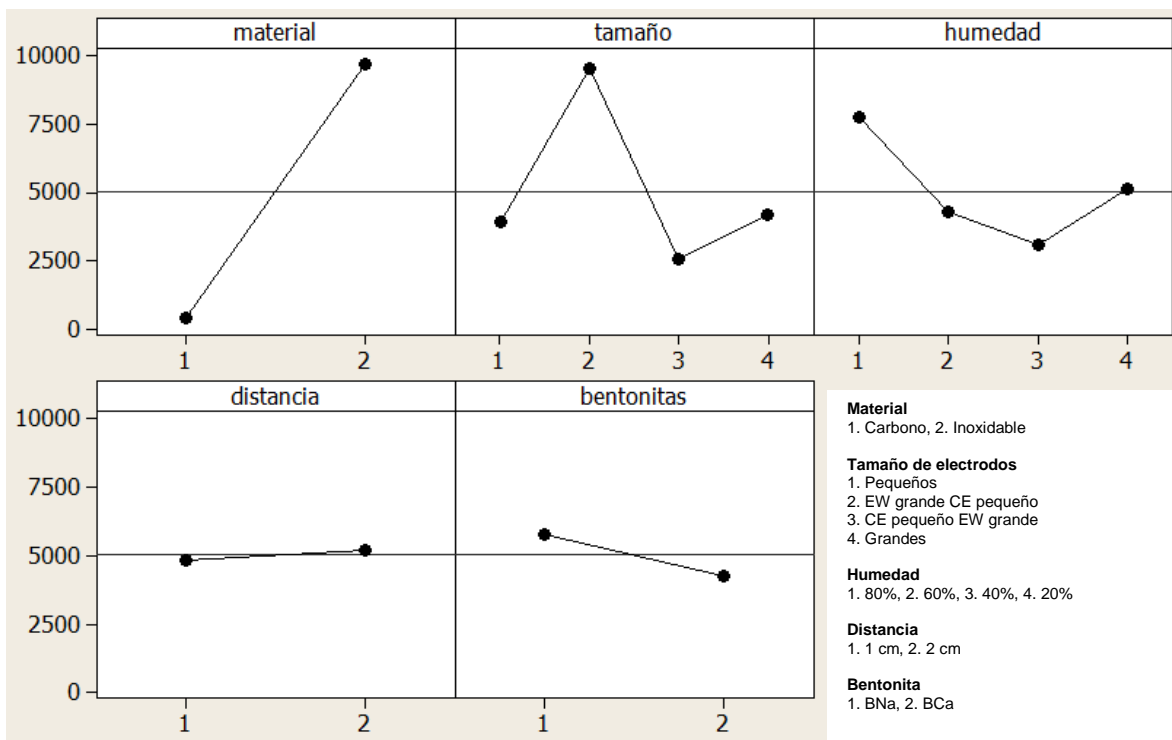
Cuadro 21. Resistencia al ruido electroquímico utilizando bentonita de calcio.

				Humedad	Material Acero	Distancia	B-Ca Rn ( $\Omega\text{cm}^2$ )			
<b>Electrodos pequeños</b>	<b>EW(grande), CE (pequeño)</b>	<b>EW(pequeño), CE (grande)</b>	<b>EW(grande), CE (grande)</b>	80%	Carbono	1 cm	628	12	15	1548
						2 cm	1160	113	29	41
					Inox	1 cm	4558	11950	5975	31670
						2 cm	6122	38942	6078	20279
				60%	Carbono	1 cm	1252	35	46	121
						2 cm	1086	138	127	68
					Inox	1 cm	4892	20498	1749	348
						2 cm	1463	6220	518	566
				40%	Carbono	1 cm	284	71	233	19
						2 cm	213	606	34	58
					Inox	1 cm	4487	10773	1046	4096
						2 cm	11747	14673	3005	1951
				20%	Carbono	1 cm	1083	170	508	93
						2 cm	396	400	204	102
					Inox	1 cm	11546	6203	3727	1543
						2 cm	6306	13326	4216	2486

Debido a que se muestra complicado realizar las comparaciones de los valores de resistencia al ruido electroquímico y el efecto de cada una de las variables utilizadas en los experimentos, se realizó un diseño de experimentos de Taguchi el cual nos permitió conocer el efecto de cada variable en el valor de la respuesta.

Se eligió el diseño de experimentos de Taguchi debido a que se cuenta con un número importante de variables a diferentes niveles. Una vez alimentado el programa Minitab se obtuvieron los gráficos de efecto de variables, las cuales se muestran a continuación en el Cuadro 22.

Cuadro 22. Gráfico de efecto de variables.



## VI. RESULTADOS

### VI.3 Etapa 3. Estudio espectroscopia de impedancia electroquímica sistema real

A continuación se muestran los diagramas de Nyquist y las representaciones de Bode obtenidos utilizando bentonita de sodio y de calcio como electrolito a diferentes porcentajes de humedad, acero al carbono API5L grado X52 como electrodo de trabajo (con y sin recubrimiento orgánico), electrodo de Cu/CuSO<sub>4</sub> como electrodo de referencia y una placa de grafito como contraelectrodo, variando la distancia de separación de los mismos y su movimiento.

En esta etapa del trabajo se utilizó un ducto cuya área superficial es mucho mayor a las placas utilizadas en la etapa 1, otra diferencia importante se refiere a la geometría de los electrodos y al uso de un sistema de tres electrodos, además de que las dimensiones de la celda y la distancia de separación de los electrodos fueron mayores también con lo cual se esperaba que las resistencias del electrolito fueran mayores. El material del electrodo de trabajo también presenta una diferencia importante ya que la respuesta a la corrosión se ve influenciada por su composición química. En esta etapa se analizó la respuesta a la corrosión externa del ducto cuando se le aplicó un recubrimiento orgánico y cuando no lo tuvo, este hecho hace que los resultados muestren una diferencia importante a los de la etapa 1 ya que se trata de diferente material de electrodo de trabajo y además ahora se suma una resistencia perteneciente al recubrimiento.

## VI.3.1 Ducto sin recubrimiento

### VI.3.1.1 Bentonita de sodio

#### VI.3.1.1.1 Desplazando ER (Cu/CuSO<sub>4</sub>)

##### VI.3.1.1.1.1 Distancia 23 cm

A partir de la Figura 59 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 23 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

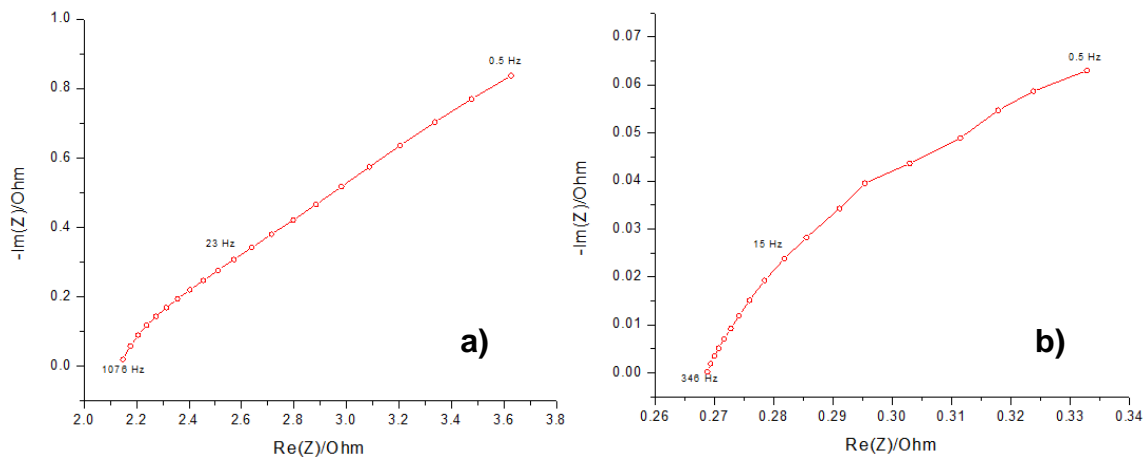


Figura 59. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 23 cm moviendo el ER. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.

A partir de la Figura 60 se pueden observar los diagramas de representación de bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 23 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

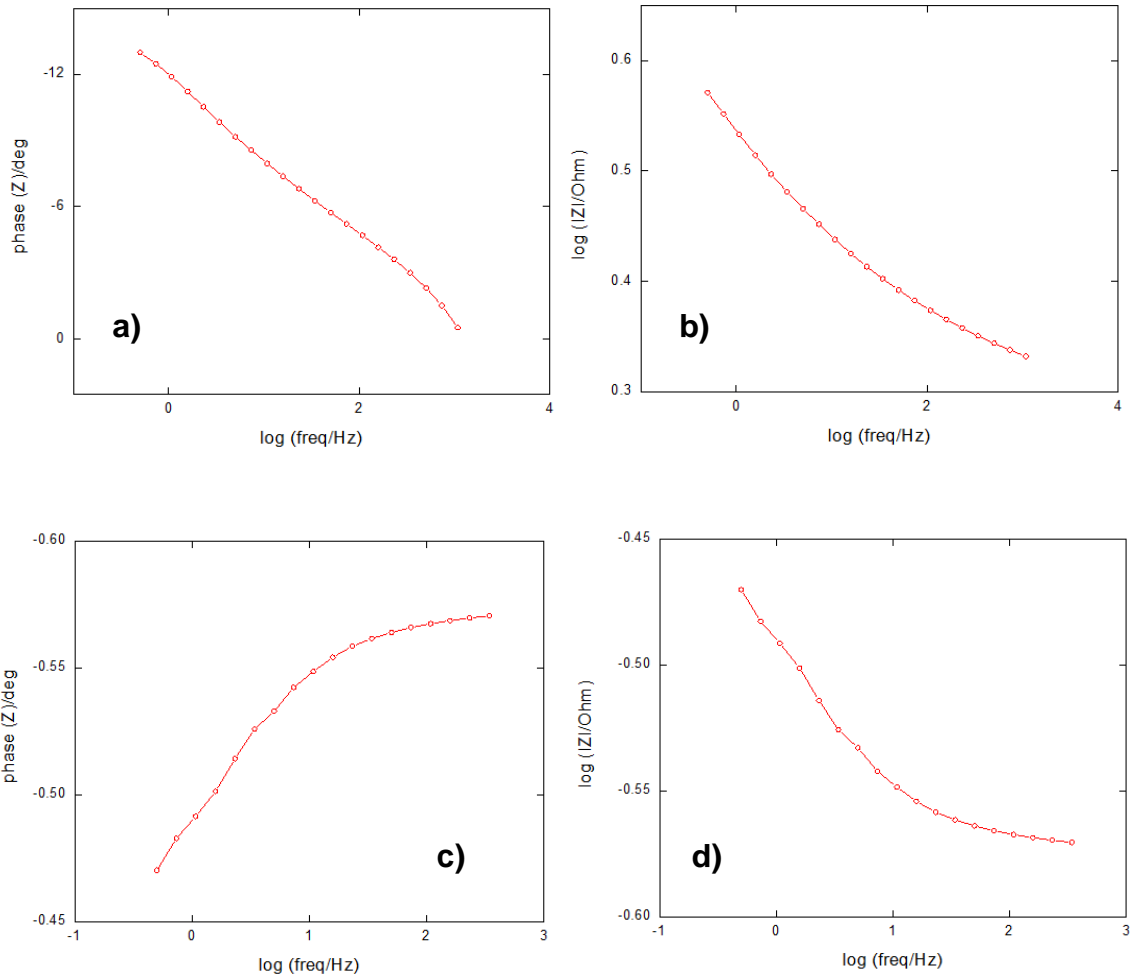


Figura 60. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 23 cm moviendo el ER, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

#### VI.3.1.1.1.2 Distancia 14 cm

A partir de la Figura 61 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 14 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.



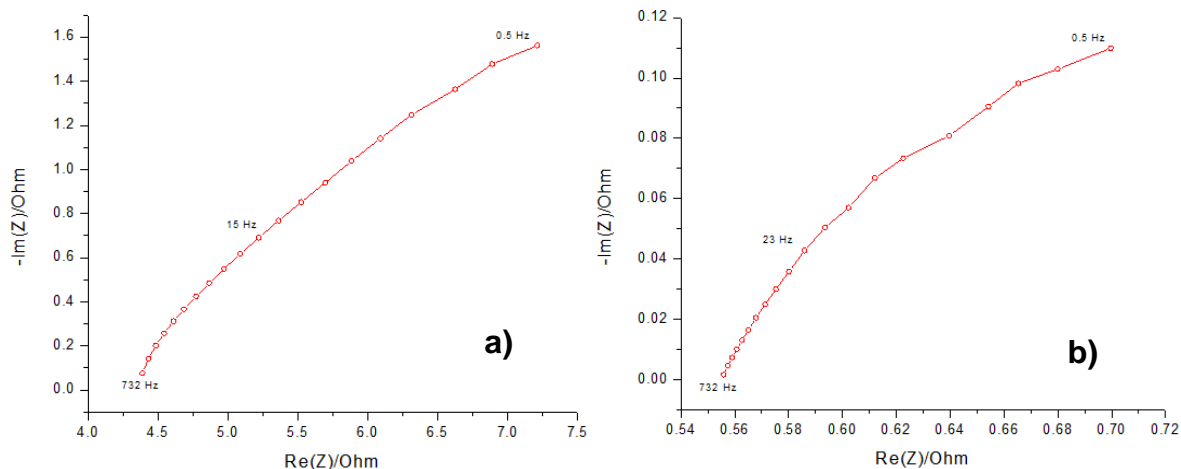


Figura 61. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 14 cm moviendo el ER. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.

A partir de la Figura 62 se pueden observar los diagramas de representación de bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 14 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

### VI.3.1.1.2 Desplazando CE (placa de grafito)

#### VI.3.1.1.2.1 Distancia 23 cm

A partir de la Figura 63 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 23 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

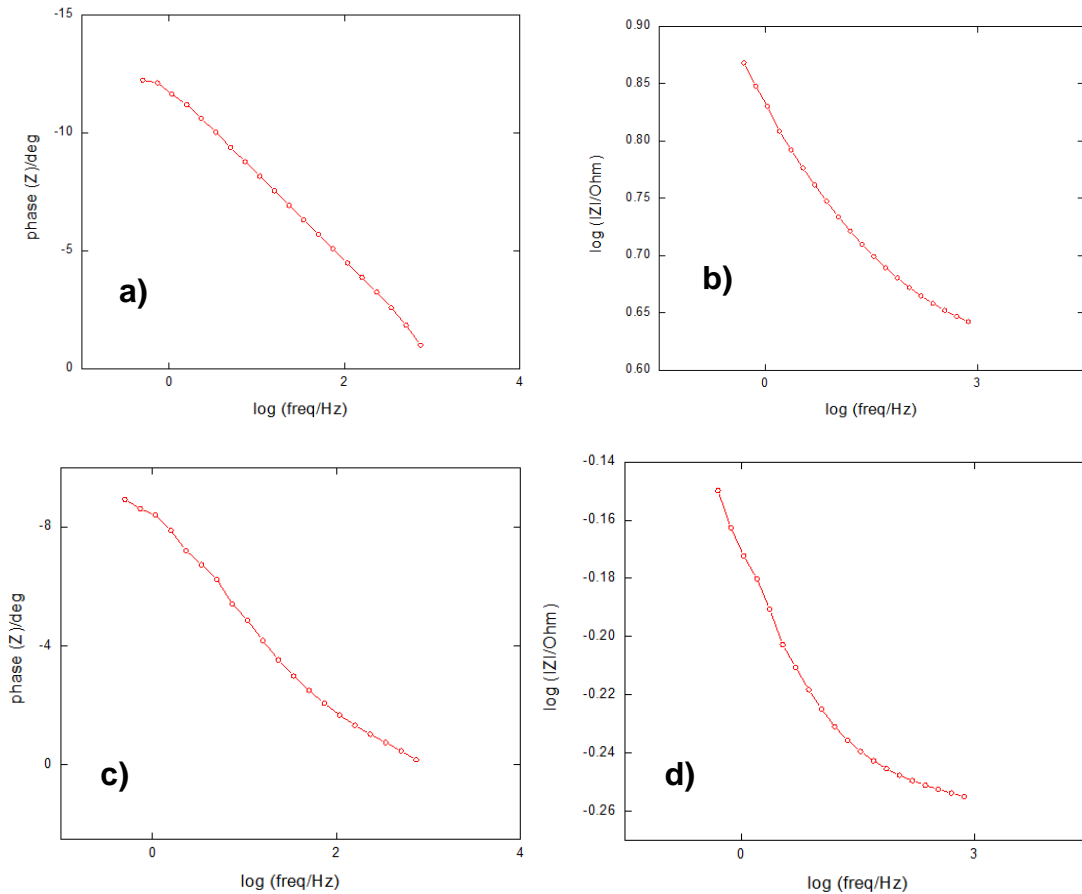


Figura 62. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 14 cm moviendo el ER, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

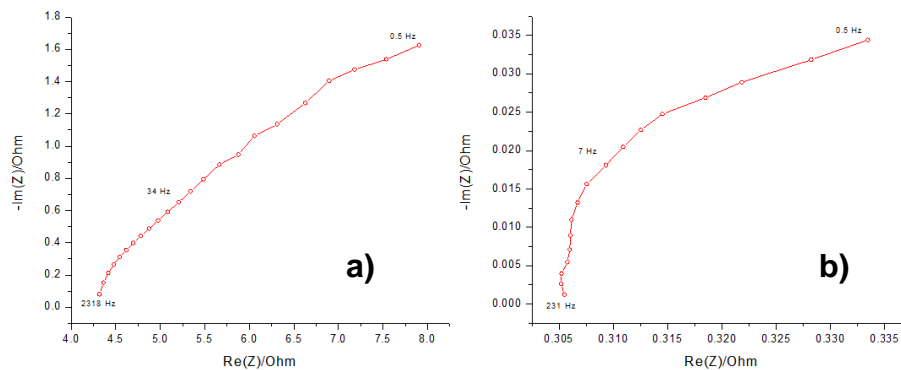


Figura 63. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 23 cm moviendo el CE. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.

A partir de la Figura 64 se pueden observar los diagramas de representación de bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 23 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

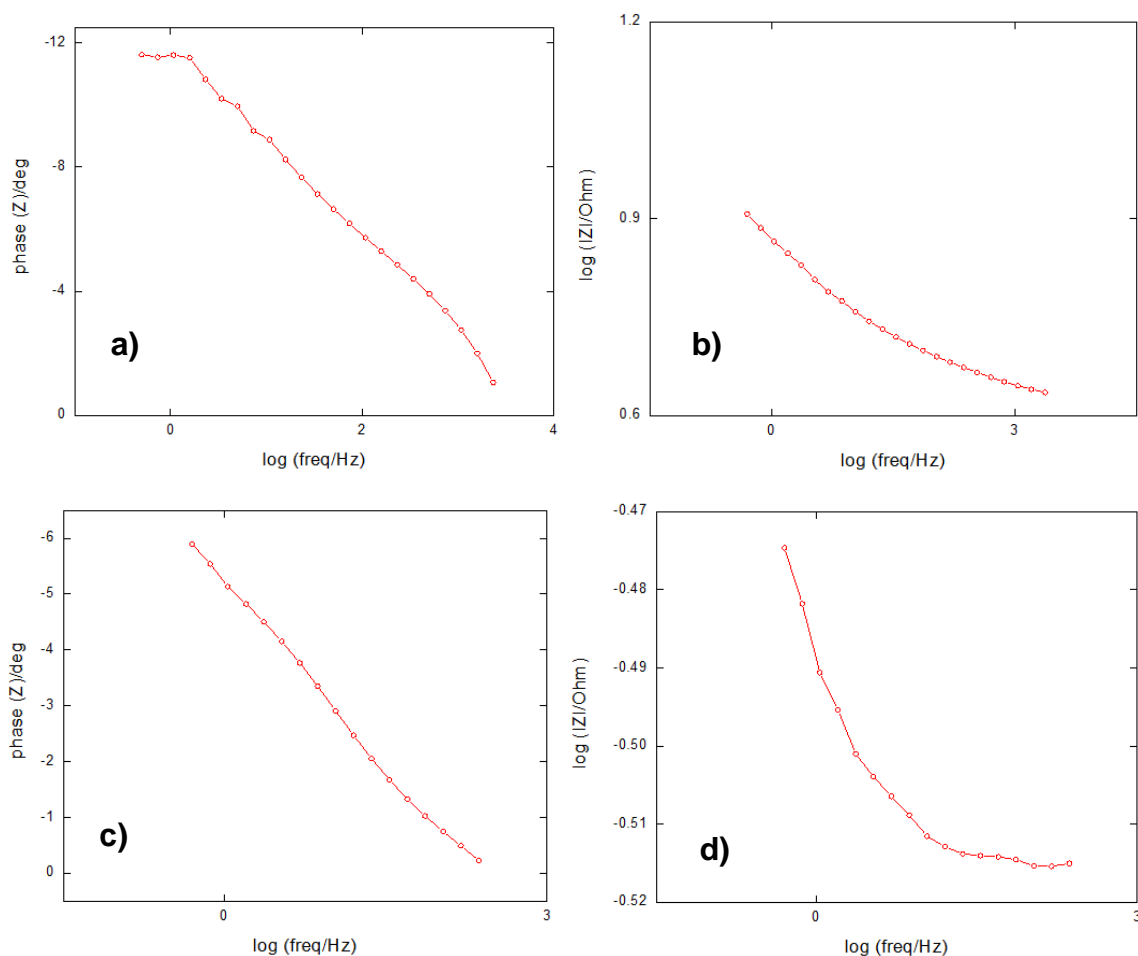


Figura 64. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 23 cm moviendo el CE, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente

porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

### VI.3.1.1.2.2 Distancia 14 cm

A partir de la Figura 65 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 14 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

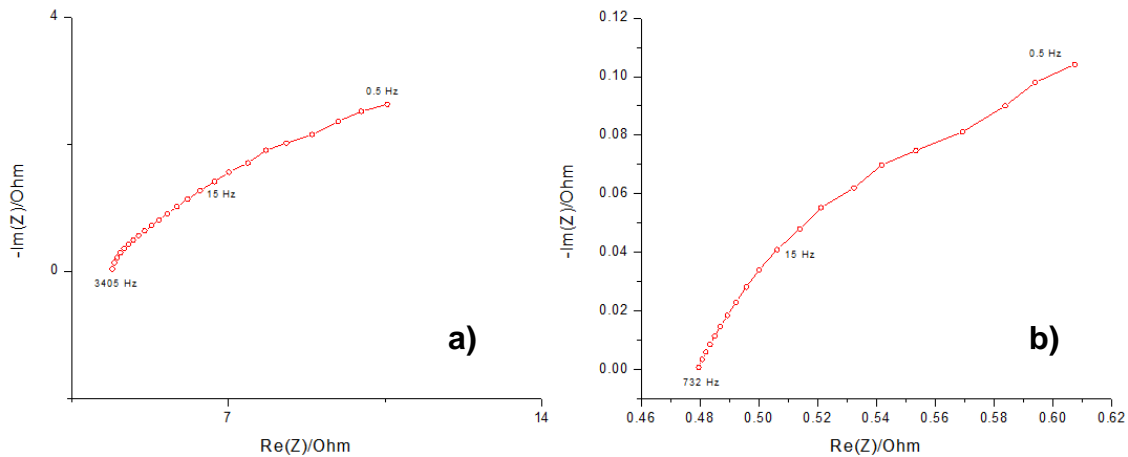


Figura 65. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 14 cm moviendo el CE. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.

A partir de la Figura 66 se pueden observar los diagramas de representación de bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 14 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

## VI.3.2 Ducto con recubrimiento

### VI.3.2.1 Bentonita de sodio

#### VI.3.2.1.1 Desplazando ER (Cu/CuSO<sub>4</sub>)

##### VI.3.2.1.1.1 Distancia 23 cm

A partir de la Figura 67 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 23 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

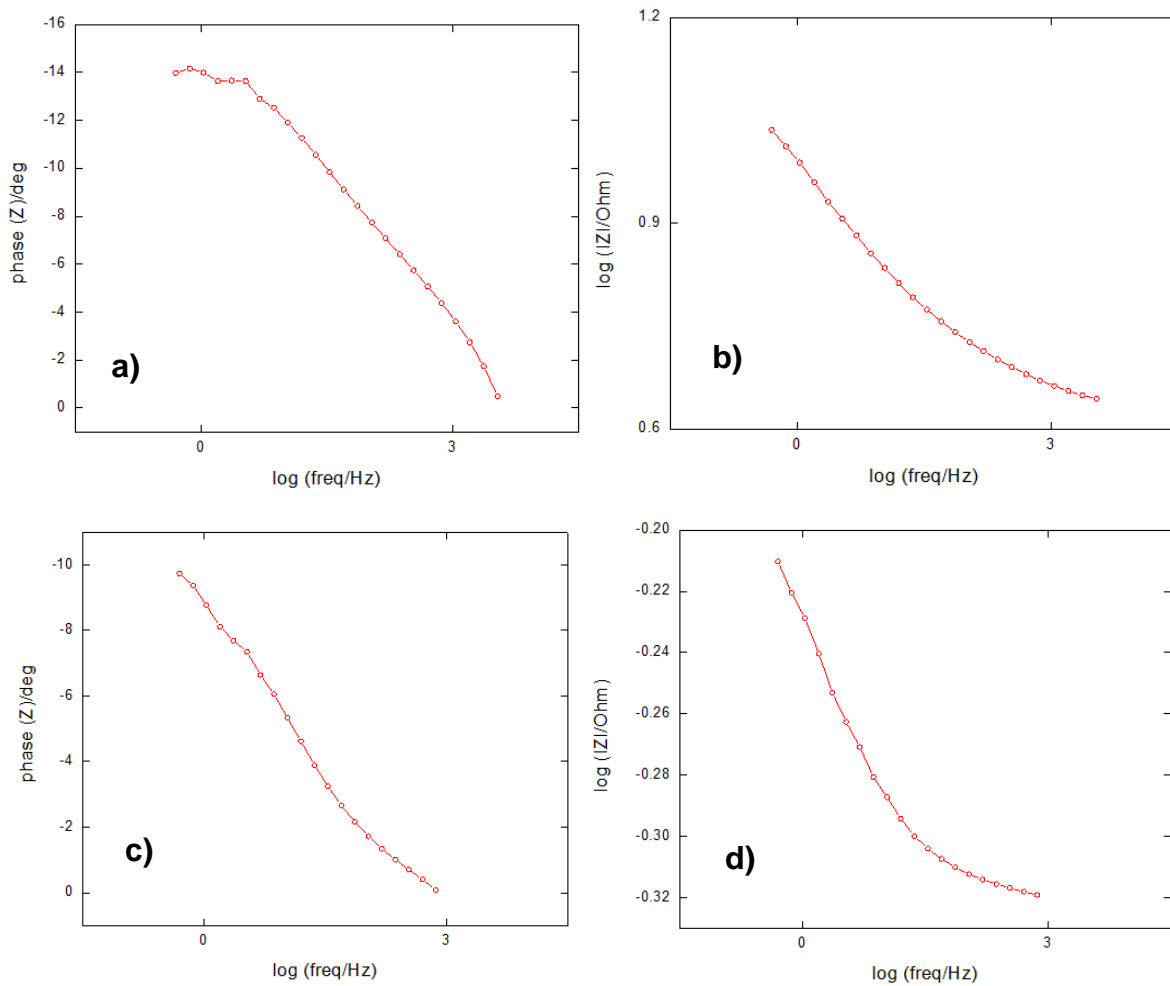


Figura 66. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 14 cm moviendo el CE, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

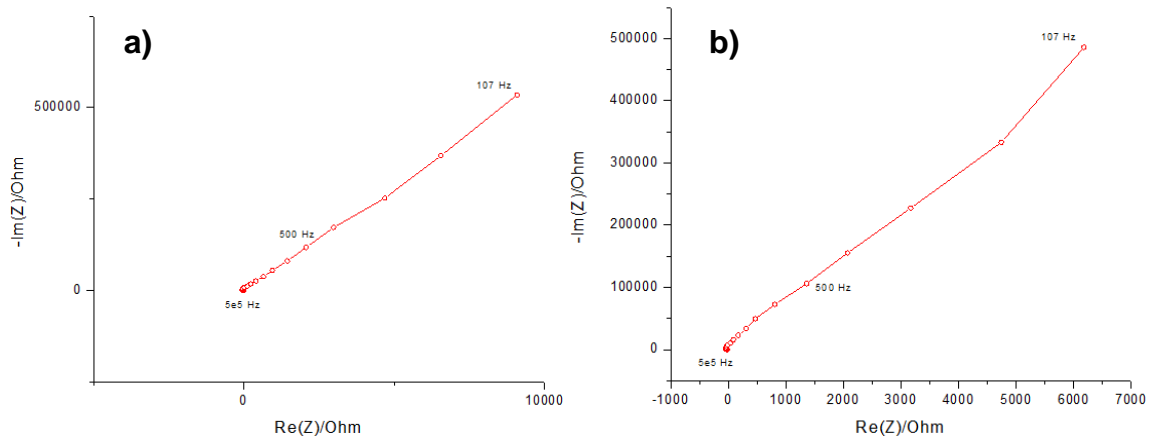
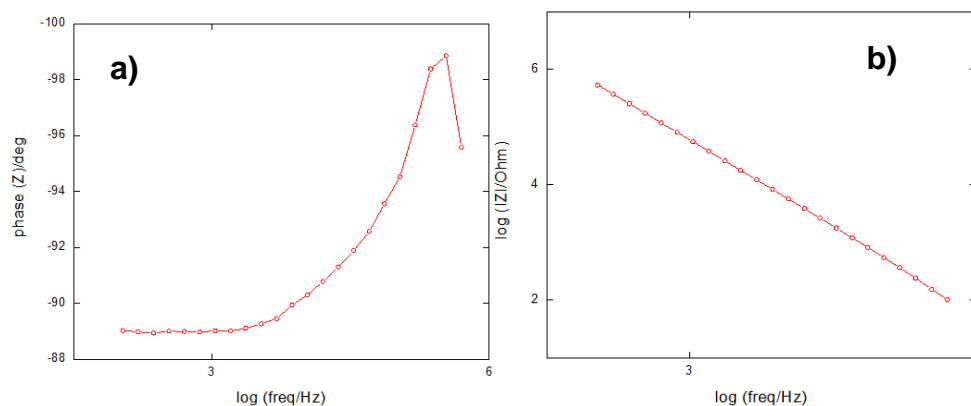


Figura 67. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 23 cm moviendo el ER. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.

A partir de la Figura 68 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 23 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.



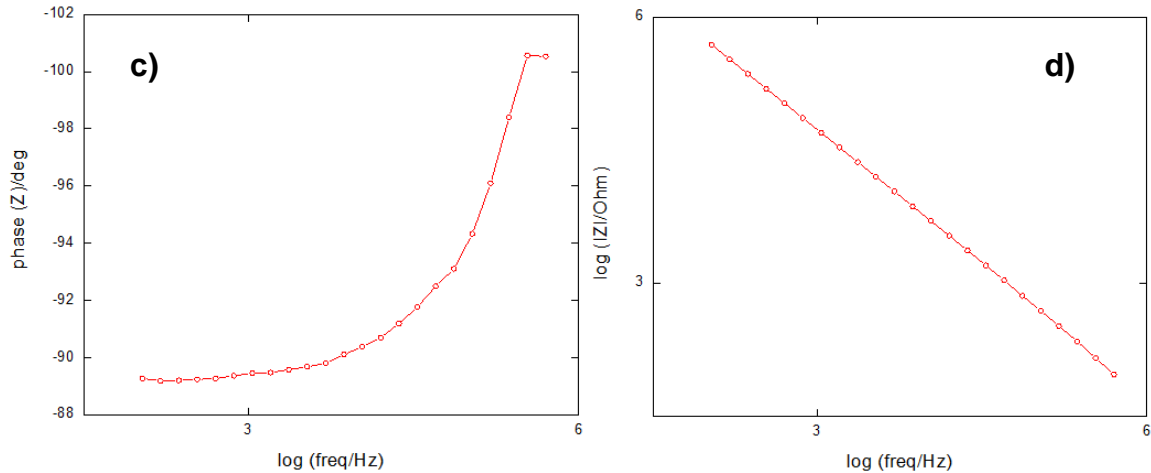


Figura 68. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 23 cm moviendo el ER, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

### VI.3.2.1.1.2 Distancia 14 cm

A partir de la Figura 69 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 14 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

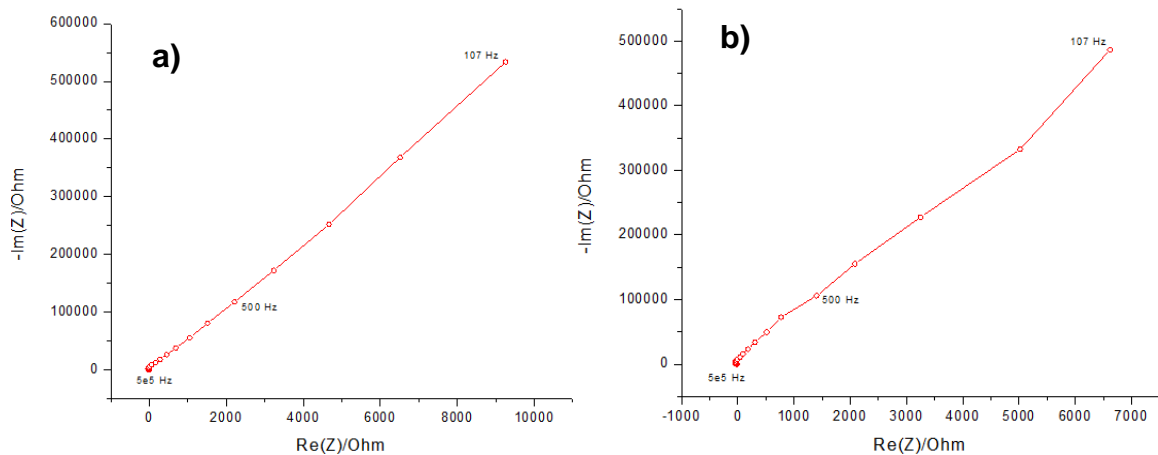


Figura 69. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 14 cm moviendo el ER. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.

A partir de la Figura 70 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 14 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

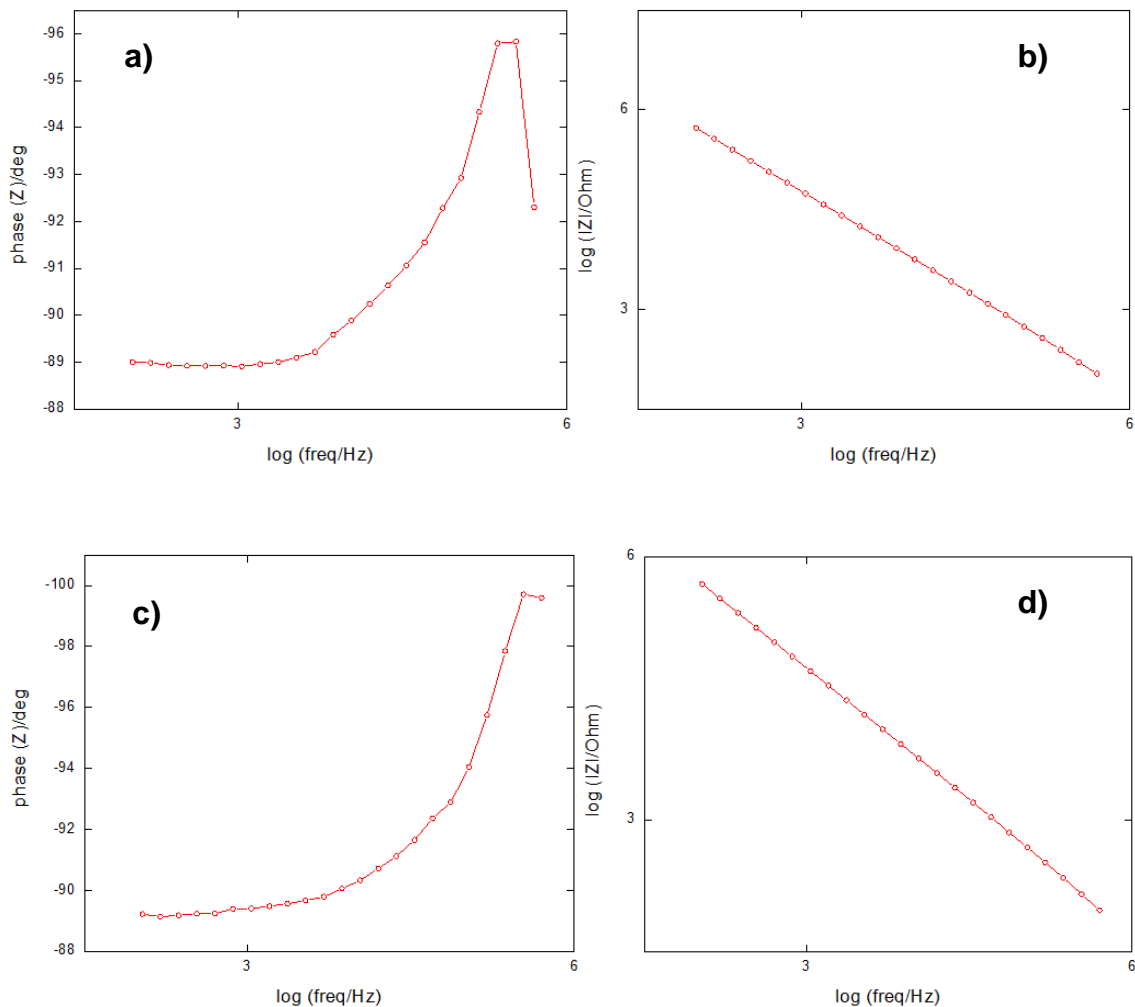


Figura 70. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 14 cm moviendo el ER, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente



porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

### VI.3.2.1.2 Desplazando CE (placa de grafito)

#### VI.3.2.1.2.1 Distancia 23 cm

A partir de la Figura 71 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 23 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

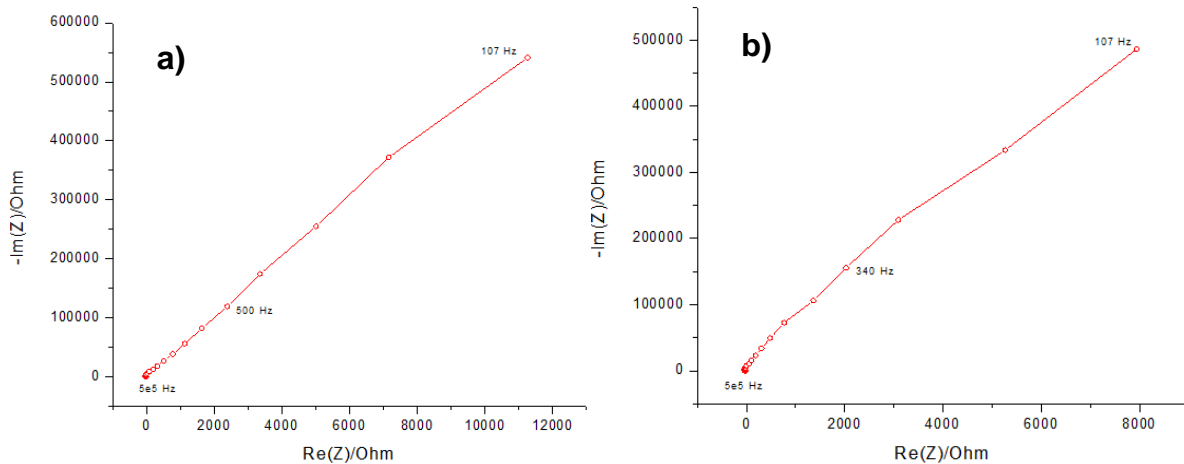


Figura 71. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 23 cm moviendo el CE. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.

A partir de la Figura 72 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 23 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

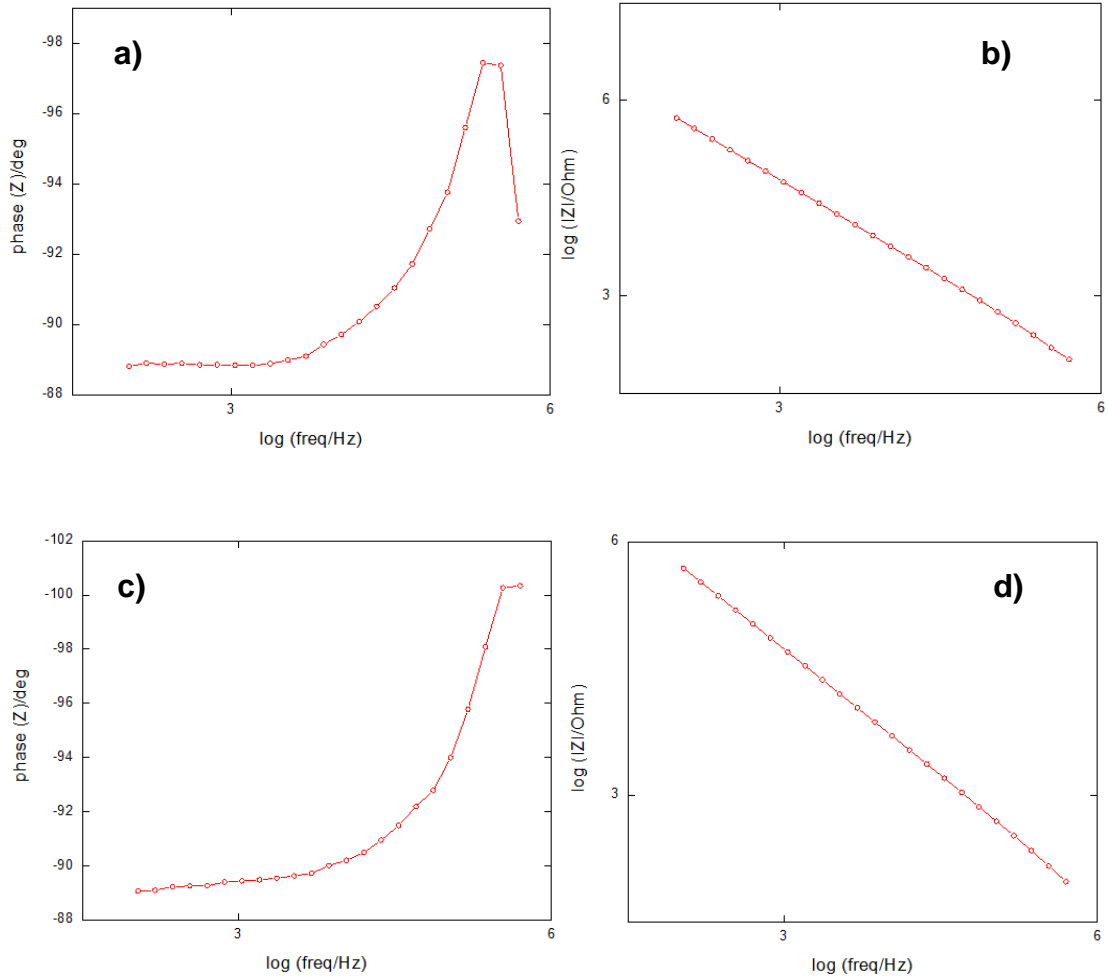


Figura 72. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 23 cm moviendo el CE, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

### VI.3.2.1.2.2 Distancia 14 cm

A partir de la Figura 73 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 14 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.

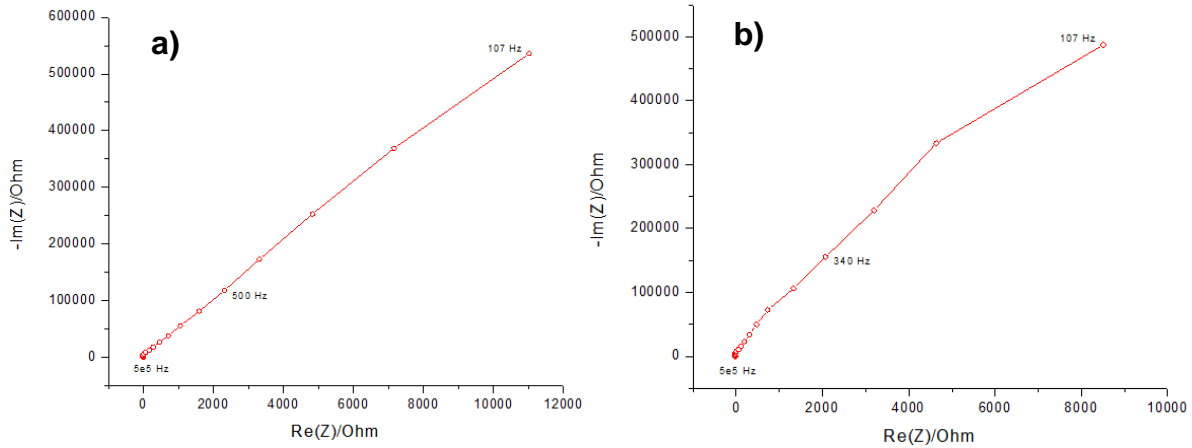
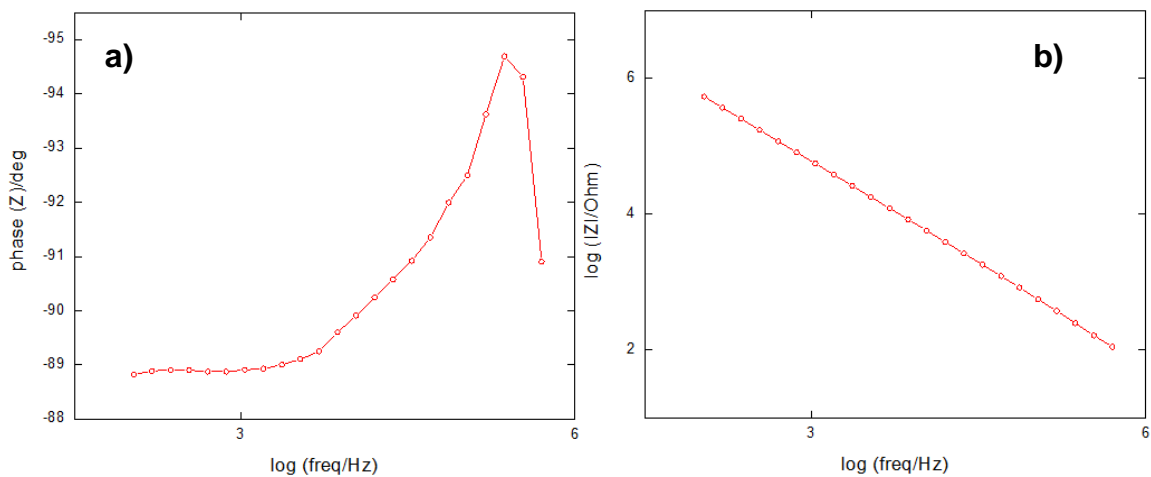


Figura 73. Diagramas de Nyquist. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 14 cm moviendo el CE. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.

A partir de la Figura 74 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 14 cm y utilizando una amplitud de 500 mV.



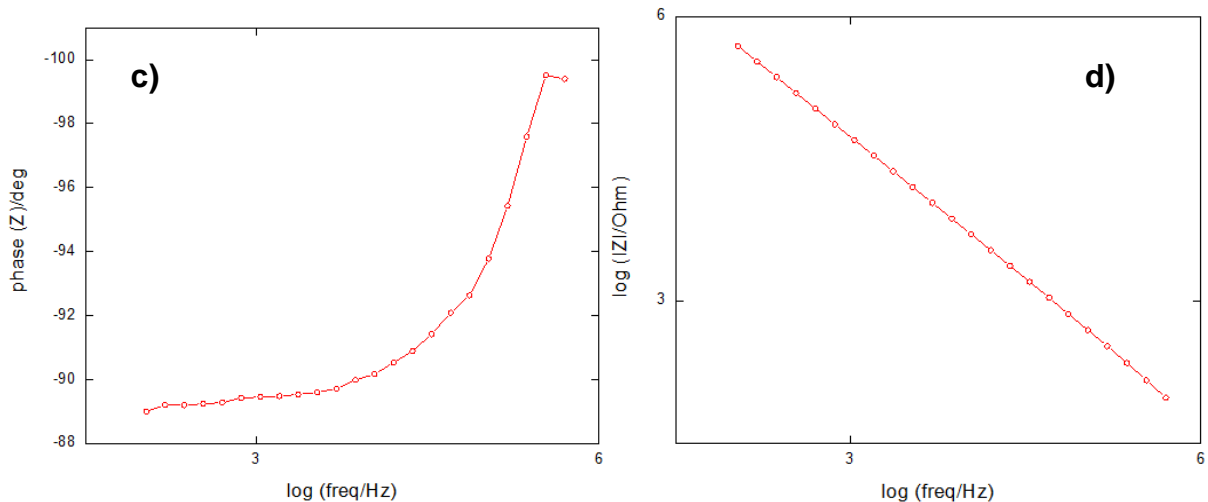


Figura 74. Electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. Distancia de separación de electrodos 14 cm moviendo el CE, a una amplitud de 500 mV. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad. a)  $\phi$  vs log f, 20% humedad, c)  $\phi$  vs log f, 80% humedad y b) log |Z| vs log f, 20% humedad, d) log |Z| vs log f, 80% humedad.

También se realizaron experimentos con un ducto sin recubrimiento y con recubrimiento de poleolefinas pero utilizando bentonita de calcio.

### VI.3.3 Comparación de resultados

Una vez realizados los ajustes mediante un circuito equivalente  $R_1 + Q_2/R_2$  (Figura 75) donde  $R_1$  es la resistencia de la solución,  $R_2$  es la resistencia del recubrimiento y  $Q_2$  la capacitancia de la doble capa electroquímica, y utilizando el método de Levenberg-Marquardt se obtuvieron los siguientes valores de resistencia y capacitancia utilizando como electrolito bentonita de sodio y un ducto sin recubrimiento (Cuadro 23).

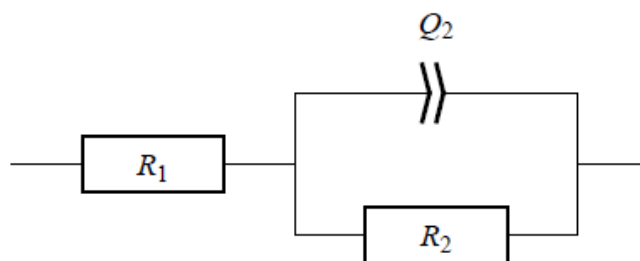


Figura 75. Circuito ( $R_1 + (Q_2/R_2)$ ).

Cuadro 23. Valores de resistencia y capacitancia.

%Humedad	Moviendo	Distancia (cm)	R <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	a <sub>2</sub>	R <sub>2</sub>
20	ER	23	1.987	0.3641	0.2958	121.2
		14	4.089	0.1634	0.3364	26.71
	CE	23	3.969	0.1367	0.3035	25.71
		14	4.044	0.0659	0.3546	21.34
40	ER	23	0.2862	4.089	0.3928	341.8
		14	0.5179	2.685	0.4792	2.714
	CE	23	0.2263	2.91	0.4866	1.007
		14	0.2064	2.09	0.5831	0.242
60	ER	23	0.1826	7.514	0.5125	0.9089
		14	0.3196	2.102	0.551	1.041
	CE	23	0.1901	9.219	0.548	355.8
		14	0.3034	3.047	0.5036	0.9933
80	ER	23	0.2693	3.609	0.6403	0.278
		14	0.5562	2.144	0.5322	0.7044
	CE	23	0.3066	7.011	0.8082	0.1315
		14	0.4687	2.957	0.4629	2.413

Realizados los ajustes mediante un circuito equivalente  $R_1 + Q_1$  (Figura 50) y utilizando el método de Levenberg-Marquardt se obtuvieron los siguientes valores de resistencia y capacitancia utilizando como electrolito bentonita de sodio y un ducto con recubrimiento (Cuadro 24).

Cuadro 24. Valores de resistencia y capacitancia.

%Humedad	Moviendo	Distancia (cm)	R <sub>1</sub>	Q <sub>1</sub>	a <sub>1</sub>
20	ER	23	0.76e-6	3.26e-9	0.9704
		14	20.2e-15	2.807e-9	0.9971
	CE	23	20e-15	2.83e-9	1
		14	5.01e-12	3.209e-9	0.9645
40	ER	23	3.31e-12	3.27e-9	0.9794
		14	8.957e-15	2.921e-9	0.9973
	CE	23	5.685e-15	2.879e-9	1
		14	2.553e-12	3.195e-9	0.9823
60	ER	23	59.98e-12	3.228e-9	0.9884
		14	0.8015e-9	3.326e-9	0.9835
	CE	23	0.5488e-9	3.199e-9	0.9858
		14	3.157e-15	3.05e-9	1
80	ER	23	3.573e-15	3.134e-9	1

		14	0.408e-12	3.275e-9	0.9895
	CE	23	0.1359e-9	3.34e-9	0.9857
		14	61.38e-12	3.363e-9	0.9861

Se llevaron a cabo los ajustes mediante un circuito equivalente  $R_1+C_2/R_2+W_3$  (Figura 76) donde  $R_1$  es la resistencia de la solución,  $R_2$  es la resistencia a la transferencia de carga,  $C_2$  es la capacitancia de la doble capa electroquímica y  $W_3$  es el elemento de Warburg. También se realizaron ajustes con el circuito  $R_1+ Q_2/R_2$  (Figura 75), utilizando para ambos casos el método de Levenberg-Marquardt se obtuvieron los siguientes valores de resistencia y capacitancia utilizando como electrolito bentonita de calcio y un ducto sin recubrimiento (Cuadro 25).

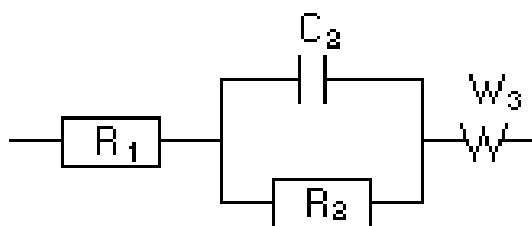


Figura 76. Circuito ( $R_1+C_2/R_2+W_3$ ).

Cuadro 25. Valores de resistencia y capacitancia.

% Humedad	Moviendo	Distancia (cm)	$R_1$	$Q_2$	$a_2$	$R_2$	$C_2$	$S_3$
20	ER	23	4.425			0.9489	0.2397e-3	3.014
		14	6.069			1.137	1.673e-3	4.761
	CE	23	5.81	0.093	0.267	1000		
		14	5.918			1.316	79.55e-6	4.68
40	ER	23	0.4146	4.535	0.378	0.9521		
		14	0.9549	1.266	0.4053	1.749		
	CE	23	0.387	5.177	0.3907	1.529		
		14	0.537	2.285	0.4235	0.8848		
60	ER	23	0.594	0.5117	0.6521	6.684		
		14	0.5955	0.4512	0.6775	6.052		
	CE	23	0.4113	6.986	0.5234	7		
		14	0.6031	0.4566	0.6507	5.857		
80	ER	23	0.5044	0.7009	0.6719	7.801		
		14	0.9332	0.3611	0.6166	8.638		
	CE	23	0.4687	6.566	0.425	2.863		
		14	0.8289	0.4036	0.65	7.734		

Los ajustes se realizaron mediante un circuito equivalente  $R_1 + Q_1$  (Figura 50) y utilizando el método de Levenberg-Marquardt se obtuvieron los siguientes valores de resistencia y capacitancia utilizando como electrolito bentonita de calcio y un ducto con recubrimiento (Cuadro 26).

Cuadro 26. Valores de resistencia y capacitancia.

% Humedad	Moviendo	Distancia (cm)	$R_1$	$Q_1$	$a_1$	$R_2$	$a_2$	$Q_2$
20	ER	23	24.86	3.995e-9	0.9703			
		14	47.83	3.815e-9	0.9735			
	CE	23	10.37	3.868e-9	0.9716			
		14	39.92	3.848e-9	0.9727			
40	ER	23	7.743e-42			50.76e6	0.9588	4.164e-9
		14	0.3797e-36			22.36e6	0.9609	4.05e-9
	CE	23	0.9351e-27			22.34e6	0.965	3.767e-9
		14	19.14e-24			29.67e6	0.9604	4.059e-9
60	ER	23	5.942e-27			307598	0.9926	3.812e-9
		14	12.15e-30			309232	0.9932	3.77e-9
	CE	23	0.2576e-12			21.5e6	0.9578	4.125e-9
		14	15.36e.36			333796	0.9889	3.977e-9
80	ER	23	0.626e-45			45617	0.9995	3.769e-9
		14	68.3e-39			45201	0.9984	3.804e-9
	CE	23	8.565e-15			46103	1	3.651e-9
		14	29.88e-156			44684	1	3.699e-9

## VI. RESULTADOS

### VI.4 Etapa 4. Estudio ruido electroquímico sistema real

A continuación se muestran algunas series de potencial-tiempo y de corriente-tiempo obtenidas utilizando bentonita de sodio y de calcio como electrolito a diferentes porcentajes de humedad, acero al carbono API5L grado X52 como electrodo de trabajo (con y sin recubrimiento orgánico), electrodo de Cu/CuSO<sub>4</sub> como electrodo de referencia y una placa de grafito como contraelectrodo variando la distancia de separación de los mismos y su posición relativa.

#### VI.4.1 Ducto sin recubrimiento

##### VI.4.1.1 Bentonita de sodio

###### VI.4.1.1.1 Desplazando ER (Cu/CuSO<sub>4</sub>)

Una vez montada la celda como se mostró en la estrategia experimental se realizaron pruebas variando la distancia del ER sin mover el contraelectrodo.

###### VI.4.1.1.1.1 Distancia 23 cm

A partir de la Figura 77 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

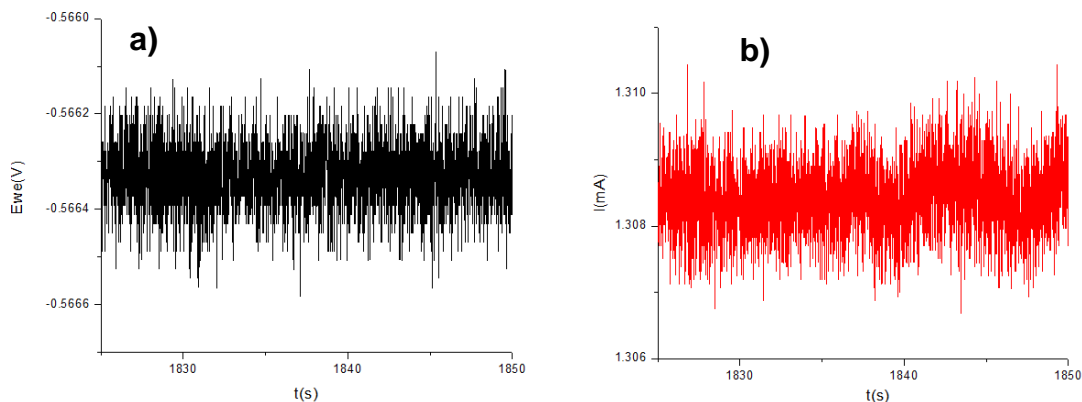


Figura 77. Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.



#### VI.4.1.1.2 Distancia 14 cm

A partir de la Figura 78 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

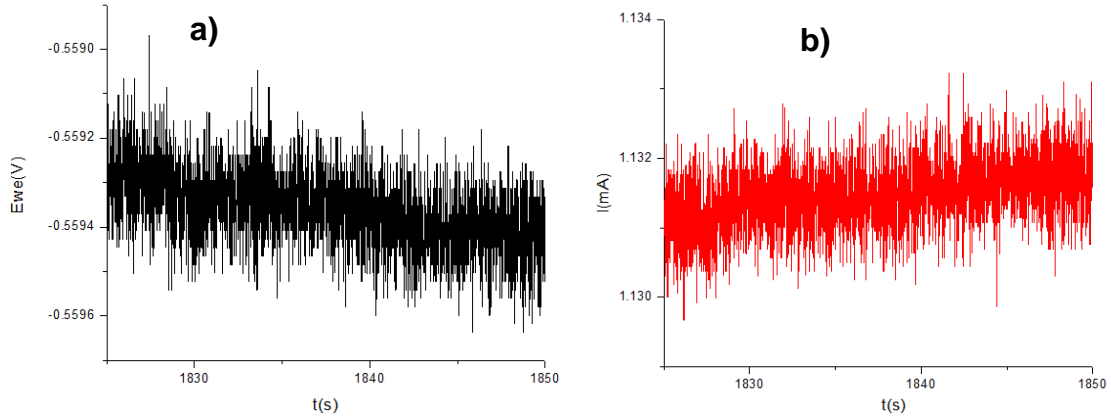


Figura 78. Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.

#### VI.4.1.1.2 Desplazando CE (placa de grafito)

Una vez montada la celda como se mostró en la estrategia experimental se realizaron pruebas variando la distancia del CE sin mover el electrodo de referencia.

##### VI.4.1.1.2.1 Distancia 23 cm

A partir de la Figura 79 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

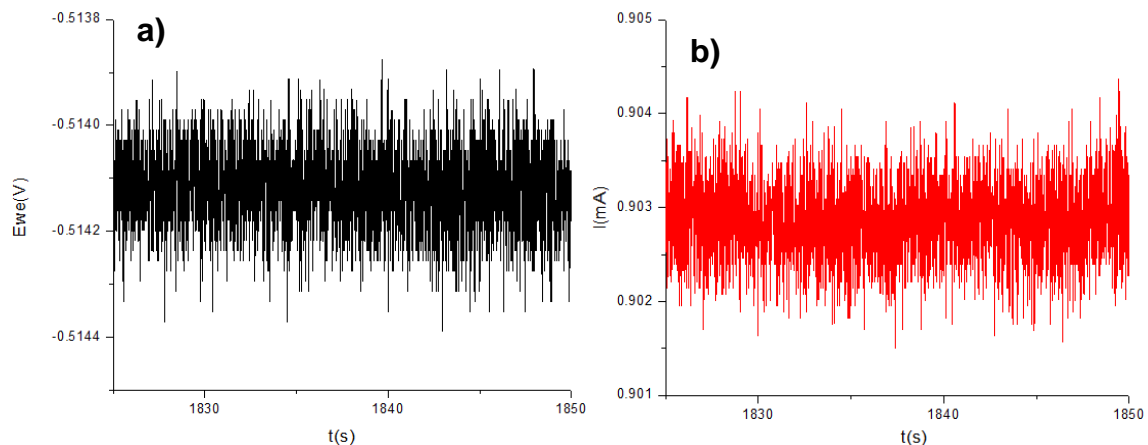


Figura 79. Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.

#### VI.4.1.1.2 Distancia 14 cm

A partir de la Figura 80 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

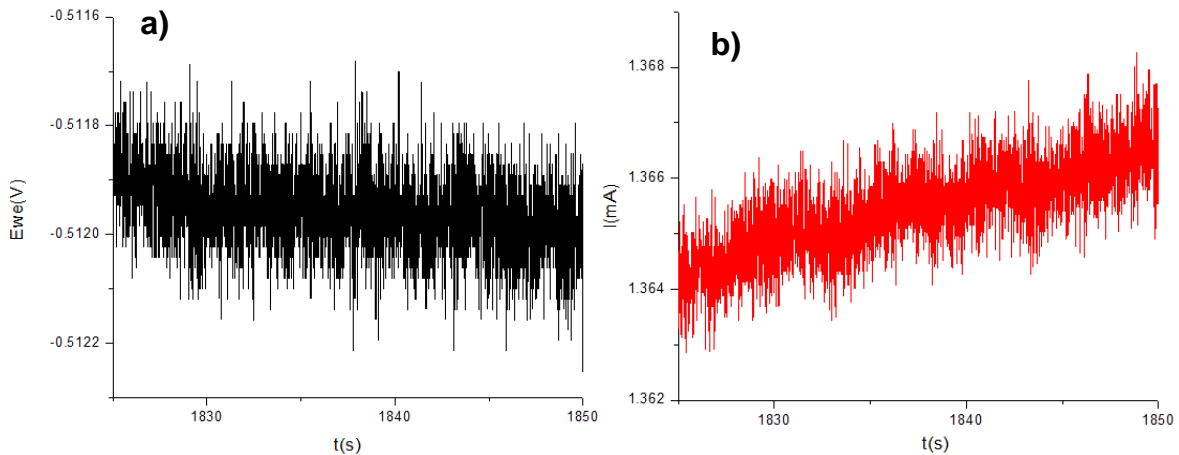


Figura 80. Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 20%.

### VI.4.2 Ducto con recubrimiento

#### VI.4.2.1 Bentonita de sodio

##### VI.4.2.1.1 Desplazando ER (Cu/CuSO<sub>4</sub>)

Una vez montada la celda como se mostró en la estrategia experimental se realizaron pruebas variando la distancia del ER sin mover el contraelectrodo.

##### VI.4.2.1.1.1 Distancia 23 cm

A partir de la Figura 81 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

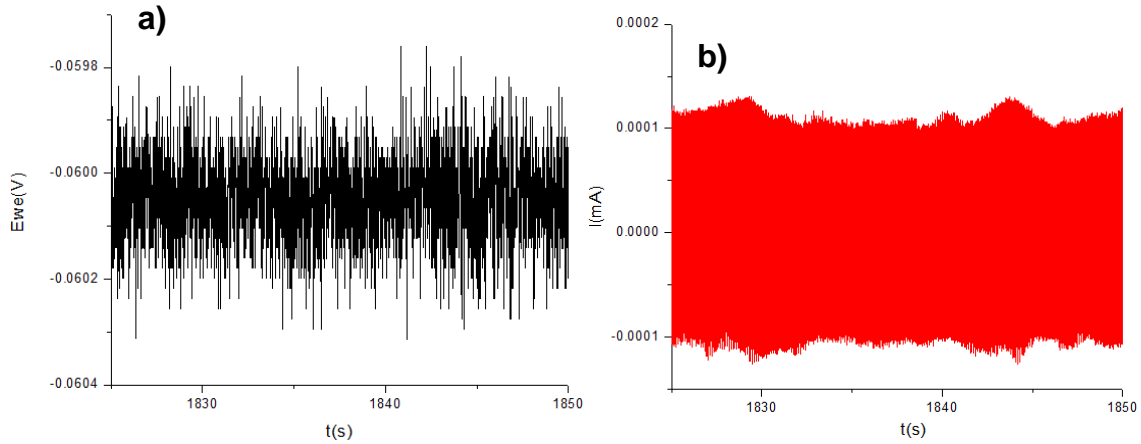


Figura 81. Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.

#### VI.4.2.1.1.2 Distancia 14 cm

A partir de la Figura 82 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

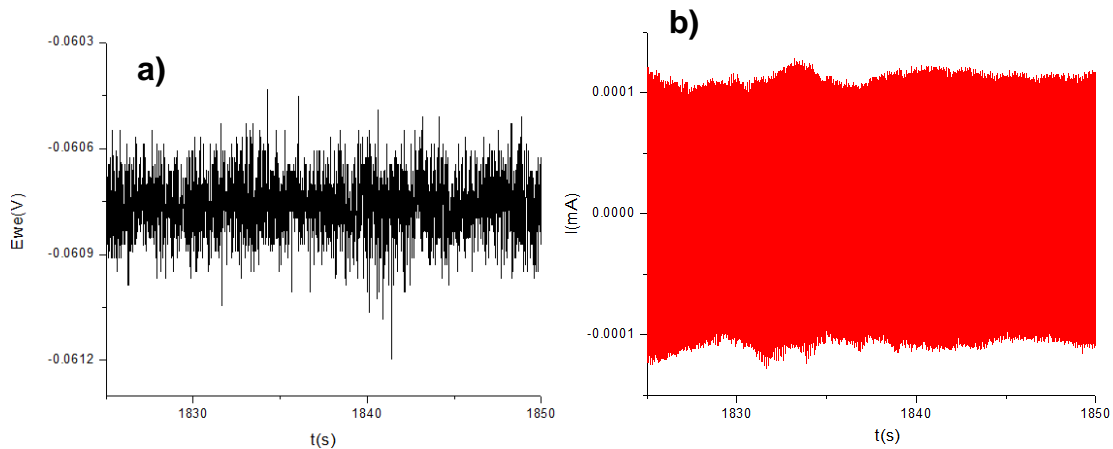


Figura 82. Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.

#### VI.4.2.1.2 Desplazando CE (placa de grafito)

Una vez montada la celda como se mostró en la estrategia experimental se realizaron pruebas variando la distancia del CE sin mover el electrodo de referencia.

#### VI.4.2.1.2.1 Distancia 23 cm

A partir de la Figura 83 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

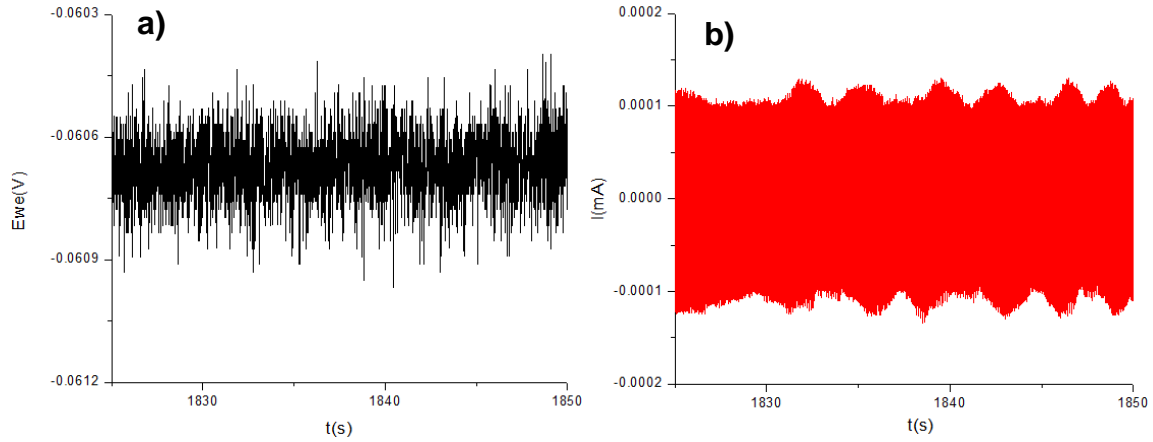


Figura 83. Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.

#### VI.4.2.1.2.2 Distancia 14 cm

A partir de la Figura 84 se pueden observar las series de tiempo en potencial y corriente.

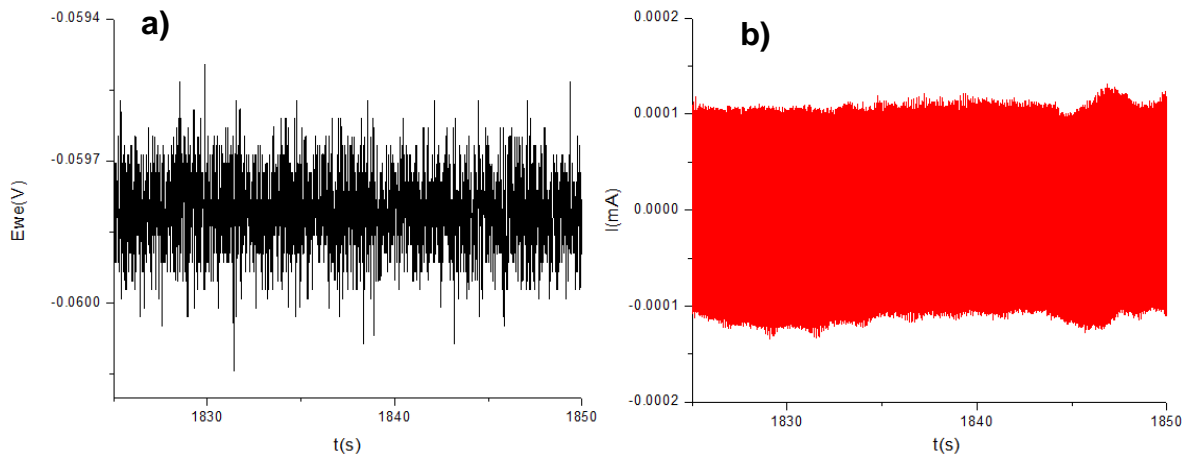


Figura 84. Series de tiempo. a) potencial y b) corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto sin recubrimiento API5L grado X52 en bentonita de sodio con porcentaje de humedad del 80%.

También se realizaron experimentos para obtener las series de tiempo en potencial y corriente, utilizando como electrodo de trabajo un ducto con y sin recubrimiento en bentonita de calcio a diferentes porcentajes de humedad.

### VI.4.3 Comparación de resultados

A continuación en el Cuadro 27 se muestran los valores de la resistencia al ruido electroquímico para cada uno de los experimentos que fueron planeados en la matriz experimental.

Cuadro 27. Resistencia al ruido electroquímico utilizando bentonita de sodio.

% Humedad	Moviendo	Distancia (cm)	Ducto sin recubrimiento Rn ( $\Omega\text{cm}^2$ )	Ducto con recubrimiento Rn ( $\Omega\text{cm}^2$ )
20	ER	23	30.2	1872.7
		14	91.8	3153.3
	CE	23	36.3	1056
		14	37.5	2461
40	ER	23	0.8413	5219.7
		14	0.9363	8784.7
	CE	23	1.0843	6914.3
		14	0.946	7939.3
60	ER	23	0.7392	2372
		14	1.0233	7027.5
	CE	23	0.4314	1346.5
		14	0.9878	4854
80	ER	23	1.4314	1425.5
		14	2.664	1404.5
	CE	23	4.111	1719
		14	1.8255	1120

En el Cuadro 28 se muestran los valores de la resistencia al ruido electroquímico para cada uno de los experimentos que fueron planeados en la matriz experimental utilizando bentonita de calcio.

Cuadro 28. Resistencia al ruido electroquímico utilizando bentonita de calcio.

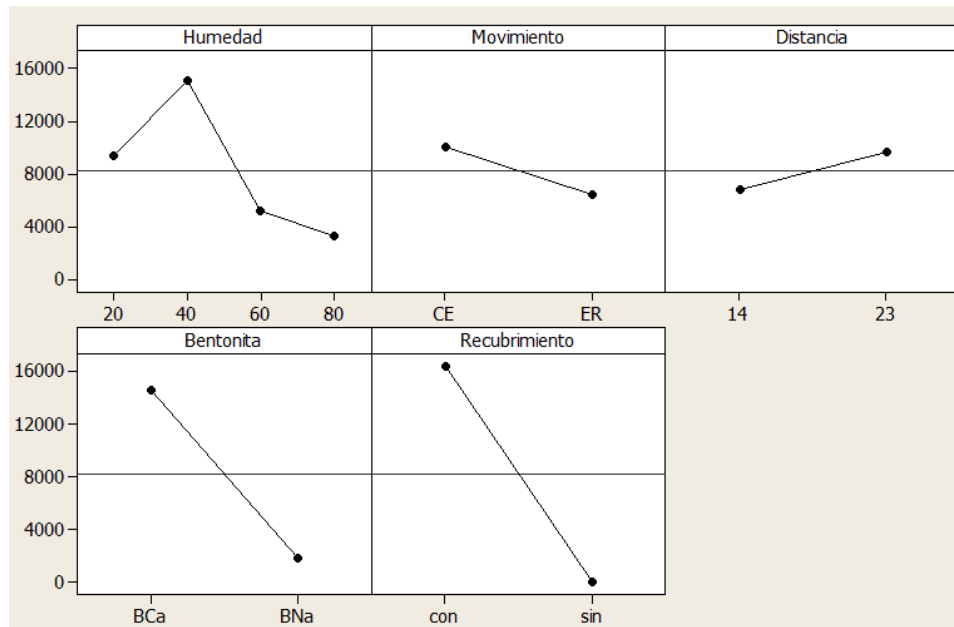
% Humedad	Moviendo	Distancia (cm)	Ducto sin recubrimiento Rn ( $\Omega\text{cm}^2$ )	Ducto con recubrimiento Rn ( $\Omega\text{cm}^2$ )
20	ER	23	27.6	35107.3
		14	19.7	28961
	CE	23	36.6	45358.3

		14	32.9	31271.3
40	ER	23	0.8275	26594
		14	1.4795	27848
	CE	23	3.52	125705.5
		14	0.9535	32441
60	ER	23	2.49	14165.5
		14	2.685	17641.5
	CE	23	1.7275	17031.7
		14	3.822	17935.3
80	ER	23	2.920	11020.3
		14	4.097	12329
	CE	23	3.120	10129.3
		14	3.89	12429.7

Debido a que se muestra complicado realizar las comparaciones de los valores de resistencia al ruido electroquímico y el efecto de cada una de las variables utilizadas en los experimentos, se realizó un diseño de experimentos de Taguchi el cual nos permitió conocer el efecto de cada variable en el valor de la respuesta.

Se eligió el diseño de experimentos de Taguchi debido a que se cuenta con un número importante de variables a diferentes niveles. Una vez alimentado el programa Minitab se obtuvieron los gráficos de efecto de variables, las cuales se muestran a continuación en el Cuadro 29.

Cuadro 29. Gráfico de efecto de variables.



## VII. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### VII.1 Etapa 1. Variables que afectan para la realización de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica

Debido a que se debe cumplir una cierta linealidad en las ecuaciones utilizadas para el estudio de un gráfico de  $i$  vs  $E$ , y además de que se elige una región lineal para trabajar con ella; en los experimentos de impedancia mostrando los diagramas de Nyquist de la Figura 22 a 25 se aplicaron perturbaciones con diferentes amplitudes de 10 mV a 500 mV utilizando un electrodo de trabajo acero inoxidable 304, un contraelectrodo del mismo material, una distancia de separación de los electrodos de 2 cm y como electrolito bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad desde 20% a 80%. Como se puede observar en las Figuras 22 a 25 se busca la aplicación de una perturbación del tamaño que sea siempre y cuando no tenga un efecto negativo en cuanto al tamaño de la respuesta. Se considera que si comienza a observarse un cambio de tamaño en la respuesta, el comportamiento de ésta estaría fuera de la región lineal que se mencionó anteriormente que se requiere. Si el tamaño de la respuesta representada en un diagrama de Nyquist permanece sin cambio independientemente de la amplitud de la perturbación se puede considerar entonces que estamos dentro de la región lineal de trabajo en donde se pueden aplicar sin problema las ecuaciones que explican dichos fenómenos electroquímicos.

En la Figura 25 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con material de los electrodos de acero inoxidable y a una distancia de separación de los mismos de 2 cm y con amplitudes de 10 a 500 mV. De esta Figura se pueden observar dos tipos de comportamiento: A bajas frecuencias un comportamiento resistivo y a altas frecuencias un comportamiento netamente capacitivo con un ángulo de fase aproximado a  $0^\circ$  y a  $90^\circ$  respectivamente.

Cabe mencionar que las variables importantes a estudiar en la realización de los experimentos de espectroscopia de impedancia electroquímica fueron: amplitud de la perturbación en potencial, material de los electrodos, distancia de separación de electrodos, tipo de electrolito y porcentaje de humedad del mismo.

Los experimentos realizados y mostrados de la Figura 22 a la 37 se podrían considerar como estudios preliminares, primero porque con ellos se pudo seleccionar la amplitud de la perturbación en potencial, segundo porque se utilizó una celda de pequeñas dimensiones que representa a nuestro sistema real utilizado en la etapa 3 y 4 de la estrategia experimental, es decir que de los resultados obtenidos en una celda pequeña probablemente sean escalables a nuestro sistema real de grandes dimensiones. Y tercero porque se están realizando experimentos sobre un material muy susceptible a presentar corrosión y uno que no lo es como el acero al carbono y el acero inoxidable respectivamente; estos dos materiales de comportamiento electroquímico opuesto nos brindan información valiosa debido a que el material de los electrodos en el sistema real se puede considerar que tiene un comportamiento intermedio.

A partir de las Figuras 38 y 39 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad y variando la distancia de separación de los electrodos, material de los mismos a una amplitud de 10 mV. Como se puede observar los parámetros modificados mencionados anteriormente tienen un efecto importante en la respuesta obtenida.

Al modificar la distancia de separación de los electrodos, se puede observar que tiene un efecto importante en la respuesta debido a que la resistencia de la solución disminuye al hacer esa distancia de separación menor.

De igual manera en la Figura 40 y 41, se puede observar que al aumentar la distancia de separación de los electrodos la resistencia del electrolito aumenta. También puede observarse que al cambiar el electrodo de trabajo de acero inoxidable por uno de acero al carbono el diagrama de Nyquist se ve modificado, debido a que en la superficie del



electrodo es más susceptible de que ocurra una reacción electroquímica en la interfase con el electrolito. Lo anterior también se puede relacionar a que el porcentaje de humedad del electrolito aumenta por lo que hay un mayor transporte de carga por el mismo, disminuyendo la resistencia del mismo para que ocurra una reacción.

De la Figura 42 a la 45 se pueden observar los diagramas de Nyquist para los diferentes sistemas, haciendo más evidente la influencia del porcentaje de la humedad de la bentonita de sodio y de calcio. En todos los casos con una humedad del 40% de la bentonita de sodio y calcio se obtuvo una pendiente más positiva, indicando que a este porcentaje contribuye de cierta manera a que la resistencia que el electrolito presenta disminuya.

De la Figura 46 a la 49 se muestran los espectros de impedancia en representación Bode-Fase, de donde se puede observar que se presentan comportamientos netamente capacitivos y resistivos, debido a que se tiene solamente la contribución de la resistencia del electrolito y la capacitancia de la doble capa, aunque esta última no es ideal.

Una vez realizados los ajustes mediante un circuito equivalente del tipo  $R + Q$  (Figura 50) se obtuvieron los valores de resistencia y de capacitancia, siendo esta última no ideal debido al valor de los coeficientes de "a" que se pueden observar en los cuadros 18 y 19 de comparación de valores de R y Q.

Se puede observar a partir de los cuadros 18 y 19 de comparación de valores de R y Q, que los valores de la resistencia disminuyeron en todos los experimentos al disminuir la distancia de los electrodos de trabajo y contraelectrodos utilizando los dos diferentes electrolitos, lo cual concuerda con lo esperado. Además de que el electrolito que presenta una menor resistencia es el de bentonita de calcio.

## **VII.2 Etapa 2. Variables que afectan para la realización de pruebas de ruido electroquímico**

Como se puede observar de las Figuras 51 a la 58 se muestran las series de tiempo tanto en potencial como en corriente para los dos materiales que fueron utilizados en los experimentos variando: distancia de separación de los electrodos, material de electrodos, tamaño de electrodos, tipo de bentonita y humedad de la misma.

Es posible observar una diferencia en la amplitud de las oscilaciones tanto en potencial como en corriente debida a la naturaleza de los materiales ya que el acero al carbono es más susceptible a presentar corrosión que un acero inoxidable como el utilizado.

Se muestran series de tiempo en potencial y en corriente pero solo tomando una porción de la serie de tiempo completa, y llevando a cabo la remoción de la tendencia. La remoción de la tendencia es un aspecto de suma importancia debido a que se quiere obtener solamente las oscilaciones o ruido tanto en potencial como en corriente que nos dan conocimiento del fenómeno de corrosión que está presentando el material de prueba.

Durante un proceso de corrosión como el mostrado en los materiales probados, el cual es predominantemente de naturaleza electroquímica, las reacciones catódicas y anódicas causaron transitorios dándonos información acerca del mecanismo de corrosión. Estos transitorios se manifestaron en forma de fluctuaciones en potencial y corriente (Figuras 51 a 58).

La aproximación experimental para la recolección de los datos de EN requirió el uso de dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos y las fluctuaciones en corriente fueron medidas por un ZRA y las fluctuaciones de voltaje fueron medidas utilizando un arreglo de celda de dos electrodos. Siendo objeto de nuestro estudio verificar que el tamaño de los electrodos utilizados sea una variable importante en la obtención de la

respuesta de ruido electroquímico, se realizaron experimentos con diferentes tamaños de los electrodos como se puede observar en el cuadro 20. Los tamaños de electrodos utilizados fueron: electrodos pequeños, EW grande y CE pequeño, EW pequeño y CE grande y EW y CE grandes.

Se pueden observar de las series de tiempo tanto en potencial como en corriente transitorios anódicos. Los transitorios de corriente tienen tiempos de duración muy cortos y una intensidad muy baja de  $4.5 \times 10^{-5}$ ; lo cual representa picaduras metaestables (Pedraza, 2009). Y a que este tipo de materiales presenta una película pasiva debido a los elementos aleantes presentes en él (Oskuie, 2012). Se puede atribuir la causa del ataque a defectos superficiales del material. En las series de tiempo en potencial se observa que los transitorios presentan la misma tendencia.

Las fuentes de ruido electroquímico dependen de las condiciones de corrosión. Algunas de las probables fuentes de ruido en los materiales probados en esta investigación pueden ser: la abrasión de la superficie metálica por partículas, resultado de efectos químicos como rotura de películas pasivas o la repasivación durante la iniciación del picado.

Las Figuras 57 y 58 muestran el resultado de la remoción de tendencia en el ruido en potencial y corriente para el acero al carbono que no presenta un proceso de corrosión localizada (Mendoza, IMP y UNAM).

Llevando a cabo una comparación en cuanto a tamaño de electrodos, solución y distancia utilizando bentonita de sodio y de calcio, se observó que la resistencia al ruido electroquímico del acero al carbono es menor que la de acero inoxidable, siendo más susceptible a presentar corrosión.

Utilizando B-Na y haciendo una comparación de los valores de resistencia al ruido electroquímico se puede mencionar lo siguiente:

Para electrodos pequeños la resistencia al ruido fue menor cuando la distancia de separación de los electrodos fue menor, es decir de 1 cm.

Para electrodo de trabajo grande y contraelectrodo pequeño, la resistencia al ruido fue menor cuando la distancia de separación de los electrodos fue menor.

Para electrodo de trabajo pequeño y contraelectrodo grande, la resistencia al ruido fue mayor cuando la distancia de separación de los electrodos fue mayor.

Para electrodos grandes la distancia no tiene un efecto en la resistencia al ruido electroquímico.

De manera general 17 experimentos mostraron que la resistencia al ruido es menor cuando la distancia de separación de los electrodos fue menor. Y 15 experimentos mostraron que la resistencia al ruido es mayor cuando la distancia de separación es menor.

Verificando los órdenes de magnitud de los valores de  $R_n$  se observó para la B-Na que la distancia de separación de electrodos no tiene un efecto importante que afecte el valor de  $R_n$ . En 22 de 32 experimentos los valores no tuvieron una diferencia significativa para considerar que la distancia de separación de los electrodos tiene un efecto en el valor de  $R_n$ .

Verificando los órdenes de magnitud de los valores de  $R_n$  se observó para la B-Ca que la distancia de separación de electrodos tampoco tiene un efecto importante que afecte el valor de  $R_n$ . En 18 de 32 experimentos los valores no tuvieron una diferencia significativa para considerar que la distancia de separación de los electrodos tiene un efecto en el valor de  $R_n$ .

También se pudo observar que donde ocurre esa diferencia en órdenes de magnitud al variar la distancia de separación de electrodos fue mayormente en el electrodo de acero al carbono. Siendo 8 experimentos para B-Na y 9 para B-Ca.

Utilizando B-Ca y haciendo una comparación de los valores de resistencia al ruido electroquímico se puede mencionar lo siguiente:

Para electrodos pequeños la resistencia al ruido fue mayor cuando la distancia de separación de los electrodos fue menor, es decir de 1 cm.

Para electrodo de trabajo grande y contraelectrodo pequeño, la resistencia al ruido fue menor cuando la distancia de separación de los electrodos fue menor.

Para electrodo de trabajo pequeño y contraelectrodo grande, la resistencia al ruido fue menor cuando la distancia de separación de los electrodos fue menor.

Para electrodos grandes la distancia no tiene un efecto en la resistencia al ruido electroquímico.

De manera general 19 experimentos mostraron que la resistencia al ruido es menor cuando la distancia de separación de los electrodos fue menor. Y 13 experimentos mostraron que la resistencia al ruido es mayor cuando la distancia de separación es menor.

Utilizando B-Na y electrodos de acero al carbono: Se observó una mayor resistencia al ruido en una humedad del 60% y una menor en una humedad de 40%.

Utilizando B-Na y electrodos de acero inoxidable: Se observó una mayor resistencia al ruido en una humedad del 60% al 80% y una menor en una humedad de 40%.

Utilizando B-Ca y electrodos de acero al carbono: Se observó una mayor resistencia al ruido en una humedad del 60 al 80% y una menor en una humedad de 40%.

Utilizando B-Ca y electrodos de acero inoxidable: Se observó una mayor resistencia al ruido en una humedad del 80% y una menor en una humedad de 40% al 60%.

De manera general haciendo la comparación se obtuvo una mayor resistencia al ruido utilizando bentonita de sodio. Este comportamiento apareció en 38 experimentos. 26 experimentos mostraron una resistencia al ruido menor utilizando bentonita de sodio.

Haciendo la comparación de valores mayores y menores para cada electrodo, se puede observar que los valores para diferentes tamaños de electrodos no difieren significativamente.

De tal manera que se puede concluir que el tamaño de electrodos no es un parámetro importante que determine el valor de la resistencia al ruido.

Debido a que es complicado realizar las comparaciones de los valores de resistencia al ruido electroquímico y el efecto de cada una de las variables utilizadas en los experimentos, se realizó un diseño de experimentos de Taguchi el cual nos permite conocer el efecto de cada variable en el valor de la respuesta.

Se eligió el diseño de experimentos de Taguchi debido a que se cuenta con un número importante de variables a diferentes niveles. Una vez alimentado el programa Minitab se obtuvieron los gráficos de efecto de variables, las cuales se muestran en el cuadro 22.

Como se puede observar en los gráficos del cuadro 22, las variables que muestran un efecto importante en la obtención de la resistencia al ruido electroquímico son: el material de los electrodos, el tamaño de los mismos y la humedad.

Por otra parte las variables que no muestran una diferencia significativa en el valor de resistencia al ruido fueron la distancia de separación de los electrodos y el tipo de electrolito utilizado.

### **VII.3 Etapa 3. Estudio espectroscopia de impedancia electroquímica sistema real**

A partir de la Figura 59 se pueden observar los diagramas de Nyquist para un sistema con electrodo de trabajo acero al carbono API5L grado X52, contraelectrodo placa de grafito. La distancia de separación de los electrodos fue de 23 cm moviendo el ER. El electrolito utilizado fue bentonita de sodio con diferente porcentaje de humedad a) 20% y b) 80%, aplicando una amplitud de 500 mV.

De los diagramas de Nyquist de la Figura 59 se pueden observar y obtener varios parámetros importantes que identifican un proceso de corrosión. Los parámetros que se pueden obtener son la resistencia a la solución, la resistencia a la transferencia de carga y una capacitancia no ideal.

La sustitución de capacitancias  $C$  por elementos de fase constante, en cuyo caso se prefiere usar una constante pseudo capacitiva  $Y$ , ocasiona una disminución en la parte imaginaria de la impedancia y por ello un aplanamiento de los diagramas de Nyquist. La necesidad de usar elementos de fase constante, puede ser atribuida a la presencia de rugosidades o a superficies heterogéneas. Como se puede observar en la mayoría de los diagramas de Nyquist obtenidos en la etapa 3 de los resultados se tiene un aplanamiento de los semicírculos, siendo esto característico de una capacitancia no ideal.

En otro orden de ideas, podemos observar en la Figura 59 que la diferencia en el porcentaje de humedad de la bentonita de sodio afecta directamente a la resistencia de la solución siendo menor ésta para una solución de bentonita de sodio de 80%.

De la Figura 60 se pueden observar los diagramas de representación de Bode para los experimentos realizados con bentonita de sodio a diferente porcentaje de humedad, con una distancia de separación de los electrodos de 23 cm. En ellos se pueden identificar dos tipos de comportamiento uno resistivo y uno capacitivo el primero a bajas frecuencias y el segundo a altas frecuencias respectivamente.

Los dos comportamientos mencionados anteriormente se observan de manera similar para los experimentos realizados a un ducto sin recubrimiento utilizando bentonita de sodio.

De los diagramas de Nyquist para experimentos con bentonita de calcio a diferente porcentaje de humedad para un ducto con recubrimiento se puede obtener que el valor de la resistencia a la solución es muy pequeño aproximadamente del orden de  $1 \times 10^{-15}$  Ohm a diferencia de los experimentos para un ducto sin recubrimiento, esto se puede atribuir a que la contribución de la resistencia a la transferencia de carga es muy grande para un ducto con recubrimiento del orden de  $1 \times 10^5$  Ohm.

De los diagramas de bode para un ducto con recubrimiento (Figura 67), se pueden observar comportamientos principalmente capacitivos.

De los diagramas de Nyquist para un ducto sin recubrimiento utilizando un electrolito de bentonita de calcio al 20% de humedad, se utilizó un circuito equivalente  $R_1 + C_2/R_2 + W_3$  (Figura 76) con valores de resistencia muy pequeños. Esto se puede atribuir al bajo porcentaje de humedad del electrolito y que dificulta el paso de carga.

Para los demás porcentajes de humedad utilizados se utilizó un circuito equivalente  $R_1+Q_2/R_2$  (Figura 75) obteniéndose valores de resistencia también pequeños pero que son atribuidos a que no cuentan con una protección como lo es un recubrimiento orgánico del tipo de cinta poleolefina.

De los diagramas de Nyquist para un ducto con recubrimiento utilizando un electrolito de bentonita de calcio se puede observar un bucle, esto debido a que se tiene un porcentaje de humedad del 80% y porque refleja que el ducto utilizado cuenta con un recubrimiento orgánico que lo protege de los efectos del ambiente que provocan un fenómeno de corrosión externa sobre su superficie, sin embargo el bucle da un indicio de que la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ) disminuyó con lo cual es más susceptible a ser corroído con una condición de humedad del 80%.

Del cuadro 26 se pueden observar que los valores a la resistencia a la transferencia de carga son del orden  $1 \times 10^6$  como consecuencia del recubrimiento que protege la superficie del ducto. Además también se puede observar que debido al bajo porcentaje de humedad se tuvo que aplicar para algunos experimentos un circuito equivalente  $R_1+Q_1$  con valores de  $R_{ct}$  no detectables por la dificultad de la transferencia de carga.

#### **VII.4 Etapa 4. Estudio ruido electroquímico sistema real**

De la Figura 77 a la 80 se pueden observar las series de tiempo tanto en potencial como en corriente para un ducto sin recubrimiento utilizando bentonita de sodio como



electrolito y de la Figura 81 a 84 para un ducto con recubrimiento utilizando el mismo electrolito.

Las diferencias principales que se pueden apreciar comparando las series de potencial y corriente se centran en los valores de potencial y corriente alcanzados. Para los ductos sin recubrimiento se alcanzaron valores de potencial aproximados de  $-0.5$  V y para un ducto con recubrimiento de  $-0.06$  lo cual se atribuye a que son valores de potencial más anódicos que es el caso de un ducto sin recubrimiento y que por lo tanto la superficie presentará corrosión externa dando lugar a que la  $R_n$  sea de un valor más bajo que para un ducto con recubrimiento. En el caso de la corriente para un ducto sin recubrimiento fue del orden de  $1$  mA y para un ducto con recubrimiento del orden de  $1 \times 10^{-4}$  mA siendo la causa principal la presencia del recubrimiento orgánico de cinta poleolefina.

En el cuadro 27 y 28 se pueden observar los valores de resistencia al ruido electroquímico independientemente de las variables utilizadas, en donde queda de manifiesto que un ducto sin recubrimiento tiene una  $R_n$  mucho menor que para un ducto recubierto de cinta poleolefina. Lo anterior es congruente ya que un recubrimiento tiene la función de proteger a un material con el fin de evitar que presente corrosión, y pues si no cuenta con una protección de esta naturaleza pues la  $R_n$  tendería a ser menor porque permite que se lleve a cabo el proceso electroquímico que da lugar a la corrosión externa del ducto.

Por último en el cuadro 29 se observa el gráfico de efecto de variables en donde se puede observar que las variables que afectan la obtención de la respuesta de ruido son: la humedad del electrolito, el tipo de electrolito y si está o no recubierto el ducto del material API5L grado X52.

## VIII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### VII.1 Etapa 1. Variables que afectan para la realización de pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica

Se pudieron establecer las variables que influyen en el comportamiento capacitivo y resistivo de los sistemas probados con bentonita de sodio y de calcio utilizados como suelo modelo, simulando el efecto del mismo en la corrosión externa de un metal.

Al disminuir la distancia de los electrodos de trabajo y contraelectrodos también disminuyó la resistencia del electrolito en promedio un 50% utilizando bentonita de sodio y calcio. Sin embargo, hubo una mayor reducción de resistencia en la bentonita de sodio utilizando electrodos de acero al carbono y en la bentonita de calcio utilizando electrodos de acero inoxidable. Además de manera muy particular se redujo un 75% la resistencia de la bentonita de sodio con un porcentaje de humedad del 20% utilizando electrodos de acero al carbono, y un 77% de disminución para la bentonita de calcio con un porcentaje de humedad del 60% utilizando acero inoxidable como electrodos.

La modificación de la amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV hasta 500 mV nos permitió confirmar que a una amplitud menor de 200 mV el efecto de la misma no es importante por lo cual se podría decir que nos encontramos todavía en la región lineal de un gráfico corriente contra potencial.

Se pudieron realizar los ajustes mediante un circuito equivalente del tipo R + Q con valores de  $\chi^2$  inferiores a 1, observándose comportamientos netamente capacitivos no ideales y resistivos en los espectros de impedancia.

La bentonita de calcio presentó valores de resistencias del electrolito ( $R_1$ ) inferiores que los exhibidos por la bentonita de sodio en los dos casos a una distancia de separación de electrodos de 1 cm y 2 cm, y sin importar el material de los electrodos de trabajo.

Mediante el conocimiento del efecto que tienen las variables de estudio de este trabajo de investigación será posible comprender de mejor manera el fenómeno de corrosión externa que tiene lugar en un ducto ya sea enterrado o sumergido.

## **VII.2 Etapa 2. Variables que afectan para la realización de pruebas de ruido electroquímico**

Para el caso del material de los electrodos utilizados se puede concluir que se obtuvieron mayores valores de resistencia al ruido electroquímico para el acero inoxidable.

Con respecto al tamaño de los electrodos utilizados se puede mencionar que no hay una diferencia significativa de los valores obtenidos de resistencia al ruido utilizando electrodos pequeños y electrodos grandes, sin embargo utilizando en un caso electrodo de trabajo pequeño y contraelectrodo grande y viceversa se observa una diferencia significativa.

El porcentaje de humedad del electrolito fue otro parámetro que mostró diferencias importantes en la obtención de los valores de resistencia al ruido y se puede concluir que para un porcentaje de humedad del 80% se obtuvieron mayores valores de  $R_n$  y para un porcentaje de 40% los menores valores, lo que significa que en esta condición es más susceptible a la corrosión.

En el caso de las variables de distancia de separación de electrodos y el tipo de bentonita utilizada como electrolito, no mostraron un efecto significativo en la obtención del valor de resistencia al ruido electroquímico.

Este estudio nos permitió conocer el efecto que tienen las variables probadas en la obtención de una respuesta como lo es la resistencia al ruido electroquímico que nos brinda información acerca del fenómeno de corrosión que se puede estar presentando en el acero al carbono y en el acero inoxidable.

### **VII.3 Etapa 3. Estudio espectroscopia de impedancia electroquímica sistema real**

Se pudieron identificar los diferentes circuitos equivalentes que se presentan y se manifiestan como consecuencia del fenómeno de corrosión externa de un ducto como el utilizado en la industria del petróleo mexicana.

Se logró desarrollar una metodología experimental que permitió evaluar la corrosión externa en un ducto de material API5L grado X52 con y sin recubrimiento como los utilizados en la industria del petróleo, mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

### **VII.4 Etapa 4. Estudio ruido electroquímico sistema real**

Se logró desarrollar una metodología experimental que permitió evaluar la corrosión externa en un ducto de material API5L grado X52 con y sin recubrimiento como los utilizados en la industria del petróleo, mediante la técnica de ruido electroquímico.

En la etapa 3 y 4 se lograron identificar las variables del suelo y de montaje de la celda electroquímica que afectan la respuesta obtenida en las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y de ruido electroquímico para un ducto API5L grado X52 con y sin recubrimiento.

### **VII.5 Etapa 4. Perspectivas**

Como perspectivas se pretende realizar estudios más profundos acerca de la influencia de la química de los tipos de bentonita utilizados como electrolito en la realización de los experimentos, esto debido a que cada tipo posee diferentes cationes de Na y Ca en su estructura lo que modifica su capacidad de intercambio catiónico. También podría seguirse con este estudio de corrosión externa en ductos utilizando suelo real de las diferentes zonas del país por donde pasan ductos de petróleo en la actualidad, con el fin de conocer los problemas de corrosión que pudieran presentarse en el futuro y poder prevenirlos.

## **IX. BIBLIOGRAFÍA**

**Bradford**, Samuel A. **2000**. Practical Handbook of Corrosion Control in Soils. CASTI Publishing Inc. ASTM, Canada: 1-59.

**ASM**, **2003**. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. Volume 13A. ASM International.

**Oskuie**, A.A., Shahrabi T., Shahriari A., Saebnoori E. **2012**. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of X70 pipeline steel stress corrosion cracking in high pH carbonate solution. Corrosion Science. Vol. 61: 111-122.

**ASM**, **1987**. Corrosion. Volume 13. ASM International.

**Roberge**, Pierre R. **2008**. Corrosion Engineering Principles and Practice. Mc Graw Hill, U.S.A.: 385-398.

**Baboian**, Robert. **2005**. Corrosion Tests and Standards Application and Interpretation. 2<sup>nd</sup> edition, ASTM International, U.S.A.: 181-187.

**Bardal**, Einer. **2004**. Corrosion and Protection. Springer-Verlag, U.S.A.: 1-4, 193-217.

**Davis**, J.R. **2000**. Corrosion Understanding the Basics. ASM International, U.S.A.: 2-10, 95-189.

**Perez**, Nestor. **2004**. Electrochemistry and Corrosion Science. Kluwer Academic Publishers, U.S.A.: 1-24.

**Stansbury**, E.E. y col. **2000**. Fundamentals of Electrochemical Corrosion. ASM International, U.S.A.: 1-20, 233-268.

**Bard**, Allen J. **2008**. Electrochemical Dictionary. Springer-Verlag, U.S.A.: 204-206.

**Doménech**, Xavier. **1995**. Química del suelo. El impacto de los contaminantes. 3era edición, Miraguano Ediciones, España.

**Lal**, R. y Shukla, M. K. **2004**. Principles of soil physics. 2nd edition, Marcel Dekker, U.S.A.

**Grim**, R.E. **1978**. Bentonites, geology, mineralogy, properties and uses. Elsevier, Vol. 24, New York.

**Cases**, J.M. **1997**. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: the  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Ba^{2+}$  exchanged forms. Clays and Clay Minerals. Vol. 45, No.1. 8-22.

Instituto Nacional de Ecología y cambio climático (INECC). [www.inecc.gob.mx](http://www.inecc.gob.mx)

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). [www.semarnat.gob.mx](http://www.semarnat.gob.mx)

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). [www.inegi.org.mx](http://www.inegi.org.mx)

**Mendoza**, Juan y Durán, Rubén. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en Corrosión. IMP y Facultad de Química, UNAM.

**Estupiñan**, L. Francisco y Tristáncho, José L. **2010**. Análisis de los transitorios en ruido electroquímico para aceros inoxidables que presentan corrosión por picaduras. Scientia et Technica Año XVII, No. 47. Universidad Tecnológica de Pereira.

**Meas**, Yunny. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. CIDETEQ.

Norma Oficial Mexicana NOM-008-SECRE-1999, Control de la corrosión externa en tuberías de acero enterradas y/o sumergidas.

ANSI/NACE Standard RP0502-2002, Pipeline external corrosion direct assessment methodology.

NRF-026-PEMEX-2008, Protección con recubrimientos anticorrosivos para tuberías enterradas y/o sumergidas.

NRF-053-PEMEX-2006, Sistemas de protección anticorrosiva a base de recubrimientos para instalaciones superficiales.

**Barsoukov**, Evgenij. **2005**. Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications. 2<sup>nd</sup> edition, Wiley- Interscience, U.S.A.: 1-27.

**Cottis**, Robert. **1999**. Electrochemical Impedance and Noise. NACE Internacional, U.S.A.:1-18, 51-69.