

CAPITULO II FUNDAMENTOS BÁSICOS DE PROTECCIÓN CATODICA.

II.1.- DEFINICIÓN DE PROTECCIÓN CATÓDICA.

La protección catódica se define como^(*) “el método de reducir o eliminar la corrosión de un metal, haciendo que, la superficie de este, funcione completamente como cátodo cuando se encuentra sumergido o enterrado en un electrólito”. Esto se logra haciendo que el potencial eléctrico del metal a proteger se vuelva más electronegativo mediante la aplicación de una corriente directa o la unión de un material de sacrificio (comúnmente magnesio, aluminio o zinc). Normalmente, el método es aplicable a estructuras de fierro y acero pero, también, se usa en grado limitado en plomo, aluminio y otros metales.

Se debe recordar que el cátodo es aquel electrodo donde se desarrolla la reacción de reducción y prácticamente no ocurre corrosión alguna. Antes de aplicar la protección catódica, las estructuras corroíbles presentan áreas catódicas y anódicas (estas son aquellas donde la estructura se corroe). Por lo tanto, si todas las áreas anódicas se pudieran convertir en catódicas, la estructura completa funcionaría como un cátodo y la corrosión sería eliminada.

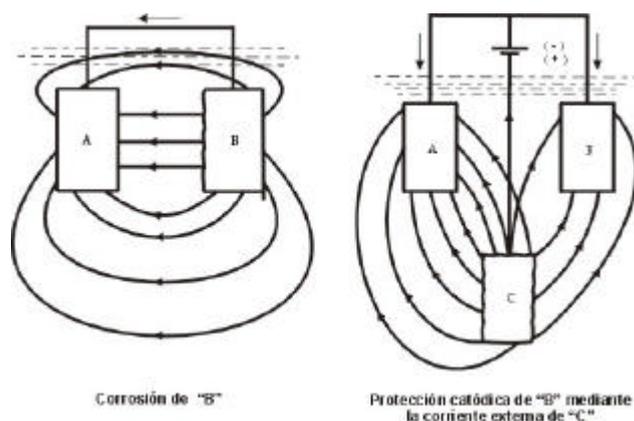


Figura Nº. 8

II.2.- COMO TRABAJA LA PROTECCIÓN CATÓDICA. ^(*)

La segunda etapa es para demostrar cómo la aplicación de una corriente directa sobre cualquier estructura metálica corroíble, puede convertirla en un cátodo. Para empezar, en el capítulo I, ha quedado de manifiesta la naturaleza de la corrosión electroquímica y galvánica. Cuando dos metales diferentes A y B se conectan y sumergen en un electrólito, **figura 8**, se desarrolla un flujo de corriente a través del electrólito y ambos metales; de tal manera que los aniones entran al seno de la solución en el ánodo y al mismo tiempo los electrones se mueven de este electrodo hacia el cátodo a través del conductor metálico. La velocidad o rapidez de la corrosión depende de: la cantidad de corriente que fluye, la fuerza electromotriz total y las resistencias óhmicas y no óhmicas del circuito.

Si ahora,^(*2) se forma un nuevo circuito agregando una fuente externa de fuerza electromotriz con su polo positivo conectado al metal C y el polo negativo a A y B **figura 8)** esto hará que B se vuelva más negativo debido a los electrones que fluyen hacia el mismo. Estos electrones atraerán a los iones positivos y reducirán la tendencia que tienen estos iones para entrar en solución o sea que, de esta manera se reduce la velocidad de la corrosión. Dicho en otras palabras, el flujo de corriente de C a B a través del electrólito reduce el flujo neto de corriente que sale de B y por lo tanto, se retarda la velocidad de corrosión. Así mismo, se tiene un incremento de corriente de la solución hacia el metal A.

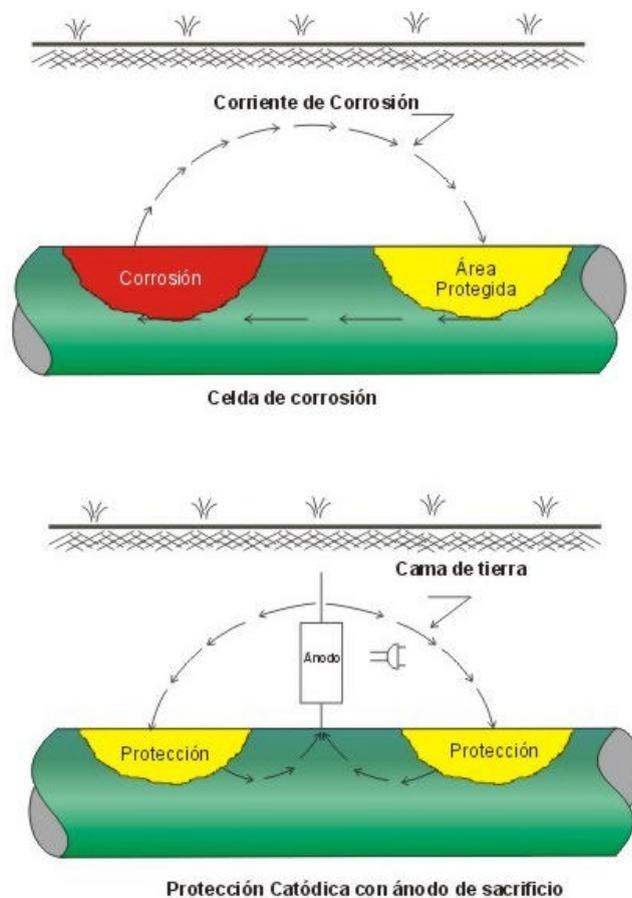


Figura Nº. 9

Existen tres mecanismos mediante los cuales se retarda la corrosión al aplicar la protección catódica y son los siguientes: ^(*2)

1.- Reducción del potencial de la reacción del metal, de tal manera que el proceso catódico se desarrolla en todas las áreas del mismo o sea que, se evita la reacción:



2.- El electrolito adyacente a la superficie del cátodo se vuelve más alcalino debido a las reacciones de reducción del oxígeno y/o los iones hidrógeno; este incremento en el pH reducirá el gradiente de potencial de la celda de corrosión.

3.- El incremento en el pH, producirá la precipitación de algunas sales insolubles, por ejemplo; carbonato de calcio (CaCO_3) e hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que se depositan sobre el metal produciendo una incrustación calcárea que lo protege.

La fuerza electromotriz puede ser suministrada por un metal más electronegativo que el metal a proteger (**figura 9**) o bien, mediante una fuente externa y un electrodo auxiliar que puede ser o no metálico (**figura 10**), puesto que lo único que se requiere es que conduzca fácilmente los electrones y que el potencial impreso sea capaz de desarrollar la reacción anódica sobre su superficie.

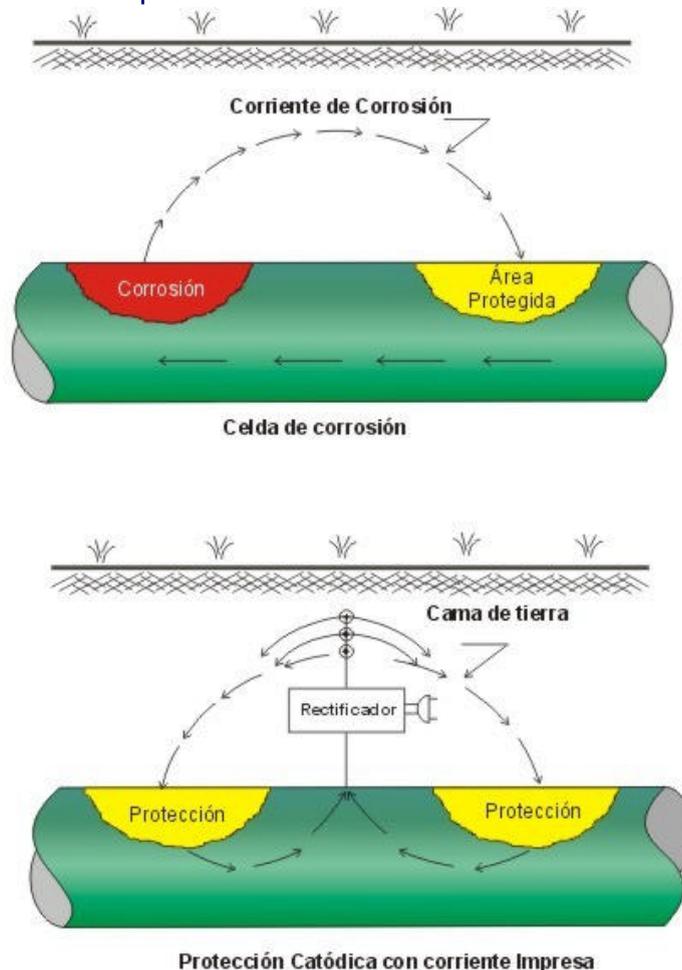


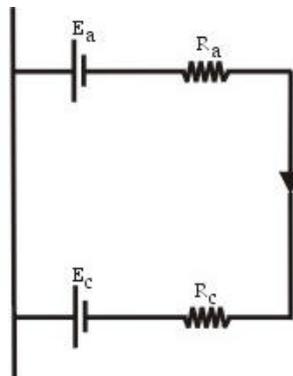
Figura Nº. 10

Estos principios de la protección catódica^{(*)2} se ilustran mediante el uso de circuitos eléctricos equivalentes. El método presenta limitaciones considerables pero es útil para la demostración de ciertos aspectos de la teoría.

En la interfase metal / electrólito existe una fuerza electromotriz (voltaje) y cuando la corriente fluye, aquella cambia de tal manera, que con bastante aproximación se puede representar al metal y al electrólito como una resistencia en serie con una fuente de fuerza electromotriz.

En la **figura 11**, ambos circuitos representan una celda de corrosión, en donde E_c y R_c son la FEM y la resistencia en el cátodo respectivamente, E_a y R_a son la FEM y la resistencia en el ánodo, e I es el flujo de corriente que pasa por el circuito, por ejemplo; la corriente de corrosión.

$$I = \frac{E_a - E_c}{R_a + R_c}$$



Circuito equivalente para una celda de corrosión

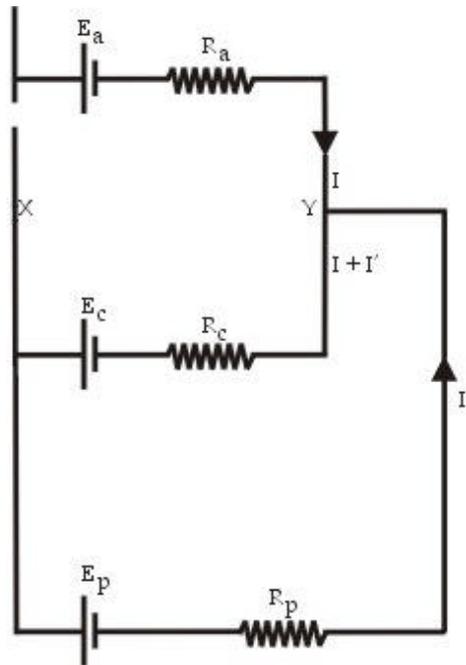
Figura Nº. 11

Esto desde luego,^(*2) suponiendo una resistencia de valor cero para el electrólito. Si además, se introduce un metal más electronegativo dentro del electrólito con el objeto de tener un sistema de protección catódica, el nuevo circuito se puede representar como se muestra en la **figura 12**, en la que E_p y R_p son la FEM y la resistencia del electrodo auxiliar.

Con el arreglo anterior, se puede ver que el flujo de corriente proveniente del ánodo, se disminuye ($I - I'$), mientras que en el cátodo se incrementa.

La corrosión cesará cuando no salga corriente alguna del ánodo ($I - I' = 0$), y cuando esto ocurre, el potencial a través de R_a es cero y dado que el potencial entre X y Y debe ser igual, se tiene:

$$E_a = E_c + R_c (I + I')$$



Circuito equivalente para una celda de corrosión con corriente de protección

Figura Nº. 12

Esto quiere decir,^{(*)2} que la condición para que exista protección es que debe fluir suficiente corriente al sistema o estructura hasta llegar al potencial de polarización del circuito abierto del ánodo (cero corriente).

La **figura 13**, presenta los mismos efectos pero desde el concepto de la polarización y tanto E_c como E_a representan a los potenciales de equilibrio de las medias celdas anódica y catódica que constituyen a la reacción de corrosión. La intersección de las curvas, E_c/I y E_a/I , en el punto P, proporciona el potencial de corrosión o potencial mezclado, E_{corr} , correspondiente con I_{corr} , la velocidad de corrosión.

La reducción en el potencial producida por la corriente catódica de magnitud $C'C'$, incrementará la velocidad del proceso catódico hasta I'_c y reducirá la velocidad del proceso anódico hasta I'_a . La reducción del potencial del ánodo hasta C'' requiere una corriente catódica de magnitud $C''C''$ y aquí se observa que C'' corresponde con E_a , el potencial de equilibrio del ánodo. Las corrientes superiores de magnitud C''' , realmente provocarán una reacción catódica en las áreas del metal que originalmente fueron anódicas (E_aK).

Como quiera que sea el potencial del metal corroible se disminuye mediante el uso de una fuente externa y un ánodo no reactivo o bien, mediante un metal más básico, el cual, debido a su baja afinidad electrónica, origina un paso de corriente hacia el metal que se trata de proteger.

5.- La polarización no es lineal y por lo tanto, no se puede representar con exactitud mediante una resistencia óhmica.

De lo anterior, se puede ver que la teoría de la protección catódica es muy simple, pero existen numerosos factores que no pueden fácilmente ser tomados en consideración y además, los métodos, la técnica y el criterio son a menudo de cierta naturaleza empírica.

Medida de Potenciales. (*2)

La determinación para saber si una estructura se encuentra adecuadamente protegida, generalmente se basa en una medida de la FEM (voltaje) entre la estructura y un electrodo de referencia. Para la realización de ésta, se deben hacer conexiones tanto a la estructura como al electrólito, la conexión a la estructura por proteger se puede hacer mediante una barra de acero la cual se pone en contacto con aquella, mientras que la conexión al electrólito se puede hacer con una variedad de medios, pero como el potencial se desarrollará en este punto y formará parte del valor final, se deberá hacer con bastante exactitud y facilidad de reproducción, las lecturas de la medida del potencial estructura / electrólito siempre especificarán el tipo de electrodo de referencia usado.

La conexión al electrólito se puede hacer simplemente sumergiendo un pedazo de metal dentro de aquél, este método es algunas veces aceptable, por ejemplo; (a) pequeños bloques de zinc puro se pueden emplear en ciertos sistemas de agua de mar donde la exactitud es de menor importancia, (b) un simple electrodo metálico que contacte al terreno puede ser satisfactorio cuando las medidas de potencial se hacen a intervalos relativamente cortos entre las condiciones "encendido y apagado" de la fuente de corriente.

En general, si se emplea una media celda de referencia, las lecturas del potencial deben ser reproducibles a un grado razonable de exactitud durante ciertos periodos de tiempo.

El potencial de la media celda al estar en contacto ésta con el terreno o cualquier otro electrólito variará en una cantidad pequeña (20 mv), dependiendo del electrólito presente, como una consecuencia de la difusión desarrollada en la unión de la celda y el electrólito. En la práctica es muy común ignorar estas diferencias de potencial.

Cuando la corriente fluye hacia una superficie metálica, se establece un gradiente de potencial entre el ánodo y la superficie protegida. Este potencial depende en cierto grado del lugar donde se coloque el electrodo de referencia, por esta razón, dicho electrodo se debe colocar lo más cercano posible a la estructura o bien, se debe definir el criterio de protección de acuerdo a la geometría particular y las densidades de corriente consideradas.

Este gradiente de potencial estará en función tanto de la resistividad del electrolito como de la corriente, así en los muelles sumergidos en agua salada (con una resistividad de 20 a 40 ohm-cm), la localización de la media celda se puede hacer a un pie o más de retirado pero en los condensadores que manejan agua aereada de alta resistividad y donde se necesitan grandes cantidades de corriente, el electrodo se debe localizar a una fracción de una pulgada de la superficie protegida.

En la medida del potencial, existen numerosos factores como la difusión del potencial, la variación de éste debido a la temperatura y la concentración del líquido que pueden ser causa de error, además existen errores inherentes en el aspecto eléctrico de la medida, es probable que en trabajos de campo se obtenga una exactitud no mayor de ± 20 milivolts.

II.4.- CRITERIO DE PROTECCIÓN. (*2)

La pérdida de iones en un ánodo cesa cuando el sistema corroíble es polarizado al potencial de circuito abierto del ánodo. Se ha demostrado que el potencial de circuito abierto para el acero es de -0.85 volts (referido al electrodo de Cu/CuSO_4) y consecuentemente, el criterio común de protección es que el potencial de la estructura con respecto al terreno no sea menos negativo que este valor. Para tuberías donde la labor de excavación hecha para colocar la media celda en el terreno adyacente a la tubería es muy alto, se acostumbra colocar la media celda sobre la superficie del terreno que se encuentra arriba de la estructura.

Aunque este método puede incluir errores considerables debido a las caídas IR, se ha encontrado bastante satisfactorio en la mayoría de los casos de protección de tuberías. En otros casos se hace necesario calcular la caída de potencial en el electrolito adyacente a la superficie del electrodo y asegurar que la lectura del electrodo colocado de esta manera no tenga un error mayor de 10 a 20 mv.

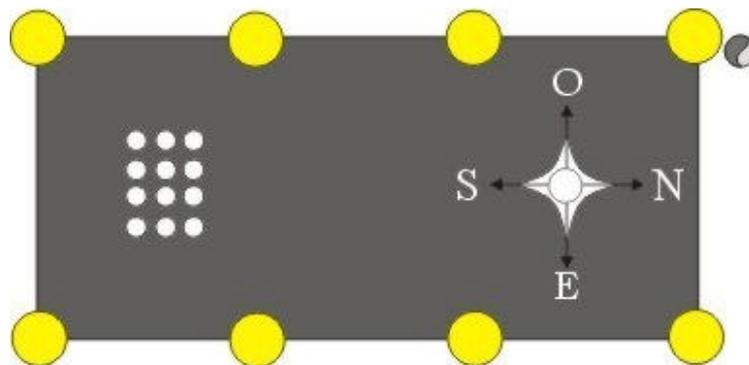
Algunos trabajos experimentales han demostrado que en el caso del acero sumergido en soluciones que contienen bacterias sulfato reductoras, el potencial de protección será de -0.97 volts en lugar de -0.85 volts. La **tabla 4** proporciona los potenciales calculados para fierro, cobre, zinc y plomo.

Tabla 4

Metal	E°	Prod. Solubilidad $M(\text{OH})_2$	\emptyset (H2) Volts	\emptyset (Cu/CuSO ₄) Volts
Fierro	0.440	1.8×10^{-15}	-0.59	-0.91
Cobre	-0.337	1.6×10^{-19}	0.16	-0.16
Zinc	0.763	4.5×10^{-17}	-0.93	-1.25
Plomo	0.126	4.2×10^{-15}	-0.27	-0.59

II.5.- ESTUDIO DEL POTENCIAL A DIFERENTES DUCTOS EN EL MAR.

El presente estudio se realizó en diferentes ductos ascendentes que arriban al complejo Abkatún-A en los que se obtuvo sus potenciales como lo muestra la **figura 14**, así mismo bajo el siguiente procedimiento.

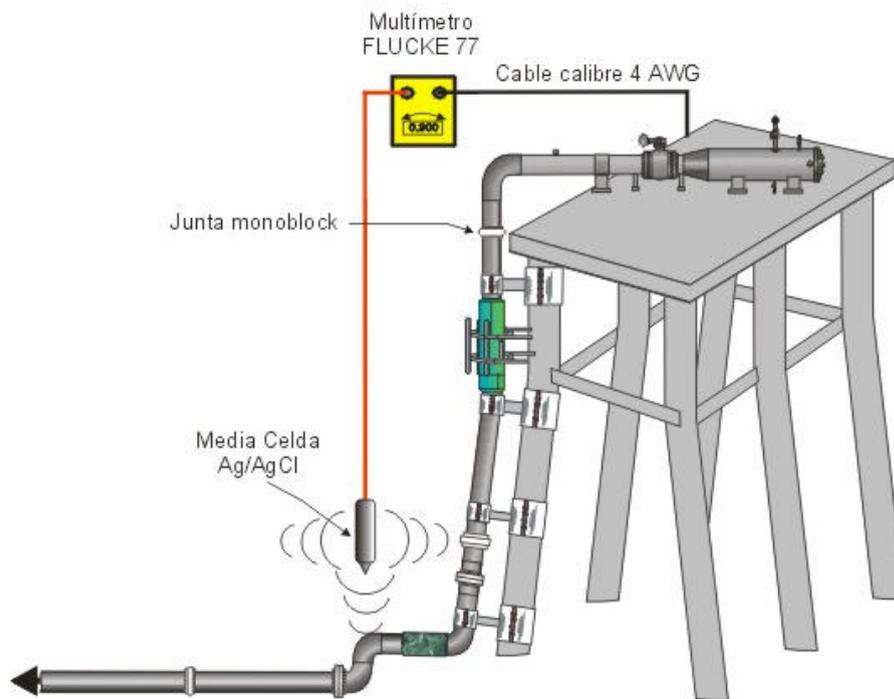


Vista planta de plataforma y ducto ascendente

Figura Nº. 14

MÉTODO PARA DETERMINACIÓN DE POTENCIALES ELÉCTRICOS EN DUCTOS ASCENDENTES UBICADOS EN PLATAFORMAS MARINAS FIJAS BASADO EN EL ELECTRODO REMOTO.

1.- Se localiza el Ducto Ascendente en la plataforma, el cual se va a evaluar, de acuerdo a las posiciones de las piernas en que se encuentra ubicado, **figura 15**.



Medición de potenciales en ducto ascendente

Figura Nº. 15

2.- Se dispone de un multímetro de alta impedancia tipo Flucke-77, en el cual se tienen dos conectores, uno positivo (+) y otro negativo (-), en el conector positivo se conecta la media celda de plata cloruro de plata Ag/AgCl y en el conector negativo se conecta un alambre (cable) de calibre 4 AWG, que es aterrizado en la estructura de la plataforma.

3.- Una vez formado este circuito se introduce el electrodo de referencia (media celda de plata cloruro de plata Ag/AgCl), a diferentes profundidades hasta tocar el lecho marino, distancias de -5 metros, -10 metros, -30 metros y -40 metros, en seguida se enciende el multímetro y se coloca la perilla de control en la posición de corriente directa (VCA), así mismo se van leyendo y registrando las lecturas de voltaje a las diferentes profundidades mencionadas anteriormente y de esta manera se conoce el nivel de protección catódica del Ducto Ascendente.

En seguida se compara con el valor de potencial eléctrico que recomienda NACE para Ductos Ascendentes enterrados en lodos marinos que es de -0.800 volts y en superficie de -0.850 volts, si el valor encontrado está por encima de este estándar se dice que el Ducto Ascendente está protegido, si está por debajo se dice que el ducto empieza a declinar su valor de la protección catódica y se previene que este valor no alcanza el potencial de corrosión del acero, que oscila entre -0.500 a -0.600 volts.

Por consiguiente se tendría que reforzar el nivel de la protección catódica mediante la instalación de ánodos tipo brazaletes fabricados a base de aluminio con un activador de indio para promover la activación del ánodo, dicha activación se realizará en los puntos de los Ductos Ascendentes que así lo requieran.

COMPLEJO ABKATÙN-A PLATAFORMA ENLACE

Pierna	Ducto Asc.	Diam.	Origen	Destino	Servicio	Potenciales
B1	063B	20" Ø	Abk-G	Abk-A Enlace	Oleogasoducto	Max = -0.98 V Min = -0.97 V
B2	052B	20" Ø	Abk-F	Abk-A Enlace	Oleogasoducto	Max = -0.90 V Min = -0.90 V
B4	042B	20" Ø	Abk-E	Abk-A Enlace	Oleogasoducto	Max = -1.01 V Min = -1.00 V
B4	071A	36" Ø	Abk-A Enlace	Pol-A Enlace	Oleogasoducto	Max = -1.01 V Min = -1.00 V
A4	087B	36" Ø	Abk-D Perm.	Abk-A Enlace	Gasoducto	Max = -1.05 V Min = -1.04 V
A4	039B	36" Ø	Abk-C	Abk-A Enlace	Oleogasoducto	Max = -0.87 V Min = -0.85V
A3	047A	36" Ø	Abk-H	Abk-A Enlace	Oleogasoducto	Max = -0.98 V Min = -0.97V
A2	040B	36" Ø	Akal-J Enlace	Abk-A Enlace	Gasoducto	Max = -0.86 V Min = -0.85V
A1	036B	36" Ø	Nh-A Enlace	Abk-A Enlace	Gasoducto	Max = -0.98 V Min = -0.96V

TABLA 5 POTENCIALES OBTENIDOS A DUCTOS ASCENDENTES

Como podemos observar en la **tabla 5** los potenciales obtenidos a los Ductos Ascendentes en la Plataforma de Enlace del complejo Abkatùn-A, nos dá una idea de que deben ser cambiados o reforzados los ánodos en los Ductos 039B y 040B, en este caso **Pemex** programará la rehabilitación de la protección catódica lo antes posible, este estudio fue realizado en el año de 1997.

Por lo que para comprobar la veracidad de los potenciales se volvieron a inspeccionar los Ductos Ascendentes 039B y 040B con el Barco inspector Toisa Puma en el año del 2001 y se obtuvo lo siguiente:

Pierna	Ducto Asc.	Diam.	Origen	Destino	Servicio	Potenciales
A4	039B	36" Ø	Abk-C	Abk-A Enlace	Oleogasoducto	Max = -0.78 V Min = -0.75V
A2	040B	36" Ø	Akal-J Enlace	Abk-A Enlace	Gasoducto	Max = -0.71 V Min = -0.70V

TABLA 6 POTENCIALES OBTENIDOS A DUCTOS ASCENDENTES

Como se puede apreciar los potenciales se encuentran por debajo del límite recomendado por la normatividad internacional NACE que es de -0.85 volts, por lo tanto **Pemex** ha considerado hacer un reforzamiento de la protección catódica, mediante la instalación de ánodos de aluminio Galvanum III tipo brazaletes a estos Ductos Ascendentes considerado en el programa de mantenimiento para el año 2002.