



## ESTUDIO COMPARATIVO DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE A95083 EN AGUAS DEL LAGO DE MARACAIBO MEDIANTE DIFERENTES TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Rodríguez Moreno Henry<sup>1,2</sup>, Duque Casanova Zoilabet<sup>1</sup>, Aiello Mazzarri Cateryna<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Fundación Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas, INZIT. Laboratorio de Biodeterioro. Km 15 vía La Cañada de Urdaneta, Maracaibo, 4011-Venezuela.

<sup>2</sup>Universidad Centroccidental "Lisandro Alvarado", Barquisimeto, 3001-Venezuela.

<sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Bioquímica. Escuela de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia, Maracaibo, 4011-Venezuela. Correo

electrónico: [hrodrigu@ucla.edu.ve](mailto:hrodrigu@ucla.edu.ve)

ASA/EX -2017-10

Recibido: 16-06-2017

Aceptado: 11-12-2017

### RESUMEN

Las técnicas electroquímicas, contrario a la técnica gravimétrica, permiten determinar de manera rápida y fiable el comportamiento corrosivo de diferentes materiales en medios específicos, por lo cual históricamente se han venido implementando de forma creciente. Sin embargo, se hace necesario corroborar la correlación existente entre los valores obtenidos por diferentes técnicas en medios ambientes naturales característicos, como es el caso del Lago de Maracaibo debido a la biodiversidad existente. Es por ello que se efectuó un estudio comparativo entre las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización lineal y polarización cíclica, midiendo el comportamiento de la resistencia de interfase de la aleación de aluminio A95083, de procedencia importada y ampliamente empleada en aplicaciones marinas. La fase experimental se realizó con un conjunto de ensayos a nivel de laboratorio, empleando una celda electroquímica convencional de tres electrodos, acoplada a un potenciostato. El procesamiento de los datos y su análisis dinámico y sistemático y el empleo del Modelo Lineal General de ANOVA, permitió corroborar que no existen diferencias significativas en los valores de la resistencia de interfase obtenidos a través de las diferentes técnicas electroquímicas empleadas, lo cual concuerda con lo encontrado en otras investigaciones.

**Palabras claves:** ANOVA GLM; Aleaciones de Aluminio; Lago de Maracaibo; Resistencia de Interfase.



## COMPARATIVE STUDY OF THE RESISTANCE TO THE CORROSION OF A95083 IN WATERS OF THE LAKE OF MARACAIBO THROUGH DIFFERENT ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

### ABSTRACT

Electrochemical techniques, contrary to the gravimetric technique, allow to determine in a fast and reliable way the corrosive behavior of different materials in specific media, for which historically they have been increasingly implemented. However, it is necessary to corroborate the correlation between the values obtained by different techniques in characteristic natural environments, as is the case of Lake Maracaibo due to the existing biodiversity. For this reason, a comparative study was carried out between electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization resistance and cyclic polarization, measuring the behavior of the interface resistance of the aluminum alloy A95083, imported and widely used in marine applications. The experimental phase was carried out with a set of tests at the laboratory level, using a conventional electrochemical cell of three electrodes, coupled to a potentiostat. The data processing and its dynamic and systematic analysis and the use of the General Linear Model of ANOVA, allowed to corroborate that there are no significant differences in the values of the interface resistance obtained through the different electrochemical techniques used, which agrees with found in other investigations.

**Keywords:** ANOVA GLM; Aluminum Alloys; Lake of Maracaibo; Interface Resistance.

### INTRODUCCIÓN

a formación y movimiento de partículas con carga eléctrica, hace posible estimar el



El comportamiento corrosivo de los materiales midiendo magnitudes eléctricas (González, 1989). Los métodos electroquímicos experimentales empleados en el estudio de la corrosión de los materiales en medios naturales, se basan en la imposición de una perturbación (generalmente suministrada desde una fuente externa de corriente o potencial) al sistema estudiado y medir la respuesta (Andrade y Feliu, 1991), son los preferidos en la práctica debido a su carácter general y a que proporcionan resultados mucho más cercanos a los valores reales.

Los métodos electroquímicos experimentales pueden ser clasificados en atención a los efectos generados sobre el electrodo en estudio, en métodos destructivos y métodos no destructivos. Para los fines de la presente investigación, se empleó el método electroquímico no destructivo con el desarrollo de las técnicas: Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés de *Electrochemical Impedance Spectroscopy*), y resistencia a la

polarización (LPR, por sus siglas en inglés de *Linear Polarization Resistance*); mientras que para el método electroquímico destructivo se empleó la técnica de polarización potenciostática cíclica (González, 1989). Las técnicas de LPR y polarización cíclica, emplean señales de corriente continua, mientras que EIS emplea señales de corriente alterna.

Un parámetro que puede resultar útil en la comparación de la respuesta de la interfaz material-medio, es la resistencia que presente la interfaz al flujo de cargas, expresada de forma general en unidades de ohmios por centímetro cuadrado ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). En el caso de la técnica LPR el valor de la resistencia en la interfaz se obtiene aplicando bajos potenciales ( $\pm 10$  mV desde el potencial de corrosión) que no perturban las condiciones de equilibrio, razón por la cual a esta técnica se le denomina de bajo campo o bajo potencial, mientras que para la polarización cíclica los potenciales aplicados son bastante mayores ( $\pm 50$  mV o mayores, desde el potencial de corrosión), denominándose la técnica de alto campo o alto potencial.



Desde el punto de vista conceptual las condiciones de “bajo campo” o “alto campo” se corresponden con dos casos extremos en la aplicación de la ecuación de Wagner y Traud (González, 1989; Genescá, 2002; Bard *et al.*, 2003). La técnica de bajo campo permite obtener de forma directa el valor de la resistencia de polarización como la relación entre variación de potencial y variación de corriente, mientras que para la técnica de alto campo el valor de la resistencia de polarización se obtiene a partir de la ecuación de Stern y Geary, puesto que este caso experimentalmente se obtiene la corriente de corrosión y las constantes de Tafel. En el caso de la técnica de EIS, la resistencia de polarización se toma como equivalente al valor de la resistencia a la transferencia de carga cuando la medición experimental se realiza con compensación de la resistencia óhmica debida al electrolito, o cuando el electrolito empleado es tan buen conductor que reduce su resistencia a valores no significativos con respecto a la resistencia a la transferencia de carga (González, 1989; Rodríguez, 2002; Meas, 2002).

Las técnicas electroquímicas de EIS, LPR y polarización cíclica, son procedimientos aproximados de estimación de la velocidad de corrosión en sistemas reales complejos, sin embargo, el gran progreso experimentado por la ciencia de la corrosión recientemente es debido a su empleo, si bien cada técnica tiene ventajas y desventajas específicas, las fundamentales son comunes a todas. La literatura refiere que no es imprescindible una gran exactitud en los valores de la resistencia de corrosión obtenida por diferentes técnicas, porque lo importante es poder asegurar si la resistencia de corrosión obtenida es o no aceptable para estimar una vida de servicio determinada, y que los resultados obtenidos por técnicas estacionarias, como LPR y polarización cíclica, concuerdan con los obtenidos por técnicas no estacionarias como EIS (González, 1989).

## MATERIALES Y MÉTODOS

La evaluación de la resistencia en la interfaz electrolito bioorgánico y la aleación ensayada, se realizó en



condiciones controladas de laboratorio, empleando como unidad experimental una celda electroquímica convencional del tipo de tres electrodos (referencia, auxiliar y de trabajo). Como electrolito para la celda electroquímica se empleó agua del Lago de Maracaibo, tomada en un solo momento y para su conservación fue envasada en botellones esterilizados y almacenados bajo refrigeración. El electrolito fue objeto de la técnica de esterilización por filtración con membranas de  $0,45 \mu\text{m}$ . El volumen total de medio requerido para la celda fue de 100 mL. El experimento se conformó de cuatro pruebas, dos en medios aeróbicos y dos medios anaeróbicos, para cada medio se realizó una prueba en condición estéril y otra en condición inoculada, y cada experimento fue a su vez objeto de tres replicas.

Las cepas de las bacterias empleadas en los diferentes ensayos tanto las aeróbicas como las anaeróbicas, fueron obtenidas mediante previo aislamiento y cultivo de muestras provenientes del Lago. Para los medios aeróbicos se preparó el caldo nutritivo para heterótrofos totales

aerobios, compuesto de 0,3 g de extracto de carne y 0,5 g de peptona universal por cada 100 mL de solución. Mientras que para los medios anaeróbicos se empleó el caldo nutritivo Postgate C. Se emplearon reactivos grado analítico en la preparación de todos los medios de cultivo.

Los electrodos de trabajo fueron fabricados a partir de cupones circulares de 8 mm de diámetro y 4 mm de espesor, obtenidos previamente de muestras de la aleación A95083, y a los cuales se les soldó un cable. Se tuvo en consideración especificaciones de la norma ASTM G 31-72 (ASTM, 2004a), en cuanto a la forma y tamaño de los cupones que permitieran obtener una gran relación área expuesta a masa del cupón, siendo de  $92,569 \text{ mm}^2/\text{g}$ . Además la remoción de una capa sustancial de la superficie del electrodo permitió obtener mejores resultados, ya que remueve variaciones en las condiciones originales de la superficie metálica e incrementa la relación área/masa. El cuidado que se tuvo en la inserción del cupón en la resina y su manipulación durante la etapa de



preparación permitió evitar la presencia de grietas entre el cupón y la resina que pudieran originar celdas de concentración. En cuanto a la relación área del electrodo a volumen de solución, estuvo en 1,98 mL/mm<sup>2</sup>, que supera los extremos mínimos exigidos en la norma para

garantizar que no habrá cambios en las condiciones de corrosividad del medio. En el Cuadro 1 se presentan datos composicionales de la aleación de aluminio ensayada, y tomando como referencias la norma ASTM B209M-04 (ASTM, 2004b).

**Cuadro 1. Composición de la aleación ensayada.**

| Composición   |      |      |      |              |             |               |      |      |    |   |                  |
|---------------|------|------|------|--------------|-------------|---------------|------|------|----|---|------------------|
| Aleación      | Si   | Fe   | Cu   | Mn           | Mg          | Cr            | Zn   | Ti   | Ni | B | Fuente           |
| <b>A95083</b> | 0,40 | 0,40 | 0,10 | 0,40–<br>1,0 | 4,0–<br>4,9 | 0,05–<br>0,25 | 0,25 | 0,15 |    |   | ASTM<br>B209M-04 |

Las mediciones electroquímicas se realizaron en un equipo Autolab PSTAT Modelo 302N, con las siguientes características: valor de impedancia de entrada (>1 TΩ), precisión en la medida de corriente (±0,2%), rango de corriente (1 A a 10 nA), rango de potencial (±10 V). Las características anteriores, cumplen con las especificaciones dadas en las normas ASTM G 5-94 (ASTM, 2004c.), ASTM G 61-86 (ASTM, 2003a) y ASTM G 69-97 (ASTM, 2003b). Se tuvo presente lo referido en la norma ASTM G 106-89

(ASTM, 1999), sobre la necesidad de colocar el electrodo de trabajo lo más cercano al electrodo de referencia para disminuir efectos de resistencia no compensada, y considerando que el electrolito proveniente de las aguas del Lago es un buen conductor, las medidas se realizaron sin compensación óhmica.

Para la técnica de EIS, se tuvo en consideración las recomendaciones estipuladas en la norma ASTM G 106-89 (ASTM, 1999), rango de frecuencias entre



$10^4$  y  $10^{-2}$  Hz, con un rango de seis décadas, y se seleccionó un número de frecuencias de 50, lo que implicó entre 8 y 9 pasos por cada década de frecuencia, mientras que la amplitud de la señal de voltaje se estableció en  $\pm 10$  mV. Para las técnicas de de LPR como de polarización cíclica, se empleó la velocidad de barrido sugerida en la norma ASTM G 59-97 (ASTM, 2003c) de 0,6 V/h ( $0,167 \text{ mV s}^{-1}$ ). La  $R_p$ , se relaciona con los resultados dados por software Autolab a través de la Ecuación 1, donde  $R_{Ap}$ , en  $\Omega$ , es la respuesta dada por el software y  $A_r$  es el área del electrodo la cual se correspondió con un valor de  $0,50265 \text{ cm}^2$ .

$$R_p = R_{Ap} * A_r \quad (1)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el Cuadro 2, se presentan los valores obtenidos experimentalmente para la  $R_{Ap}$  con las tres técnicas aplicadas después de 72 h de inmersión del electrodo en los dos tipos de medios, aeróbico y anaeróbico, en condiciones estéril e inoculada, mientras que el Cuadro 3, se presentan resumidos los valores promedios obtenidos en función de los valores de las tres réplicas del experimento.

**Cuadro 2. Comportamiento relativo de la resistencia de interface evaluada en cada técnica para la aleación A95083 después de 72 h de inmersión.**

| $R_{AP}$ ( $\Omega$ )<br>Réplica | Aeróbico estéril |          |                      | Anaeróbico estéril |          |                  |
|----------------------------------|------------------|----------|----------------------|--------------------|----------|------------------|
|                                  | EIS              | LPR      | Polar<br>Ciclica     | EIS                | LPR      | Polar<br>Ciclica |
| 1                                | 2,07E+06         | 5,60E+06 | 1,60E+06             | 7,98E+05           | 8,41E+05 | 8,20E+05         |
| 2                                | 5,96E+06         | 1,71E+06 | 3,30E+06             | 3,16E+06           | 3,61E+06 | 3,40E+05         |
| 3                                | 3,04E+06         | 1,44E+04 | 1,20E+04             | 1,01E+07           | 7,91E+06 | 6,70E+08         |
| Promedio                         | 3,69E+06         | 2,44E+06 | 1,64E+06             | 4,69E+06           | 4,12E+06 | 2,24E+08         |
| Des.Est.                         | 2,02E+06         | 2,86E+06 | 1,64E+06             | 4,84E+06           | 3,56E+06 | 3,86E+08         |
| Aeróbico inoculado               |                  |          | Anaeróbico inoculado |                    |          |                  |



| R <sub>AP</sub> (Ω)<br>Réplica | Aeróbica |          |               | Anaeróbica |          |               |
|--------------------------------|----------|----------|---------------|------------|----------|---------------|
|                                | EIS      | LPR      | Polar Cíclica | EIS        | LPR      | Polar Cíclica |
| 1                              | 1,56E+06 | 4,36E+06 | 5,80E+06      | 1,44E+06   | 6,21E+06 | 8,50E+06      |
| 2                              | 2,20E+06 | 2,41E+06 | 5,30E+06      | 2,91E+06   | 3,96E+06 | 3,80E+06      |
| 3                              | 3,39E+05 | 3,65E+05 | 1,10E+08      | 4,34E+06   | 1,18E+05 | 2,30E+06      |
| Promedio                       | 1,37E+06 | 2,38E+06 | 4,04E+07      | 2,90E+06   | 3,43E+06 | 4,87E+06      |
| Des.Est.                       | 9,45E+05 | 2,00E+06 | 6,03E+07      | 1,45E+06   | 3,08E+06 | 3,23E+06      |

**Cuadro 3. Valores promedios de la resistencia de interface evaluada en cada técnica para la aleación A95083 después de 72 h de inmersión.**

| Condición        | R <sub>AP</sub> (Ω) promedio |              |          |            |          |          |
|------------------|------------------------------|--------------|----------|------------|----------|----------|
|                  | Medio                        |              |          | Anaeróbico |          |          |
|                  | EIS                          | Aeróbico LPR | Cíclica  | EIS        | LPR      | Cíclica  |
| <b>Estéril</b>   | 3,69E+06                     | 2,44E+06     | 1,64E+06 | 4,69E+06   | 4,12E+06 | 2,24E+08 |
| <b>Inoculado</b> | 1,37E+06                     | 2,38E+06     | 4,04E+07 | 2,90E+06   | 3,43E+06 | 4,87E+06 |

De los resultados promedios para la resistencia de interface de la aleación ensayada en el Cuadro 3, se puede observar que solo el caso de la polarización cíclica presentan desviaciones, en un orden exponencial en condición aeróbica inoculada y de dos órdenes exponenciales en condición anaeróbica estéril, mientras que para el resto de los valores se puede inferir que existe bastante correlación entre los

valores obtenidos bajo una misma condición con las tres técnicas electroquímicas empleadas. Para determinar si existen diferencias significativas en el valor de la resistencia de interfase entre las diferentes técnicas y entre los diversos medios empleados, así como en la interacción medio y técnica, se empleó el ANOVA con un diseño factorial completo, con dos factores, medio (cuatro niveles) y técnica (con tres niveles), por lo



cual el diseño es de 4 x 3, requiriéndose doce mediciones en cada corrida y un total de 36 mediciones para las tres réplicas, las cuales se corresponden con los valores del Cuadro 2.

Los resultados del ANOVA aplicando el paquete estadístico MINITAB se muestran en la Cuadro 4. Se observa que el valor P resulta no significativo al nivel del 0,05% tanto para los factores medio y técnica, así como para su interacción, por

lo cual se acepta la hipótesis nula de que no existen diferencias en el valor de la resistencia de interfase para el aluminio A95083 entre las tres técnicas evaluadas y en cada uno de los medios de ensayo. De los valores de R-sq (R cuadrado) y R-sq(adj) (R cuadrado ajustado), proporcionados por el paquete estadístico se puede concluir también de que existe poca variabilidad observada en el conjunto de datos.

**Cuadro 4. Análisis de Varianza Resistencia de interfase para la aleación A95083.**

| Fuente de variación | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Cuadrado medio | Cuadrado medio esperado | Fo    | P     |
|---------------------|--------------------|-------------------|----------------|-------------------------|-------|-------|
| Medio               | 3                  | 3,44E+16          | 3,44E+16       | 1,15E+16                | 0,9   | 0,457 |
| Técnica             | 2                  | 3,33E+16          | 3,33E+16       | 1,67E+16                | 1,31  | 0,290 |
| Medio*Técnica       | 6                  | 6,59E+16          | 6,59E+16       | 1,10E+16                | 0,86  | 0,537 |
| Error               | 24                 | 3,06E+17          | 3,06E+17       | 1,28E+16                |       |       |
| Total               | 35                 | 4,40E+17          |                |                         |       |       |
| S =                 | 112948776          | R-Sq =            | 30,37%         | R-Sq(adj) =             | 0,00% |       |

Los resultados observados en el comportamiento de la aleación A95083 en las aguas características del Lago de Maracaibo, corroboran lo indicado en otras investigaciones (Genescá, *et al.* 2002; Rosliza, y Wan, 2010; Juzeliūnas *et*

*al.* 2007) en relación a la correlación entre los valores obtenidos por diferentes técnicas electroquímicas experimentales, como EIS, Rp y polarización cíclica, en la evaluación de los parámetros de interfase como la resistencia o su equivalente en



corriente o velocidad de corrosión. Así mismo el valor de  $R_p$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) encontrado entre  $6,99\text{E}+5$  y  $1,13\text{E}+8$ , concuerda con lo reportado para el aluminio expuesto en aguas de El Tablazo (González *et al.* 2002) entre  $3,45\text{E}+6$  y  $2,59\text{E}+7$ .

### CONCLUSIÓN

El comportamiento de la resistencia de interfase para la aleación A95083 en aguas características del Lago de Maracaibo presenta una buena correlación en el valor obtenido, ya sea que se empleen técnicas estacionarias, como LPR y polarización cíclica, o técnicas no estacionarias como EIS.

### AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Biodeterioro del INZIT, por el procesamiento de los materiales microbiológicos. Al FONACIT, por el aporte financiero a través del Proyecto No. 2011001091, denominado "Diseño, desarrollo y caracterización de aleaciones de aluminio nacional para su diversificación en aplicaciones de transporte lacustre expuesto a medios con alta incidencia

biológica". A la Empresa Petróleos de Venezuela (PDVSA) por facilitar sus instalaciones del Muelle San Francisco para las actividades de campo. A la Empresa VENALUM-ALCASA, las cuales con la intermediación de Fundacite Bolívar en la persona del Dr. Humberto Jiménez, suministraron los materiales utilizados en este estudio. A la Empresa Nacional de Fabricaciones C.A. (ENDEFCA), industria metalmecánica, especialmente a la ingeniera Ana Farías y al Sr. Oscar Viera, por el apoyo brindado para el maquinado de los cupones de los materiales ensayados.

### REFERENCIAS

- American Society for Testing and Materials. ASTM G 31-72 (2004a). Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. 3,4pp.
- American Society for Testing and Materials. ASTM B209M-04. (2004b) Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Sheet and Plate.
- American Society for Testing and Materials. ASTM G 5-94 (2004c). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and



- Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. 2-4 pp.
- American Society for Testing and Materials. ASTM G 61-86 (2003a). Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.
- American Society for Testing and Materials. ASTM G 69-97 (2003b). Standard Test Method for Measurements of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys. West Conshohocken, Estados Unidos.
- American Society for Testing and Materials. ASTM G 59-97 (2003c). Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. 1, 3 pp.1.
- American Society for Testing and Materials. ASTM G106-89 (1999). Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. 1-3p.
- Andrade, C. y Feliu, S. (1991). Corrosión y protección metálicas: Vol. II. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid.
- Bard, A., Frankel, G., y Statmann, M., (2003). Encyclopedia of Electrochemistry, Corrosion and oxide Films. Vol 4, Chapter 7, Electrochemical Techniques for Corrosion, 687-720.
- Genescá, J. (2002). Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Disponible en: <http://depa.fquim.unam.mx//labcorr/libro/tafel2.pdf>.
- Genescá, J., Mendoza, J., Durán, R. y García, E. (2002). Conventional DC electrochemical techniques in corrosion testing. [En línea]. Disponible: <http://depa.fquim.unam.mx//labcorr/libro/keynote151cc.pdf>
- González, J. (1989). Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Consejo Superior de investigaciones Científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid, 1989.
- González, J., Morcillo, M., Escudero, E., López, V., Otero E. (2002). Atmospheric corrosion of bare and anodized aluminium in wide range of environmental conditions Part I: Visual observations and gravimetric results. Surface and Coatings Technology, 153, 225-234.



- Juzeliūnas E., Ramanaukas, R., Lugauskas, A., Leinartas, K., Samulevičienė, M., Sudavičius, A. y Juškėnas (2007). Microbially influenced corrosion of zinc and aluminium – Two-year subjection to influence of *Aspergillus niger*. *Corrosion Science*, Vol 49 (2007) p. 4098–4112.
- Meas, Y. T. (2002). Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. [En línea]. Centro de Investigaciones y Desarrollo en electroquímica (CIDETEQ). Querétaro, México.

Disponible: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/LPR.PDF>.

- Rodríguez, F. (2002). Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión. [En línea]. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Disponible: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/LPR.PDF>.
- Rosliza, R. y Wan, W. (2010). Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater. *Current Applied Physics*, 10, 221-229.