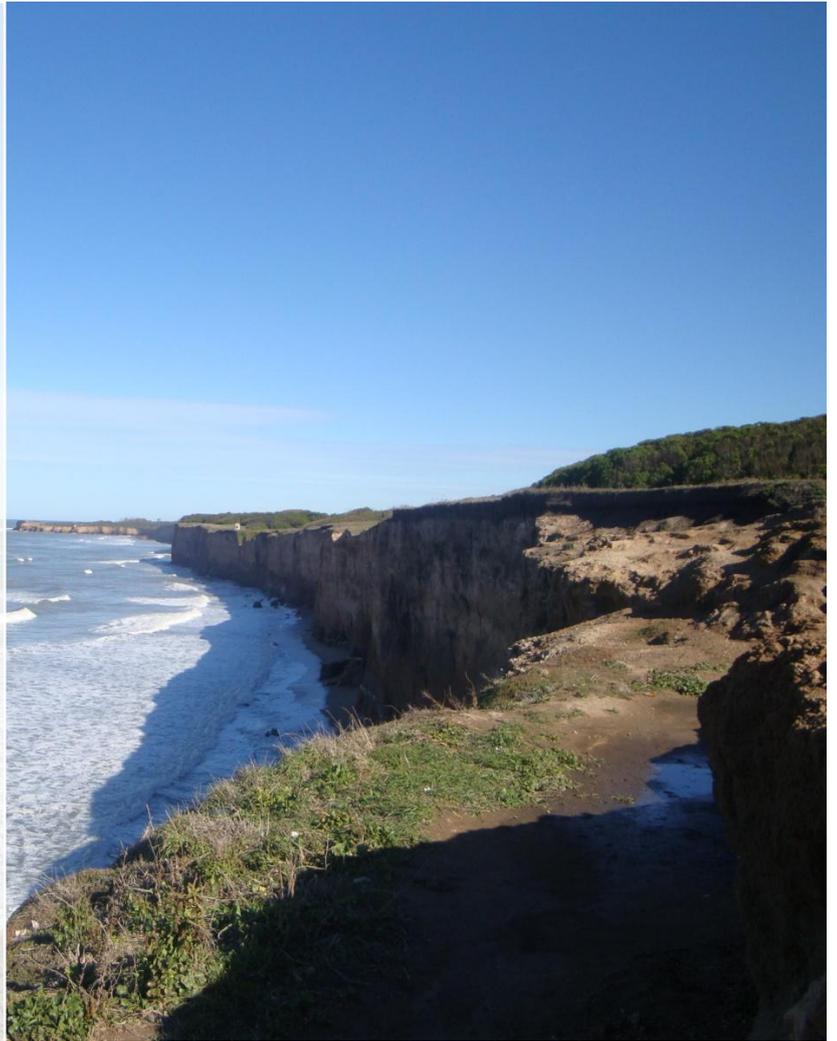


Proyecto Final

Protección Catódica de Aceros Inoxidables en
Agua de Mar con Celdas Sedimentarias
Microbianas

2010



**Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería**

Autor: Agustín Paradiso

Directora: Silvia Simison

Co Director: Juan Pablo Busalmen



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Agradecimientos

Este trabajo es dedicado a mi familia, que me bancó durante todos estos años de estudio.

A Silvia y Juan, muchísimas gracias por dejarme entrar en sus vidas y enseñarme la cantidad de cosas que aprendí durante el desarrollo de éste proyecto, no solamente cosas de índole académicas.

A toda la gente de la División, que con su compañía (Charlas, mates, comidas) me ayudaron a realizar mi trabajo.

Tabla de Contenido

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | Introducción | 5 |
| 2. | Objetivos | 16 |
| 3. | Metodología de Trabajo | 18 |
| 3.1 | Preparación de los electrodos | 20 |
| 3.1.1 | Electrodos de grafito | 20 |
| 3.1.2 | Electrodos de acero inoxidable y aleación de níquel C-2000 | 20 |
| 3.2 | Caracterización de electrodos de grafito expuestos a potencial libre | 23 |
| 3.2.1 | Medidas de potencial | 23 |
| 3.2.2 | Ensayos Cronopotenciométricos | 23 |
| 3.2.3 | Voltametrías Cíclicas | 24 |
| 3.3 | Caracterización de electrodos de UNS304, UNS316 y C2000..... | 24 |
| 3.3.1 | Polarización Anódica – Ensayos de Picado y Repasivación..... | 24 |
| 3.3.2 | Ennoblecimiento de UNS304, UNS316 y C2000..... | 25 |
| 3.4 | Conexión de las pilas | 27 |
| 3.5 | Protección de las aleaciones | 27 |
| 3.5.1 | Ensayo de Corriente de Protección | 27 |
| 3.5.2 | Ensayo de Resistencias Variables | 27 |
| 3.5.3 | Ensayo de Área de Protección | 28 |
| 4. | Resultados | 29 |
| 4.1 | Caracterización de los ánodos de grafito | 29 |
| 4.1.1 | Potencial de circuito abierto..... | 29 |
| 4.1.2 | Ensayos Cronopotenciométricos..... | 30 |
| 4.1.3 | Voltametrías Cíclicas | 33 |
| 4.2 | Caracterización de los electrodos de Acero Inoxidable y C-2000..... | 34 |
| 4.2.1 | Polarización Anódica – Ensayos de Picado y Repasivación..... | 34 |
| 4.2.2 | Ennoblecimiento de UNS304, UNS316 y C2000..... | 36 |
| 4.2.3 | Análisis macroscópico de los cupones..... | 37 |

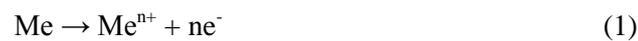
| | | |
|-------|---|----|
| 4.2.4 | Análisis espectrofotométrico de los biofilms | 39 |
| 4.2.5 | Análisis microscópico de los cupones de UNS304..... | 40 |
| 4.3 | Protección de las aleaciones | 42 |
| 4.3.1 | Acero Inoxidable 304 (UNS30403) | 42 |
| 4.3.2 | Acero Inoxidable 316 (UNS316) | 50 |
| 4.3.3 | Aleación C-2000 (UNS N06200)..... | 54 |
| 5. | Discusión de Resultados | 57 |
| 5.1 | Caracterización de electrodos de grafito..... | 57 |
| 5.2 | Ennoblecimiento – Comportamiento las aleaciones a potencial libre | 61 |
| 5.3 | Protección Catódica de las aleaciones | 63 |
| 6. | Conclusiones | 65 |
| 7. | Referencias..... | 66 |

1. Introducción

La corrosión es la degradación de un metal o aleación debido a reacciones químicas que ocurren por la interacción con el ambiente que los rodea. La mayoría de los metales se encuentran presentes en la naturaleza formando compuestos químicos (Minerales). Para extraer los metales de sus minerales es necesario entregar energía que se acumula en parte como energía interna, y es liberada durante las reacciones químicas que producen la corrosión.

Cuando un metal es sumergido en un electrolito, que es cualquier sustancia que contiene iones libres capaces de conducir electricidad, sobre su superficie ocurren en forma simultánea reacciones de oxidación (anódicas) y de reducción (catódicas).

La reacción anódica para un metal o aleación en degradación tiene la forma general:



Por otra parte, las reacciones catódicas más comunes en sistemas naturales (medios neutros o alcalinos) son, dependiendo del pH, las de la reducción de oxígeno o del agua:



Cada una de estas reacciones tiene su propio potencial de hemicelda, sin embargo, cuando se trata de una superficie eléctricamente conductora estos potenciales no pueden coexistir

separadamente, sino que cada hemireacción debe polarizarse cambiando su potencial a uno de valor intermedio que se conoce como potencial mixto, potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial de circuito abierto (OCP). A este potencial se cumple que la suma de las corrientes anódicas es igual a la suma de las corrientes catódicas. El E_{corr} se determina experimentalmente utilizando un voltímetro y un electrodo secundario utilizado como referencia.

Los valores del potencial y la densidad de corriente de corrosión (velocidad de corrosión) se muestran cualitativamente en la **Figura 1**.

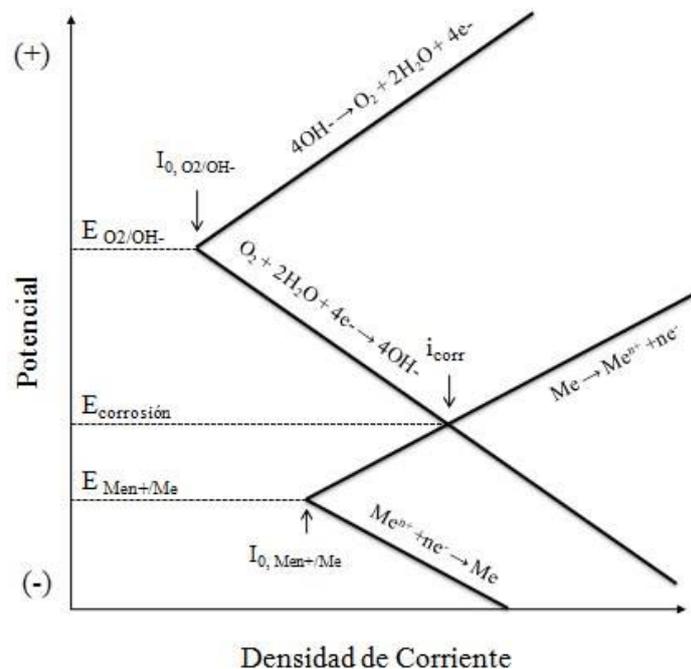


Figura 1. Polarización de las reacciones anódicas y catódicas de las hemireacciones para dar un potencial mixto (E_{corr}) y una velocidad de corrosión (i_{corr}).

Si las reacciones anódicas y catódicas ocurren homogéneamente sobre la superficie, producen lo que se conoce como corrosión generalizada, que implica la remoción regular y uniforme de metal de la superficie. La velocidad de corrosión en este caso puede ser calculada y tomada en cuenta en la etapa de diseño. Si en cambio la reacción anódica ocurre sólo en algunas regiones de la superficie, la corrosión será localizada. Si bien este tipo de corrosión no consume tanto material como la generalizada, la penetración del ataque es importante y rápida, siendo la velocidad de corrosión muy difícil de predecir. Por lo anteriormente dicho, en los casos en que sea posible, se debe evitar el uso de materiales susceptibles a corrosión localizada.

Ejemplos de corrosión localizada son la corrosión por rendijas y por picado. Estas formas de corrosión se presentan generalmente en metales resistentes a la corrosión generalizada como los aceros inoxidable. (Jones, 1992)

Los aceros inoxidable son seleccionados como materiales ingenieriles por su excelente resistencia a la corrosión, que es principalmente debida a sus altos contenidos de cromo. Para ser considerado inoxidable el mínimo contenido de cromo requerido es del 12%. La resistencia a la corrosión se da porque el cromo forma una capa o film de productos de corrosión sobre la superficie del acero que protege al metal del posterior contacto con el ambiente.

Si bien el cromo es el elemento de aleación más importante en los aceros inoxidable, también se agregan otros elementos como Ni, C, N, Mo y Ti. El contenido de elementos de aleación afectará no sólo la resistencia a la corrosión sino también la microestructura.

En general, hay cinco tipos principales de aceros inoxidable:

- Ferríticos
- Martensíticos
- Austeníticos
- Endurecidos por precipitación
- Dúplex

La adición de níquel a los aceros inoxidable mejora la resistencia a la corrosión en medios neutros o débilmente oxidantes pero aumenta su costo. Aún así las aleaciones de níquel se utilizan normalmente en distintas aplicaciones y por su buen desempeño son la alternativa a los aceros inoxidable de uso más generalizado cuando el sistema lo requiere.

Cuando se registran datos de densidad de corriente para distintos valores de potencial anódico impuestos a un material metálico pasivable, como los aceros inoxidable, se obtiene en general un registro como el que se muestra en la **Figura 2**.

Dicho potencial se define como el potencial al cual se produce la re-formación de la capa o film pasivante sobre una aleación o metal que ha sido sometido a ataque localizado (Huerta, 1997).

Desde el punto de vista del diseño de un sistema de protección de la corrosión localizada los valores del potencial de picado y potencial de repasivación son de suma importancia. (Huerta, 1997).

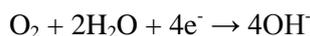
Los aceros inoxidables y las aleaciones de níquel fallan por corrosión localizada (picado o rendijas) cuando son expuestos a aguas naturales, especialmente a agua de mar. (Smith, 1992)

Los sistemas de agua de mar son utilizados por muchas industrias como el transporte marítimo, producción de gas y de petróleo, centrales eléctricas y plantas industriales costeras. El uso principal de agua de mar en dichas industrias es en los sistemas de refrigeración o enfriamiento (intercambiadores de calor). Los problemas de corrosión en estos sistemas han sido bien estudiados durante muchos años, pero a pesar de la información publicada sobre el comportamiento de los materiales en agua de mar, las fallas se siguen produciendo. (Roberge, 2000)

Las propiedades más relevantes del agua de mar son las siguientes:

- Concentraciones de los componentes principales muy constante en todo el mundo;
- Alta concentración de sal, principalmente cloruro de sodio;
- Alta conductividad eléctrica;
- pH relativamente alto y constante;
- Presencia de gases disueltos, entre los cuales el oxígeno y el dióxido de carbono son de importancia en el contexto de la corrosión
- Presencia de una gran cantidad de compuestos orgánicos;
- Existencia de vida en términos de microfouling (microalgas, bacterias, protozoos) y macrofouling (algas, mejillones y otros organismos marinos).

Cuando se sumergen aceros inoxidables en agua de mar, los microorganismos forman una película sobre la superficie del mismo conocida como biofilm y se sabe que ésta incrementa la tasa de reducción de oxígeno sobre la superficie del metal (Mollica, Hostis, & Féron, 2002) :



Los electrones requeridos para esta reacción los provee la oxidación del material. La colonización microbiana y el desarrollo del biofilm causa un incremento del potencial de circuito abierto, fenómeno denominado ennoblecimiento. El ennoblecimiento puede causar la rotura de la capa o film pasivante que naturalmente protege la superficie de los aceros inoxidable (Mollica, Hostis, & Féron, 2002).

El término biofilm abarca un rango enorme de asociaciones microbianas. En ambientes acuáticos, las células microbianas se pegan a los sólidos, incluidos los metales y aleaciones.

La secuencia de pasos comienza con la absorción de macromoléculas (proteínas, polisacáridos) a la superficie. Esto altera las características fisicoquímicas de la interfase; incluyendo la hidrofobicidad superficial y la carga eléctrica facilitando la adhesión de las células. Éstas luego crecen, se reproducen, y producen un polímero extracelular que contribuye a la cohesión del biofilm (**Figura 3**).

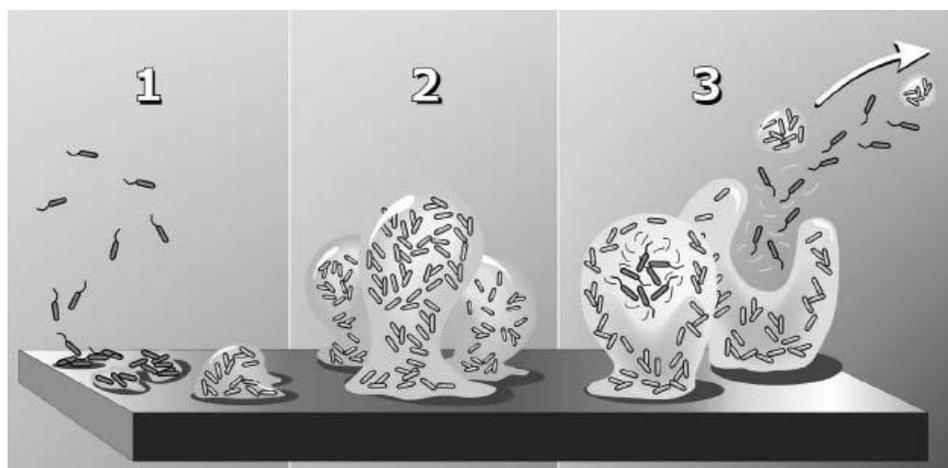


Figura 3. Ciclo de vida del biofilm en tres etapas. (1) Absorción de macromoléculas, (2) crecimiento de las colonias, (3) desprendimiento en grupos.

Durante las etapas iniciales de la formación del biofilm el factor que controla la velocidad de colonización es la hidrodinámica. Es importante también mencionar que la acumulación del biofilm es un proceso autocatalítico, la colonización inicial aumenta la rugosidad superficial y promueve formación de más biofilm. (Little & Lee, 2007).

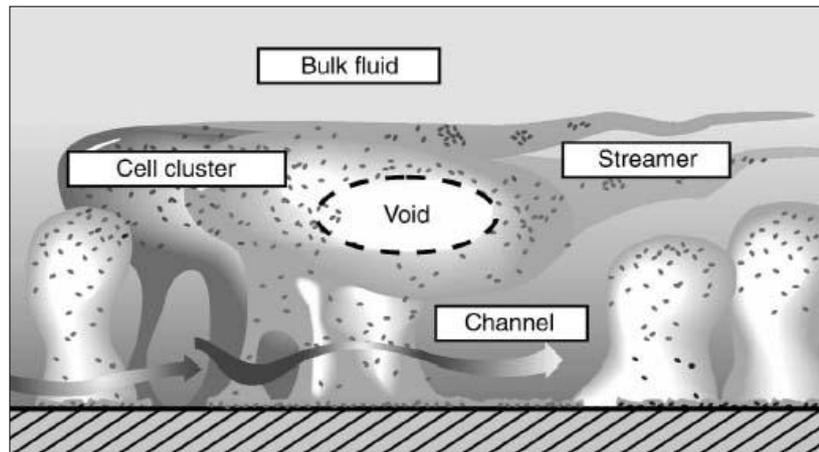


Figura 4. Ilustración conceptual de la heterogeneidad de la estructura de un biofilm con bacterias, asociaciones de células y canales de agua.

La catálisis de la reducción de oxígeno, debido a la formación del biofilm, puede aumentar la probabilidad de ocurrencia de corrosión y puede además inducir la rápida propagación del ataque localizado sobre aceros inoxidable o aleaciones activo-pasivas. (Bergel, Féron, & Mollica, 2005).

El mecanismo de corrosión microbiológica de los aceros inoxidable o aleaciones pasivas en agua de mar no está del todo comprendido. Se conoce que los organismos que se depositan sobre la superficie catalizan la oxidación del metal (a través de la catálisis de la reducción de oxígeno) y acumulan precipitados de óxidos metálicos. Los depósitos densos de células e iones metálicos crean celdas de concentración de oxígeno que excluyen efectivamente al oxígeno del área inmediatamente adyacente al depósito. En ambientes oxigenados el área inmediatamente debajo del depósito se transforma en un ánodo relativamente pequeño comparado con el gran cátodo que lo rodea. La reducción catódica de oxígeno en la vecindad del cátodo puede producir un incremento en el pH de la solución. Si el hidróxido metálico es la fase termodinámicamente estable en la solución, los iones metálicos producto de la corrosión en el ánodo, serán hidrolizables por el agua y se formarán en consecuencia iones H^+ . Si los sitios anódicos y catódicos se encuentran separados en la superficie, el pH en el ánodo disminuirá mientras que en el cátodo se incrementará (**Figura 5**). El pH en los pits depende específicamente de las reacciones de hidrólisis de los elementos de aleación. La corrosión resultante es debida a la formación de cloruro férrico acidificante. (Little & Lee, 2007)

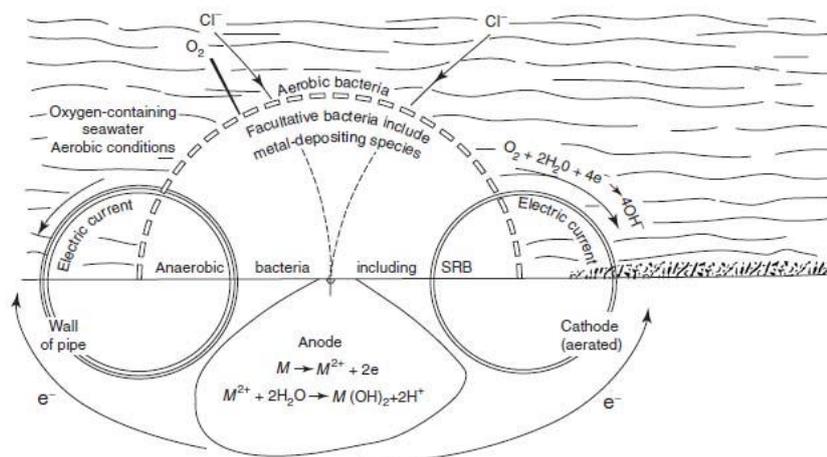


Figura 5. Reacciones que posiblemente pueden ocurrir debajo de los tubérculos creados por bacterias depositadas sobre las superficies metálicas.

La prevención de la corrosión microbiológica (MIC, *Microbiologically Influenced Corrosion*) requiere generalmente de limpieza mecánica de la superficie metálica y tratamientos con biocidas para controlar la población bacteriana. Sin embargo, dependiendo del grado de contaminación del agua de proceso, estos métodos pueden resultar costosos, ineficientes, e incluso inaplicables debido a las restricciones de vertido de contaminantes al medio ambiente. Una alternativa a la aplicación de biocidas es la PROTECCIÓN CATÓDICA. (Jones, 1992)

La mayoría de los problemas de corrosión de aceros inoxidables en ambientes marinos se pueden evitar mediante el uso de protección catódica. El principio básico de la protección catódica (PC) es simple, consiste en la aplicación de una corriente catódica sobre la estructura a proteger de manera tal de reducir la tasa de disolución anódica.

Los dos métodos de protección catódica conocidos hasta el momento son:

- por corriente impresa.
- con ánodos de sacrificio.

El método de protección por corriente impresa consiste en polarizar la estructura a proteger hasta un potencial, denominado de protección, de manera de reducir la velocidad de disolución del metal hasta un valor admisible. La corriente la aplica un rectificador que convierte la corriente alterna (ac) proveniente de la línea, a corriente directa (dc). Uno o varios ánodos, denominados dispersores, distribuyen la corriente catódica a la estructura.

El otro método para proteger catódicamente una estructura es mediante la conexión de ánodos de sacrificio, construidos con un metal que tiene un potencial de corrosión más activo que el de la estructura, lo que determina una cupla galvánica. La estructura, con un potencial más noble en la cupla, resulta polarizada catódicamente mientras que el ánodo de sacrificio se disuelve a mayor velocidad que si estuviera aislado. (Jones, 1992)

El método que encuentra mayor utilidad (Heselmans, 2006) es el de protección por corriente impresa debido a que la corriente requerida para proteger a los aceros inoxidables es más chica que la necesaria para aceros al carbono. Los aceros al carbono deben ser protegidos contra la corrosión uniforme y por lo tanto se requieren altas corrientes. En cambio los aceros inoxidables deben ser polarizados para mantenerlos a un potencial inferior al potencial de picado en la región segura de pasividad, para evitar el daño localizado.

En términos prácticos, para el diseño de la PC se debe tomar una decisión acerca de cuál debe ser la corriente a aplicar. Si la misma es pequeña, la disolución anódica no alcanzará los niveles aceptables para la vida esperada, por otra parte una corriente catódica excesiva puede llevar al despegue de los recubrimientos o a la fragilización por hidrógeno del metal.

Los siguientes son criterios de protección que han sido propuestos para estructuras de acero (Jones, 1992) :

1. Potencial de la estructura \rightarrow -850 mV versus electrodo de referencia de Cu/CuSO₄ cuando está aplicada la corriente (Bajo condiciones aeróbicas)
2. Potencial de la estructura \rightarrow -950 mV versus electrodo de referencia de Cu/CuSO₄ cuando está aplicada la corriente (Bajo condiciones anaeróbicas)
3. Potencial de la estructura \rightarrow 300 mV más activo que el potencial de circuito abierto (OCP) cuando está aplicada la corriente.
4. Potencial de la estructura \rightarrow 100 mV más activo que el potencial de circuito abierto (OCP) cuando la corriente es interrumpida.

El primer criterio es probablemente el más conocido y extensamente usado en la industria debido a la facilidad para su evaluación.

Recientemente se ha demostrado que los aceros inoxidables en agua de mar pueden ser además protegidos catódicamente mediante la utilización de celdas de combustible microbianas sedimentarias (SMFC, *sediment microbial fuel cell*). (Orfei, Simison, & Busalmen, 2006). Éstas

se basan en la utilización de la diferencia de potencial existente en la interfase agua/sedimento de sistemas acuáticos como mares, ríos y cuerpos de agua.

Para obtener energía eléctrica a partir de este gradiente se han utilizado pares de electrodos de platino o de grafito, uno sumergido en agua de mar (cátodo) y otro enterrado en sedimento marino (ánodo). (Reimers, Tender, Fertig, & Wang, 2001)

La diferencia de potencial se origina en la separación espacial de especies electroactivas reductoras (principalmente oxígeno) y oxidantes (compuestos de sulfuros) que es inducida por la actividad de los microorganismos en el sedimento. El esquema de una celda sedimentaria de combustible microbiana se presenta en la **Figura 6**. En caso que los aceros inoxidable sean usados en SMFC, los mismos deberán ser conectados a ánodos instalados en el sedimento. Esto significa que los electrones que son transportados a los sitios catódicos del acero inoxidable provienen de reacciones anódicas en el sedimento en lugar de provenir de la oxidación del acero. Esto puede prevenir la degradación del material (De Schampelaire L. , Rabaey, Boeckx, Boon, & Verstraete, 2008) (Orfei, Simison, & Busalmen, 2006).

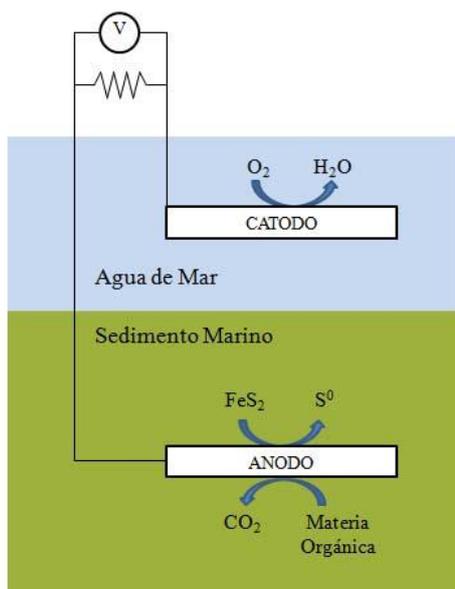


Figura 6. Esquema de una celda sedimentaria de combustible microbiana en la cual un sustrato orgánico es oxidado en el ánodo. Los electrones son transferidos mediante el contacto eléctrico y llegan al cátodo en el cual se reduce la especie aceptora.

Típicamente los microorganismos aeróbicos que habitan los primeros centímetros del sedimento marino (1-2 cm.) consumen el oxígeno convirtiendo al sustrato inferior en anaeróbico. El agotamiento del oxígeno del sedimento favorece el desarrollo de microorganismos anaeróbicos, entre los que se distingue las bacterias sulfato reductoras (SRB, *Sulfate reducing bacteria*).

La reducción biológica de sulfato produce sulfuro de hidrógeno que rápidamente se combina con iones metálicos disueltos (principalmente hierro) para precipitar como sulfuros metálicos. Como consecuencia de estos eventos, el potencial redox del sedimento se vuelve muy negativo, determinando valores tan bajos como $-0,45$ V/ESC sobre electrodos de grafito. Esto genera una diferencia de potencial de alrededor de 0.7 V cuando la reacción catódica es la reducción de oxígeno sobre el electrodo inmerso en agua de mar. (Orfei, Simison, & Busalmen, 2006)

En este trabajo se profundiza en la utilización de esa diferencia de potencial para la aplicación de protección catódica a aceros inoxidables en agua de mar.

2. Objetivos

Se ha comprobado que es posible prolongar la vida útil de aceros inoxidables UNS304 en agua de mar mediante la utilización de ánodos biológicos (Orfei, Simison, & Busalmen, 2006). En este trabajo el análisis se extiende para verificar si es posible la utilización de los ánodos biológicos para la protección de otros materiales.

El criterio de protección que se consideró es el de mantener el potencial de la aleación en un valor inferior a -200 mV/ECS. La decisión apunta a mantener el potencial de la estructura a proteger en valores inferiores al potencial de repasivación, tal como se muestra en la **Figura 7**. Al mantener el potencial de la estructura en la zona de pasividad se evita la ocurrencia del ataque localizado en caso que la aleación no se encuentre dañada y también en el caso que exista sobre la estructura daño presente al momento de realizar la protección.

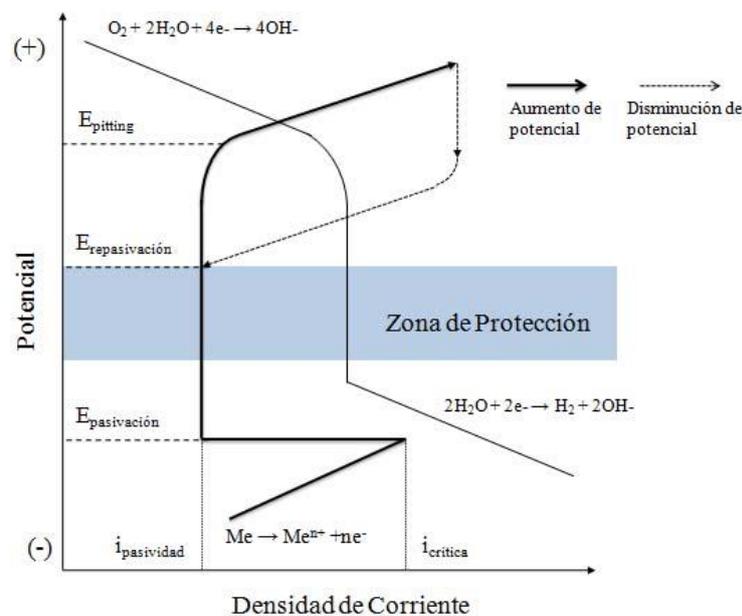


Figura 7. Representación esquemática de la curva de polarización de una aleación pasivante.

Los objetivos del presente trabajo son

- Analizar los procesos involucrados en la generación de la corriente.
- Definir la densidad de corriente necesaria para la protección de las aleaciones bajo estudio.
- Establecer la máxima relación área cátodo/área ánodo que asegure una protección exitosa.

3. Metodología de Trabajo

Los experimentos se llevaron a cabo en un dispositivo a escala laboratorio de agua y sedimento marino extraídos de la dársena interna del puerto de la ciudad de Mar del Plata.

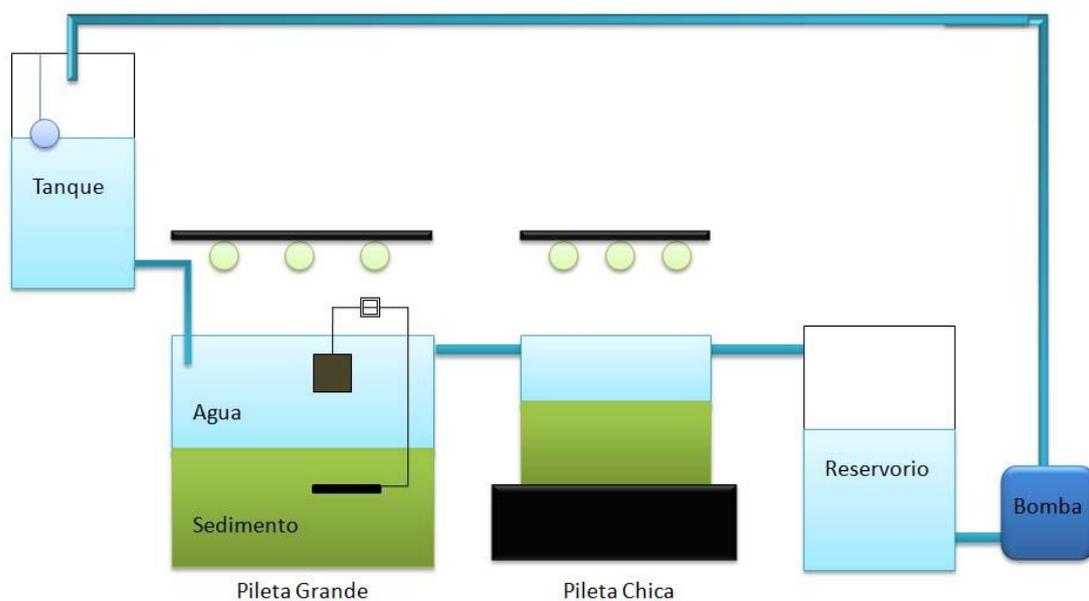


Figura 8. Esquema del dispositivo de trabajo.

El dispositivo se muestra en la **Figura 8**. El mismo estaba formado por dos piletas de polipropileno, una de 0.055 m^3 y otra de 0.0222 m^3 . Las mismas se llenaron a la mitad con arena y la otra mitad con agua de mar natural. El agua del sistema circulaba por efecto de gravedad desde un tanque de almacenamiento que se encuentra a una altura de 1 m por encima de las piletas. El agua caía a la pileta grande y por rebalse pasaba hacia la pileta más chica y así proseguía hasta el tanque reservorio de 0.010 m^3 que se encuentra a la derecha. El agua

permanecía en este reservorio hasta que se activara la bomba de agua que estaba controlada por la acción de un flotante ubicado en el tanque superior.

El sistema de iluminación estaba compuesto por seis tubos fluorescentes ubicados por encima de las piletas como se indica en la **Figura 8**. Cada pileta contaba con tres tubos fluorescentes, dos de tipo luz de día (*daylight*) y otro de tipo *grolux* para completar el espectro visible. Con el objetivo de lograr reproducir la condición natural de iluminación, los tubos fueron conectados a un controlador de fotoperiodo. La relación de horas de oscuridad frente a horas de iluminación se estableció en 14/10.

El agua de mar se renovaba a razón de 5 litros a la semana. Las pérdidas de agua dadas por la evaporación de la misma se compensaron con el agregado de agua destilada. La temperatura del agua se controlaba periódicamente con un termómetro digital. La misma osciló entre los 21 y 23 °C.

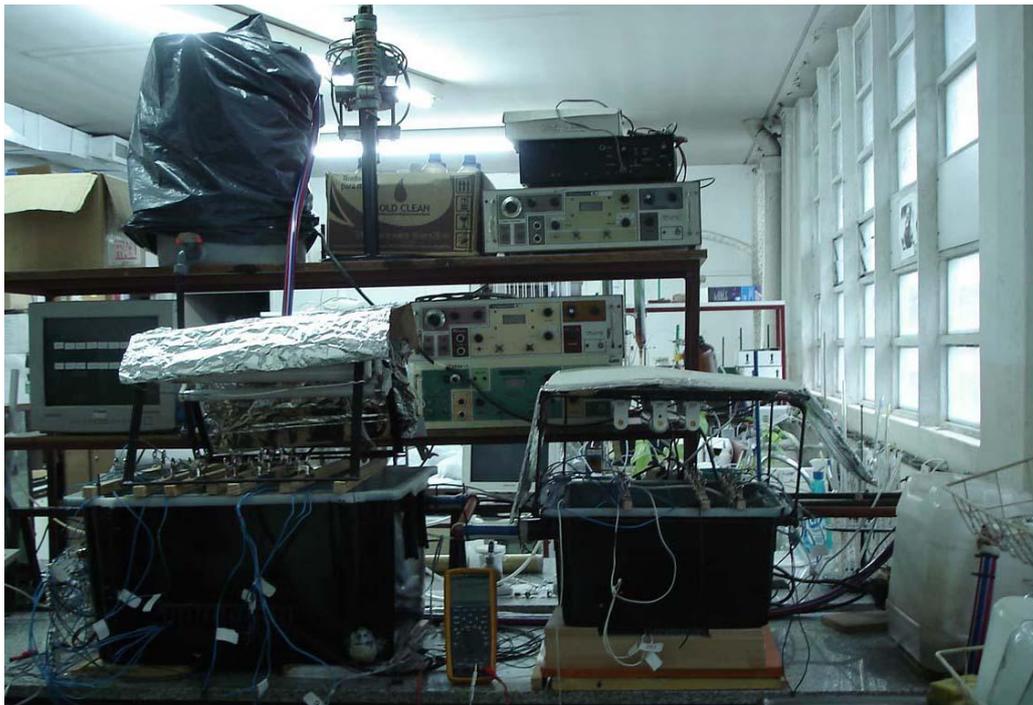


Figura 9. Sistema Experimental de laboratorio formado por las dos piletas de polipropileno de color negro, un tanque de almacenamiento, un reservorio y una bomba de agua.

En la **Figura 9** se puede apreciar el sistema experimental utilizado. Se puede observar que las muestras sumergidas en agua de mar se colgaban desde unas varillas de madera de 2 cm x 2cm de sección y de largo igual a 55 cm. En todos los casos se utilizaron ganchos metálicos para sujetar las muestras a las varillas correspondientes.

3.1 Preparación de los electrodos

3.1.1 *Electrodos de grafito*

Los electrodos de grafito se confeccionaron a partir de barras de grafito comercial de 1 cm x 1 cm de sección y de largo igual a 10 cm. La longitud de los electrodos se determinó a partir del área del cátodo propiciando una relación de área cátodo sobre área de ánodo igual a 5.

Dadas las dimensiones de las piletas y proponiendo una separación máxima entre los electrodos de 8 cm se determinó el total de los mismos. Se utilizaron 39 electrodos de grafito de los cuales 16 eran de 10 cm de largo y el resto eran de 2 cm. Los electrodos de 10 cm se utilizaron para conectarlos con los cupones de UNS304 mientras que los electrodos de 2 cm se utilizaron para la conexión de los cupones de UNS316 y C-2000.

Para realizar el contacto eléctrico de las muestras se perforó manualmente con una mecha de 1,5 mm en su sección transversal de 1 cm x 1 cm. El cable se introdujo por dicha perforación hasta que quedara sujeto. Para realizar el sellado de dicha unión se utilizaron tramos de 2 cm de largo de tubos de polipropileno de 1.5 cm de diámetro.

Una vez ubicado el tubo de polipropileno en la zona del contacto se selló el fondo con cinta de papel y se colocó resina epoxi cristal para sellar la unión entre el cable y el electrodo de grafito. Una vez que la resina epoxi curó, se procedió a colocar por encima de ésta resina acrílica de dos componentes, de uso en odontología, para sellar el cable de PVC y evitar las filtraciones de agua hacia el conductor.

3.1.2 *Electrodos de acero inoxidable y aleación de níquel C-2000*

Se utilizaron diferentes tipos de electrodos metálicos para realizar los diferentes ensayos que se detallan a continuación.

3.1.2.1 *Ensayo de Corriente de Protección*

Se confeccionaron cupones de acero inoxidable UNS304 y UNS316 a partir de chapas de 1,5 mm de espesor que se cortaron a las dimensiones deseadas. Los cupones utilizados de la

aleación C-2000 (UNS N06200) eran cupones cuadrados suministrados por la empresa fabricante (Haynes International) con una dimensión de 5 cm.

Las dimensiones de los cupones metálicos se muestran el **Tabla 1**.

| Material | Dimensiones (cm) | Espesor (mm) | Área Total (cm ²) | Área Sumergida (cm ²) |
|------------|------------------|--------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| UNS304 | 36 x 5 | 1,5 | 360 | 216 |
| | 16 x 5 | 1,5 | 160 | 96 |
| UNS316 | 5 x 5 | 1,5 | 50 | 30 |
| UNS N06200 | 5 x 5 | 1,5 | 50 | 30 |

Tabla 1. Dimensiones de los cupones.

En la tabla anterior se puede distinguir la presencia de cupones de UNS304 de dos dimensiones. Los cupones de 36 cm de largo se utilizaron como electrodos para conectarlos con los electrodos de grafito, mientras que los de 16 cm de largo se utilizaron como controles a potencial libre. Para el caso de las aleaciones UNS316 y UNS N06200 se utilizaron cupones de igual dimensión para la conexión y los controles. La **Figura 10** muestra los diferentes cupones.

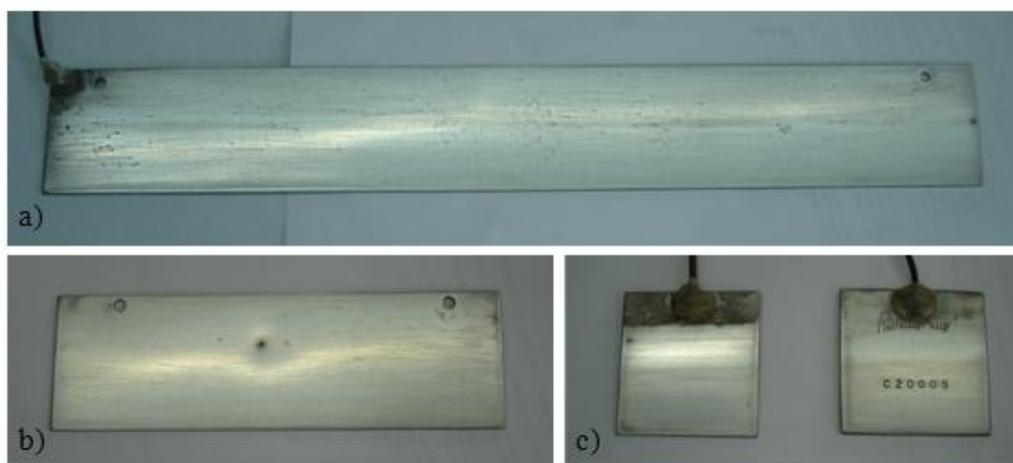


Figura 10. Fotos de los cupones metálicos. A) Cupón de UNS304 conectado con electrodo de grafito. B) Cupón de UNS304 a potencial libre. C) Cupón de UNS316, izquierda; Cupón de Aleación C2000, derecha.

El contacto eléctrico se realizó soldando un cable de cobre con estaño como material de aporte. Para mejorar la adhesión en la superficie del cupón se colocaba una gota de cloruro de zinc. Para el caso de los electrodos de UNS304 dicho contacto se realizó en una de sus extremos

superiores mientras que para los otros dos materiales se ubicó en la zona central de la parte superior. Posteriormente con un multímetro se verificó la existencia de conductividad a través del cable de conexión. Un inconveniente que se producía con la soldadura es la posible aparición de daño originado por la presencia de una cupla galvánica entre el acero inoxidable y el estaño, en caso que la misma estuviera sumergida en el agua de mar. Para eviadr esto se recubrió esta zona con resina acrílica.

Posteriormente se realizó el acabado superficial de las muestras. Para ellos se utilizó una turbineta con repuestos de papel abrasivo de granulometría 220 y 400. Luego se limpió la superficie con alcohol etílico para remover la grasa de las muestras y se las secó con ayuda de un secador de pelo.

La composición química de las muestras metálicas se analizó mediante espectroscopia de emisión de chispa. El ensayo fue realizado en la División Metalurgia del INTEMA únicamente sobre las muestras de UNS304 y UNS316.

Las composiciones de las aleaciones utilizadas se presentan en la **Tabla 2** a continuación. La composición de la aleación C-2000 (UNS N06200) fue certificada por el fabricante.

| Aleación | Cr | Ni | Mo | Mn | Si | S | C | Cu |
|------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| UNS304 | 18,45 | 7,85 | 0,11 | 1,135 | 0,545 | 0,001 | 0,018 | 0,005 |
| UNS316 | 16,79 | 10 | 2,16 | 1,322 | 0,588 | 0,001 | 0,015 | 0,005 |
| UNS N06200 | 23 | 59 | 16 | - | 0,08 | - | 0,01 | 1,60 |

Tabla 2. Composición química de las aleaciones.

Todos los cupones fueron sumergidos en agua de mar en un 75% de su altura para lograr obtener una relación de área de cátodo/área de ánodo igual a 5 al momento de la conexión correspondiente.

3.1.2.2 Ensayos de Picado y Repasivación

Para este tipo de ensayos se cortaron parte de los cupones de las tres aleaciones en cuadrados de 1cm de lado. Se efectuó el contacto eléctrico a través de un cable soldado sobre una de sus caras y la muestra fue incluida en un tubo de PVC de 1,5 cm de diámetro utilizando resina

epoxi de tipo cristal. Finalmente el acabado superficial se realizó con el pulido de las muestras utilizando papel abrasivo de 150, 220 y finalmente 400.

3.1.2.3 *Análisis espectrofotométrico de los biofilms*

Se utilizaron cupones de la aleación UNS304 con dimensiones de 2 cm x 3.5 cm x 0.1 cm. Los mismos fueron perforados en uno de sus extremos para su sujeción. El acabado superficial se efectuó utilizando una pulidora con papeles abrasivos de 150, 220 y finalmente 400.

3.1.2.4 *Ensayo de Área de Protección*

El ensayo de área de protección fue apuntado exclusivamente al acero inoxidable UNS304. Para ello se confeccionaron electrodos rectangulares de 10 cm x 36 cm con un espesor de 1,5 mm. El contacto eléctrico y el acabado superficial de los cupones se efectuaron de la manera descrita en el punto 3.1.2.1.

3.2 **Caracterización de electrodos de grafito expuestos a potencial libre**

3.2.1 *Medidas de potencial*

La medición comenzó al momento de enterrar los electrodos en sedimento marino y se extendió hasta el día 120. Se empleó un multímetro *Fluke 789 True RMS*. La frecuencia de adquisición de los datos era diaria. En todos los casos se utilizó como electrodo de referencia un Electrodo Saturado de Calomel (ECS) cuyo potencial es de -0.241 V versus el electrodo normal de hidrógeno.

3.2.2 *Ensayos Cronopotenciométricos*

La capacidad de entrega de corriente de los electrodos de grafito se evaluó mediante ensayos cronopotenciométricos. Este ensayo consiste en registrar el potencial que adopta el electrodo en función del tiempo ante una demanda de corriente determinada.

La densidad de corriente aplicada era de tipo anódica, de signo positivo. La misma se determinó por ensayos de prueba ya que en los primeros intentos se utilizaron densidades de corriente que los ánodos no pudieron entregar y progresivamente la misma se fue reduciendo hasta valores satisfactorios en los cuales los electrodos podían mantener un valor de potencial estable.

Finalmente para comparar y caracterizar el rendimiento de los ánodos en el sedimento, se optó por utilizar densidades de corriente de $1,5 \text{ mA.m}^{-2}$ y de $2,5 \text{ mA.m}^{-2}$ por un tiempo de diez horas.

Además, se efectuaron ensayos a altas densidades de corriente, 50 mA.m^{-2} por una hora de duración, con el objetivo de registrar el comportamiento de los electrodos de grafito ante demandas de corriente más exigentes.

3.2.3 Voltametrías Cíclicas

Los ensayos voltamétricos se utilizaron para analizar los procesos electroquímicos que ocurren sobre la superficie de los electrodos de grafito. Además, se utilizaron como ensayo de control para comparar el comportamiento de los electrodos de grafito conectados con aquellos de control a potencial libre.

Los ensayos se realizaron desde el potencial de circuito abierto del electrodo hasta un potencial de +450 mV y desde ese potencial hasta -1300 mV. La velocidad de barrido utilizada fue de 5 mV.seg^{-1} y el número total de ciclos fue de dos.

3.3 Caracterización de electrodos de UNS304, UNS316 y C2000

3.3.1 Polarización Anódica – Ensayos de Picado y Repasivación

El ensayo consiste en polarizar el material hacia potenciales anódicos (potenciales mayores que el potencial de circuito abierto) hasta alcanzar potenciales superiores al potencial de

picado (E_{pic}). El potencial se incrementa hasta que se alcanza una determinada densidad de corriente establecida inicialmente. Luego, el potencial se invierte y regresa hacia valores progresivamente menores. El objetivo consiste en registrar la respuesta que presentan en corriente la aleación durante el ciclo de polarización. Parámetros de importancia para este tipo de ensayos se resumieron en la introducción del presente trabajo.

Cuando se comparan diferentes materiales o condiciones experimentales, un mayor valor de la diferencia entre el E_{pic} y el E_{corr} , es una indicación de que el material presenta una mayor resistencia al picado. Por otro lado, el E_{rep} es dependiente del valor de corriente alcanzado antes de invertir el potencial, si se mantiene constante este valor, cuanto más negativo sea el E_{rep} y mayor el área del ciclo de histéresis, menor será la capacidad del material de regenerar la capa de óxido ante una ruptura de la misma y por consiguiente mayor será su susceptibilidad al picado y la corrosión por rendijas.

Los ensayos de picado se realizaron desde el potencial de corrosión (E_{corr}) hacia potenciales anódicos. El sentido de barrido del potencial se invirtió a una densidad de corriente de $40 \mu A \cdot cm^{-2}$. El potencial se varió en forma dinámica a una velocidad de $1 mV \cdot seg^{-1}$.

3.3.2 *Ennoblecimiento de UNS304, UNS316 y C2000*

Todas las muestras permanecieron expuestas a agua de mar a potencial libre (OCP) durante los ensayos de ennoblecimiento.

El ennoblecimiento de los respectivos materiales fue registrado desde el preciso momento de la exposición de los cupones al agua de mar por una duración de 80 días. El potencial fue medido diariamente con la utilización de un multímetro *Fluke 789 True RMS*. Todos los potenciales se encuentran reportados contra un Electrodo Saturado de Calomel (ECS).

Cada 20 días aproximadamente los cupones de las tres aleaciones se sacaban del agua para registrar el aspecto macroscópico de los biofilms.

3.3.2.1 *Análisis espectrofotométrico de los biofilms*

Para este tipo de ensayos se utilizaron muestras de UNS304 de pequeñas dimensiones. Las mismas fueron sumergidas en la pileta grande en un 75% de su altura por medio de un

alambre de acero inoxidable. Todas las muestras fueron ensayadas el mismo día pero cada una de ellas poseía diferentes tiempos de ennoblecimiento.

Las muestras fueron retiradas de a una de la pileta unos minutos antes de efectuar el ensayo y fotografiadas. Luego, se realizó el ensayo con el *UV visible recording spectrophotometer UV160A Shimadzu*. Dicho equipo es de doble haz, por lo cual se utilizaron unidos celdas experimentales (**Figura 11**) una contenía la muestra a caracterizar mientras que la segunda contenía la muestra patrón. La muestra patrón consistió en un cupón de inoxidable recién pulido. Ambos compartimientos fueron llenados con agua de mar natural.



Figura 11. Dispositivo experimental para ensayo espectrofotométrico de los biofilms compuesta por dos celdas cilíndricas.

3.3.2.2 Análisis microscópico de los cupones de UNS304

El ennoblecimiento de los cupones anteriores fue analizado desde un punto de vista microscópico utilizando un microscopio metalográfico *Olympus PMG3*. Las muestras fueron cuidadosamente manipuladas para no modificar las características superficiales del biofilm.

3.4 Conexión de las pilas

Se conectaron cupones de UNS304 con y sin presencia de daño a electrodos de grafito de 10 cm. En cambio, los electrodos de UNS316 se conectaron sin presencia de daño a electrodos de grafito de 2 cm de largo. Para el caso de los cupones de C-2000, se los conectó durante el mantenimiento del ennoblecimiento sin existir presencia de daño en su superficie.

La conexión entre los ánodos de grafito y los electrodos de UNS304, UNS316 y aleación C2000 se efectuó mediante resistencias variables de 100 k Ω .

3.5 Protección de las aleaciones

3.5.1 Ensayo de Corriente de Protección

Se sumergieron los electrodos de UNS304, UNS316 y C-2000 en un 75% de su altura. Se conectaron las muestras de UNS304 a los electrodos de grafito de 10 cm y las muestras de UNS316 y C-2000 a los de 2 cm de longitud de manera tal de obtener una relación de área cátodo/área de ánodo igual a 5.

La duración del ensayo fue de 120 días y consistió en variar la resistencia externa de la pila de manera tal de obtener un potencial de cátodo menor o igual al potencial de protección. Se registraron diariamente los potenciales de ánodo, cátodo, resistencia y corriente de las pilas.

3.5.2 Ensayo de Resistencias Variables

Este ensayo se efectuó dentro de los 120 días del ensayo anterior. Las variaciones efectuadas de resistencia fueron en primer lugar en forma secuencial, comenzando de la máxima resistencia y disminuyéndola gradualmente en el tiempo, y en segundo lugar en forma aleatoria. El objetivo del cambio aleatorio de resistencia fue poder analizar cómo es la respuesta en potenciales y corriente de la pila a sufrir cambios y comparar los resultados obtenido con el cambio secuencial de la misma. Todas las mediciones de potenciales y corrientes fueron efectuadas 24 horas posteriores al cambio de resistencia. Una vez finalizado este ensayo se ajustó

la resistencia de manera tal de proteger las respectivas aleaciones al potencial de protección (-200 mV/ECS).

3.5.3 *Ensayo de Área de Protección*

Este ensayo fue efectuado únicamente sobre muestras de UNS304 de grandes dimensiones que fueron sumergidas en agua de mar de manera de obtener una relación de área catódica sobre anódica igual a 10.

4. Resultados

4.1 Caracterización de los ánodos de grafito

4.1.1 Potencial de circuito abierto.

El potencial de los electrodos de grafito enterrados en el sedimento marino fue registrado por un periodo de 120 días. El comportamiento típico que mostraron los electrodos a potencial libre se presenta en la **Figura 12**.

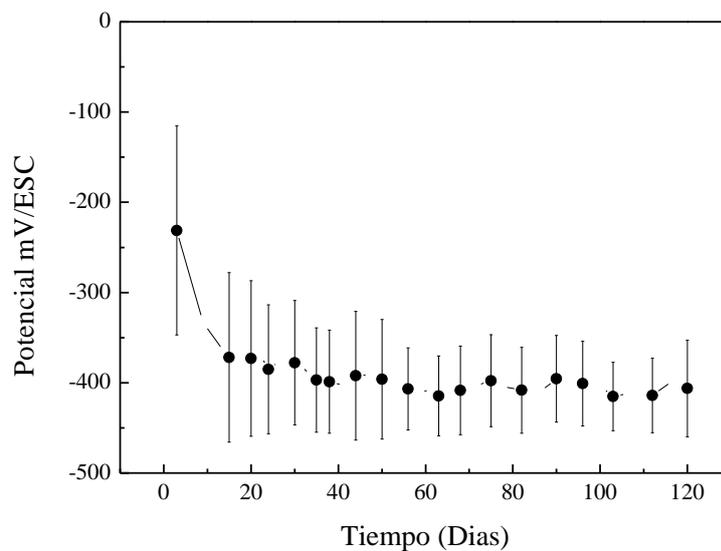


Figura 12. Evolución del potencial de circuito abierto de los electrodos de grafito enterrados en el sedimento marino. Cantidad de Muestras: 29.

El potencial de circuito abierto disminuyó progresivamente con el tiempo de exposición hasta alcanzar un valor medio de -400 mV/ESC. Esta disminución está asociada a la acumulación de compuestos reducidos en la interface del electrodo.

Se puede apreciar también que la desviación de los datos disminuye progresivamente, desde valores de 120 mV al momento de la inmersión hasta valores de 50 mV al día 120. Además, se encuentra que el tiempo requerido para la estabilización de los electrodos es de 50 días.

4.1.2 Ensayos Cronopotenciométricos

Para evaluar la capacidad de entrega de corriente de los electrodos de grafito se efectuaron ensayos a densidad de corriente constante. En todos los casos los electrodos utilizados se encontraban a potencial libre (sin conexión al esquema de protección).

Los resultados se muestran en las **Figura 13** y **Figura 14**. La primera de ellas se obtuvo con una densidad de corriente de $1,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ ($0,15 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) y la segunda con una densidad de corriente de $2,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ ($0,25 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$).

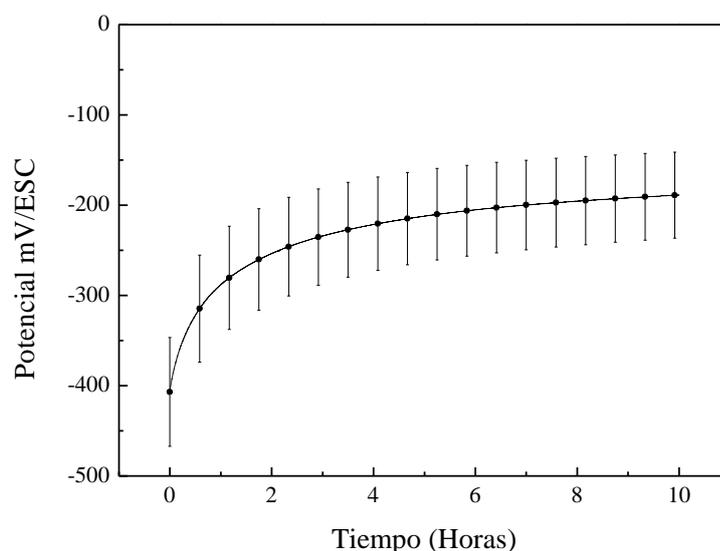


Figura 13. Ensayo cronopotenciométricos sobre electrodos de grafito acondicionados (Densidad de corriente: $1,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$). Barras de error corresponden a la desviación estándar de los resultados. Cantidad de muestras = 7.

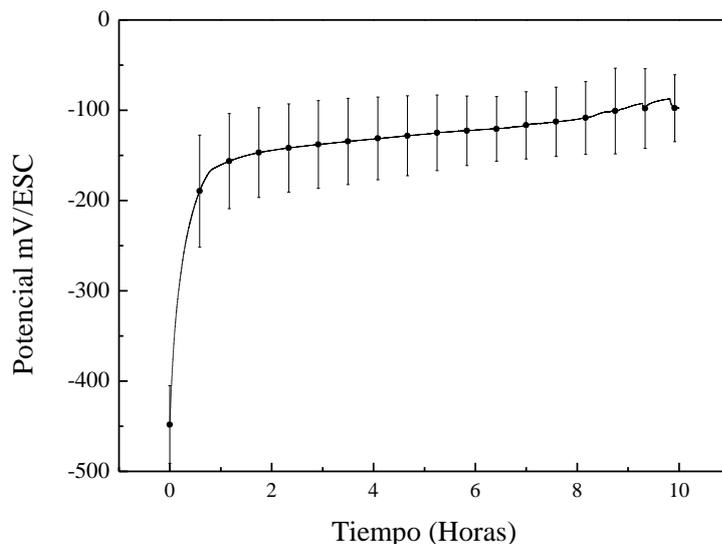


Figura 14. Ensayo cronopotenciométricos sobre electrodos de grafito acondicionados (Densidad de corriente: $2,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$). Barras de error corresponden a la desviación estándar de los resultados. Cantidad de muestras = 7.

Los resultados muestran claras diferencias entre las corrientes de descarga en cuanto a dispersión de los datos, perfil de la curva y potencial alcanzado al finalizar el ensayo.

Se puede apreciar que al aplicar una densidad de corriente de $1,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ la polarización ocurre de manera progresiva mientras que para el caso de $2,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ el electrodo se polariza en menos de 1 hora hasta -150 mV luego varía más lentamente.

Se puede apreciar que la dispersión de los datos a $1,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ fue mayor que la obtenida a $2,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$.

Por último, el potencial de finalización de los ensayos fue de -190 mV para el caso de $1,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ y de -100 mV para el caso de $2,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$.

La relación entre los potenciales iniciales de los electrodos y el potencial de finalización del ensayo después de 10 horas se muestra en la **Figura 15**.

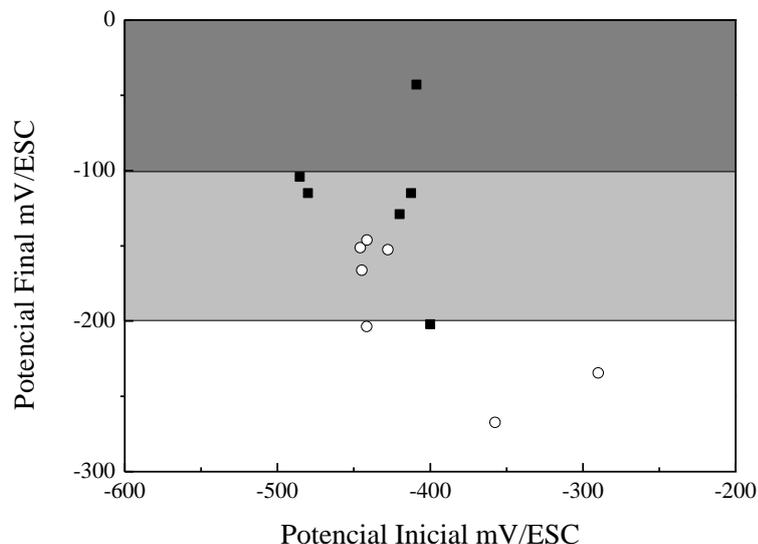


Figura 15. Relación entre potencial de circuito abierto y potencial alcanzado una vez finalizado el ensayo cronopotenciométrico. (○) Densidad de Corriente de $1,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$. (■) Densidad de Corriente de $2,5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$. Zona blanca: Segura, Zona gris clara: Intermedia, Zona gris oscura: Riesgosa

En la figura anterior se puede apreciar que no existe ningún tipo de correlación entre los potenciales de inicio y finalización del ensayo. Electrodo que presentaban por ejemplo potencial de inicio de -280 mV y -450 mV , alcanzaron potenciales finales muy similares (menos de 50 mV de diferencia) luego de 10 horas de descarga a la misma corriente. Por otro lado electrodo con potenciales cercanos a -500 mV al inicio, mostraron potenciales de finalización cercanos a -100 mV . Se puede afirmar que la capacidad de entrega de corriente del electrodo no está directamente relacionada con el potencial que el mismo adopta en contacto con el sedimento marino.

Posteriormente se realizaron ensayos cronopotenciométricos a altas densidades de corriente, se utilizó $50 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$. El muestreo fue realizado sobre 10 ánodos y en la **Figura 16** se muestra el comportamiento de tres de ellos.

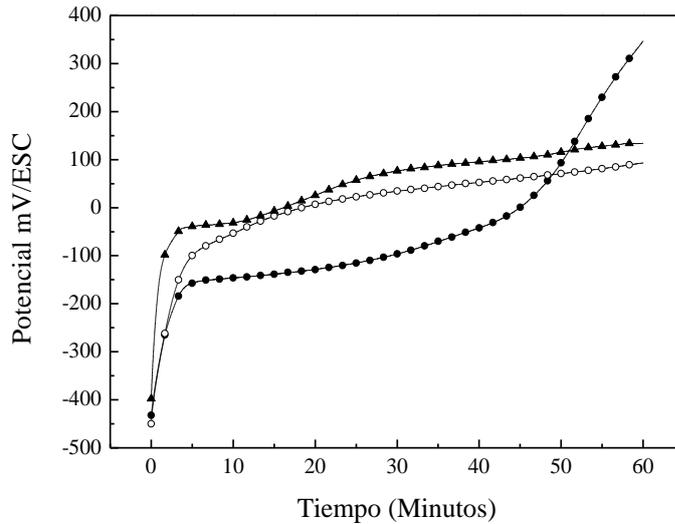


Figura 16. Ensayos cronopotenciométricos sobre electrodos de grafito acondicionados (Densidad de corriente: 50 mA.m⁻²). (▲) Electrodo N° 10. (○) Electrodo N° 19. (●) Electrodo N° 26.

La elección de los electrodos se realizó debido a que el comportamiento que éstos presentaron fue diferente del presentado con anterioridad para densidades de corriente más bajas (1,5 mA.m⁻² y 2,5 mA.m⁻²). Con referencia al electrodo número 10 se puede apreciar la presencia de dos procesos de oxidación, uno de ellos a -40 mV y el otro a 90 mV. Para el caso del electrodo número 19 se observa la presencia de solamente un proceso que ocurre a un potencial cercano a 0 mV. En cambio, el comportamiento que presenta el electrodo número 26 es completamente diferente a todos los anteriores mostrados. Para dicho electrodo se evidencia la presencia de un proceso de oxidación a -150 mV que entrega suficiente corriente por un período de 45 minutos. A partir de dicho tiempo la difusión de las especies reducidas comienza a ser la limitante del proceso y por esa razón el potencial adopta valores cada vez más positivos para encontrar otro par que pueda mantener la demanda de corriente.

4.1.3 Voltametrías Cíclicas

Los procesos de óxido-reducción que ocurren sobre los electrodos de grafito acondicionados en sedimento marino, a potencial libre o conectados en un esquema de protección, se estudiaron mediante voltametría cíclica. El comportamiento típico se muestra en la **Figura 17**.

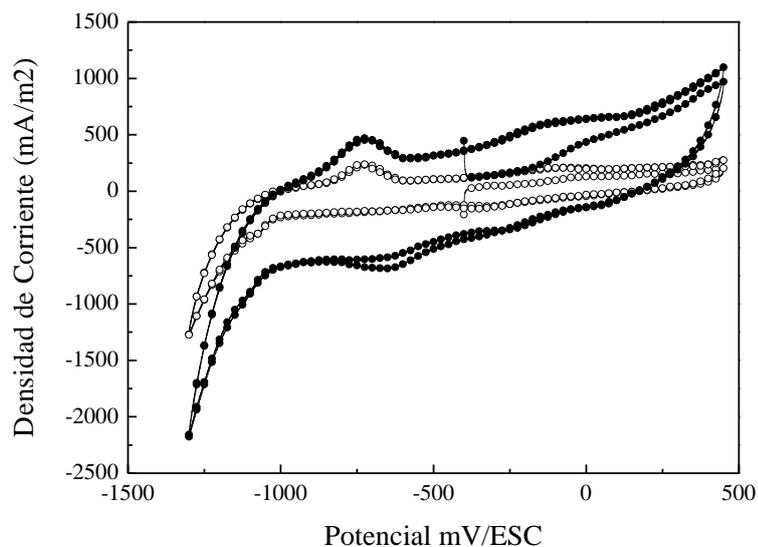


Figura 17. Resultado del ensayo de la voltametría cíclica efectuado sobre electrodos utilizados como ánodos en la pilas y sobre electrodos a potencial libre.
 (○) Electrodo utilizado como ánodo durante 120 días. (●) Electrodo de control a potencial libre.

Sobre los electrodos a potencial libre se detectaron al menos dos pares redox diferentes, uno centrado en torno a los -50 mV y uno de potencial más bajo cuya reducción no se define claramente, para el cual la oxidación ocurre a los -750 mV.

La diferencia entre un electrodo a potencial libre y otro utilizado como ánodo reside en la intensidad del pico de oxidación. La intensidad del pico del ánodo conectado con un electrodo de SS304 durante 120 días es un tercio de la correspondiente a un ánodo a potencial libre.

4.2 Caracterización de los electrodos de Acero Inoxidable y C-2000

4.2.1 Polarización Anódica – Ensayos de Picado y Repasivación

Los resultados de los ensayos potenciodinámicos de polarización cíclica de las tres aleaciones se muestran en las **Figura 18**.

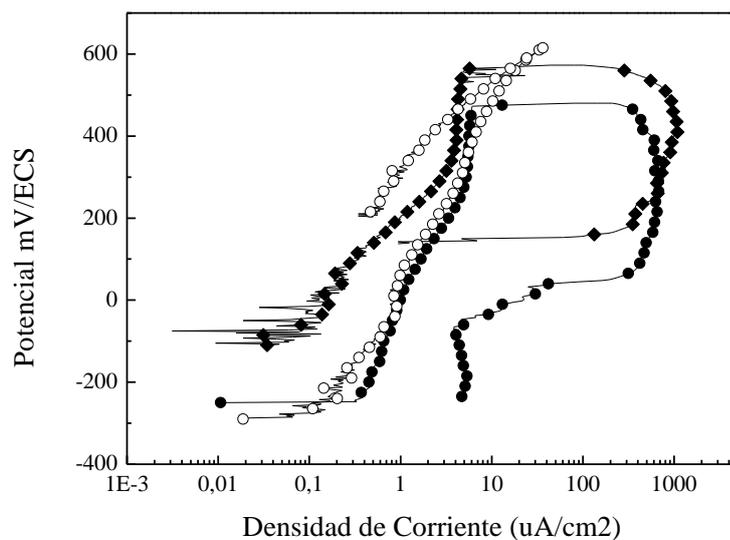


Figura 18. Curvas potenciodinámicas de polarización cíclica.
 (●) Acero Inoxidable UNS304. (◆) Acero Inoxidable UNS316. (○) Aleación C-2000.

Los potenciales de picado y repasivación de las respectivas aleaciones en agua de mar se obtuvieron por análisis estadísticos de todos los registros de los ensayos.

Los resultados se muestran en la **Tabla 3**.

| | Material | Potencial Picado (mV) | Potencial a40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (mV) | Potencial Repasivación (mV) |
|---------------|----------------------------|------------------------------|--|------------------------------------|
| UNS304 | <i>Promedio</i> | 406 | 424 | 0 |
| | <i>Desviación Estándar</i> | 71 | 56 | 94 |
| UNS316 | <i>Promedio</i> | 461 | 476 | 128 |
| | <i>Desviación Estándar</i> | 11 | 10 | 83 |
| C2000 | <i>Promedio</i> | - | 619 | - |
| | <i>Desviación Estándar</i> | - | 11 | - |

Tabla 3. Ensayos de picado y repasivación de todas las aleaciones ensayadas.

La resistencia a la corrosión relativa de los materiales en medios salinos se puede obtener comparando los potenciales de picado o de repasivación. Considerando el potencial de

repasivación como criterio para establecer un ranking de resistencia de aleaciones a medios marinos se puede observar que la aleación que presenta la mayor resistencia es la C2000, le sigue el SS316 y finalmente el SS304.

4.2.2 Ennoblecimiento de UNS304, UNS316 y C2000

4.2.2.1 Potencial de electrodos

El registro de los potenciales de las muestras metálicas se efectuó desde el momento en que fueron sumergidas en agua de mar para obtener así el ennoblecimiento de los respectivos materiales. Todas las muestras permanecieron a potencial libre durante la etapa de ennoblecimiento y (en el caso del UNS304) fueron protegidas por conexión a sendos electrodos de grafito en el momento en que comenzaban a fallar.

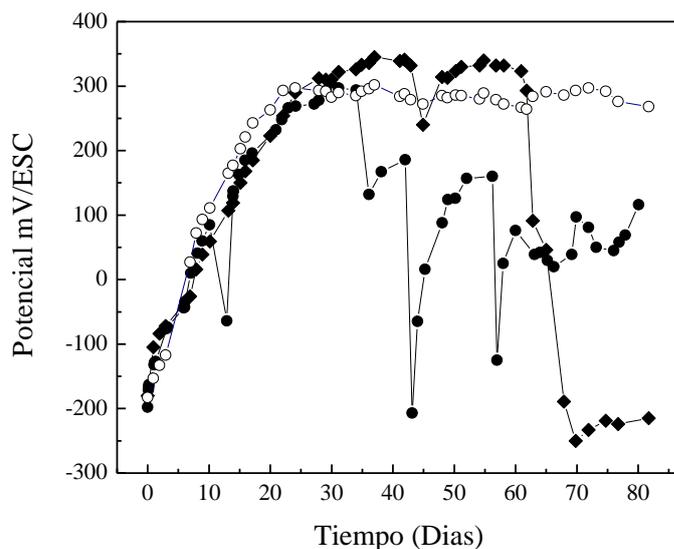


Figura 19. Ennoblecimiento de las tres aleaciones expuestas a agua de mar natural. (●) Acero Inoxidable UNS304. (◆) Acero Inoxidable UNS316. (○) Aleación C-2000.

En la **Figura 19** se muestra el ennoblecimiento registrado para las tres aleaciones. Las tres curvas que se muestran son representativas del comportamiento que presentaron todos los especímenes de las respectivas aleaciones.

Los potenciales máximos alcanzados por los respectivos cupones fueron diferentes. Los cupones de acero inoxidable UNS316 alcanzaron el máximo potencial de ennoblecimiento con registros de +346 mV a los 37 días de inmersión. En cambio, los cupones de acero inoxidable UNS304 y la aleación C-2000 alcanzaron potenciales máximos de +300 mV a los 22 días. En conclusión, únicamente se encontraron diferencias entre UNS316 y las restantes, pero no así entre UNS304 y C-2000.

Además, existieron claras diferencias en los tiempos de estabilidad de las muestras a los potenciales de ennoblecimiento. La aleación C-2000 se mantuvo 80 días en esta condición sin indicios de falla alguna en su superficie. Los cupones de UNS316 se mantuvieron en dicha condición al menos por 60 días y posteriormente comenzaron a aparecer en la superficie de los mismos indicios de daño. En cuanto a los cupones de UNS304, se puede mencionar que éstos alcanzaron potenciales de +300 mV pero no pudieron mantenerlo en el tiempo. Cabe aclarar que la aparición de daño localizado origina la caída y las fluctuaciones del potencial que se muestran para los cupones de UNS304 y UNS316.

4.2.3 *Análisis macroscópico de los cupones*

La colonización bacteriana o biofilm presente en los cupones expuestos a aguas naturales fue registrada mediante fotografías. En la **Figura 20** se presenta la colonización presente en dos cupones de UNS304 expuestos a potencial libre durante 56 y 120 días de exposición, respectivamente.

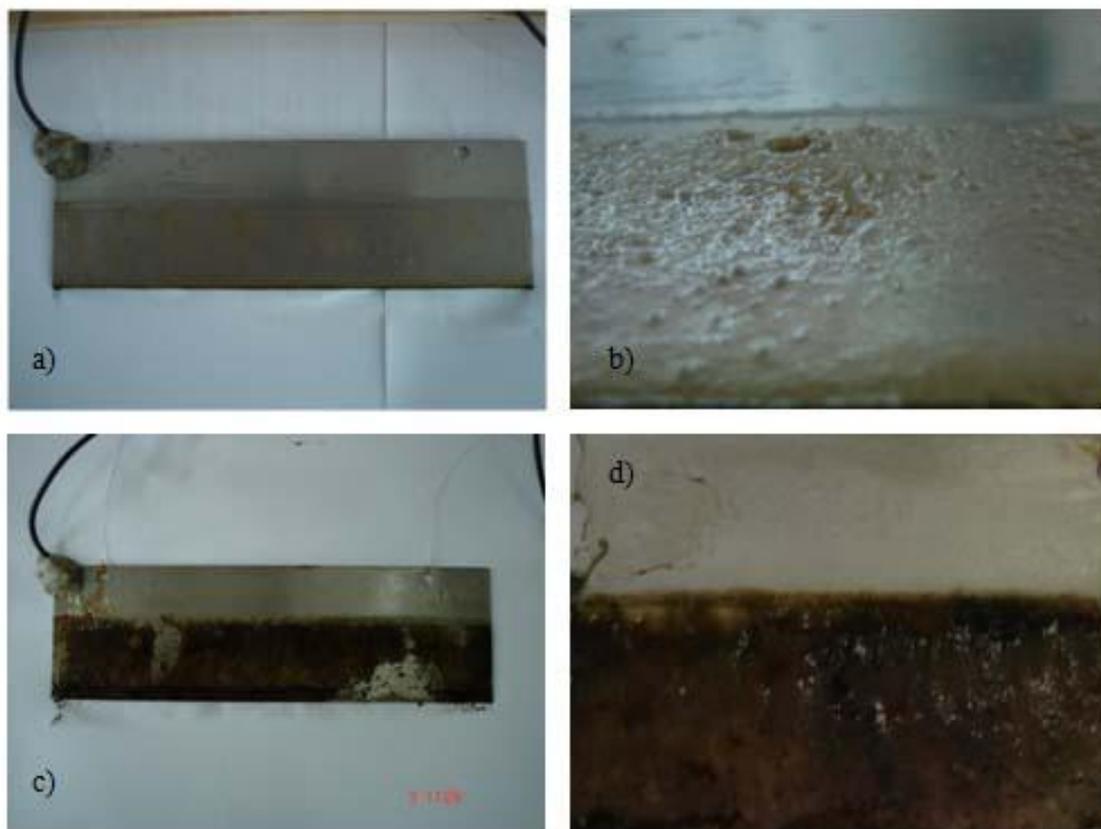


Figura 20. Fotos del biofilm presente sobre los cupones de UNS304 expuestos a agua de mar a potencial libre. A) Cupón de UNS304 expuesto 56 días a agua de mar. B) Cupón de UNS304 expuesto 120 días a agua de mar. C) Idem A con mayor magnificación. D) Idem B con mayor magnificación.

Se observan claras variaciones en el grado de colonización con el tiempo. En principio se fueron adhiriendo a la superficie metálica microorganismos de color verde de manera aislada, se puede apreciar en la Figura B la presencia de zonas con mayor cobertura y zonas despejadas. La presencia de dichos microorganismos fue suficiente como para producir el ennoblecimiento de los cupones ya que en ese momento todos los cupones ya estaban a potenciales de +300 mV. A los 120 días de inmersión la superficie de los cupones se encontraba completamente colonizada y presentaba un color amarronado. Es de notar que a esta altura del ensayo ya se había presentado la falla por corrosión localizada.

Los cupones que estaban conectados a ánodos de grafito permanecieron 120 días expuestos a agua de mar. Los mismos también fueron colonizados por biofilms sobre sus superficies, sin encontrarse diferencias con el biofilm presente en los controles. La **Figura 21** presenta el biofilm desarrollado sobre un cupón de UNS316 que estuvo protegido durante 120 días, imagen de la izquierda, y la remoción del mismo, imagen de la derecha.

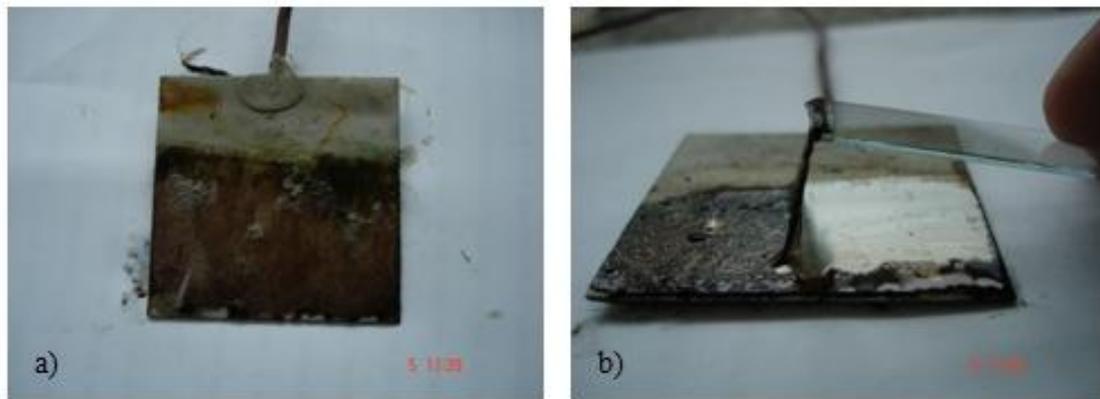


Figura 21. Fotos de los cupones de UNS316 expuestos a aguas naturales después de efectuada la protección catódica. A) Cupón expuesto 120 días. B) Remoción del biofilm formado sobre un cupón en 120 días.

La remoción del biofilm se efectuó con un portaobjetos de vidrio cuidando de no dañar la superficie del metal. Al remover el material biológico quedó una superficie limpia y libre de daño corrosivo, no contenía pits.

4.2.4 *Análisis espectrofotométrico de los biofilms*

Para caracterizar al menos en forma preliminar los componentes del biofilm desarrollado sobre los cupones de acero inoxidable UNS304 se decidió realizar ensayos de espectroscopia UV-Visible de reflectancia. La **Figura 22** muestra los resultados.

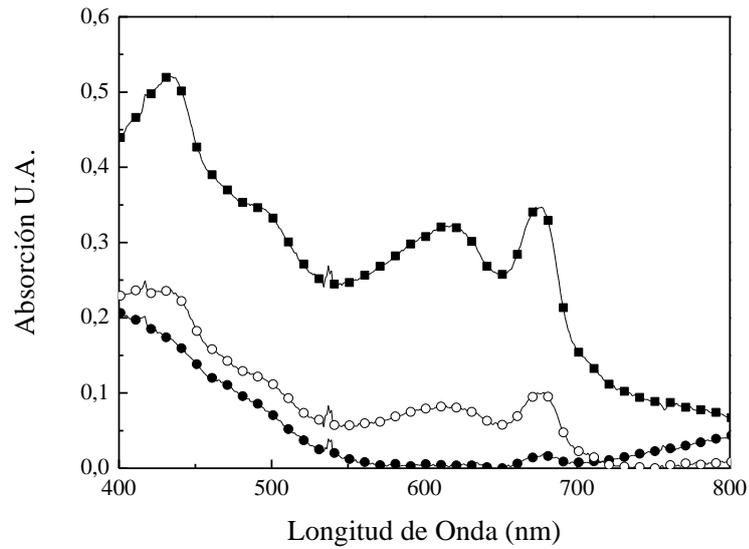


Figura 22. Ensayos de espectroscopia UV-Visible sobre cupones expuestos a agua de mar a potencial libre. (●) 5 días de exposición. (○) 14 días de exposición. (■) 21 días de exposición.

El resultado de los ensayos de espectroscopia UV-Visible muestra claramente la presencia de dos picos de absorción a 435 y 675 nm cuya intensidad aumentó con el tiempo de exposición del material al agua de mar.

4.2.5 Análisis microscópico de los cupones de UNS304

Los resultados de los ensayos de espectroscopia anterior fueron contrastados con un análisis microscópico efectuado sobre los cupones de UNS304 expuestos a agua de mar. La **Figura 23** presenta dichos resultados.

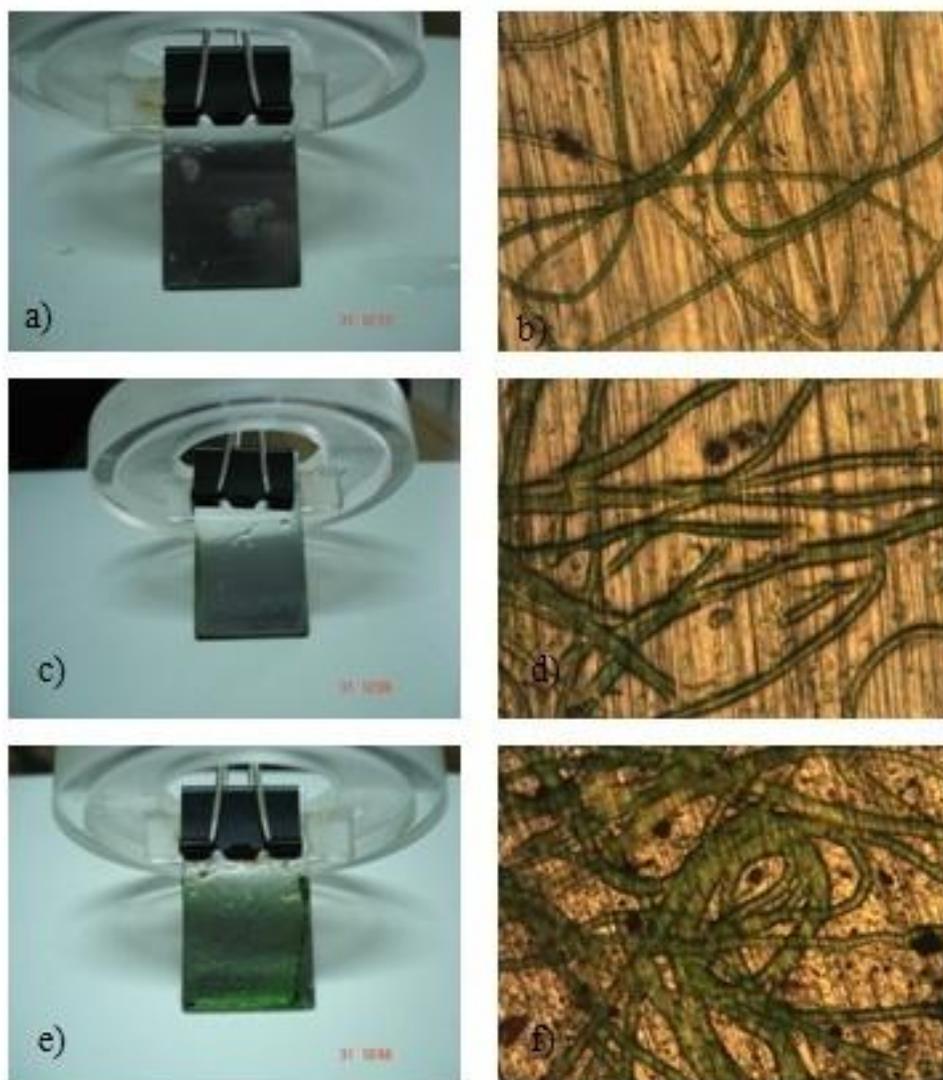


Figura 23. Cupones de UNS304 expuestos a agua de mar. A) Foto macroscópica de cupón a 5 días de inmersión. B) Micrografía del biofilm a 5 días de inmersión a 200X. C) Foto macroscópica de cupón a 14 días de inmersión. D) Micrografía del biofilm a 14 días de inmersión a 200X. E) Foto macroscópica de cupón a 21 días de inmersión. F) Micrografía del biofilm a 21 días de inmersión a 200X.

Se distingue la presencia de microorganismos a los cinco días de la inmersión de los cupones que se pueden apreciar únicamente al microscopio óptico no a simple vista. Además, la cantidad de bacterias fotosintéticas y el tamaño de las mismas aumentaron en función del tiempo de exposición.

4.3 Protección de las aleaciones

4.3.1 Acero Inoxidable 304 (UNS30403)

4.3.1.1 Ensayo de Corriente de Protección

Se conectaron cupones de inoxidable 304 sin daño y con daño producido por la exposición de los mismos a agua de mar a potencial libre. Los primeros, fueron conectados al momento de sumergirlos, y los restantes fueron conectados cuando los mismos se dañaban como consecuencia del proceso del ennoblecimiento previo.

4.3.1.1.1 Cupones de UNS304 sin daño previo

Para evitar la existencia de daño corrosivo algunos cupones fueron conectados en el preciso momento de la exposición a agua naturales. . La conexión se mantuvo por un período de 100 días. Se registraron potenciales del ánodo y cátodo, resistencia y corriente de la celda. La **Figura 24** y la **Figura 25** presentan los resultados obtenidos.

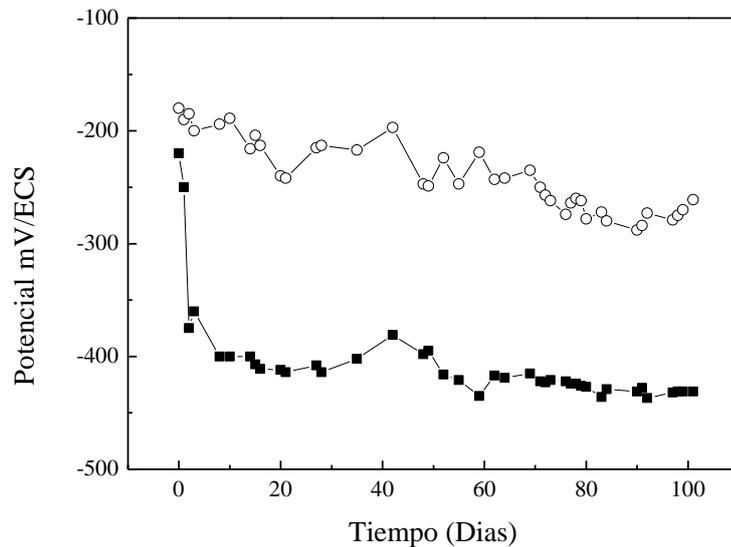


Figura 24. Potenciales de cátodo y ánodo de la celda. (○) Electrodo de UNS304. (■) Electrodo de grafito.

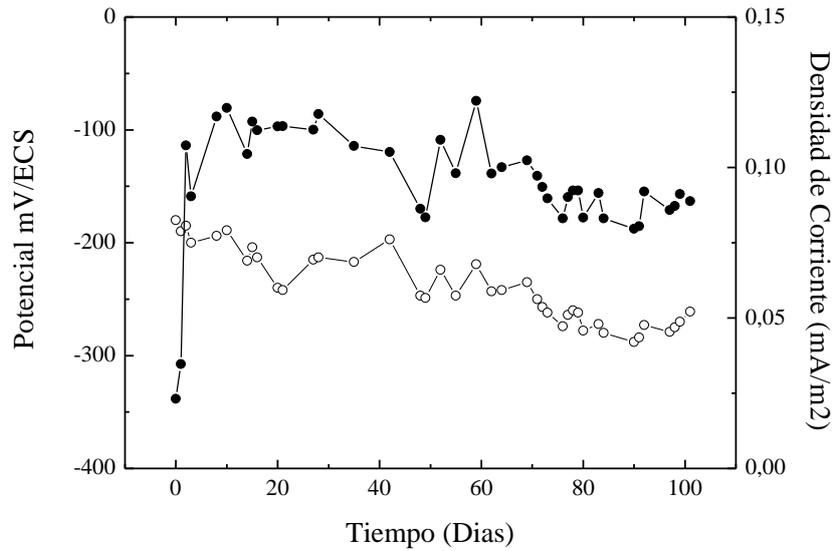


Figura 25. Potencial de cátodo y registro de corriente de la celda. (○) Electrodo de UNS304. (●) Densidad de corriente de la pila UNS304/Grafito.

La **Figura 26** muestra la evolución del potencial de cátodo y resistencia de la celda. La resistencia se mantuvo en valores elevados (80 kΩ) debido a que a partir del día 15 el potencial adoptado por el cátodo se mantuvo siempre en valores inferiores al potencial de protección.

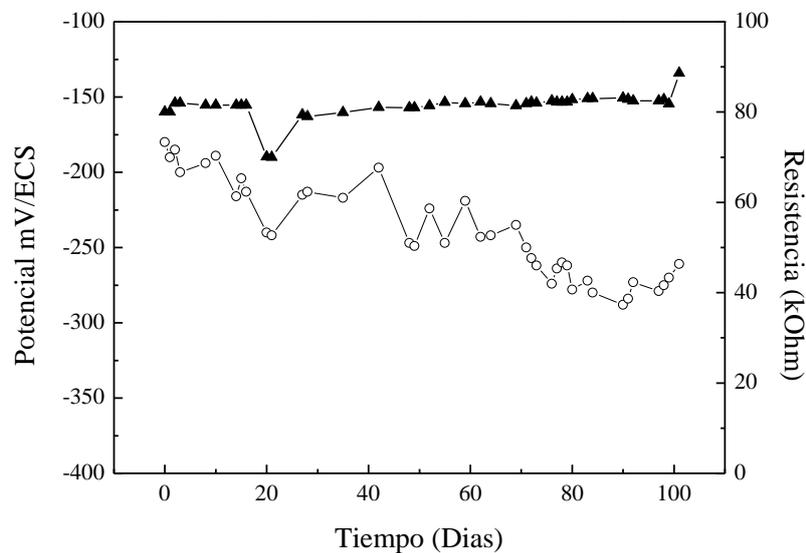


Figura 26. Evolución del potencial de cátodo y registro de la resistencia de la pila en función del tiempo de conexión. (○) Electrodo de UNS304. (▲) Resistencia.

En la **Figura 24** se puede observar que el potencial de cátodo se mantuvo en todo momento en valores inferiores al de protección. A su vez, el ánodo de la celda se polarizó anódicamente a valores de -220 mV y demoró 8 días en volver al valor que éste adopta a potencial libre (-400 mV).

En cuanto a la corriente, la **Figura 25** muestra que la misma es muy pequeña al comienzo de la conexión y después crece hasta un valor que oscila entre $0,125$ y $0,075$ mA.m⁻².

4.3.1.1.2 Cupones de UNS304 con daño previo

Los cupones de acero inoxidable fueron sumergidos en agua de mar y se dejaron inicialmente a potencial libre de manera tal de registrar el ennoblecimiento de la aleación. La conexión a los respectivos ánodos se realizó una vez que las mismas se picaban para evitar que el daño se propague.

La conexión se mantuvo por un periodo de 120 días. Se registraron potenciales de ánodo y de cátodo, resistencia y corriente de la celda. Los registros de potenciales del cátodo y ánodo en función del tiempo se presentan en la **Figura 27**.

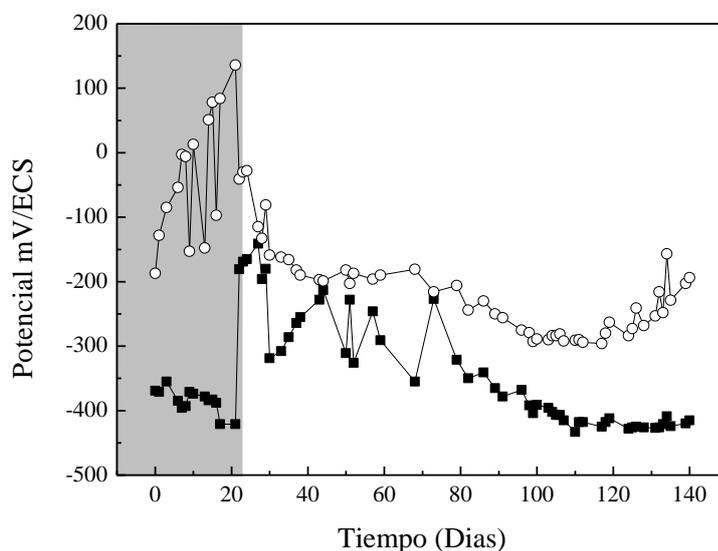


Figura 27. Evolución del potencial de cátodo y ánodo de la celda. (○) Electrodo de UNS304. (■) Electrodo de grafito. La zona gris corresponde al periodo de ennoblecimiento a potencial libre del cupón UNS304. A su vez, el potencial del ánodo en dicha región corresponde a un valor a potencial libre.

En la **Figura 28** se muestran conjuntamente el potencial del cátodo de UNS304 y la densidad de corriente de la celda inoxidable/grafito en función del tiempo de conexión.

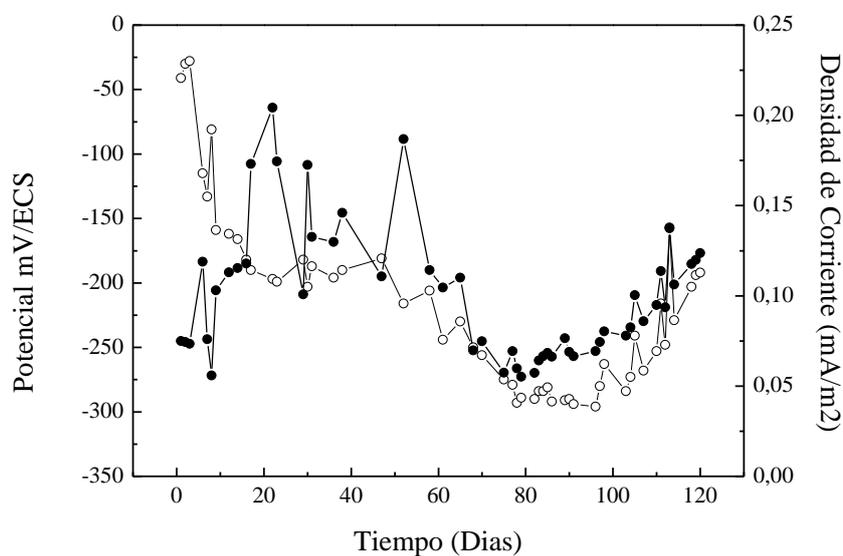


Figura 28. Evolución del potencial de cátodo y registro de corriente de la celda. (○) Electrodo de UNS304. (●) Densidad de corriente de la pila UNS304/Grafito.

La **Figura 29** muestra la evolución del potencial de cátodo y resistencia de la celda. Durante los primeros 10 días la resistencia se mantuvo en su máximo valor, 92,6 kΩ. Entre los días 10 y 52 se efectuó el ensayo de resistencias variables, por dicha razón se observan cambios bruscos de resistencia en los primeros 60 días, y en su finalización se mantuvo la resistencia nuevamente en su máximo valor.

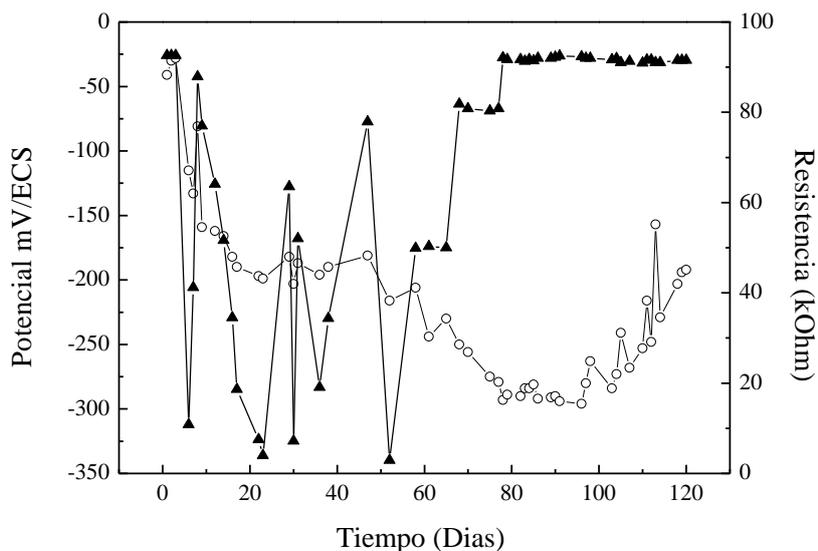


Figura 29. Evolución del potencial de cátodo y registro de la resistencia de la pila en función del tiempo de conexión. (○) Electrodo de UNS304. (▲) Resistencia.

En la **Figura 27** se puede apreciar la evolución del potencial del cupón de UNS304 y del electrodo de grafito. El cupón metálico se ennoblecó durante los primeros 20 días de exposición al agua de mar, mientras que el electrodo de grafito presentó una reducción de su potencial hasta un valor cercano a -420 mV.

Resulta importante remarcar que el electrodo de acero inoxidable se encontraba dañado al momento de la conexión (**Figura 30**) y en consecuencia el potencial al que se encontraba dicho cupón era de -50 mV. El electrodo de grafito que se utilizó como ánodo presentaba un potencial de -430 mV antes de la conexión.

Al momento de la conexión se produjo un aumento brusco del potencial del ánodo hasta un valor superior de -200 mV y esto imposibilitaba poder mantener el cupón a un potencial de protección (menor a -200 mV). En consecuencia se observa que el cátodo en los primeros días de conexión se mantiene entre valores de -50 mV y -100 mV hasta que el ánodo de grafito se puede adaptar a la densidad de corriente demandada. El mismo efecto puede apreciarse en el gráfico de corriente ya que se observa que la densidad de corriente aumenta durante los primeros 6 días y luego decae con el tiempo. Esa densidad de corriente inicial es suficiente como para poder polarizar el electrodo de grafito a potenciales más negativos que -200 mV. A medida que la corriente de la pila disminuye el electrodo de grafito adopta potenciales más negativos que el de protección pudiendo polarizar el cupón de la aleación metálica a los valores deseados.

La **Figura 30** muestra la evolución que presentó el daño corrosivo ubicado sobre una de las caras del cupón metálico. Se puede apreciar claramente que en ningún momento el daño se propagó o agudizó. Como resultado se obtuvo la protección de un cupón inicialmente dañado.

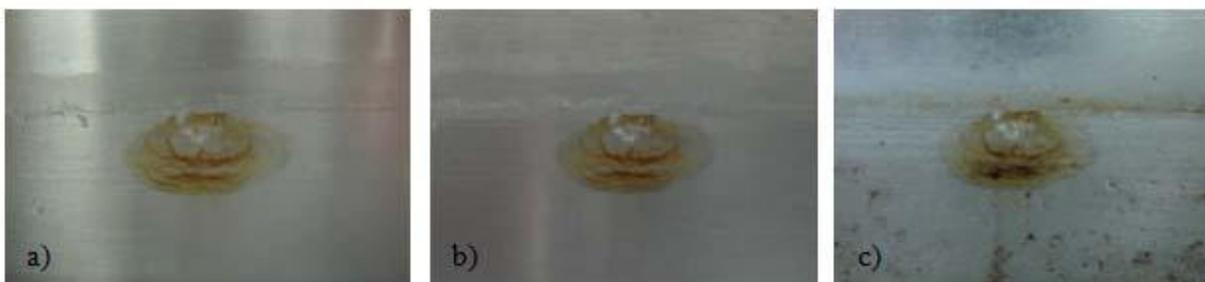


Figura 30. Evolución del daño presente en el cupón de UNS304 producido durante la etapa del ennoblecimiento. A) Día 21. B) Día 60. C) Día 130.

4.3.1.2 Ensayo de Resistencias Variables

Dicho ensayo se efectuó con el fin de determinar la corriente de protección de la aleación correspondiente como así también para determinar la capacidad de los ánodos para adaptarse a cambios bruscos en densidad de corriente.

Los resultados de la variación de la densidad de corriente y de los potenciales de cátodo y ánodo con las modificaciones efectuadas en resistencia se presentan en las **Figura 31** y **Figura 32** respectivamente.

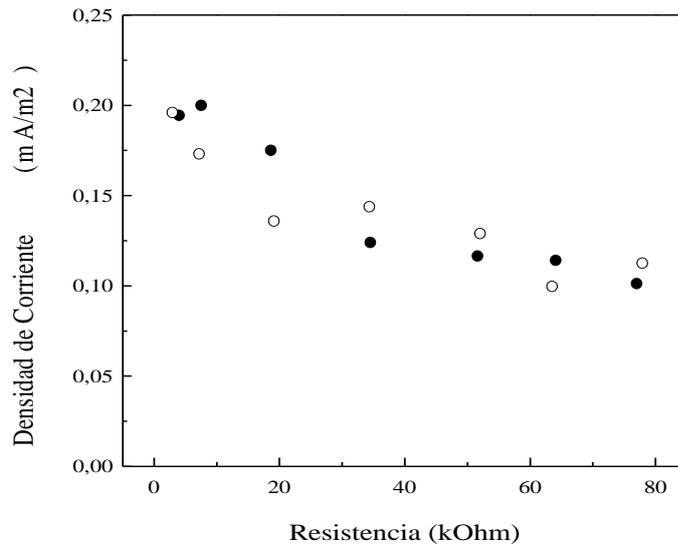


Figura 31. Gráfico de Densidad de Corriente vs. Resistencia para la celda UNS304/Grafito. (●) Densidad de Corriente obtenida con variación de resistencia secuencial. (○) Densidad de Corriente obtenida con variación de resistencia aleatoria.

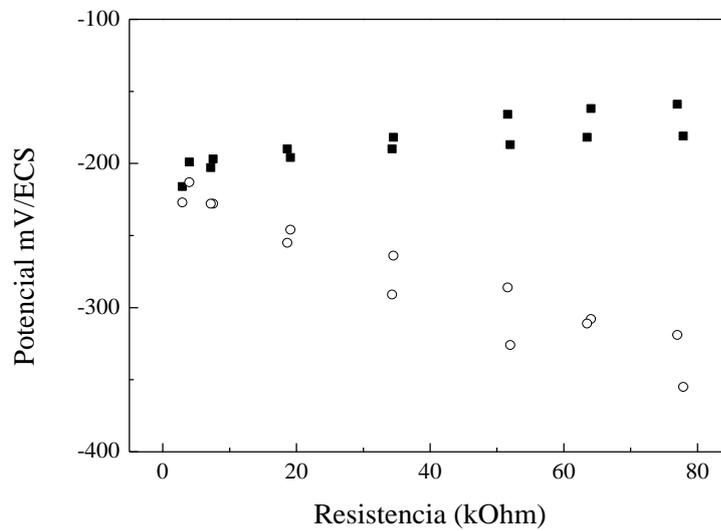


Figura 32. Gráfico de Potencial vs. Resistencia para la celda UNS304/Grafito. (■) Electrodo de UNS304. (○) Electrodo de Grafito.

De las figuras anteriores se puede ver claramente cómo aumenta la densidad de corriente y cómo disminuye la diferencia de potencial de la celda al disminuir la resistencia externa del circuito. Para la misma variación de resistencia ($80 \text{ k}\Omega - 2 \text{ }\Omega$) la corriente varió desde $0,10 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ hasta $0,20 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ y el potencial del cupón de UNS304 varió desde -160 mV hasta -210 mV .

Se necesitó una resistencia externa de $20 \text{ k}\Omega$ para poder llevar el potencial del electrodo a valores menores o iguales que el de protección. En conclusión la densidad de corriente necesaria para polarizar los cupones de acero inoxidable UNS304 al potencial de protección está comprendida entre $0,15 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ y $0,20 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$.

En cuanto a la capacidad de los electrodos de grafito para adaptarse a cambios bruscos de densidad de corriente, se puede afirmar que es óptima debido a que los valores de corriente y potencial no variaron en gran proporción con los cambios en resistencia secuencial y aleatoria.

4.3.1.3 Ensayo de Área de Protección

El resultado del ensayo de área de protección no fue satisfactorio. Se propuso proteger una relación de área del doble de la ensayada con anterioridad, 10 a 1, conectando el doble de área catódica con un electrodo de grafito de 10 cm . La conexión se efectuó en el mismo momento en que el cupón metálico fue expuesto a agua de mar. La **Figura 33** presenta los potenciales de ánodo y cátodo de la celda UNS304/Grafito.

Los resultados muestran que durante la etapa del ennoblecimiento el ánodo de grafito es incapaz de entregar corriente para poder contrarrestar el fenómeno del ennoblecimiento y en consecuencia el cátodo arrastra al ánodo hacia potenciales anódicos.

Luego para evitar la aparición de daño sobre el cupón de UNS304 se decidió reducir el área catódica a la mitad y en consecuencia retornar a la relación de área original de 5 a 1. Dicha reducción del área catódica permitió continuar con la protección de la misma forma que se había logrado con anterioridad para cupones con presencia y sin presencia de daño previo.

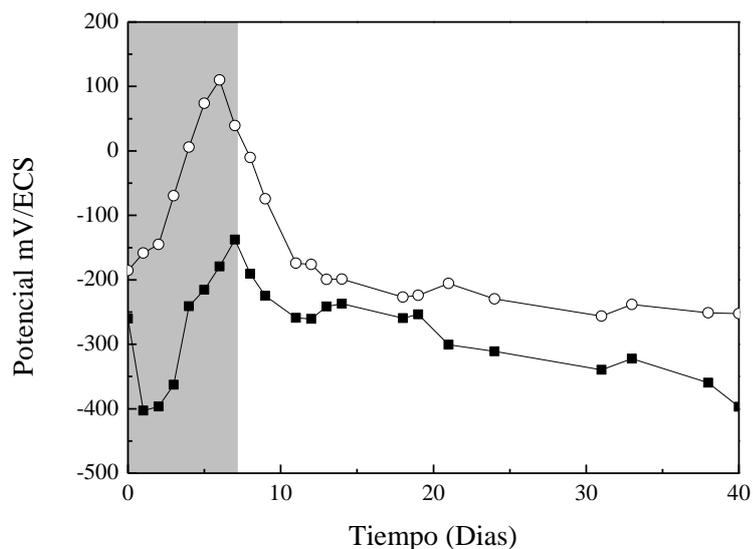


Figura 33. Evolución del potencial de cátodo y ánodo de celda UNS304/Grafito. (○) Electrodo de UNS304. (■) Electrodo de Grafito. La zona oscura corresponde a la relación de área catódica sobre anódica igual a 10. La zona clara corresponde a la relación de área catódica sobre anódica igual a 5.

4.3.2 Acero Inoxidable 316 (UNS316)

A diferencia del caso de los cupones de UNS304, los cupones de UNS316 fueron conectados en el preciso momento en que fueron expuestos a agua de mar.

La evolución de los potenciales de ánodo y cátodo se presentan en la **Figura 34** mientras que el registro de la corriente de celda conjuntamente con el potencial de cátodo se muestra en la **Figura 35**.

La **Figura 36** muestra la evolución del potencial de cátodo y resistencia de la celda para un electrodo de UNS316. Dicho espécimen fue sujeto al ensayo de resistencias variables durante los días 45 a 80. Posteriormente se requirió de una resistencia externa de mayor valor, razón por la cual se incrementó la misma de 100 k Ω a 300 k Ω .

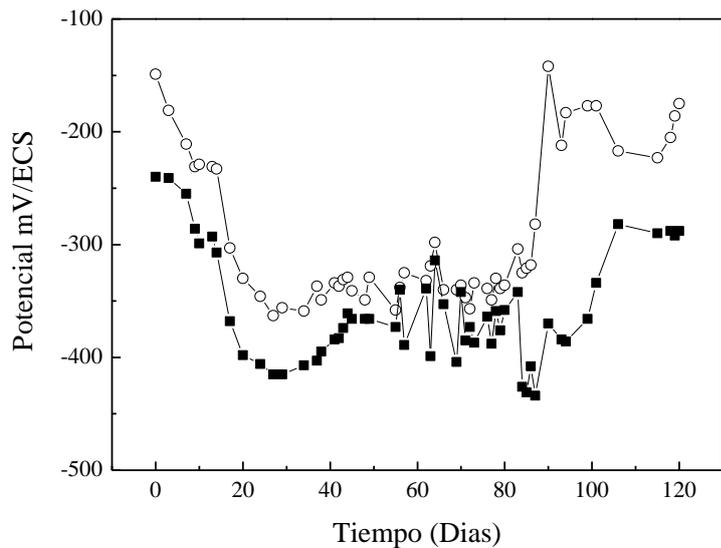


Figura 34. Evolución del potencial de cátodo y ánodo de la celda. (○) Electrodo de UNS316. (■) Electrodo de grafito.

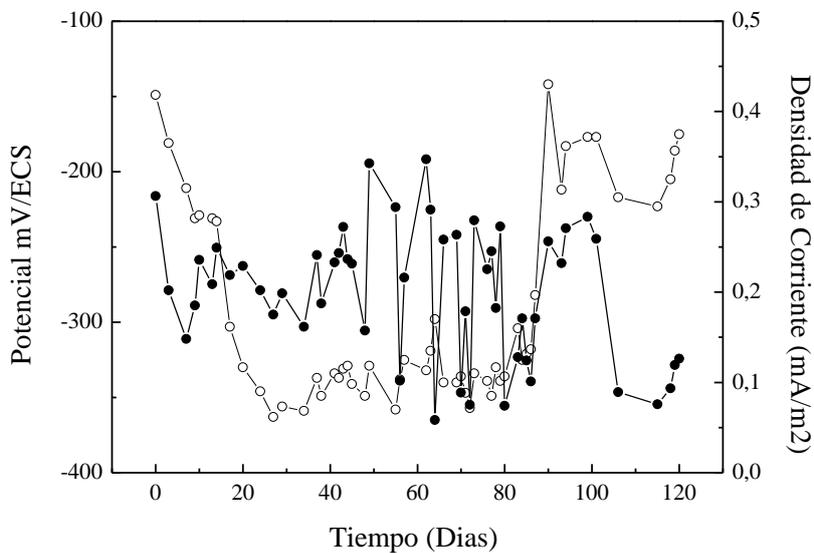


Figura 35. Evolución del potencial de cátodo y registro de corriente de la celda. (○) Electrodo de UNS316. (●) Densidad de corriente de la pila UNS316/Grafito.

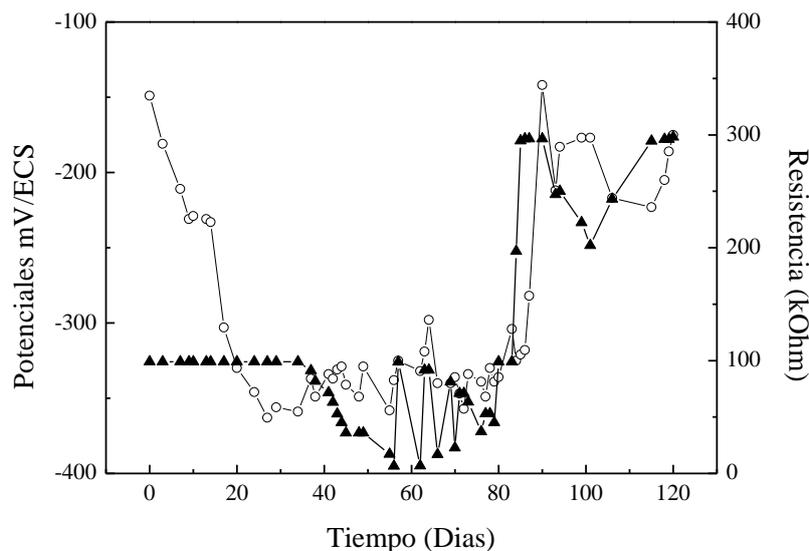


Figura 36. Evolución del potencial de cátodo y registro de la resistencia de la celda en función del tiempo de conexión. (○) Electrodo de UNS316. (▲) Resistencia.

Al igual que para el caso de UNS304 la densidad de corriente que circula por la celda durante los primeros días a partir del momento de la conexión es grande y luego decae lentamente con el tiempo. Este pico de corriente al momento de la conexión se manifiesta en la polarización del ánodo a un potencial de -250 mV mientras que el cátodo presenta un potencial mayor al de protección durante los primeros cinco días de conexión.

Una vez que el ánodo se adapta a esta demanda de corriente su potencial comienza a disminuir y así también el electrodo de acero inoxidable permitiendo mantener el potencial del mismo a un valor menor o igual al de protección.

4.3.2.1 Ensayo de Resistencias Variable

Los resultados para los cupones de acero inoxidable UNS316 se muestran en la **Figura 37** y **Figura 38**.

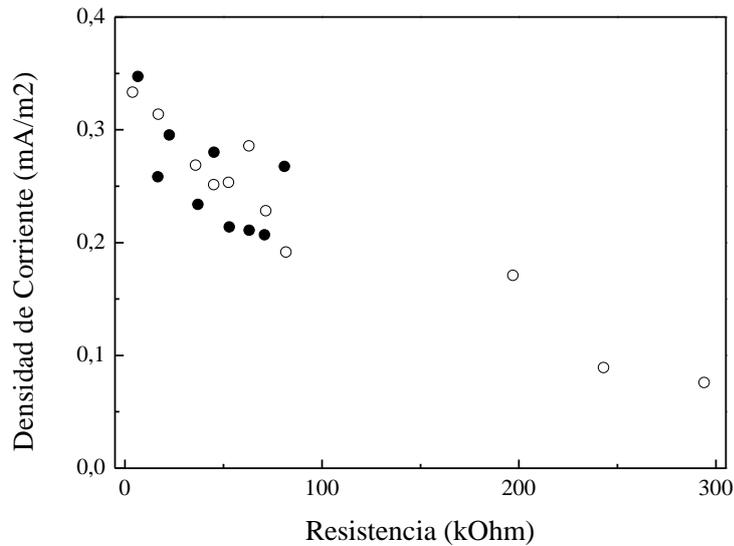


Figura 37. Gráfico de Densidad de Corriente vs. Resistencia para la celda UNS316/Grafito. (●) Densidad de Corriente obtenida con variación de resistencia secuencial. (○) Densidad de Corriente obtenida con variación de resistencia aleatoria.

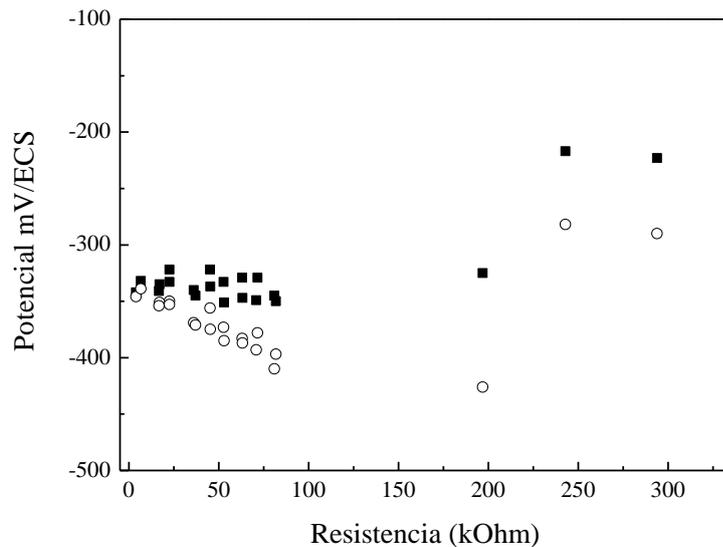


Figura 38. Gráfico de Potencial vs. Resistencia para la celda UNS316/Grafito. (■) Electrodo de UNS316. (○) Electrodo de Grafito.

Los resultados muestran que para la misma variación de resistencia ($81 \text{ k}\Omega - 5 \text{ }\Omega$) la corriente varió desde $0,20 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ hasta $0,35 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ y el potencial del cupón de UNS316 varió desde -325 mV hasta -350 mV .

Esta aleación presentó diferencias respecto de la UNS304. En primer lugar, se ve claramente que para la aleación UNS316 es suficiente una resistencia de $80 \text{ k}\Omega$ para polarizarla a

potenciales menores que el de protección, mientras que para el caso de UNS304 requiere un valor de resistencia de 20 k Ω para lograr tal fin. En segundo lugar, los valores de densidades de corriente encontrados son superiores que para el caso anterior pero dichos valores no son comparables con los anteriores debido a que esa densidad de corriente alcanza para polarizar el electrodo a potenciales de -350 mV y no a -200 mV.

Si bien con una resistencia de 80 k Ω alcanza para mantener los electrodos de UNS316 en valores de potenciales menores que el potencial de protección propuesto (potenciales entre -300 y -350 mV) la corriente que se consume es muy grande. Para ello se optó por incrementar la resistencia a 200 k Ω y posteriormente a 300 k Ω de manera tal de reducir la corriente de la pila y alcanzar así valores de potenciales cercanos a -200 mV. La resistencia se aumentó hasta 300 k Ω a partir del día 100 de conexión y eso se tradujo en una disminución de la corriente de protección como así también en un aumento del potencial hasta los valores deseados inicialmente.

En conclusión la densidad de corriente necesaria para polarizar los cupones de acero inoxidable UNS316 al potencial de protección es 0,075 mA.m⁻².

4.3.3 Aleación C-2000 (UNS N06200)

La conexión de los cupones de la aleación C-2000 se efectuó una vez que las piezas se encontraban expuestas a agua de mar por un periodo de 80 días. Los dos cupones utilizados presentaban ennoblecimientos de +270 mV al momento de la conexión sin evidencia de daño en sus superficies. La conexión se efectuó con la máxima resistencia de 100 k Ω .

Las **Figura 39** y **Figura 40** muestran el registro de los potenciales de ánodo y cátodo, y la corriente de celda C-2000/grafito. La **Figura 41** muestra la evolución del potencial de cátodo y resistencia de la celda para un electrodo de UNS N06200.

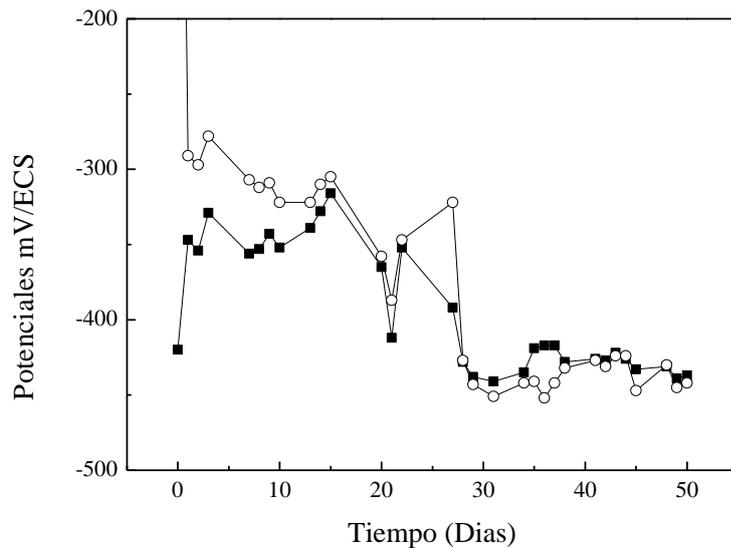


Figura 39. Evolución del potencial de cátodo y ánodo de la celda UNS N06200/Grafito. (○) Electrodo de UNS N06200. (■) Electrodo de grafito. La conexión se mantiene hasta el día 28 en que se produce la inversión de los potenciales de la pila. Desde el día 28 al 50 los electrodos se mantienen a potencial libre.

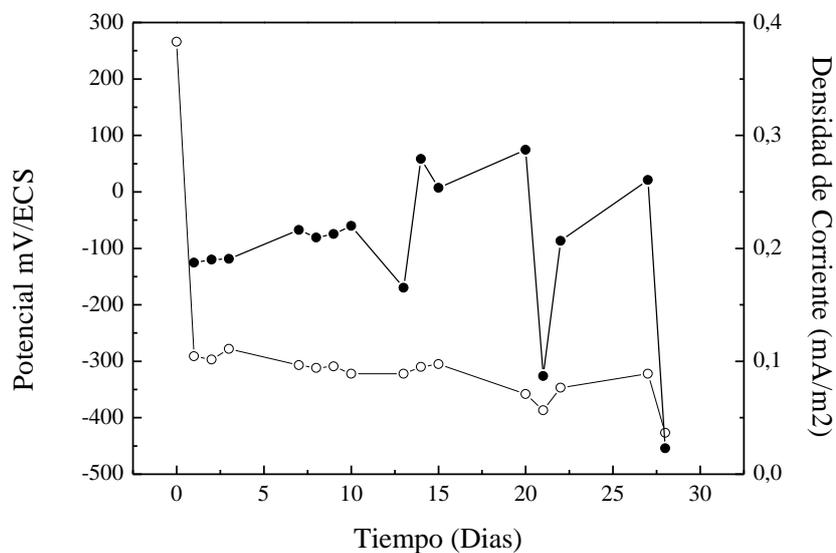


Figura 40. Potencial de cátodo y registro de corriente de la celda. (○) Electrodo de UNS N06200. (●) Corriente de la pila UNS N06200/Grafito. El tiempo presente en el eje de abscisas corresponde al tiempo de conexión.

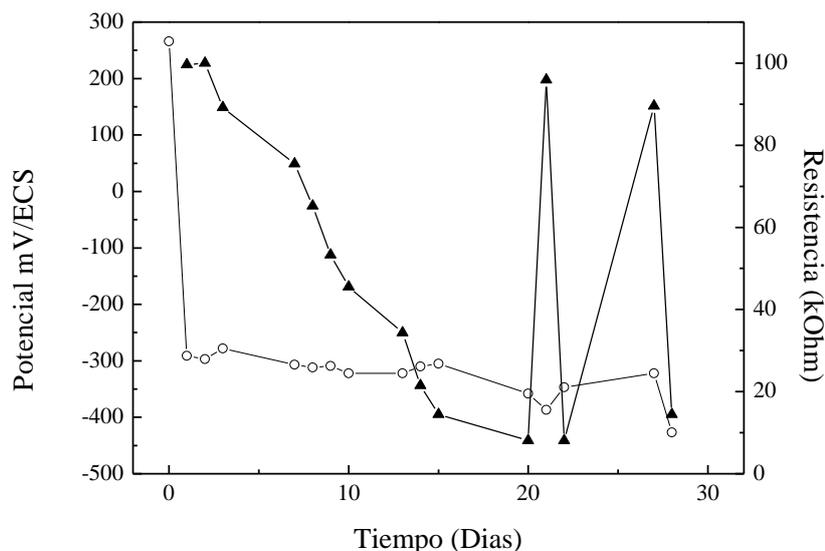


Figura 41. Evolución del potencial de cátodo y registro de la resistencia de la pila en función del tiempo de conexión. (○) Electrodo de UNS N06200. (▲) Resistencia.

Las dos celdas de C-2000/Grafito que se utilizaron mostraron un mismo efecto que impidió continuar con la conexión de la misma por 120 días. Los potenciales de cátodo y ánodo se invirtieron produciendo que el cupón de la aleación C-2000 pase a ser el ánodo de la celda y el electrodo de grafito pase a ser el cátodo de la misma. En consecuencia, se optó por desconectar las respectivas celdas y esperar a que los potenciales de ambos electrodos se estabilicen en los potenciales que adoptan normalmente en dicha condición. El electrodo de grafito retornó a su potencial de equilibrio (-430 mV) pero no así los cupones de C-2000 que se mantuvieron a potenciales más negativos que el del electrodo de grafito. Esto imposibilitó que se pueda volver a efectuar la conexión. Lo más llamativo fue la ausencia absoluta de daño corrosivo en sus superficies.

El potencial del electrodo de la aleación C-2000 estaba en un valor de +270 mV y necesitó tan sólo de dos días para polarizarlo hasta -300 mV con una resistencia de 90 kΩ. A los dos días de conexión se comenzó con el ensayo de resistencias variables y fue bajo este ensayo que se produjo la inversión de los potenciales de la pila.

La corriente que se registró corresponde a la corriente necesaria para polarizar la aleación hasta un valor de -300 mV, dicho valor es $0,20 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$. En consecuencia la corriente que se necesitaría para mantener el potencial de los cupones en valores del potencial de protección sería todavía menor que la registrada con anterioridad.

5. Discusión de Resultados

5.1 Caracterización de electrodos de grafito

El estudio de las SMFC ha indicado que son varias las reacciones que contribuyen a la generación de corriente eléctrica. Entre ellas se destacan la oxidación de especies reducidas originadas por efecto de microorganismos, la oxidación microbiana de materia orgánica y la oxidación microbiana de S^0 a SO_4^{2-} . Los electrones liberados en dichos procesos, son capturados por el ánodo y se genera una corriente en un circuito eléctrico. (De Schamphelaire L. , Rabaey, Boeckx, Boon, & Verstraete, 2008).

Se ha encontrado la presencia de diferentes comunidades microbianas al incrementar la profundidad del ánodo (Reimers, Tender, Fertig, & Wang, 2001). En dichos estudios se muestra además el incremento de la concentración de especies reducidas de sulfuros (HS^-) con el aumento de profundidad en el sedimento marino. Otros autores han encontrado la presencia de depósitos de sulfuros en las vecindades de los ánodos (Orfei, Simison, & Busalmen, 2006).

Los resultados voltamétricos indican que la generación de corriente está directamente relacionada con la concentración o cantidad de especies reducidas ubicadas en la vecindad del electrodo de grafito. La **Figura 17** muestra las diferencias encontradas entre un electrodo de grafito a potencial libre y otro utilizado como ánodo para proteger una aleación de acero inoxidable. La marcada diferencia en el pico de oxidación (-300 mV – 0 mV) se debe esencialmente a que en el caso del electrodo a potencial libre, su superficie se encuentra en contacto con especies reducidas de sulfuros mientras que en el electrodo utilizado como ánodo parte de esas especies se encuentran oxidadas.

Se ha encontrado que el proceso de oxidación que suministra electrones al electrodo de grafito ocurre entre potenciales de -300 mV y 0 mV. Los resultados de la cronopotenciometrías a

alta densidad de corriente (**Figura 16**) muestran que los procesos de oxidación entre diferentes electrodos son completamente diversos. Esta situación hace muy difícil el estudio del proceso biológico involucrado en la generación de corriente, razón por la cual los resultados aquí presentados no permiten aportar mayor definición acerca del mismo. Sin embargo, avanzan sobre la determinación del comportamiento y rendimiento de los electrodos de grafito en contacto con dicho proceso biológico ante una demanda de corriente determinada.

Con relación a la evolución del potencial de los electrodos de grafito, se puede afirmar que el período de estabilización no estará presente en una aplicación real (**Figura 12**). Esto es producto de la manipulación de la arena y en consecuencia se necesitó de un período de acondicionamiento para obtener un sedimento biológicamente maduro y con un potencial redox adecuado. Ensayos posteriores no mostrados indican que los electrodos enterrados *de nuevo* en un sedimento maduro adoptan rápidamente un potencial muy negativo

Los ensayos cronopotenciométricos efectuados sobre los electrodos de grafito en sedimento estabilizado aportan información acerca de la capacidad de entrega de corriente de los mismos. Los mismos pueden sostener una demanda de corriente de $1.5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ por una duración de diez horas (**Figura 13**) alcanzando potenciales de estabilización próximos a -200 mV . Si en cambio la demanda se incrementa a $2.5 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$, los electrodos son capaces de suministrar esa densidad de corriente pero sin lograr el mantenimiento del potencial en la zona óptima de protección (**Figura 14**).

Además, se concluyó que el potencial no tiene relación con la capacidad de entrega de corriente del electrodo de grafito. En la **Figura 15** se muestra que electrodos con potenciales de circuito abierto muy negativos (-450 mV/ESC) se polarizaban a valores cercanos a -100 mV luego de 10 horas, mientras que otros electrodos con potenciales más positivos (-300 mV/ESC) se polarizaban a potenciales cercanos a -200 mV luego de 10 horas.

La demanda de corriente más alta correspondió a la de la aleación UNS304 (**Figura 24**). La misma está ubicada en el rango de $0,15 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ y $0,20 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ (Cabe aclarar que dichos valores están reportados con relación al área catódica). Considerando el área de los ánodos, la densidad de corriente demandada asciende a $0,80 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$. Dicha corriente fue entregada por un ánodo durante un período de 120 días.

Cabe resaltar que la demanda de corriente en condiciones reales es bastante diferente que la correspondiente a los ensayos cronopotenciométricos. Varios autores afirman que las SMFC pueden ser utilizadas como fuente de corriente eléctrica para alimentar dispositivos de bajo amperaje y sobre todo por periodos prolongados. La ventaja que éstas presentan, frente a otras

fuentes, es en su utilización en lugares remotos como en el medio del océano. (De Schamphelaire L., Rabaey, Boeckx, Boon, & Verstraete, 2008)

El suministro de energía de los ánodos de grafito para las celdas conformadas por los electrodos de UNS304 y UNS316 se muestra en la **Figura 42**.

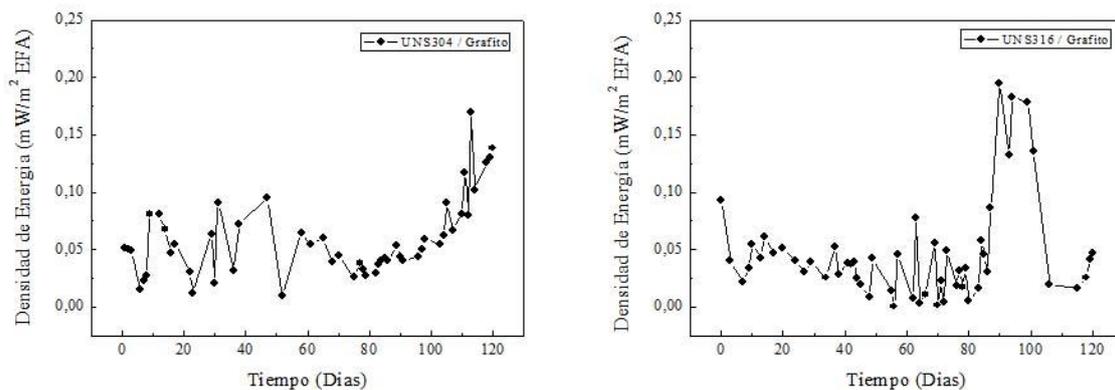


Figura 42. Evolución de la densidad de energía en el tiempo para las celdas de UN304/Grafito (Izquierda) y UNS316/Grafito (Derecha).

La energía promedio que puede suministrar una SMFC está en el orden de 10 a 20 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$. (Reimers, Tender, Fertig, & Wang, 2001). Con lo cual, el suministro de energía de los electrodos está en orden del 1% de la máxima obtenida. Esto demuestra que el rendimiento de los ánodos ha sido el óptimo para cumplir los objetivos planteados y que las condiciones en las cuales los mismos suministraban corriente no era para nada exigente. Es importante mencionar el hecho de que los valores de densidad de energía obtenidos por otros autores no provienen de procesos puramente naturales. En muchos casos, las reacciones de oxidación se encuentran estimuladas con el objetivo de obtener una densidad de energía superior.

El potencial que adopta el electrodo de grafito cuando éste está conectado en la celda depende fundamentalmente de la evolución del potencial del cátodo. Las variaciones en el potencial del cátodo producen modificaciones en el potencial del ánodo. Si el potencial del cátodo crece por encima del potencial de protección, la resistencia externa del circuito se debe reducir para permitir el pasaje de mayor cantidad de corriente. Estas variaciones en el potencial del cátodo se manifiestan en variaciones en resistencia externa del circuito para proteger la aleación correspondiente.

El potencial del electrodo metálico (Cátodo) se ve perturbado por la presencia del biofilm, no sólo por el fenómeno del ennoblecimiento, sino también por las variaciones del

potencial del día con relación a la noche. Se ha reportado que la irradiación del agua de mar con luz elimina la capacidad de biofilm de producir el ennoblecimiento. Se conoce que el ennoblecimiento se produce fundamentalmente como resultado de procesos fotoquímicos y que el mismo procede durante la ausencia de luz, ó sea durante la noche. (Eashwar, 1995)

La **Figura 43** muestra la evolución del potencial de electrodos de UNS316 a potencial libre registrados de manera continua con una placa de adquisición conectada a una PC.

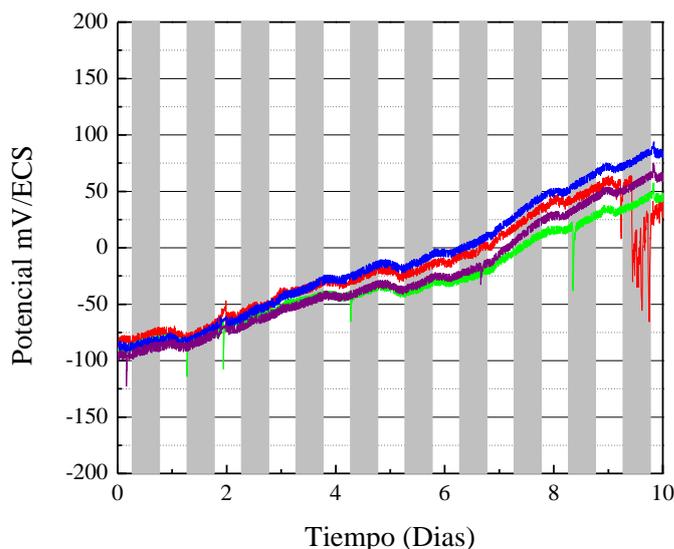


Figura 43. Evolución del potencial de electrodos de UNS316 expuestos en agua de mar a potencial libre. No sólo se observa la presencia del fenómeno de ennoblecimiento sino también la variación del potencial con el día/noche. Las zonas oscuras corresponden al período nocturno mientras que las zonas blancas corresponden al período diurno.

Suponiendo un efecto de la fotosíntesis realizada por los biofilms insipientes sobre las chapas, habría dos variables que podrían estar produciendo el efecto presentado en la **Figura 43**, el pH y la concentración de oxígeno. Un aumento de la concentración de oxígeno eleva el potencial porque aporta sustrato para la reducción electroquímica, en tanto que un aumento de pH baja el potencial. El aumento de pH se produce porque la fotosíntesis consume el CO_2 disuelto en el líquido para producir materia orgánica.

El ensayo de resistencias variables tenía como objetivo obtener información acerca de la capacidad que presentan los ánodos para adaptarse a una demanda abrupta de corriente, como puede ser la producida por la variación día/noche del potencial. Los resultados aquí presentados muestran que los ánodos de grafito responden satisfactoriamente al tener capacidad para adaptarse a una demanda correspondiente.

5.2 Ennoblecimiento – Comportamiento las aleaciones a potencial libre

Todos los modelos propuestos al presente consideran que el ennoblecimiento depende, o de la producción microbiológica de un oxidante con un valor de potencial de oxido-reducción más positivo que el oxígeno, o bien de una catálisis de la reducción de este último por acción de los microorganismos. Ambas opciones en condiciones particulares conducen a un incremento potencial de las corrientes de reducción en una interface en la que las corrientes anódicas están limitadas por el comportamiento pasivo del material. Este incremento se manifiesta entonces como un corrimiento del potencial de corrosión hacia valores más positivos, más nobles.

Es sabido que las superficies expuestas a aguas naturales son inmediatamente colonizadas por microorganismos. En el presente trabajo se evidenció el aumento de microorganismos sobre la superficie de cupones metálicos mediante espectroscopía UV-visble (**Figura 22**) y microscopía óptica (**Figura 23**). Los picos de absorbancia del ensayo UV-Visibles se pueden atribuir a pigmentos como la clorofila, que tienen un máximo de absorción en el azul entorno a los 400-500 nm y otro en la zona roja del espectro a 600-700 nm. (Moore, Clark, & Kingsley, 1995). Estos datos indican la presencia de microorganismos fotosintéticos sobre las muestras e indican además que la cantidad de éstos aumenta con el tiempo de exposición. Además, es conocido el hecho de la ausencia del ennoblecimiento en aguas estériles, lo que da la pauta de que el proceso está estrechamente relacionado con la actividad biológica presente en ellas (Xiangbo, Jia, Wei, & Hongren, 2007).

Algunos autores (Mollica, Trevis, Traverso, & Ventura, 1989) relacionaron el incremento del potencial de las aleaciones con el incremento de la actividad respiratoria del biofilm. Incluso encontraron que la tasa de crecimiento de la actividad respiratoria era análoga a la del potencial, alcanzando un estado estacionario después de 10 días de exposición. También encontraron una relación entre el ennoblecimiento y la temperatura, que indica que el ennoblecimiento no se produce para temperaturas superiores a 40°C. Esto indica que un aumento de temperatura hasta valores superiores a éste tendría el mismo efecto que la limpieza mecánica y la utilización de biocidas.

Durante años se han registrado el ennoblecimiento de diversos metales o aleaciones con diferentes resistencias a medio marinos, como aceros inoxidable de diversos grados, aleaciones de Ni-Cr-Mo, platino, oro, paladio, cromo, titanio y níquel. También se ha reportado que las aleaciones resistentes la corrosión en medios marinos (Algunos aceros inoxidable y aleaciones de Ni-Cr-Mo) pueden mantener el ennoblecimiento sin presentar incremento en la susceptibilidad a la corrosión localizada. En cambio, los aceros inoxidable con resistencia intermedia pueden mantener el ennoblecimiento por un periodo y luego fallar por inicio de corrosión localizada.

Finalmente, las aleaciones menos resistentes de aceros inoxidable, pueden fallar antes de alcanzar valores máximos de ennoblecimiento. (Little, Lee, & Ray, 2008)

En la literatura se han reportado varios valores máximos de ennoblecimiento para diversos materiales. Sin embargo, ellos no son comparables ya que el mismo depende de las condiciones del agua a la cual el material fue expuesto. Entre dichas condiciones, se encuentran la temperatura, el porcentaje salino, la composición química, la profundidad de inmersión y la velocidad de agitación.

En el presente trabajo se encontró que los cupones de UNS304 a potencial libre presentaron dos comportamientos diferentes. Algunos de ellos pudieron alcanzar potenciales máximos de ennoblecimientos y mantenerlos por varios días, mientras que otros fallaron antes de alcanzarlos. En el caso de los cupones de UNS316 todos alcanzaron máximos potenciales de ennoblecimiento y lo pudieron mantener por varios días antes de que aparezcan evidencias de daño en sus superficies. Por último, quedó demostrado que la aleación C-2000 (Aleación de Ni-Cr-Mo) presenta alta resistencia a este tipo de medios debido al mantenimiento prolongado a potenciales ennoblecidos sin aparición de daño durante el periodo de exposición.

La ausencia de daño localizado en aleaciones resistentes de Ni-Cr-Mo puede deberse a que en ningún momento el potencial de ennoblecimiento máximo logró superar el potencial de picado de dicha aleación, razón por la cual no se inició el ataque. (Sedricks & Dudt, 2001)

Los resultados de los ensayos potenciodinámicos de picado y repasivación indicaron que la aleación C-2000 presenta la mayor resistencia a medios marinos, seguida por el acero inoxidable UNS316 y finalmente el UNS304. En conclusión, se puede relacionar el tiempo de permanencia del ennoblecimiento con la resistencia de las respectivas aleaciones a los medios marinos. A mayor resistencia a medios marinos, mayor es el tiempo de permanencia del ennoblecimiento.

Los resultados de los ensayos de picado y repasivación no son comparables con el comportamiento de las aleaciones frente a la exposición a aguas naturales. Los ensayos fueron realizados con agua de mar natural del sistema pero con aleaciones que presentaban superficies completamente limpias y libres de microorganismos. Se ha reportado que el comportamiento anódico también se ve perturbado por la presencia del biofilm modificando el potencial de picado o ruptura. (George, Muraleedharan, Parvathavarthini, Khatak, & Rao, 2000)

El ennoblecimiento que se produce como consecuencia de la actividad biológica de los microorganismos marinos tiene un efecto directo sobre la corriente catódica necesaria para polarizar las aleaciones hasta el nivel deseado. Varios autores (Bergel, Féron, & Mollica, 2005), (Johnsen & Bardal, 1985) reportaron la evolución de la densidad de corriente sobre electrodos

polarizados a potencial constante. En ella se detecta una primera zona de inducción en la cual la densidad de corriente permanece cercana a 0. Posteriormente, una zona de crecimiento pronunciado y finalmente, un estadio de la densidad de corriente que se alcanza a los pocos días.

5.3 Protección Catódica de las aleaciones

Los criterios que se han aplicado para proteger catódicamente los aceros inoxidable y demás aleaciones activo-pasivas, como son las de Cr-Ni-Mo, son sumamente diferentes. En muchas situaciones se ha llegado a implementar el criterio de protección correspondiente al acero al carbono -850 mV (vs Cu/CuSO₄). Esto origina dos problemas, el primero es la extremadamente alta demanda de corriente para mantener la polarización y el segundo, es la fragilización por hidrógeno.

Se ha reportado que es factible proteger aleaciones de alta resistencia a medios salinos (254 SMO, Sanicro 28) hasta potenciales de +100 mV ECS evitando la aparición de daño por corrosión por rendijas (Johnsen & Bardal, 1985). La protección a dicho potencial, comparado con el potencial de protección adoptado de -200 mV/ECS, provocaría una reducción en la corriente necesaria para mantener la polarización.

Si bien no existe un criterio definido acerca del potencial de protección de aceros inoxidable, se cuenta con información de bibliografía acerca del comportamiento catódico de ellos al estar polarizados a diversos potenciales. Se observa que para un mismo potencial, la mayor diferencia que se encuentra es en el requerimiento de densidad de corriente.

La NACE (*The National Association of Corrosion Engineers*) establece un criterio de potencial mínimo para aceros inoxidable auténticos para tuberías offshore de -300 mV/ECS para aquellos que presenten altos contenidos de elementos de aleación y de -500 mV/ECS para aquellos que tengan bajo contenido de elementos de aleación. Según dicho criterio, el rango de densidad de corriente que se debe aplicar para temperaturas de 20°C es de 40 mA.m⁻² – 75 mA.m⁻². (Rippon, 2004)

Nuestros resultados muestran que el acoplamiento del acero inoxidable con los ánodos de grafito puede aportar la componente anódica necesaria para evitar la acción del biofilm que recubre a la aleación. En consecuencia el método de protección propuesto resultó exitoso evitando la presencia de daño corrosivo. Además, la fuente de energía utilizada es renovable y sumamente económica cuyo único costo es el del electrodo de grafito y la instalación de la conexión.

También se demostró que la densidad de corriente necesaria para proteger dichas aleaciones es sumamente inferior a las reportadas en bibliografía. Se utilizaron densidad de corriente del rango de $0,05 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ – $0,20 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$ para proteger cupones de UNS304 y UNS316. Además, quedó registrado que es posible proteger aleaciones con presencia de daño previo, siendo ésta última situación la menos deseada.

No se pudo observar el incremento de corriente producido por la adhesión de microorganismos a la superficie de la aleación debido a las constantes variaciones del potencial de cátodo de las pilas. Para tal fin se requeriría que la resistencia externa del circuito fuera modificada automáticamente.

Por último, se observó que la protección de las aleaciones de Ni-Cr-Mo con celdas de combustible no fue satisfactoria. Más aún, considerando que dicha aleación no requirió en ningún momento de protección catódica dado que en ningún momento se evidenció la presencia de daño localizado sobre su superficie. Los ensayos de picado y repasivación (**Figura 18**) mostraron que el camino de crecimiento del potencial y reducción del mismo era prácticamente el mismo, o sea que no existía histéresis. Como consecuencia, la resistencia de dicha aleación a medios marinos es alta. La utilización de dichas aleaciones en contacto con aguas naturales se podría recomendar para aquellas zonas o regiones de estructuras en las cuales la implementación de un sistema de protección catódica no sea factible desde el punto de vista del diseño, y en cambio la única alternativa posible fuera seleccionar materiales adecuados para evitar la aparición de daño corrosivo.

6. Conclusiones

En primer lugar, la utilización de energías no convencionales, de muy bajo costo y amigable con el medio ambiente constituye un punto importante del presente trabajo. La información obtenida acerca de esta fuente de energía es sumamente importante, ya que por el momento no existe información acerca del comportamiento de la misma. Se obtuvo información sumamente relevante acerca del rendimiento de los ánodos frente a demandas determinadas de corriente que permitieron trazar los límites del sistema de protección, en cuanto a la relación de área que es posible proteger. Además, se ha comprobado la factibilidad que presentaron los ánodos para mantener el potencial de los aceros inoxidable en regiones seguras para evitar la presencia de daño corrosivo.

En segundo lugar, se avanzó en la determinación del comportamiento que presentan los aceros inoxidable y la aleación de Ni-Cr-Mo expuestas a agua de mar natural. Un punto esencial es la caracterización del ennoblecimiento de las respectivas aleaciones ya que las aleaciones sufrieron fallas como consecuencia directa de este fenómeno. El comportamiento de las aleaciones expuestas a agua de mar natural permitió elaborar un ranking de resistencia a medios marinos de suma importancia para realizar la selección de materiales de dispositivos o equipos que van a estar en contacto con aguas naturales.

Finalmente, los resultados aquí presentados aportan información útil para la implementación de un sistema de protección catódica para proteger aceros inoxidable en agua de mar. Los valores de corriente reportados indican la factibilidad de la utilización de un sistema de protección catódica por celdas sedimentarias de combustible aplicado a un dispositivo de área esencialmente chica. Se determinó que la relación de área a proteger es la relación de área de cátodo sobre área de ánodo igual a cinco. Se encontraron resultados no satisfactorios para proteger mayores relaciones de área. Adicionalmente, dichos parámetros son útiles para la implementación de un sistema de protección catódica de aceros inoxidable utilizando un sistema de corriente impresa.

7. Referencias

- Bergel, A., Féron, D., & Mollica, A. (2005). Catalysis of oxygen reduction in PEM fuel cell by seawater biofilm. *Electrochemistry communication* , 900-904.
- De Schampelaere, L., Rabaey, K., Boeckx, P., Boon, N., & Verstraete, W. (2008). Outlook for benefits of sediment microbial fuel cells with two bio-electrodes. *Microbial Biotechnology* , 446-462.
- Eashwar, M. (1995). Sunlight irradiation of seawater eliminates ennoblement-causation by biofilms. *Biofouling* , 215-221.
- George, R., Muraleedharan, P., Parvathavarthini, N., Khatak, H., & Rao, T. (2000). Microbiologically influenced corrosion of AISI type 304 stainless steels under fresh water biofilms. *Materials and Corrosion* , 213-218.
- Heselmans, J. (2006). Performance of stainless steel in marine applications. *Stainless Steel World* , 2-5.
- Huerta, E. O. (1997). *Corrosión y degradación de materiales*. Madrid: Síntesis.
- Johnsen, R., & Bardal, E. (1985). Cathodic Properties of different stainless steels in natural seawater. *Corrosion* , 296-302.
- Jones, D. (1992). *Principles and prevention of corrosion*. New York: MacMillan Publishing.
- Little, B. J., & Lee, J. S. (2007). *Microbiologically Influenced Corrosion*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Little, B. J., Lee, J. S., & Ray, R. I. (2008). The influence of marine biofilms on corrosion: A concise review. *Electrochimica Acta* , 2-7.
- Mollica, A., Hostis, V., & Féron, D. (2002). From the mechanism of the biocorrosion of stainless steels in seawater to corrosion test methods. *15 h International Corrosion Congress*. Grenade, Spain.

Mollica, A., Trevis, A., Traverso, E., & Ventura, G. (1989). Cathodic performance of stainless steels in natural seawater as a function of microorganism settlement and temperature. *Corrosion Science* , 48-56.

Orfei, L. H., Simison, S., & Busalmen, J. P. (2006). Stainless Steels can be cathodically protected using energy stored at the marine sediment/seawater interface. *Environmental Science & Technology* , 6473-6478.

Reimers, C. E., Tender, L. M., Fertig, S., & Wang, W. (2001). Harvesting Energy from the marine sediment-water interface. *Environmental science & technology* , 192-195.

Rippon, I. (2004). New ISO Cathodic Protection Standard for offshore pipelines. *Corrosion* , 1-10.

Roberge, P. R. (2000). *Handbook of corrosion engineering*. New York: McGraw-Hill.

Sedricks, A., & Dudt, P. (2001). Corrosion Resistance, coating, and magnetic property issues of nonmagnetic austenitic stainless steels for ship hulls. *Corrosion* , 84-91.

Smith, W. F. (1992). *Structure and Properties of Engineering Alloys* . McGraw-Hill College.

Xiangbo, L., Jia, W., Wei, W., & Hongren, W. (2007). Ennoblement of stainless steel in natural – A new explanation. *Materials and Corrosion* , 29-32.