



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Optimización de la limpieza electrolítica de sustratos metálicos oxidados

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Javier Lora García

DIRECTORES: Rosa Devesa Rey
Santiago Urréjola Madriñán

CURSO ACADÉMICO: 2015-2016

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Optimización de la limpieza electrolítica de sustratos metálicos oxidados

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

La corrosión de los metales es un problema que viene unido a toda construcción industrial con dicho material, sobre todo si se encuentran próximas a atmósferas litorales. Este problema se ha intentado prevenir y solventar con diferentes técnicas, siendo la remoción de óxido por electrolisis, una de ellas.

Este proyecto surge como continuación del proyecto “*Recuperación electrolítica de piezas de acero oxidadas*” de Enrique Díaz Zuaza. En él, se tratará de investigar cuales son los parámetros y variables que más afectan al proceso electrolítico de limpieza de metales y se llegará una serie de valores óptimos en los que el rendimiento se maximice.

Para lograr los objetivos propuestos se han explicado una serie de conceptos teóricos en los que se define el problema de la corrosión y las diferentes técnicas para tratarlo. También, se han llevado a cabo una serie de experimentos en los que se han ido variando las condiciones para alcanzar el resultado esperado.

Por último, los resultados obtenidos han sido tratados con nuevas técnicas frente al proyecto anterior, y analizados con un software estadístico que ha permitido sacar una serie de conclusiones y líneas de trabajo futuras.

PALABRAS CLAVE

Oxidación, electrolisis, metal, limpieza, electrolito, diseño experimental.

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este proyecto no habría sido posible sin todo el apoyo recibido por mi familia, compañeros y amigos, que me han acompañado a lo largo de esta singladura durante mis 5 años en la Escuela Naval Militar.

Agradezco de forma singular la labor de mis tutores que han sabido guiarme para no perder el norte y en especial a Rosa Devesa por su interés y su paciencia.

A mi padre, que me ayudado a salir de la varada con la información que necesitaba, y por último a mi novia Nuria, que a pesar de tempestades e infortunios,

ha sido el viento que ha henchido las velas de mi determinación para llevar este proyecto a buen puerto.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	6
1 Introducción y objetivos	7
1.1 Justificación	7
1.2 Objetivos	8
1.3 Definición del problema: La corrosión.	9
1.3.1 Fundamentos de la corrosión	9
1.3.2 Tipos de corrosión	9
1.3.3 Deterioro de las piezas metálicas.....	10
1.3.4 Productos de la corrosión.....	11
1.3.5 Riesgos de la corrosión.	12
1.4 Estructura del trabajo	13
2 Estado del arte	14
2.1 Introducción	14
2.2 Métodos de preparación de superficies en la industria naval española.....	16
2.2.1 Introducción.....	16
2.2.2 Métodos de preparación de superficies: limpieza con agua; agentes químicos y disolventes.	17
2.2.3 Métodos de preparación de superficies: limpieza mecánica.....	18
3 Materiales y métodos.....	23
3.1 Recursos utilizados	23
3.1.1 Fuentes de alimentación	23
3.1.2 Cátodo.....	24
3.1.3 Ánodo.	24
3.1.4 Microscopio	25
3.1.5 Baño de temperatura controlada.	26
3.1.6 Elementos de seguridad y almacenamiento de residuos	26
3.2 Metodología	27
3.2.1 Oxidación de las piezas	27
3.2.2 Experimentos previos.	29
3.2.3 Limpieza de probetas	31
3.2.4 Análisis de resultados.	32
4 Resultados y discusión.	35

4.1 La electrolisis como método de recuperación de piezas.	35
4.1.1 Restauración de piezas metálicas mediante electrolisis.....	36
4.1.2 Restauración anódica.	36
4.2 Limpieza electrolítica en medio básico.	37
4.2.1 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA AMBIENTE (20°C)	38
4.2.2 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 40°C.	40
4.2.3 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 30°C (1ª TANDA)	42
4.2.4 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 30°C (2ª TANDA)	44
4.2.5 TABLA RESUMEN CON RESULTADOS OBTENIDOS.....	46
4.3 Limpieza electrolítica en medio ácido.	46
4.3.1 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA AMBIENTE (20°C)	47
4.3.2 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 40°C	49
4.3.3 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 30°C (1ª TANDA)	51
4.3.4 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 30°C (2ª TANDA)	53
4.3.5 TABLA RESUMEN CON RESULTADOS OBTENIDOS.....	55
4.4 Análisis de resultados: software STATISTICS	55
4.4.1 Problemas apreciados.	56
4.4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS EN MEDIO BÁSICO.....	57
4.4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS EN MEDIO ÁCIDO.....	65
5 Conclusiones y líneas futuras	72
5.1 Conclusiones.	72
5.2 Líneas Futuras.	73
6 Bibliografía.....	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Formación de productos de corrosión en una gota de agua sobre un metal [4].....	11
Figura 2-1 Recuperación electrolítica de daguerrotipos del siglo XIX, donde puede observarse la eliminación de la pátina superficial (a) para la obtención de una imagen más nítida (b) [12].	15
Figura 2-2 Limpieza de superficies con disolventes.	18
Figura 2-3 Métodos de limpieza manual de superficies.	18
Figura 2-4 Métodos y herramientas de limpieza mecánica.	18
Figura 2-5 Diagrama de un método de limpieza abrasivo.....	19
Figura 2-6 Limpieza Slurryblasting en chorreado abrasivo húmedo.	20
Figura 2-7 Limpieza WAB en chorreado abrasivo húmedo.....	20
Figura 2-8 Perfiles antes y después de la limpieza por chorro de agua a alta presión.	21
Figura 2-9 Equipo utilizado en la limpieza por chorro de agua a alta presión.....	21
Figura 2-10 Boquillas utilizadas en la limpieza por chorro de agua a alta presión.....	22
Figura 3-1 Transformador de corriente alterna de 220 V.....	24
Figura 3-2 Lámina de grafito.....	24
Figura 3-3 Probeta de acero al carbono libre de corrosión [1].....	25
Figura 3-4 Micrografía de la superficie del metal en su estado original sin corrosión [1].....	25
Figura 3-5 Microscopio A. KRÜSS OPTRONIC y proceso de traspaso de las micrografías realizadas por la cámara en el microscopio al ordenador portátil.....	25
Figura 3-6 Baño a una temperatura específica en la máquina de ultrasonidos con cuatro experimentos de electrolisis simultáneos.....	26
Figura 3-7 Mascarilla con filtro de partículas y guantes de látex.....	26
Figura 3-8 Probetas metálicas sumergidas en peróxido de hidrógeno.	27
Figura 3-9 Probetas metálicas tras el proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno y disolución saturada de cloruro de sodio.....	28
Figura 3-10 Mufla junto a un cubo con agua, necesarios para el templado.	28
Figura 3-11 Piezas metálicas oxidadas por templado.....	29
Figura 3-12 Experimento de limpieza electrolítica previo realizado a una probeta con limpieza anódica en la parte izquierda y limpieza catódica en la derecha.	29
Figura 3-13 Experimentos electrolíticos en disolución de 800 ml.	30
Figura 3-14 Placas tras la experimentación con altas temperaturas y elevadas concentraciones de sosa. La probeta de la derecha corresponde a una concentración del 5% y temperatura de 20°C.....	30
Figura 3-15 Micrografía modificada con imageJ del experimento 1 antes de la limpieza electrolítica.....	32
Figura 3-16 Micrografía modificada con imageJ del experimento 1 tras la limpieza electrolítica con la tabla de la escala de colores del comando <i>Histogram</i>	33
Figura 3-17 Captura de la tabla 3 factor Box-Behnken para el análisis de resultados.....	34

Figura 4-1 Esquema general de una cuba electrolítica. [1]	35
Figura 4-2 Estado original y final de probetas 9, 1, 2 y 11 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura ambiente.	38
Figura 4-3 Estado original y final de probetas 10, 3, 4 y 12 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 40°C.	40
Figura 4-4 Estado original y final de probetas 5, 7, 13 y 14 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 30°C.	42
Figura 4-5 Estado original y final de probetas 6, 8 y 15 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 30°C.	44
Figura 4-6 Estado original y final de probetas 9, 1, 2 y 11 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura ambiente.	47
Figura 4-7 Estado original y final de probetas 10, 3, 4 y 12 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 40°C-	49
Figura 4-8 Estado original y final de probetas 5, 7, 13 y 14 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 30°C	51
Figura 4-9 Estado original y final de probetas 6, 8 y 15 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 30°C.	53
Figura 4-10 Gráfica de resultados predichos frente a observados en la reducción de peso en medio básico.	58
Figura 4-11 Gráfica de Pareto en el análisis de la reducción de peso en medio básico.	58
Figura 4-12 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de sosa e intensidad de corriente fijando la temperatura a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio básico.....	59
Figura 4-13 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de sosa y temperatura fijando la intensidad a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio básico.	60
Figura 4-14 Representación tridimensional de las variaciones de intensidad de corriente y temperatura fijando la concentración de sosa a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio básico.	60
Figura 4-15 Gráfica de resultados predichos frente a observados en el porcentaje de área limpiada en medio básico.....	61
Figura 4-16 Gráfica de Pareto en el análisis de porcentaje de área limpiada en medio básico.....	62
Figura 4-17 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de sosa e intensidad de corriente fijando la temperatura a un valor medio en el análisis de porcentaje de área limpiada en medio básico.....	63
Figura 4-18 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de sosa y temperatura fijando la intensidad a un valor medio en el análisis del porcentaje de área limpiada en medio básico.	63
Figura 4-19 Representación tridimensional de las variaciones de intensidad de corriente y temperatura fijando la concentración de sosa a un valor medio en el análisis del porcentaje de área limpiada en medio básico.....	64
Figura 4-20 Gráfica de resultados predichos frente a observados en el análisis de reducción de peso en medio ácido.	66

Figura 4-21 Gráfica de Pareto en el análisis de la reducción de peso en medio ácido.....	67
Figura 4-22 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de ácido sulfúrico y temperatura fijando la intensidad a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio ácido.	67
Figura 4-23 Representación tridimensional de las variaciones de intensidad de corriente y temperatura fijando la concentración de ácido sulfúrico a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio ácido.	68
Figura 4-24 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de ácido sulfúrico e intensidad de corriente fijando la temperatura a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio ácido.	68
Figura 4-25 Gráfica de resultados predichos frente a observados en el porcentaje de área limpiada en medio ácido.	69
Figura 4-26 Gráfica de Pareto para el porcentaje de área limpiada en medio ácido.	70
Figura 4-27 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de ácido sulfúrico e intensidad de corriente fijando la temperatura a un valor medio en el análisis de porcentaje de área limpiada en medio ácido.	70
Figura 4-28 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de ácido sulfúrico y temperatura fijando la temperatura a un valor medio en el análisis de porcentaje de área limpiada en medio ácido.	71
Figura 4-29 Representación tridimensional de las variaciones de intensidad de corriente y temperatura fijando la concentración de ácido sulfúrico a un valor medio en el análisis de porcentaje de área limpiada en medio ácido.....	71

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Productos de la corrosión del hierro (tomada de [7]).....	12
Tabla 2-1 Métodos utilizados en la reparación de superficies según tipos de contaminantes.	16
Tabla 2-2 Abrasivos más comunes en la reparación de superficies.	19
Tabla 3-1 Composición química del acero de las piezas (tomada de [7]).....	24
Tabla 4-1 Tabla resumen con valores obtenidos en los experimentos de electrolisis en medio básico.	46
Tabla 4-2 Tabla resumen con valores obtenidos en los experimentos de electrolisis en medio ácido.	55
Tabla 4-3 Tabla 3 <i>factor Box-Behnken</i> para el análisis de resultados en medio básico.....	57
Tabla 4-4 Tabla 3 <i>factor Box-Behnken</i> para el análisis de resultados en medio ácido.	65

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Justificación

El desarrollo de este trabajo de fin de grado nace como consecuencia del trabajo “*Recuperación electrolítica de piezas de acero oxidadas*” realizado por Enrique Díaz Zuaza [1]. En el trabajo citado, se realizaba un análisis de las técnicas más utilizadas para la limpieza de metales, así como un desarrollo experimental de éstas para valorar su rendimiento. La técnica principal estuvo basada en la limpieza electrolítica que fue comparada con la limpieza química y de ultrasonidos.

Las principales conclusiones que se sacaron en la realización del trabajo fueron que el método electrolítico era una posibilidad más que viable para la limpieza de piezas metálicas, y proporcionaba grandes ventajas según el tipo de pieza que se quería restaurar.

Sin embargo, aunque mediante experimentación se demostró la validez del método, se encontró que el método presentaba todavía ciertas deficiencias que hacía que fuese menos competitivo frente a la limpieza química y ultrasonidos en determinadas condiciones. Por consiguiente, se propusieron unas líneas futuras en las que seguir trabajando para la optimización del proceso. Es aquí donde nace la necesidad de realizar este proyecto, para el análisis de todas las variables que intervienen en el método de limpieza electrolítica y la búsqueda de los valores óptimos para mejorar el rendimiento de esta técnica.

Mediante un diseño experimental, sustentado en las tres variables que más influyen en el proceso de limpieza y el resultado que se obtiene en cada análisis, se optimiza el estudio de los procesos químicos y los comportamientos de los elementos que los componen. De esta forma, en lugar de analizar cada una de las combinaciones posibles entre variables, se realizan 15 combinaciones y se interpola para deducir todas las demás posibles combinaciones. De esta manera, se tratará de mejorar los resultados invirtiendo menos recursos en la medida de lo posible.

La finalidad fundamental es que el proceso electrolítico sea realmente factible y se pueda implementar su uso tanto en instalaciones litorales como medios navales, que son los lugares donde hay mayor presencia de metales con las peores condiciones para evitar la corrosión. Esto es debido a que la atmósfera marina propicia una humedad relativa y una concentración de sales en el aire que eleva sustancialmente la velocidad de corrosión. No podemos olvidar tampoco, la devastadora acción que produce el agua salada en las superficies metálicas que confirma que la cercanía del mar convierte estos lugares en los más hostiles para luchar contra la oxidación.

De este modo, se pretende conseguir erradicar la corrosión más extrema, provocada por estos ambientes, para poder trasladar los resultados obtenidos al terreno que más nos interesa, las unidades e instalaciones de la Armada española.

En definitiva, nuestro estudio tratará de responder a la siguiente pregunta: ¿Es posible optimizar el proceso electrolítico de manera que reduzcamos tiempos, costes e imperfecciones?

1.2 Objetivos

En el trabajo de Enrique Díaz Zuaza, se valoró en el apartado de resultados [1] la repercusión que tenían los aspectos de acabado, precio, tiempo, sencillez y residuos en la aplicación de la técnica electrolítica en la limpieza de metales. En esta evaluación se obtuvieron resultados positivos en cuanto al acabado de las piezas tras la aplicación del proceso, los aspectos económicos que suponía su desarrollo y la práctica inexistencia de residuos tóxicos que perjudicasen la implementación de este método.

Sin embargo, quedó patente que se abría un amplio campo de mejora en cuanto a la reducción de tiempos ya que la media aritmética de todos los experimentos quedaba en tiempo promedio de 3 horas y 29 minutos. Para acercarnos a los resultados obtenidos con la limpieza química se observó que debíamos modificar las variables sustancialmente para reducir los tiempos y aumentar así el rendimiento del proceso.

Además, el ennegrecimiento de la superficie metálica, tras la aplicación de la técnica electrolítica, causaba un importante impacto en el aspecto estético de la pieza restaurada. Este fenómeno era producido por el desprendimiento del grafito en el ánodo que quedaba incrustado en la superficie metálica de la pieza y que hacía necesaria una limpieza posterior con agua desionizada o alcohol. Esta limpieza posterior hacía aumentar el tiempo del proceso y el empleo de medios auxiliares para lograr el acabado deseado. Aun así, los resultados tras la limpieza del grafito, no eran los más óptimos.

Por último, se valoró la sencillez del método. En este campo, la ventana de mejora es muy pequeña ya que siempre va a ser necesario el empleo de una cuba electrolítica y de una fuente eléctrica que haga posible la limpieza de las piezas por electrolisis con los pequeños peligros que ello entraña.

Por todo ello, se decidió que el aspecto fundamental que se debía mejorar era el tiempo empleado en los experimentos y, si fuese posible, una solución al ennegrecimiento de las superficies metálicas por la actuación del grafito.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y guiándonos por las líneas futuras planteadas en el trabajo, se fijaron los siguientes objetivos:

- Reducción de los tiempos de limpieza modificando las variables independientes que controlan el proceso electrolítico. Las variables a modificar en los diferentes experimentos serán la concentración de los electrolitos, la intensidad de corriente aplicada y la temperatura a la que se desarrolla el experimento.
- Observar la evolución del proceso detectando las diferencias acaecidas por su implementación en medios básicos o ácidos (electrolitos).
- Mejorar los resultados de la limpieza, observables en las variables dependientes del estudio como la reducción en el peso de la pieza y el porcentaje de área limpiada. Para evaluar la última variable utilizaremos un software específico que nos permita analizar los resultados de una manera más técnica.
- Lograr erradicar o reducir las imperfecciones del acabado producidas por el grafito y conseguir simplificar los procedimientos para la restauración de las piezas utilizando la menor cantidad de medios externos posibles (agua desionizada o alcohol)
- Localizar los valores óptimos de trabajo, tanto en la electrolisis en medio básico como en medio ácido. Determinar que valores de las variables independientes hacen que el rendimiento del proceso sea el más efectivo.

1.3 Definición del problema: La corrosión.

1.3.1 Fundamentos de la corrosión

Las definiciones que se pueden encontrar de la corrosión en la red son muy variadas, dispares y complejas, sin embargo, la explicación simple suele ser normalmente la más acertada. En la web de la Universidad Politécnica de Valencia, definen la corrosión como *“el deterioro que sufre un material a consecuencia de un ataque químico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por reacción química, la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura y de la concentración de los reactivos y de los productos. Otros factores, como el esfuerzo mecánico y la erosión también, pueden contribuir al deterioro.”* [2]

1.3.2 Tipos de corrosión

El deterioro de los materiales en el tiempo, derivado de la exposición de éstos a medios corrosivos, es diferente dependiendo de las condiciones externas en las que se encuentren. La corrosión puede deberse tanto al medio atmosférico, como al terreno o el agua.

Podemos hacer una división entre la degradación de los metales por reacción química con el medio acompañado de altas temperaturas (corrosión seca) y las reacciones electroquímicas donde el electrolito conductor es un líquido o una solución química (corrosión acuosa).

En el desgaste que se produce en cualquier tipo de material debido a la acción de la corrosión, pueden distinguirse dos procesos [3]:

- **Oxidación directa o corrosión química:** Cuando se juntan átomos metálicos con una sustancia o líquido corrosivo. La finalización del proceso tendrá lugar cuando se consuma el material o se sature el líquido corrosivo. Toda la superficie metálica es afectada al mismo tiempo.
- **Corrosión electroquímica:** Es necesario que ocurra en ambientes acuosos y con medios de conductividad electrolítica. Esta corrosión se produce cuando los átomos de metal pierden electrones y se convierten en iones. El proceso crea un sistema eléctrico llamado celda electrolítica, donde a medida que se consume el metal, se va formando gradualmente un subproducto. Al contrario que en la oxidación directa, solo las superficies anódicas son afectadas, no las catódicas.

Para que tenga lugar la corrosión, influyen de igual manera tanto las propiedades del medio como las del metal. Además, la corrosión es favorecida por todos los factores que influyen en la **velocidad de reacción** de oxidación, los cuales son:

- Temperatura elevada
- Presencia de ácidos y álcalis (básicamente dependen de si el medio es ácido, básico, salino, en a agitación o reposo, con impurezas, su iluminación, temperatura...).
- Carácter electroquímico.
- Características del material; ya sea la forma de la pieza (grietas y orificios, esfuerzos de tracción, o surcos de mecanizado que favorecen la oxidación), su composición (tensiones internas y heterogeneidades químicas y estructurales, aceleran la oxidación) o el estado superficial.

1.3.3 Deterioro de las piezas metálicas.

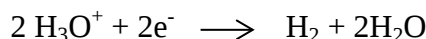
Fundamentalmente, la corrosión del metal es producida por la presencia de agua y oxígeno en el ambiente. A este factor determinante se le unen normalmente la presencia de sales (concentraciones altas de iones cloruro en las proximidades del mar), la presencia de ciertas sustancias oxidantes, de bacterias, la acción de la luz, etc. Por lo tanto, se quiere recalcar de nuevo, la importancia que tiene cada medio específico en el deterioro de la pieza [4]

Para corroborar lo anterior, según se publica en *The corrosion and oxidation of metals* [5] : “la velocidad de corrosión, expresada en masa perdida como miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd), de una pieza de cobre, varía entre 0,1 mdd en atmósfera rural, a 8 mdd en una pieza sumergida en el mar, pasando por el valor de 0,3 mdd en atmósfera marina.”

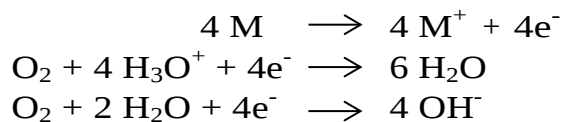
La existencia de una disolución acuosa o simplemente de humedad en torno a la pieza metálica origina la aparición de una diferencia de potencial entre el metal y la disolución que puede provocar la extracción de iones metálicos del sólido y su paso a la disolución. Queda así cargado el metal negativamente y la extracción o corrosión cesa rápidamente sino existe otra reacción paralela que neutralice esta carga. La reacción suele ser, en ambientes oxigenados, la reacción de reducción del oxígeno [6]:



En medios ácidos anaeróbicos, es la reacción de reducción del hidrógeno:



Es decir, el fenómeno de la corrosión puede esquematizarse por:



El consumo de iones hidronio (H_3O^+) o la formación de iones hidroxilo hace aumentar la basicidad del medio provocando la precipitación de óxidos hidratados e hidróxidos del metal, que pueden transformarse en compuestos más complejos dependiendo de la presencia de aniones en la disolución (véase Figura 1-1)

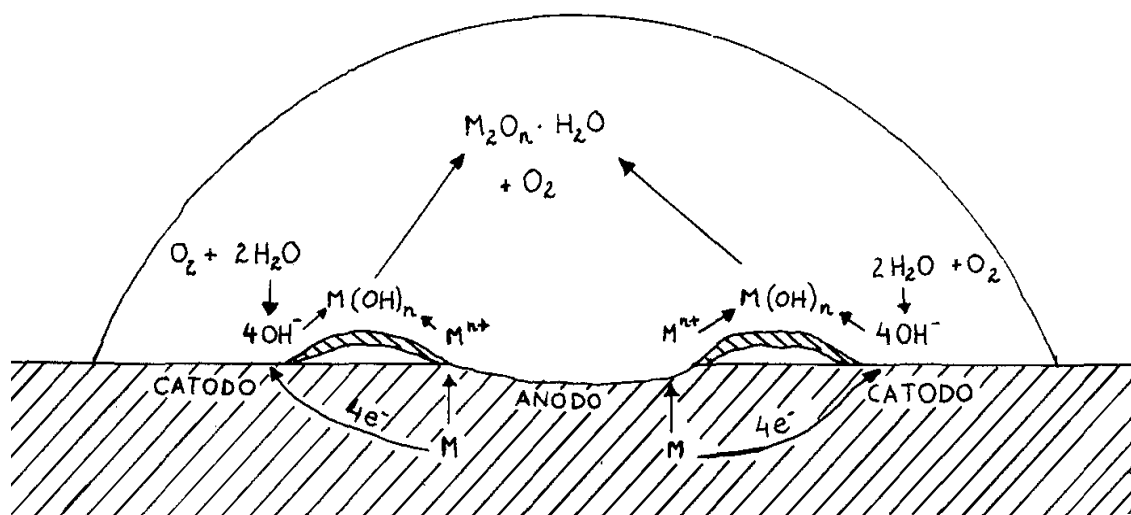


Figura 1-1 Formación de productos de corrosión en una gota de agua sobre un metal [4].

La causa principal del deterioro de los materiales metálicos, debido al medio ambiente, es la facilidad con la que los óxidos se disuelven en el medio acuoso que rodea el material, abandonando la superficie del dicho metal. Un ejemplo de ello serían los iones cloruro que son muy dañinos para la integridad de los materiales metálicos ya que estos aniones forman sales metálicas que se disuelven fácilmente.

Otro aspecto influyente en la facilidad con la que se produce la corrosión es la naturaleza del metal que forma la pieza. De este modo, cuanto más noble sea el metal (potencial más positivo), menor será su velocidad de deterioro y corrosión. Algunos metales como el platino o el oro pueden llegar incluso a no corroerse si las condiciones ambientales presentes son normales. Así mismo, los pares galvánicos hacen que se acelere considerablemente la corrosión en metales menos nobles. En la limpieza electrolítica es algo que debemos tener en cuenta, ya que la mayoría de los objetos metálicos están constituidos por aleaciones, siendo el bronce uno de los elementos más comunes.

1.3.4 Productos de la corrosión.

La limpieza electrolítica se basa en la inversión del proceso de corrosión. Por ello, es importante conocer la composición de algunos de estos materiales metálicos para saber mejor cómo evolucionan frente a procesos corrosivos.

La experimentación que se lleva a cabo en este estudio se centra sobre todo en tratar piezas metálicas férricas, donde el acero (presente en la mayoría de estructuras marinas) tiene especial importancia. Sin embargo, al estar estas aleaciones constituidas por hierro, su predisposición a la oxidación es muy alta, deteriorándose las piezas al formarse óxidos e hidróxidos en su superficie.

Como se describe en el trabajo *Recuperación electrolítica de piezas de acero oxidadas* [1], los productos más comunes en el proceso de corrosión del hierro son (véase Tabla 1-1):

- Cloruros férrico y ferroso.
- Oxihidróxidos férricos.
- Óxido Verde.
- Oxidloruro férrico.
- Cloruro Sódico.
- Carbonato Cálcico.

Compuesto	Fórmula	Color
Hidróxido ferroso	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Verde pálido
Hidróxido férrico	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Rojo/Marrón
Oxihidróxidos	$n\text{-FeOOH}$	Pardo/Ocre/Rojo/Marrón
Óxido ferroso	FeO	Negro
Óxido ferroso-férrico	Fe_3O_4 (ó $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)	Negro/Verde
Óxido férrico	Fe_2O_3 ó $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rojo oscuro/Marrón
Cloruro ferroso	$\text{FeCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-
Cloruro férrico	$\text{FeCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$	-
Oxicloruro	FeOCl	Marrón
Sulfuro ferroso	FeS	Negro
Sulfuro férrico	FeS_2	Amarillo
Carbonato ferroso	FeCO_3	Gris
Sulfato ferroso h.	$\text{FeSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$	Gris/Azul/Amarillo limón
Fosfato ferroso h.	$\text{FePO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$	Azul/Verde
Silicato	FeSiO_3 ó FeSiO_4	Gris/Verde

Tabla 1-1 Productos de la corrosión del hierro (tomada de [7])

1.3.5 Riesgos de la corrosión.

Según plasma la guía de seguridad de la fundación Mapfre [8], la corrosión produce severos riesgos al dañar equipos instrumentales y/o eléctricos. Esta degradación progresiva se hace patente durante el paso de los años dependiendo del nivel de corrosividad, de las posibles combinaciones sinérgicas entre los gases contaminantes y las condiciones climatológicas existentes.

La corrosión es además, una de las principales causas de destrucción del acero. Éste, es uno de los materiales más importantes utilizados frecuentemente en la Industria, especialmente la marítima. Es determinante conocer cómo afecta la corrosión al acero para analizar todos los tratamientos posibles y evitar las degradaciones prematuras. Algunas de las estructuras que se ven más afectadas por el proceso de corrosión y que es necesario monitorizar son:

- Tanques aéreos metálicos: tanto si tienen protección como si es una deficiente, la oxidación puede provocar la rotura hasta llevarlos a la explosión.
- Estructuras aéreas: La protección insuficiente de estas estructuras pueden llevar a la pérdida de estabilidad mecánica.
- Estructuras, tanques o tuberías enterradas: Se pueden producir corrosiones aceleradas por corrientes erráticas provocando una pérdida de estabilidad mecánica.
- Maquinaria a la intemperie: Cuando no tiene protección, y especialmente en zonas cercanas al litoral marítimo, la corrosión puede provocar agarrotamiento de partes móviles, rotura o avería de la maquinaria afectada.

- Instalaciones eléctricas: Pueden producirse falsos contactos, puentes eléctricos, etc.
- Válvulas: Cuando están expuestas a la corrosión, causan agarrotamiento, maniobra deficiente, peligros de explosión por sobrepresión y control de caudales deficiente (sólidos o líquidos).

Aparte de los daños estructurales, los perjuicios económicos que pueden derivar de la acción de la corrosión son muy graves. Según el estudio “Corrosión Costs and Preventive Strategies in The United States” realizado en el año 2002, se apreció que el coste de la corrosión de los metales podía llegar al 6% del PIB mundial (un 3% de costos indirectos y otro 3% de costes directos) [9].

En este estudio se determinó que las pérdidas podían agruparse en indirectas y directas según la siguiente relación:

- Pérdidas directas:
 - Costes de mantenimiento.
 - Costes de reposición.
 - Costes por averías imprevistas.
 - Costes directos por daños accidentales.
- Pérdidas indirectas:
 - Interrupciones en la producción.
 - Pérdidas de producto.
 - Pérdidas de rendimiento.
 - Otras.

1.4 Estructura del trabajo

Con el fin de lograr los objetivos planteados anteriormente, se ha estructurado el trabajo en 3 objetivos diferenciados, teniendo cada una de ellas una función específica dentro del proyecto.

- **Objetivo 1:** Se realizarán los experimentos correspondientes a la optimización de la limpieza en medio básico (NaOH), seleccionando las variables independientes entre un rango de valores que determinaremos posteriormente hasta llegar a un total de 15 experimentos. Se recogerán los resultados plasmados en las variables dependientes para su posterior análisis.
- **Objetivo 2:** Se seguirá la misma línea que en las semanas anteriores pero analizando la optimización del proceso de limpieza en medio ácido (H_2SO_4). Los rangos de valores entre lo que se moverán las variables independientes serán iguales que en el medio básico. Los resultados serán recogidos para su posterior análisis.
- **Objetivo 3:** Se evaluarán los resultados obtenidos con un software específico, se sacarán las conclusiones necesarias y se plasmarán en la memoria.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Introducción

La limpieza electrolítica es un proceso comúnmente utilizado en la industria siderúrgica para la eliminación de contaminantes adheridos a superficies metálicas. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas: en la primera, denominada etapa de limpieza, el acero se somete a una serie de pretratamientos tales como inmersión en solución alcalina y cepillado o granallado, con el objetivo de eliminar grasas, aceites y las partículas más débilmente adheridas. En la segunda, se realiza la electrolisis de la superficie, sumergiéndola en una disolución conductora y conectada a una fuente de alimentación externa.

La limpieza puede realizarse en corriente catódica o anódica [10]. Bajo corriente catódica el metal recibe una carga negativa y se produce hidrógeno gas en la superficie del metal. Bajo corriente anódica, el metal recibe una carga positiva y se produce oxígeno gas en la superficie del metal. Este burbujeo de gases promueve el desprendimiento de la película de óxidos de la superficie de los metales.

La limpieza electrolítica, a veces denominada decapado electrolítico, puede utilizarse para la eliminación de los óxidos adheridos sobre las superficies metálicas como consecuencia de los procesos de corrosión. La pieza oxidada puede colocarse en el cátodo de la celda, observándose entonces desprendimiento de oxígeno tras la aplicación de una determinada densidad de corriente. El hidrógeno, al expandirse, desprende la capa de óxidos adheridos, partícula por partícula, que ascienden a la superficie burbujeando [11]. En ocasiones, cuando la pieza a limpiar es extremadamente delicada, se alternan deliberadamente ciclos catódicos y anódicos, para producir una lenta liberación de los óxidos adheridos. Este efecto lo aplicaron [12] en la limpieza de daguerrotipos del siglo XIX, alternando electrolitos básicos (1% p/v de metaborato de sodio) y ácidos (0,3% p/v de ácido cítrico) con variaciones de la intensidad y colocando el daguerrotipo como ánodo y cátodo sucesivamente.

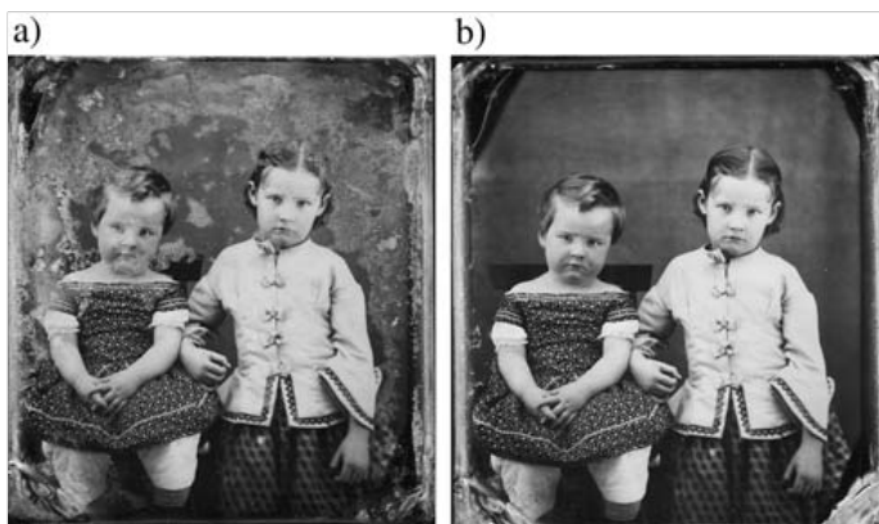


Figura 2-1 Recuperación electrolítica de daguerrotipos del siglo XIX, donde puede observarse la eliminación de la pátina superficial (a) para la obtención de una imagen más nítida (b) [12].

En ocasiones, la limpieza electrolítica produce una limpieza irregular, que afecta mayoritariamente a los denominados “puntos altos”, es decir, la capa de óxido más sobresaliente dentro de la topografía de la placa. En los “puntos bajos”, sin embargo, en donde no hay corrosión o bien ésta es poco significativa, el proceso de decapado produce una oxidación del metal original, produciendo una capa de pasivado. El resultado de ambos procesos es una pulimentación electrolítica, en donde las partes prominentes de la superficie rugosa van reduciéndose y las bajas aumentan ligeramente su rugosidad por pasivación. El efecto es el de una regularización o continuidad de la superficie [11].

Otros autores han destacado las ventajas de la limpieza electrolítica frente a distintos métodos. Chaves y Jeffrey [13] estudiaron la eliminación de óxidos por diferentes técnicas, analizando la pérdida de masa, la topografía superficial resultante, la profundidad de las picaduras y la corrosión localizada de las piezas tras estar expuestas a corrosión en ambiente marino de elevada salinidad. Estos autores encontraron que la limpieza química es útil para eliminar productos de corrosión recientes, aunque el efecto del agente limpiador genera la aparición de nuevos óxidos, actuando por sí mismo como un agente corrosivo. La exposición a estos agentes de limpieza se comprobó que incrementaba también las picaduras sobre la pieza. La limpieza ultrasónica no producía nuevos productos de corrosión, aunque su eficacia era mayor en oxidaciones leves a moderadas, tal y como también encontró Enrique Díaz Zuaza [1] en su estudio sobre limpieza electrolítica de sustratos metálicos afectados por corrosión. La limpieza electrolítica, de acuerdo a los estudios de Chaves [13] demostró ser eficaz en la eliminación de óxidos, sin causar nuevos productos de corrosión, aunque resultó ser un proceso moderadamente lento.

La eliminación de los productos de corrosión es un paso fundamental para la recuperación de la pieza oxidada y la aplicación de los nuevos recubrimientos que servirán de capa protectora de la superficie limpia. La limpieza electrolítica se emplea como método para eliminar impurezas, óxidos, pequeños agrietamientos que, aunque puedan ser de pequeña magnitud, pueden minorar considerablemente la adhesión de los nuevos recubrimientos [14]. La limpieza electrolítica se presenta como un método respetuoso con el medioambiente, eficaz para grandes piezas de metal y sus recubrimientos, con una metodología sencilla y flexible. Aunque eficaz, estos autores introducen los dos grandes problemas que pueden surgir del tratamiento electrolítico: por un lado, la aplicación de ciclos repetidos a lo largo del tiempo de calentamiento/enfriamiento para el tratamiento puede causar una disminución en sus propiedades mecánicas y, por otro lado, la formación de hidrógeno que puede incorporarse al material produciendo la fragilización de la pieza [14].

La limpieza electrolítica puede producir efectos desiguales sobre la limpieza de la pieza, que deben controlarse para maximizar el rendimiento del proceso. Así, Kumruoglu y Özel [15] encontraron diferentes grados de limpieza a lo largo del área tratada, con importantes diferencias hacia los extremos.

De acuerdo a estos autores, este efecto puede controlarse optimizando la limpieza bajo diferentes voltajes y temperaturas, aspectos que han sido abordados en la elaboración de este trabajo, incluyendo además el efecto del electrolito, tanto en su naturaleza como en concentración. Se han estudiado electrolitos ácidos y básicos en este trabajo, obviando los electrolitos orgánicos de los que, por el momento, se han encontrado escasas referencias bibliográficas [16].

2.2 Métodos de preparación de superficies en la industria naval española.

La siguiente información ha sido suministrada por empresas nacionales, mediante conversaciones por correo electrónico, que prefieren no ser referenciadas en el presente proyecto. Todas las imágenes y texto de este apartado han sido desarrollados gracias a la orientación de dichas empresas que prefieren mantenerse en el anonimato.

Los siguientes métodos desarrollados son algunos de los utilizados por estas empresas para la reparación de superficies.

La preparación de superficies consiste esencialmente en la eliminación de contaminantes visibles y no visibles, además de obtener una superficie que permita la adherencia satisfactoria de la imprimación sobre el sustrato. También ayuda a reducir las cantidades de contaminantes iniciadores de la corrosión.

Cualquier sustancia que impide que un revestimiento se adhiera directamente a la superficie puede ser considerada como un contaminante.

CONTAMINANTES	CONDICIÓN		METODO
	ACERO NUEVO	ACERO RECUBIERTO	
CALAMINA	Si	No	CHORREADO ABRASIVO
OXIDO	Si	Si	METODOS MECANICOS CHORREADO ABRASIVO
ACEITES Y GRASAS	Si	Si	DETERGENTES/EMULSIONANTES POSTERIOR ACLARADO
SALES	Si	Si	AGUA DULCE ABUNDANTE
PINTURA EN MAL ESTADO	No	Si	CEPILLADO CHORREADO ABRASIVO DECAPANTES
POLVO	Si	Si	SOPLADO/CEPILLADO/ASPIRADO

Tabla 2-1 Métodos utilizados en la reparación de superficies según tipos de contaminantes.

2.2.1 Introducción.

El mayor costo de cualquier trabajo de pintura industrial no es el precio del material de revestimiento en sí, sino más bien el costo de los materiales de preparación de superficies, mano de obra y el costo de la aplicación del sistema de recubrimiento.

El rendimiento de cualquier revestimiento de pintura depende directamente de la correcta y completa preparación de la superficie antes de recubrir.

Para determinar el grado de limpieza de superficies de acero se tomará como referencia la norma ISO 8501 o la SSPC VIS 4, para preparaciones con agua en cualquiera de sus métodos.

2.2.2 Métodos de preparación de superficies: limpieza con agua; agentes químicos y disolventes.

Este método consiste en dirigir un chorro de agua dulce y limpia sobre una superficie a limpiar. La presión del agua requerida depende de los contaminantes a eliminar, tales como materiales solubles en agua, herrumbre suelta y pintura débilmente adherida. Para eliminar el aceite, la grasa, etc., es necesaria la adición de detergentes adecuados.

- Presiones menores de 34MPa lavado a baja presión (LPWC).
- Presiones de 34 a 70MPa lavado a alta presión (HPWC).

2.2.2.1 Limpieza con agua

Las principales causas de formación de ampollas en los recubrimientos son la presencia de material soluble (principalmente cloruros) retenido en superficies metálicas antes de pintar. Para algunos tipos de pintura, destinadas a recubrimientos de tanques de productos químicos, bodegas de carga y tanques de lastre, el nivel de sales solubles es crucial para el rendimiento a largo plazo del revestimiento, evitando un posterior ampollamiento osmótico. Mientras que las sales se eliminan fácilmente en superficies planas, por lavado con agua, son las sales que quedan atrapadas en grietas las que son más difíciles de eliminar y puede ser problemático. Tales sales residuales causarán ampollas o desprendimiento de la capa, si no son eliminadas. El lavado con agua a alta presión elimina la mayor parte de estas sales atrapadas, siempre que se lleve a cabo de manera efectiva. Los fabricantes de pintura especifican el nivel máximo de sales solubles que pueden estar presentes en la superficie antes de la aplicación del revestimiento y que variará dependiendo de éste y de su entorno de servicio.

2.2.2.2 Limpieza con agentes químicos y disolventes.

Este tipo de limpieza se emplea para eliminar la contaminación por aceite y grasa. La mejor forma de eliminar estos contaminantes es utilizando desengrasantes alcalinos con base acuosa, seguido de un lavado con agua dulce (fría o caliente) mediante manguera. Estos desengrasantes alcalinos igualmente eliminarán sales solubles que puedan estar presentes en la superficie. Es importante tener en cuenta el PH de estos desengrasantes en función del tipo de superficie a desengrasar, por ejemplo, para superficies de zinc o aluminio no pueden emplearse PH altos, requerimiento no exigido para superficies de hierro o acero. En plantas industriales las piezas se suelen desengrasar en baños alcalinos dado que es un método más eficaz que la aplicación del desengrasante por pulverización. Estos baños son normalmente calientes o incluso hirviendo. Los álcalis son altamente cáusticos y se deberá tener cuidado al manipular estos desengrasantes, especialmente en caliente.

Los desengrasantes en base disolvente emulsionable también pueden ser utilizados. Este tipo de desengrasantes son mezclas concentradas de disolventes fuertes, con alto grado de solubilidad en grasa y aceites, emulsionantes y, a veces, agua. Estos métodos desengrasantes deberían estar seguidos por un aclarado con agua dulce, y si utilizamos agua caliente o vapor se lograrán mejores resultados, eliminando los últimos vestigios de aceite en la superficie. Algunos desengrasantes emulsionantes han sido desarrollados especialmente para aclarados con agua fría.

Se debe tener cuidado de que el agente desengrasante no deje residuos iónicos en la superficie, particularmente si el lavado con agua dulce se limita al uso de cubos de agua y paños.



Figura 2-2 Limpieza de superficies con disolventes.

2.2.3 Métodos de preparación de superficies: limpieza mecánica.

2.2.3.1 Limpieza manual con herramientas.

Los métodos más comunes en este tipo de preparación son los cepillos de alambre, las espátulas, los rascadores y lijas.

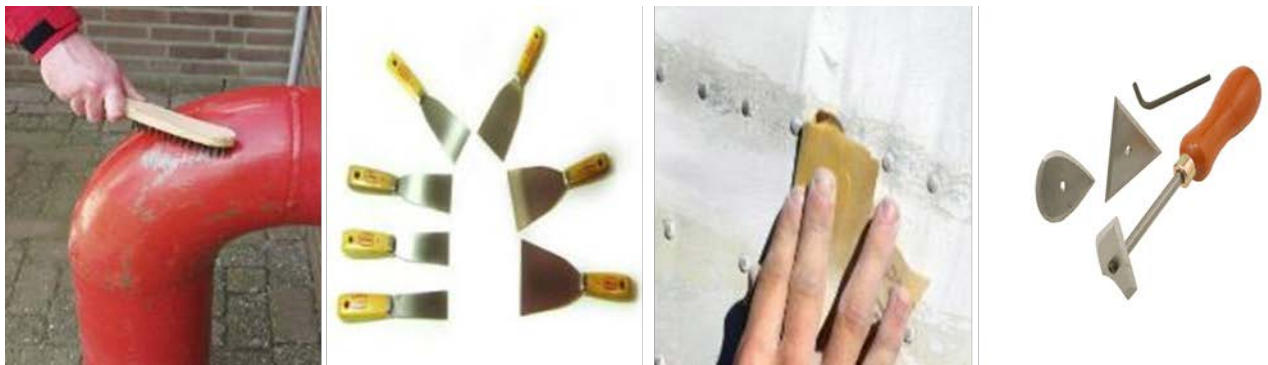


Figura 2-3 Métodos de limpieza manual de superficies.

2.2.3.2 Limpieza con herramientas mecánicas.

Entre las herramientas que con más frecuencia se utilizan por estos métodos se encuentran los cepillos de alambre rotativos, martillos de agujas, lijadoras, etc.

Este método se combina con el manual cuando las superficies no pueden ser alcanzadas por este tipo de herramienta (esquinas, espacios reducidos, etc.).



Figura 2-4 Métodos y herramientas de limpieza mecánica.

2.2.3.3 Limpieza por chorreado abrasivo seco.

Es el método que comúnmente utilizamos. Tiene como principal característica, que utiliza el aire comprimido para impulsar la mezcla abrasivo/aire a gran velocidad desde una boquilla y así poder eliminar los contaminantes del sustrato.

Los abrasivos empleados para la preparación de superficies por chorreado deben especificarse haciendo referencia a las varias partes de las Normas ISO 11124 & 11126.

Los abrasivos más comunes usados para la preparación de superficies son:

TIPO			Forma
Abrasivos metálicos (M)	Acero		Esférica-Shot (S) Angular-Grit (G)
	Acero inoxidable		
Abrasivos no metálicos (N)	Naturales	Garnet	Angular-Grit (G)
	Sintéticos	Escoria de cobre	Angular-Grit (G)

Tabla 2-2 Abrasivos más comunes en la reparación de superficies.

La selección del tipo y tamaño de abrasivo determinará la eficiencia, rapidez y costo del trabajo que se realice. Para elegir mejor el tipo de abrasivo es importante que se conozca y considere los siguientes elementos:

- El tamaño de las partículas de abrasivo
- Las diferentes formas de los abrasivos:
 - Granalla angular: Partículas mayoritariamente angulares, que poseen caras fracturadas y bordes cortantes.
 - Granalla esférica o perdigón: Partículas mayoritariamente redondas y que no presentan aristas, desconchones u otros defectos cortantes.
- Densidad, es el peso del abrasivo por volumen
- La dureza del abrasivo determinará su efecto sobre la superficie
- Fragilidad, es la tendencia del abrasivo a fragmentarse en partículas más pequeñas como consecuencia del impacto,

Hay métodos automáticos con recuperación de abrasivos en cabinas de chorro y plantas para granallar planchas, perfiles tubos, etc.

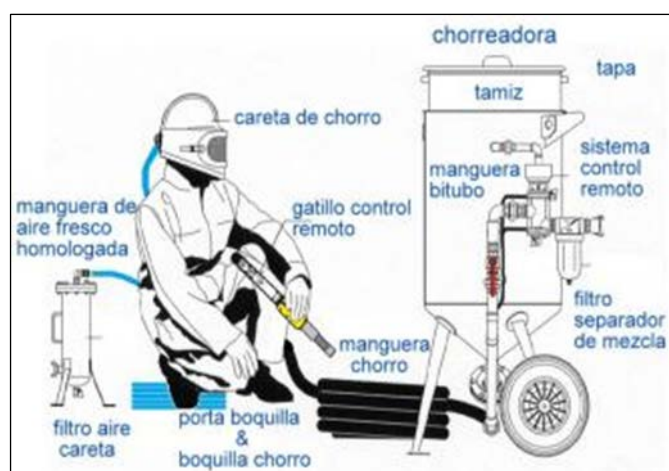


Figura 2-5 Diagrama de un método de limpieza abrasivo.

2.2.3.4 Limpieza por chorreado abrasivo húmedo.

Es una técnica para la limpieza de superficies, mediante una mezcla de agua dulce y abrasivo, donde se requiera minimizar la emisión de polvo abrasivo.

Hay dos métodos para este tipo de preparación:

Slurryblasting: Sistema de chorreado húmedo que proyecta por la boquilla una mezcla de aire, abrasivo y agua. El aporte del agua podrá realizarse por distintos métodos, siendo el más habitual el descrito en la figura siguiente. Esta mezcla comprimida de agua y abrasivo limpia y mantiene bajo control los niveles de polvo.

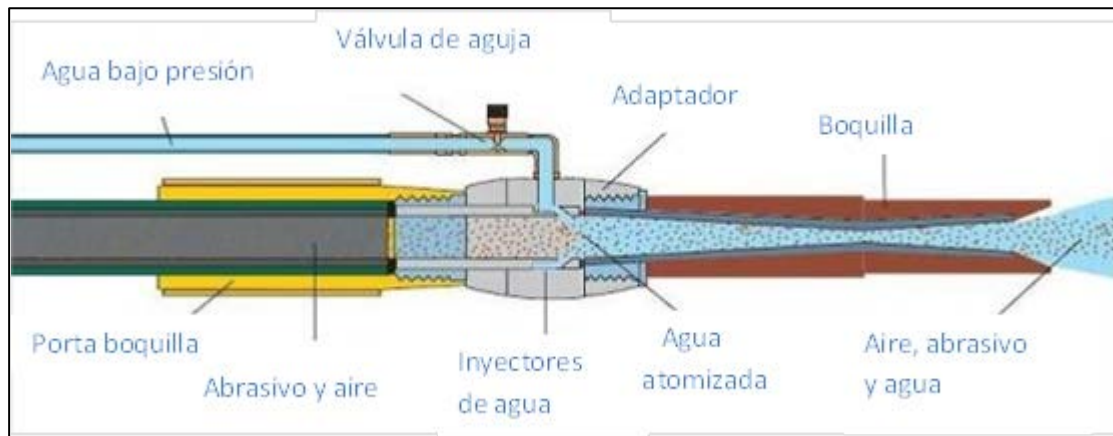


Figura 2-6 Limpieza Slurryblasting en chorreado abrasivo húmedo.

WAB (Water Abrasive Blasting): Sistema de chorreado húmedo en el cual el agua actúa de cortina envolvente del flujo (aire + abrasivo) saliente de la boquilla. La cortina de agua se genera mediante un anillo situado alrededor de la boquilla.

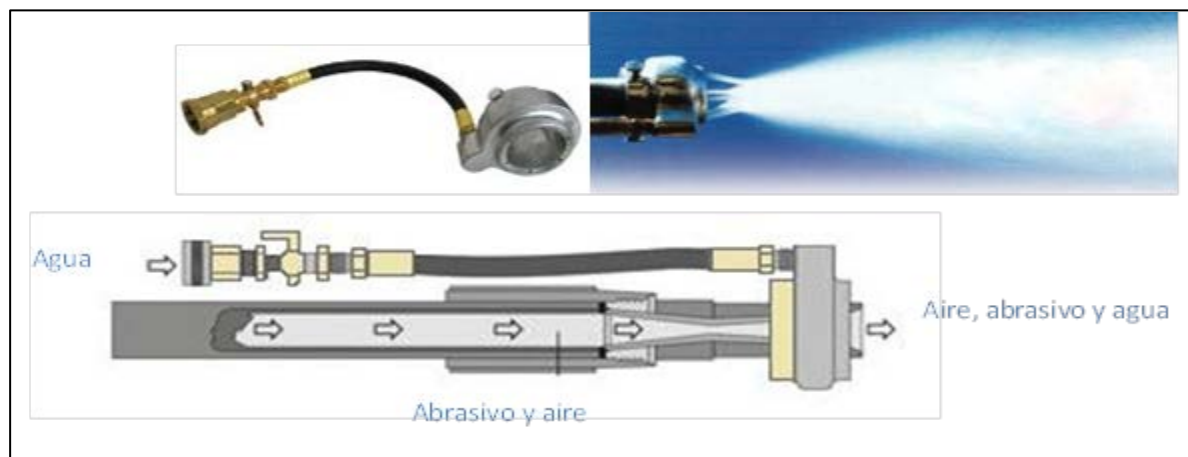


Figura 2-7 Limpieza WAB en chorreado abrasivo húmedo.

2.2.3.5 Limpieza por chorro de agua a alta presión.

Consiste en dirigir un chorro de agua dulce limpia y presurizada sobre la superficie a tratar. La presión del agua, el volumen de agua, el diseño de la boquilla, la distancia entre el chorro y el sustrato, y la velocidad del recorrido son factores que influirán en la eficacia de la eliminación de agentes contaminantes tales como cuerpos solubles en agua, óxido y recubrimientos de pintura. La eficacia de la eliminación también depende de si se están utilizando detergentes en el proceso de limpieza. En caso afirmativo, es necesario aclarar el sustrato a continuación con agua limpia.

Se tiene que tener presente que la preparación mediante chorro de agua a alta presión no confiere perfil, como tampoco cambia de modo apreciable el perfil existente.



Figura 2-8 Perfiles antes y después de la limpieza por chorro de agua a alta presión.

Por encima de 70 MPa (10000 psi), el proceso de limpieza se suele describir como chorro de agua a alta presión. Por encima de 200 MPa (30000 psi), se suele emplear el término chorro de agua a presión ultra alta.

La SSPC y la NACE han propuesto estas definiciones según la presión utilizada:

- High pressure Water Jetting (HPWJ). De 70 a 170MPa (10000 a 25000psi).
- Ultra-high pressure Water Jetting (UHPWJ). Por encima de 170Mpa (25000psi).

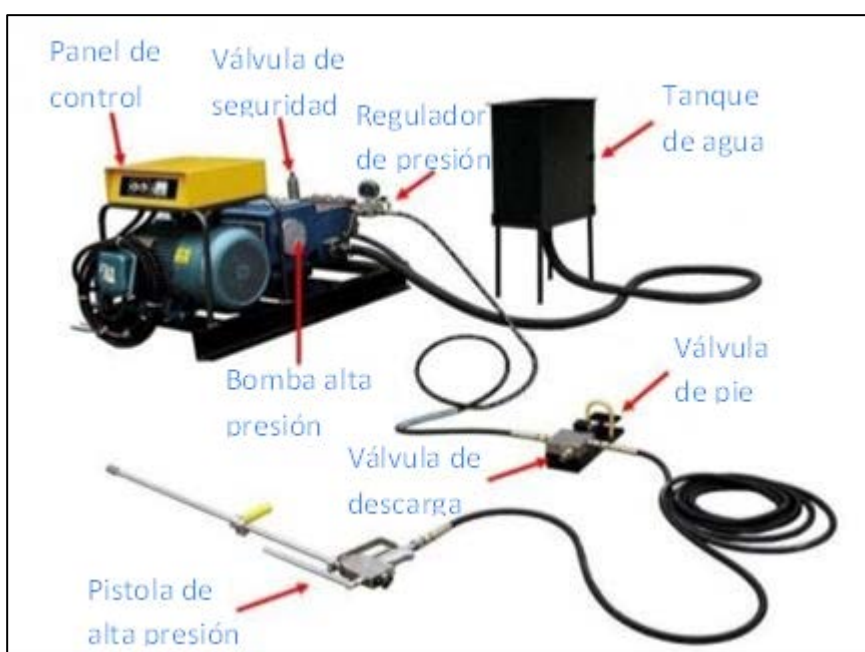


Figura 2-9 Equipo utilizado en la limpieza por chorro de agua a alta presión.

Hay una amplia gama de boquillas diseñadas para cada tipo de necesidades, se distinguen las de cabezales fijos y rotativos estos últimos ampliamente extendidos dados su alta eficacia y versatilidad.



Figura 2-10 Boquillas utilizadas en la limpieza por chorro de agua a alta presión.

El flash-rust se puede prevenir mediante el uso de inhibidores de la corrosión química solubles en agua. Estos inhibidores pueden dejar una capa cristalina en la superficie de acero como el agua se evapora, lo que puede conducir a una pérdida de adhesión y formación de ampollas osmótica, si los revestimientos se aplican sobre este tipo de superficie.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Recursos utilizados

Materiales y reactivos de laboratorio empleados:

- 1) Celda electrolítica:
 - 4 vasos de precipitado de 1000 ml.
 - Electrolito básico (NaOH, ANALEMA 98%).
 - Electrolito ácido (H₂SO₄ comercial al 96%)
 - 2 fuentes de alimentación.
 - Cátodo.
 - Ánodo.
- 2) Elementos de medición y análisis de resultados:
 - Báscula “*BLAUSCAL*”.
 - Cronómetro digital.
 - Termómetro digital de *HANNA*.
 - Microscopio A. *KRÜSS OPTRONIC*.
 - Cámara fotográfica de *Cannon*.
 - Software específico.
- 3) Elementos de manipulación y reguladores de los experimentos:
 - Máquina de ultrasonidos *Elmasonic S 300* para regular la temperatura.
 - Vasos de precipitado de 400 ml para la preparación del electrolito.
 - Espátulas.
- 4) Elementos de seguridad y almacenamiento de residuos:
 - Mascarilla.
 - Guantes de látex.
 - Extractores de gases.
 - Bidones de almacenamiento de residuos.

Para determinados materiales y reactivos empleados se especifican a continuación los detalles más relevantes en cuanto a su uso en el laboratorio:

3.1.1 Fuentes de alimentación

Se dispone de 2 fuentes de alimentación correspondientes a 2 transformadores de corriente alterna de 220 V a continua (véase Figura 3-1). Las fuentes permiten colocar los experimentos en paralelo o de forma independiente pudiendo regular el voltaje y la intensidad de corriente en

función de los requerimientos del experimento. Para los experimentos se configuraron las 2 tomas de cada fuente de manera independiente para poder hacer las electrolisis de manera simultánea.

Además se dispone de dos cables por cada toma. Uno de color rojo, correspondiente al polo positivo, que se conecta al ánodo; y otro de color negro, correspondiente al polo negativo, que se conecta al cátodo.

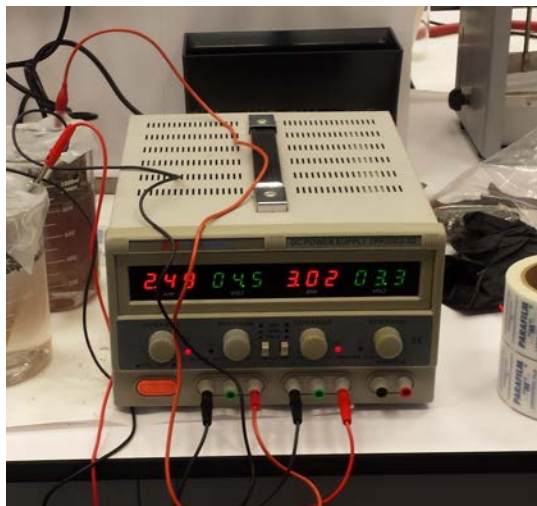


Figura 3-1 Transformador de corriente alterna de 220 V

3.1.2 Cátodo

El electrodo que se ha utilizado como cátodo de la electrolisis ha sido el grafito (Figura 3-2), que se ha utilizado en forma de tiras alargadas y parcialmente sumergidas en el electrolito.



Figura 3-2 Lámina de grafito.

3.1.3 Ánodo.

El electrodo que compone el ánodo lo constituye la pieza de trabajo que se quiere limpiar. Las piezas oxidadas son probetas de acero con una aleación AP02 y bajo contenido en carbono. Las dimensiones de las piezas son 0,8x75x153 mm y su composición química se refleja en la siguiente tabla:

Composición del acero al carbono (%)						
C	P	S	Mn	Si	Al	Fe
0,040	0,006	0,006	0,16	0,010	0,026	resto

Tabla 3-1 Composición química del acero de las piezas (tomada de [7])

El aspecto macro y microscópico de las probetas antes de experimentar la corrosión puede verse en la Figura 3-3 y la Figura 3-4:



Figura 3-3 Probeta de acero al carbono libre de corrosión [1].



Figura 3-4 Micrografía de la superficie del metal en su estado original sin corrosión [1].

3.1.4 Microscopio

Se utilizó un microscopio A. KRÜSS OPTRONIC (Figura 3-5), con tres posiciones con diferentes aumentos para realizar las micrografías de las probetas y soporte para la cámara digital cannon. El objetivo utilizado para estudiar la superficie de las probetas fue de 30 aumentos. Se toman micrografías antes y después de la electrólisis para posteriormente ser analizadas con el software *ImageJ* y averiguar cuál es el porcentaje de área limpiada mediante una comparación en escala de blancos y negros.

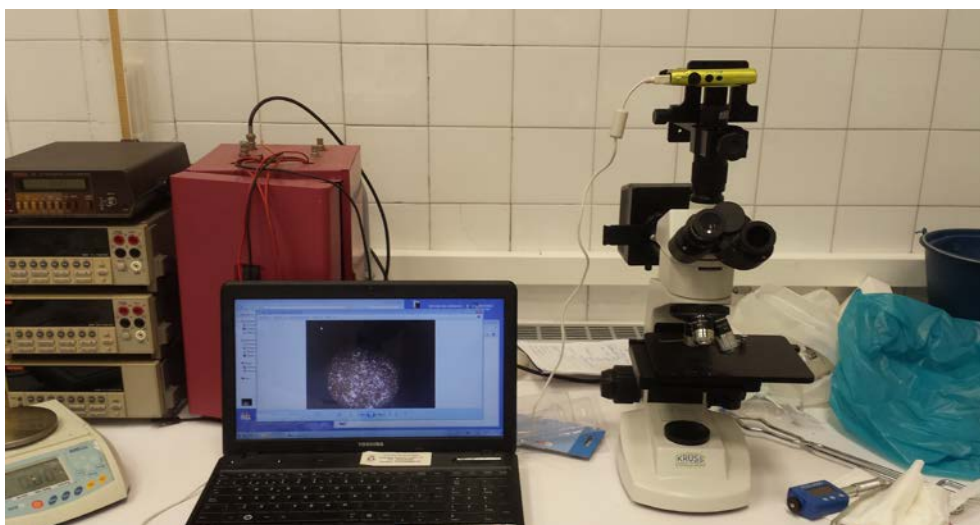


Figura 3-5 Microscopio A. KRÜSS OPTRONIC y proceso de traspaso de las micrografías realizadas por la cámara en el ordenador portátil.

3.1.5 *Baño de temperatura controlada.*

Para conseguir regular la temperatura necesaria que deben tener los experimentos de electrolisis hemos hecho uso de la máquina de ultrasonidos *Elmasonic S 300* (Figura 3-6). Para ello se utilizó únicamente el termostato integrado en la máquina que calentaba el agua a la temperatura necesaria para que las cubas electrolíticas tuviesen los grados centígrados adecuados gracias al baño en el que estaban depositadas.

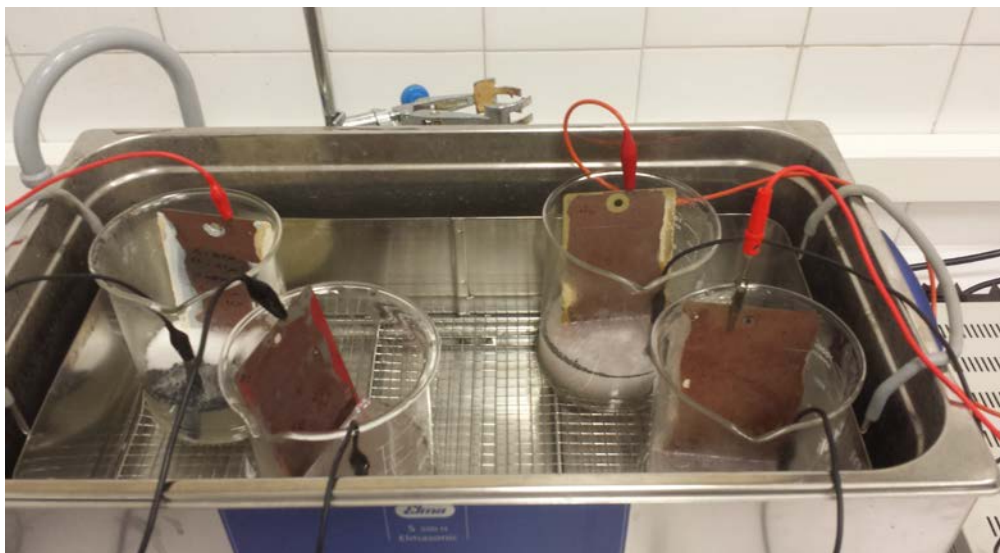


Figura 3-6 Baño a una temperatura específica en la máquina de ultrasonidos con cuatro experimentos de electrolisis simultáneos.

3.1.6 *Elementos de seguridad y almacenamiento de residuos*

Al ser un trabajo que requiere una parte experimental importante, son necesarias unas medidas de seguridad que derivan del trabajo en el laboratorio.

Al manipular elementos corrosivos y que producen gases tóxicos como la sosa caustica o el ácido sulfúrico, se han utilizado medios de autoprotección para evitar riesgos. Para evitar la corrosión y las quemaduras se ha hecho uso de guantes de látex (Figura 3-7). Para poder operar con las disoluciones sin peligro alguno. Además, para evitar la inhalación de los gases nocivos que pudieran desprender estas disoluciones, se ha escogido una mascarilla con filtro de partículas.



Figura 3-7 Mascarilla con filtro de partículas y guantes de látex

Para evitar que las disoluciones a altas temperaturas, y mientras se realizaba la electrolisis, pudiesen contaminar la atmósfera en la que se trabajaba en el laboratorio, se cubrieron las celdas electrolíticas con papel de parafilm. Además, cada vez que se realizaba una electrólisis se conectaban los dos sistemas de extracción de los que dispone el laboratorio. A parte, como medida de seguridad, el laboratorio dispone también de duchas y lavaojos para amortiguar cualquier percance que pueda suceder.

Por último, mencionar que los residuos referentes a los experimentos de electrolisis, ya sean de disoluciones de sosa o ácido sulfúrico, son depositados en contenedores para su posterior tratamiento, minimizando así el impacto ambiental que puedan tener.

3.2 Metodología

3.2.1 Oxidación de las piezas

Para la realización de este proyecto se oxidaron las probetas en el laboratorio. Para ello, se hizo uso de dos métodos:

- Oxidación con agua oxigenada al 30% y disolución saturada de NaCl
- Oxidación por templado.

3.2.1.1 Oxidación con agua oxigenada y disolución saturada de NaCl

La oxidación de placas fue necesaria para la segunda tanda de experimentos con el ácido sulfúrico como electrolito. Se cogieron un total de 18 probetas, que ya presentaban una oxidación pobre para poder acentuarla y continuar con el trabajo. Aunque se contaba con más piezas metálicas remanentes de los experimentos con sosa, se decidió oxidar todas las placas que se iban a utilizar con ácido sulfúrico para que presentasen todas ellas, una homogeneidad parecida. De esta manera, se facilitaría el estudio para que los resultados fueran coherentes.

Para empezar la oxidación, se preparó en dos vasos de precipitado de 1000 ml una disolución de 400 ml de agua oxigenada al 30%. No se hizo una disolución mayor debido a que en los experimentos de electrolisis solo se sumergió un tercio de las probetas. Por ello, fue suficiente con esta cantidad de peróxido de hidrógeno para oxidar la superficie que se iba a tratar.

Una vez preparada la disolución, se sumergieron 9 placas en cada uno de los vasos de precipitado en los que permanecieron un total de 48 horas. Las placas fueron separadas dentro de los vasos de precipitado con pinzas metálicas para que no se solaparan unas con otras y facilitar así la oxidación (Figura 3-8).



Figura 3-8 Probetas metálicas sumergidas en peróxido de hidrógeno.

Transcurridas 48 horas, pudieron observarse ya productos de la corrosión en las placas metálicas. Para consolidar la oxidación, se procedió a preparar otras dos disoluciones en los mismos vasos de precipitados.

A continuación, las placas estuvieron sumergidas en disoluciones saturadas de NaCl 48 horas más, separándolas con las mismas pinzas metálicas para que realizasen la misma función que con el peróxido de hidrógeno. Cuando se sacaron las probetas de las disoluciones, la parte inferior de las probetas metálicas presentaban un aspecto corroído con herrumbre por toda su superficie (Figura 3-9).



Figura 3-9 Probetas metálicas tras el proceso de oxidación con peróxido de hidrógeno y disolución saturada de cloruro de sodio.

3.2.1.2 *Oxidación por templado.*

Para probar si el tratamiento de las piezas por templado nos daba mejores resultados de oxidación, se cogieron cuatro placas pobremente oxidadas para calentarlas a alta temperatura en el interior de la mufla. Este proceso de oxidación es producido por la descaburización. Cada vez que calentamos un acero, el carbono se desplaza a la superficie calentada produciéndose una pérdida de carbono y la consiguiente oxidación.



Figura 3-10 Mufla junto a un cubo con agua, necesarios para el templado.

De este modo, se introdujeron 4 placas en una mufla a una temperatura de 550 °C durante 40 minutos. Al finalizar el tiempo, se extrajeron con la ayuda de unas pinzas metálicas y con unos guantes ignífugos como medida de seguridad. Nada más retirarlas se depositaron rápidamente en el cubo de agua para su rápido enfriamiento.

Las probetas metálicas quedaron algo deformadas debido a las altas temperaturas y quedaron con un aspecto oscurecido (Figura 3-11). La oxidación era visible, pero menor que la obtenida con el método anterior, por lo que se decidió utilizar las probetas oxidadas con agua oxigenada al 30% para la electrolisis en medio ácido.



Figura 3-11 Piezas metálicas oxidadas por templado.

3.2.2 Experimentos previos.

Como se explica en el apartado de limpieza de probetas posterior, la necesidad de eliminar el grafito que quedaba adherida a la superficie metálica, hizo que se buscara una forma alternativa de limpieza electrolítica. La solución se encontró en la limpieza anódica, que permitía el mismo efecto de limpieza. Para ello se utilizó una probeta oxidada homogéneamente en su superficie y se realizó una limpieza catódica en la parte inferior y una restauración anódica en la parte superior (véase Figura 3-12).

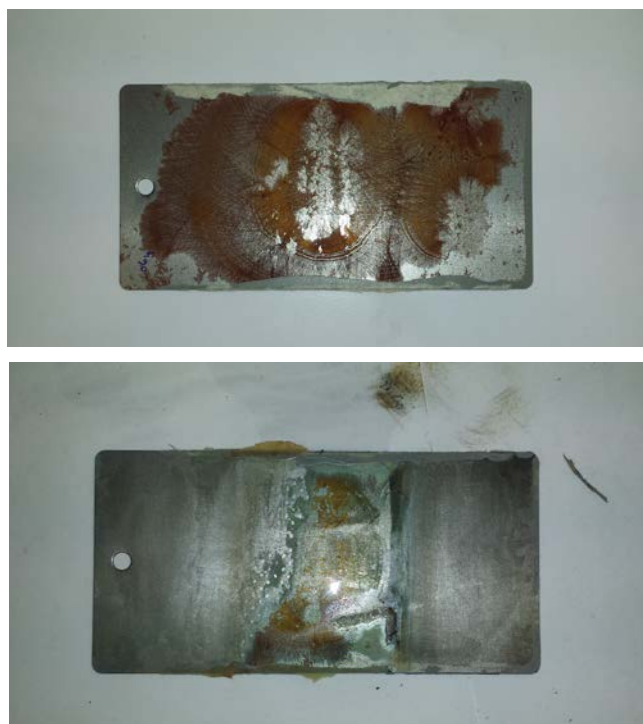


Figura 3-12 Experimento de limpieza electrolítica previo realizado a una probeta con limpieza anódica en la parte izquierda y limpieza catódica en la derecha.

Como se puede observar en las imágenes, la limpieza anódica daba mejores resultados ya que no dejaba la superficie limpiada oscurecida por los restos de grafito adheridos.

Además, inicialmente se probó a realizar los experimentos en disoluciones electrolíticas de 800 ml. Sin embargo, debido a la escasez de soluto (sosa), hubo que reducir el volumen de la disolución a la mitad (véase Figura 3-13)



Figura 3-13 Experimentos electrolíticos en disolución de 800 ml.

Comparando los resultados obtenidos con disoluciones de 400 y 800 mililitros, se llegó a la conclusión de que con 400 ml se podía limpiar una parte considerable de la superficie metálica. Esta superficie era suficiente para poder realizar posteriormente las micrografías necesarias para el análisis de resultados.

Por último, aunque se partió de la idea de realizar los experimentos a temperaturas de 20, 45 y 70 grados, con unas concentraciones de 5, 10 y 15% de soluto en disolución, se decidió bajar las temperaturas y concentraciones a las ya mencionadas en otros apartados. Esta decisión fue consecuencia de los resultados obtenidos en el primer experimento (véase Figura 3-14), en el que las placas con concentraciones y temperaturas más altas quedaban completamente quemadas.



Figura 3-14 Placas tras la experimentación con altas temperaturas y elevadas concentraciones de sosa. La probeta de la derecha corresponde a una concentración del 5% y temperatura de 20°C.

Por último, una vez establecidos los rangos ideales de valores con los que trabajar, se llevaron a cabo diversos experimentos para determinar cuál era el tiempo mínimo necesario para maximizar el rendimiento de la limpieza. Para ello, se aplicaron las variables más agresivas y viendo que la calidad superficial era aceptable, se determinó que el tiempo de trabajo serían **10 minutos**, teniendo en cuenta que es necesario observar diferencias entre los diferentes experimentos para realizar la optimización. A

tiempos mayores la limpieza era prácticamente completa y no se podía analizar el diseño experimental mediante la metodología Box-Behnken.

3.2.3 Limpieza de probetas

En el presente proyecto se ha tratado de optimizar los resultados obtenidos mediante la limpieza por electrolisis en el trabajo “*Recuperación electrolítica de piezas de acero oxidadas*” [1]. Dados los resultados prometedores utilizando una concentración de Hidróxido de sodio (NaOH) al 1%, y viendo que la estructura superficial de las piezas no sufría daño, se pensó en variar las condiciones de concentración, intensidad y temperatura del proceso para observar hasta qué punto se podía optimizar.

Así mismo, se quiso probar como evolucionaba la limpieza intercambiando el electrolito básico por uno ácido (ácido sulfúrico). Con el medio ácido se analizaría también el proceso de eliminación de la corrosión variando las concentraciones del electrolito, la intensidad y la temperatura de trabajo.

Tanto en el medio ácido como en el básico se realizaron experimentos modificando las variables independientes en 3 posiciones: valor mínimo, intermedio y máximo.

- **Concentración del electrolito:** Tanto en las disoluciones con concentraciones de Hidróxido de Sodio (NaOH) como de ácido sulfúrico (H_2SO_4), se varió dicha concentración desde una valor mínimo de un 2,5%, pasando por un valor intermedio del 5% de concentración, y analizando finalmente un valor máximo de 7,5%. Viendo que los resultados al 1% del proyecto anterior daban buenos resultados en acabado pero no en tiempo, se aumentaron las concentraciones para ver hasta donde se podía llegar sin llegar a dañar la estructura superficial de la pieza metálica.
- **Intensidad de corriente:** Debido a las limitaciones de nuestra fuente de alimentación, la variación de intensidad de corriente no podía superar en ningún caso los 3 Amperios. Teniendo en cuenta el rango de valores del anterior proyecto que se movía entre 1 y 2,5 Amperios, se quiso experimentar las reacciones llegando a nuestro límite de 3 Amperios. Por lo tanto, nuestras variaciones experimentales en lo que a la intensidad de corriente se refiere, variaron desde un valor mínimo de 2 Amperios, pasando por un valor intermedio de 2,5 Amperios, hasta llegar a un valor máximo límite de 3 Amperios.
- **Temperatura experimental:** La introducción de esta variable de experimentación es novedosa frente al anterior proyecto. Todos los experimentos que se realizaron en el anterior trabajo con electrolisis se realizaron a temperatura ambiente. En el presente trabajo se ha querido estudiar como influía la variación de esta variable en el proceso de limpieza. Por se ha variado esta temperatura desde un valor mínimo a temperatura ambiente (20°C en el interior del laboratorio de química), pasando por un valor intermedio de 30°C, hasta llegar a un valor máximo de 40°C en la experimentación.

Gracias a elevar las concentraciones y a la subida de Temperatura se consiguió reducir considerablemente los tiempos de limpieza. El tiempo promedio de los experimentos precedentes se consiguió reducir, tras varios experimentos previos para estabilizar el proceso, de un total de 3 horas y 29 minutos a **10 minutos**. Este tiempo se mantuvo constante en los 30 experimentos con sosa y ácido sulfúrico para observar la variación de las variables dependientes, mientras se modificaban en el proceso las variables independientes.

El análisis de resultados como se verá más adelante se medirá en función de las variables dependientes analizadas. Estas variables corresponden a la reducción de peso obtenida, pesando la probeta antes y después del proceso electrolítico; y el porcentaje de área limpiada que analizaremos, comparando las micrografías realizadas antes y después de la electrolisis, con el programa gráfico “ImageJ”.

3.2.4 Análisis de resultados.

Una vez se reunieron los valores correspondientes a las variables dependientes de reducción de peso y porcentaje de área limpiada, se inició el proceso de análisis de resultados.

En el anterior proyecto, el análisis que se realizó para comprobar los resultados obtenidos fue principalmente el visual (para valorar el acabado superficial) mediante la observación de las micrografías observadas en las placas. Además se analizaron otras variables para comparar la limpieza por electrolisis con la ultrasónica y la química. Estas variables fueron el tiempo, el precio, la sencillez del proceso y la presencia de residuos tóxicos.

Al ser este proyecto una optimización del proceso electrolítico de limpieza, el estudio de los resultados obtenidos ha sido verificado de una manera más técnica y precisa. El análisis de resultados ha sido, además del visual, realizado con “ImageJ”, un programa gráfico para comparar imágenes. Por otro lado se ha utilizado STATISTICS, un software específico estadístico que ha ayudado a estudiar y analizar los resultados obtenidos.

3.2.4.1 Programa gráfico ImageJ

El programa gráfico *ImageJ* ha sido de utilidad para comparar las micrografías de las superficies metálicas antes y después de la limpieza electrolítica. Estas micrografías se elaboraron colocando la cámara cannon unida a un soporte sobre el ocular del microscopio.

Al ser cada micrografía generada en diferentes momentos, y siendo imposible determinar un aumento fijo con la cámara para cada una de las capturas, se procedió a coger una área específica en todas las micrografías para compararlas.

Para analizar las fotografías se convirtieron primero con el programa gráfico a una imagen de 8 bits en escala de grises. Tras ello, ejecutando el comando *Threshold* se pasó la imagen a un formato de bicolor (blanco y negro). El negro era asociado a la parte oxidada de la placa y el blanco a la superficie metálica limpia (Figura 3-15).

Tras pasar la imagen a una escala de blanco y negro se creó la selección circular comentada anteriormente con un diámetro de 1800 píxeles. Esta área abarcaba prácticamente el total de la micrografía como se puede observar en la Figura 3-15.



Figura 3-15 Micrografía modificada con imageJ del experimento 1 antes de la limpieza electrolítica.

Una vez encerrada el área que queríamos estudiar, se procede a su análisis con el comando *Histogram*. Con este comando se nos facilitaba una tabla con toda la escala de colores dividida en 255 números. Al ser una imagen bicolor, los únicos números que contenían un valor de N pixeles no nulos fueron el 0 y el 255, que correspondían al blanco y al negro respectivamente (véase Figura 3-16).

Para comparar las imágenes antes y después de la electrolisis, se usaron solo los valores correspondientes al color blanco o, como se ha dicho, a la superficie metálica libre de óxido. Para ello se compararon los pixeles de las imágenes antes y después de la electrolisis con el total que encerraba el área anteriormente descrita (2544680 pixeles). De este modo podíamos obtener el porcentaje de área que se había limpiado con nuestros experimentos.

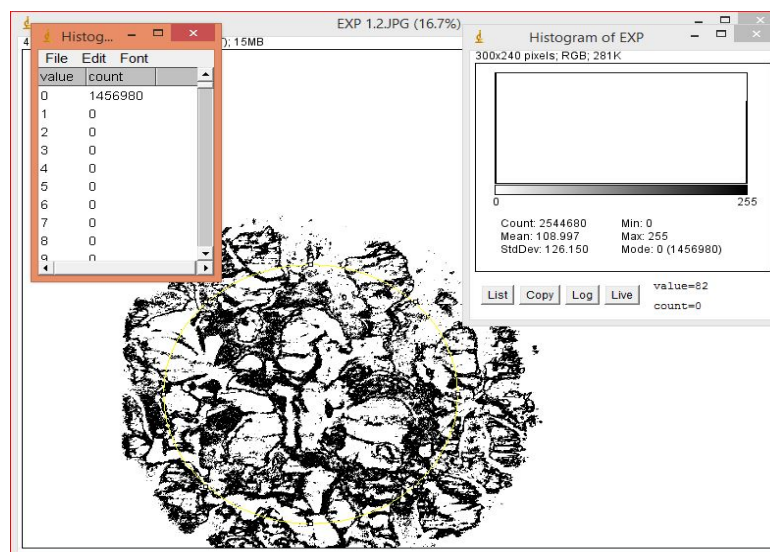


Figura 3-16 Micrografía modificada con imageJ del experimento 1 tras la limpieza electrolítica con la tabla de la escala de colores del comando *Histogram*.

3.2.4.2 Software STATISTICS

Este software nos ha servido para analizar los datos obtenidos en los resultados correspondientes a las variables dependientes de reducción de peso y porcentaje de área limpiada junto a las variables independientes que hemos ido modificando a lo largo de todos los experimentos.

Comenzamos abriendo en el programa un cuaderno de trabajo para cada medio, el ácido y el básico. Al abrir el cuaderno de trabajo pinchamos en el comando Design of Experiments (DOE), donde vamos a crear una tabla con Box-Behnken. Esta opción nos permite analizar 3 variables independientes en un total de 15 experimentos, siendo los 3 últimos experimentos de control para verificar que todo ha salido correctamente (véase Figura 3-17).

La variación de las variables independientes la escogimos previamente variando cada una, como ya se ha dicho previamente, desde un valor mínimo a otro máximo, pasando por uno intermedio. Al introducir estas variaciones en la tabla de cada variable, se introdujeron los datos obtenidos en la experimentación (variables dependientes) para poder obtener todas las gráficas necesarias para nuestro análisis de resultados.

ÁCIDO	3 factor Box-Behnken design, 1 block , 15 runs ([No active dataset])				
	concentración	intensidad	temperatura	reducción peso	% Área limpiada
1	0	-1	-1	0,45	2%
2	0	1	-1	0,1	7%
3	0	-1	1	0,6	6%
4	0	1	1	0,64	12%
5	-1	-1	0	0,37	3%
6	-1	1	0	0,57	6%
7	1	-1	0	0,57	16%
8	1	1	0	0,63	7%
9	-1	0	-1	0,62	3%
10	-1	0	1	0,73	4%
11	1	0	-1	0,67	18%
12	1	0	1	0,65	16%
13	0	0	0	0,53	5%
14	0	0	0	0,51	6%
15	0	0	0	0,48	3%

Figura 3-17 Captura de la tabla 3 factor Box-Behnken para el análisis de resultados

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 La electrolisis como método de recuperación de piezas.

Para comenzar describiendo el método de limpieza utilizado se hará una breve introducción a la electrolisis. Ésta se puede definir como un “proceso en el que el paso de la corriente eléctrica a través de una disolución o a través de un electrolito fundido, da como resultado una reacción de oxidación – reducción (redox), no espontánea”. [17]

Para que tenga lugar la mencionada conductividad eléctrica, es necesaria la utilización de celdas o cubas electrolíticas donde puedan reproducirse las reacciones de oxidación-reducción, que van a ayudar a invertir el proceso de corrosión mediante la adición de energía.

La cuba electrolítica contiene en su interior una disolución o electrolito que permite la conductividad eléctrica y en el que están sumergidos los electrodos (véase Figura 4-1). Ambos electrodos están conectados a una fuente de corriente continua, que es la se encarga de enviar los electrones a la cuba.

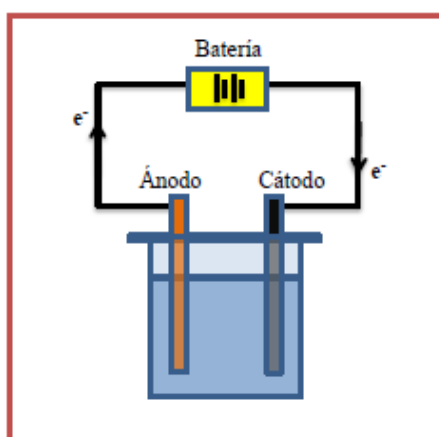


Figura 4-1 Esquema general de una cuba electrolítica. [1]

Los electrodos son los elementos en los que tiene lugar las semi-reacciones redox. Normalmente tienen un carácter inerte con respecto a los reactivos de la celda electrolítica. Estos electrodos, al igual que en las pilas voltaicas, reciben el nombre de ánodo y cátodo.

- El **ánodo** es el electrodo en el que tiene lugar la oxidación. En el proceso electrolítico va conectado al polo positivo de la fuente de alimentación.
- El **cátodo** es el electrodo en el que tiene lugar la reducción. En el proceso electrolítico va conectado al polo negativo de fuente de corriente.

4.1.1 Restauración de piezas metálicas mediante electrolisis.

La restauración de piezas metálicas ha sido realizada frecuentemente como una restauración catódica en la que se invierte el proceso de la corrosión, como se hizo en el anterior proyecto. En este proceso electrolítico, la pieza a restaurar ocupa la posición del cátodo en la cuba electrolítica y se utiliza como ánodo un electrodo indicador como es carbón, grafito, etc. [4]

Los electrodos están sumergidos en una disolución conductora (SSE: sistema disolvente-electrolito soporte) que tiene la misión de permitir el paso de corriente eléctrica. Para ello se establece una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo empleando una fuente de corriente continua. Al estar el cátodo o pieza a restaurar conectado al polo positivo de la fuente, se produce en él una reducción de los óxidos a su estado metálico y una formación de hidrógeno gaseoso en su superficie. Este burbujeo de hidrógeno permite que se desprenda el óxido adherido mediante fricción, sin ser necesaria la aplicación de medios mecánicos.

El ánodo de grafito debe colocarse cercano a la superficie de la pieza a restaurar, sin llegar a tocarla, para maximizar el rendimiento del proceso. Así mismo, al ser los productos de la corrosión insolubles en agua, se utilizará como SSE una disolución de sulfato sódico (SO_4Na_2) o sosa (NaOH).

La empresa mexicana *eppesa* [18] define la limpieza catódica o directa como un proceso en el cual el hidrógeno se desprende de la superficie a limpiar, librándola de contaminantes. Es comúnmente usado con piezas que contienen níquel, cobalto, cromo, plomo y algunos metales preciosos.

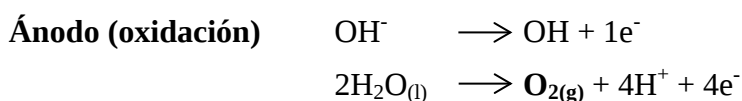
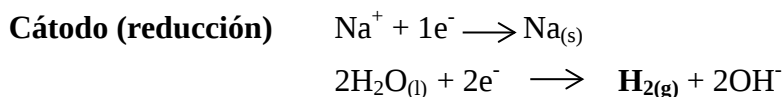
4.1.2 Restauración anódica.

Como ya se ha visto en el apartado anterior, la restauración catódica proporciona la reducción de los óxidos y el desprendimiento de hidrógeno que limpia la superficie de la pieza metálica. Sin embargo, debido a la búsqueda llevada a cabo para evitar la adherencia de grafito en la placa, y visualizando los resultados obtenidos en los experimentos previos, se ha optado por la limpieza anódica.

El proceso de limpieza electrolítica anódica se consigue conectando la pieza a limpiar a la parte anódica del rectificador cargándola positivamente. El flujo de corriente continua se pasa por un electrolito alcalino, que sirve como medio conductor y que produce la electrólisis del agua.

La electrólisis del agua, produce en el ánodo un desprendimiento de oxígeno que produce un efecto de fregamiento en la superficie de la pieza y que arrastra los contaminantes igual que el hidrógeno en la limpieza catódica. En el proceso catódico se produce el doble de oxígeno que de hidrógeno en el proceso anódico. Las burbujas de oxígeno formadas en la superficie se juntan y crecen antes de levantarse en capas continuas.

De este modo, las reacciones redox que se producen en cátodo y ánodo quedarían de la siguiente forma:



Según el estudio “*A Coupled Electrochemical and Hydrodynamical Two-Phase Model for the Electrolytic Pickling of Steel*” de la Universidad de Pennsylvania [19], publicado en la revista *Journal of The Electrochemical Society*, el decapado anódico es el preferible. Esto se debe a que se evita el peligro de que el material absorba hidrógeno y adquiriera la característica fragilidad debida al mismo. Al no desprenderse este elemento en el ánodo, no surgen los problemas de fragilidad presentes cuando el decapado se efectúa en el cátodo. El óxido se elimina principalmente como resultado de la acción mecánica del gas puesto en libertad (durante la electrólisis) en la superficie del metal. Generalmente se usa como electrolito, ácido sulfúrico diluido, siendo la densidad de corriente de 2 a 10 amperios por decímetro cuadrado.

Empresas españolas como *Elhco* [20] han probado la eficacia de este método, desarrollando un proceso robusto y eficaz para diferentes tipos de piezas y materiales.

4.2 Limpieza electrolítica en medio básico.

Todos los experimentos necesarios para el estudio se realizaron en el laboratorio de química de la Escuela Naval Militar, y se utilizaron todos los equipos, elementos, compuestos e instrumentos que proporcionó el Centro Universitario de la Defensa de la Universidad de Vigo.

La primera acción tras diseñar la celda electrolítica (véase Figura 3-6), fue preparar el electrolito para realizar los experimentos de limpieza en medio básico. La concentraciones elegidas de Hidróxido de sodio (NaOH) tras determinarlas en los experimentos previos, fueron de 2.5%, 5% y 7.5%.

Estas disoluciones de sosa se prepararon para un volumen de 400 ml. Este volumen era suficiente para sumergir las probetas metálicas en él, quedando más de 1/3 de la pieza bañada por el electrolito. Para ello se calculó el tanto por ciento en peso de sosa que debían tener las disoluciones con las concentraciones descritas anteriormente.

Para calcular el tanto por ciento en peso en sosa que debíamos escoger, se utilizó la tabla de densidades de la UNAM [21]. Con ella se interpoló para obtener las densidades de 1.038, 1.056 y 1.07 correspondientes a la mínima, media y máxima concentración respectivamente. Con ellas se calculó el peso de soluto necesario para preparar nuestro electrolito básico en 400 ml de volumen.

- **Peso de NaOH para disolución al 2,5%:** 10.38 gramos de NaOH
- **Peso de NaOH para disolución al 5%:** 21.12 gramos de NaOH
- **Peso de NaOH para disolución al 7,5%:** 32.1 gramos de NaOH

A continuación se procederá a exponer cada experimento, finalizando con una tabla explicativa de los resultados obtenidos (véase Tabla 4-1). Los experimentos han sido organizados en tandas de 4 debido a la posibilidad que nos daban las baterías para realizar cuatro experimentos simultáneos. Debido a las limitaciones que suponía preparar los experimentos a la temperatura necesaria utilizando la máquina de ultrasonidos, se aprovechó para dividir estas tandas según las temperaturas de trabajo que necesitaban.

Cada desarrollo y explicación de los experimento contendrán las fotografías del antes y el después de la electrólisis y las micrografías correspondientes a cada placa. De este modo, las tandas de experimentos se han dividido en los procesos electrolíticos correspondientes a las temperaturas de 20, 30 y 40 grados centígrados.

4.2.1 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA AMBIENTE (20°C)

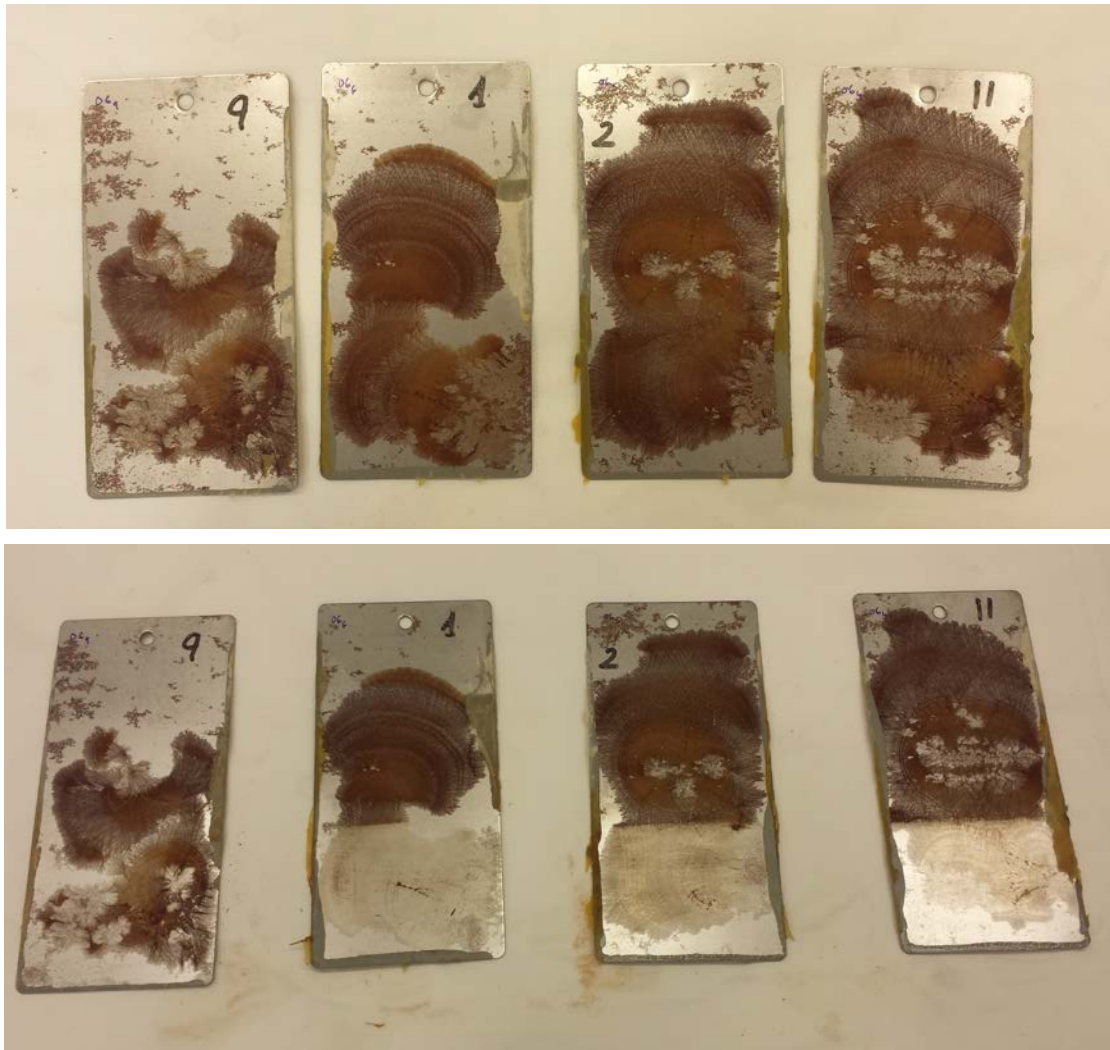
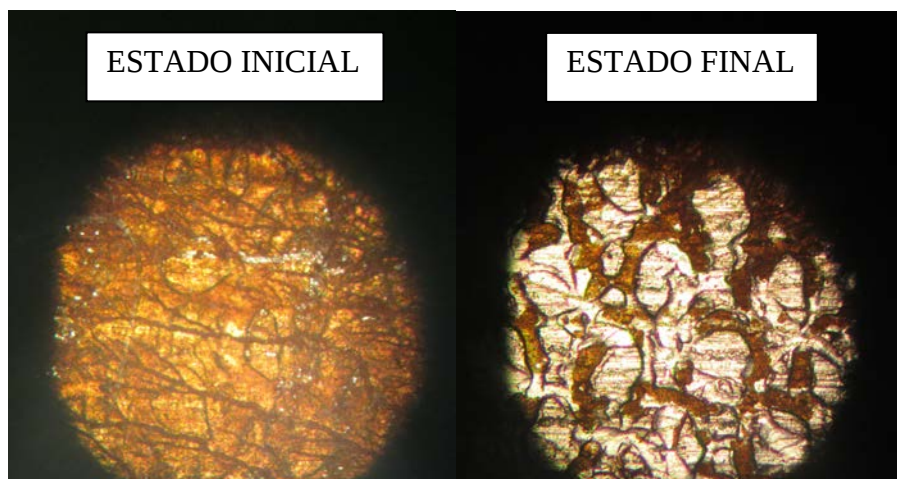
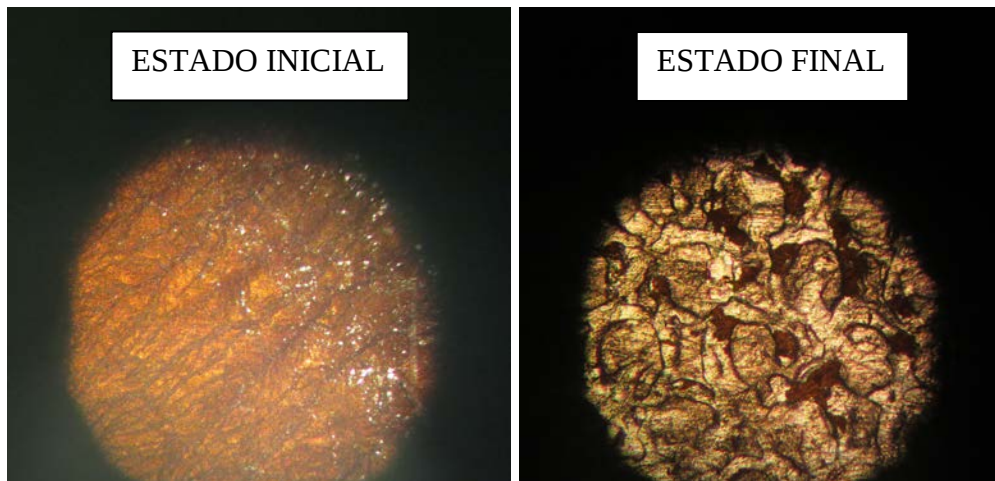


Figura 4-2 Estado original y final de probetas 9, 1, 2 y 11 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura ambiente.

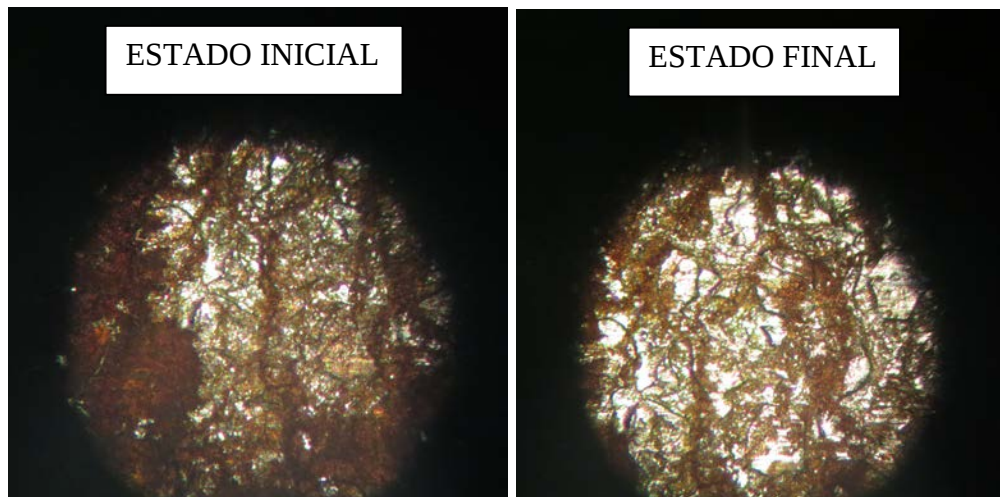
PROBETA N°1



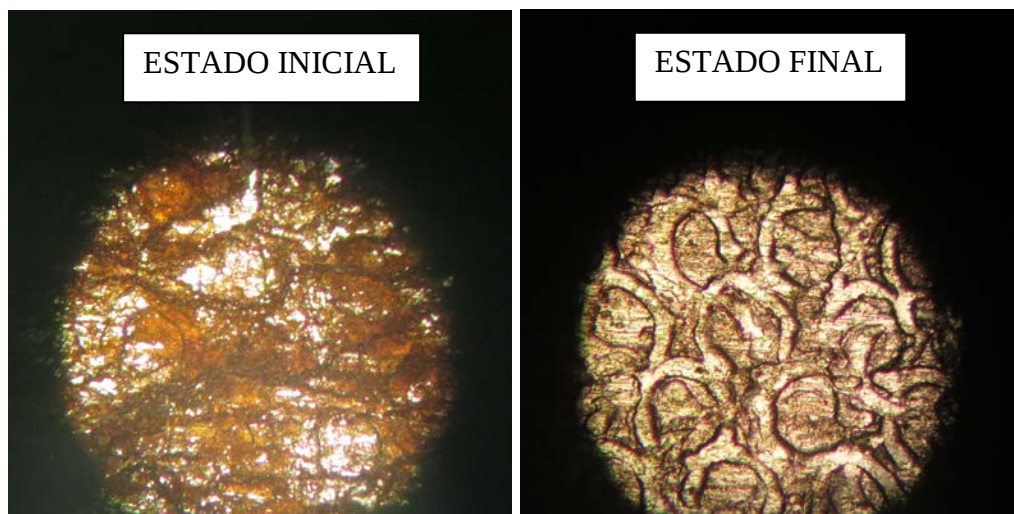
PROBETA N° 2



PROBETA N° 9



PROBETA N° 11



4.2.2 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 40°C.

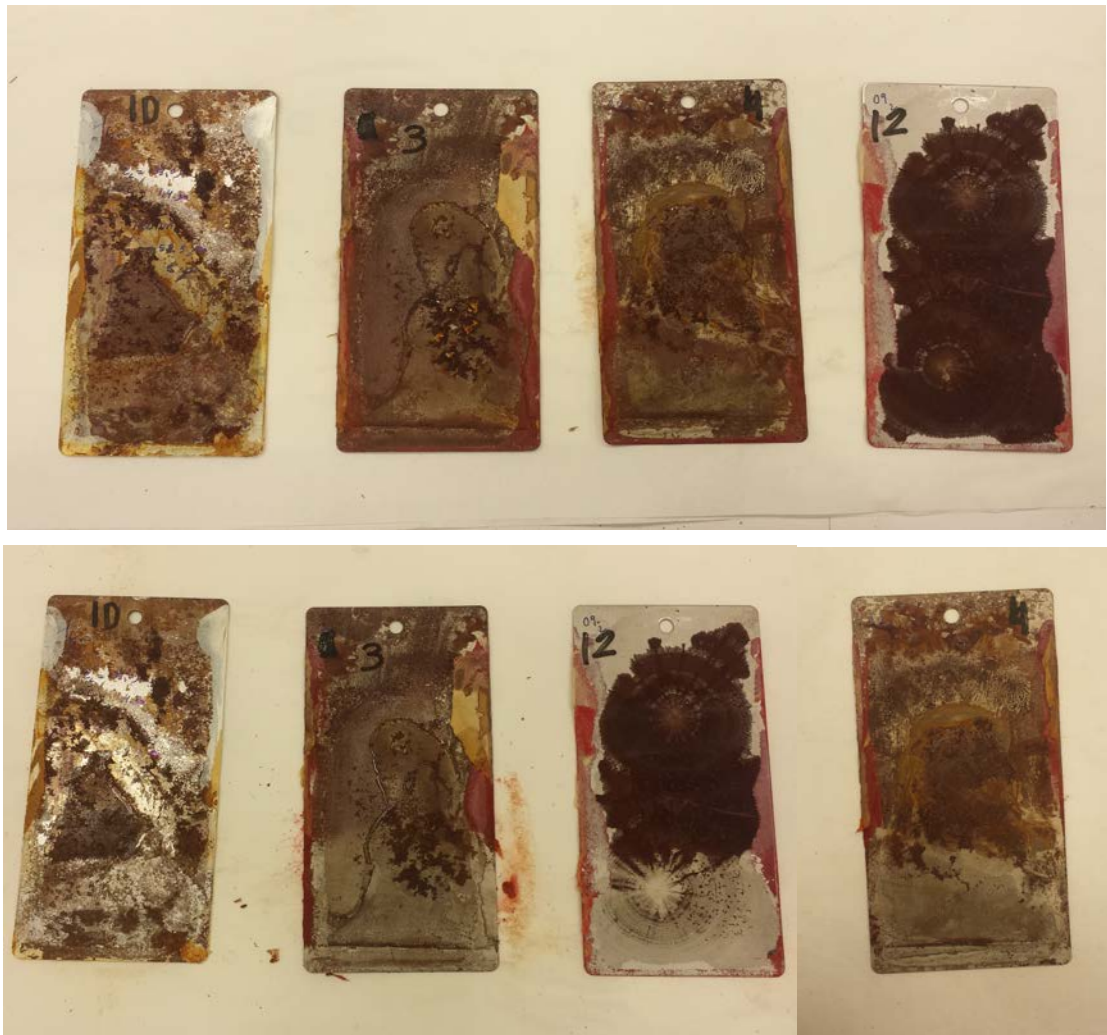
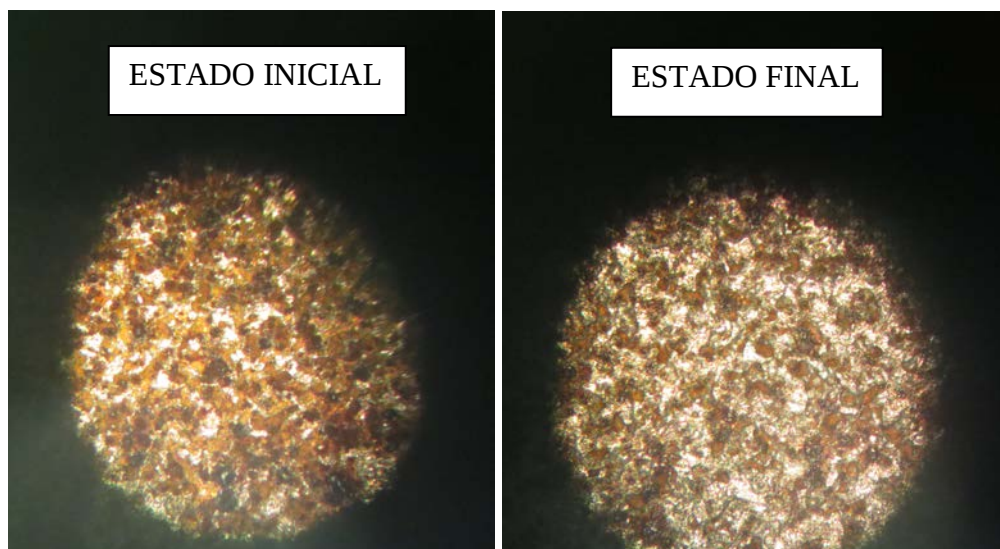
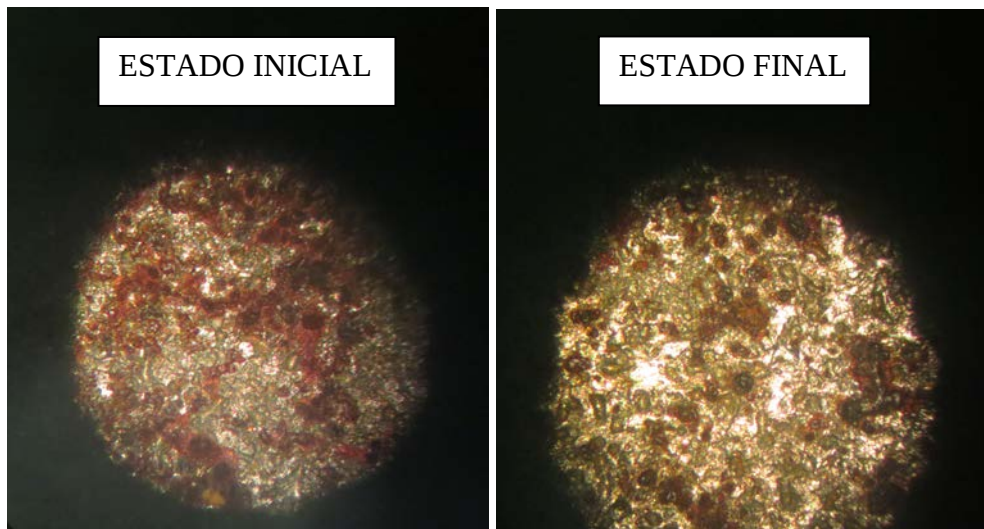


Figura 4-3 Estado original y final de probetas 10, 3, 4 y 12 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 40°C.

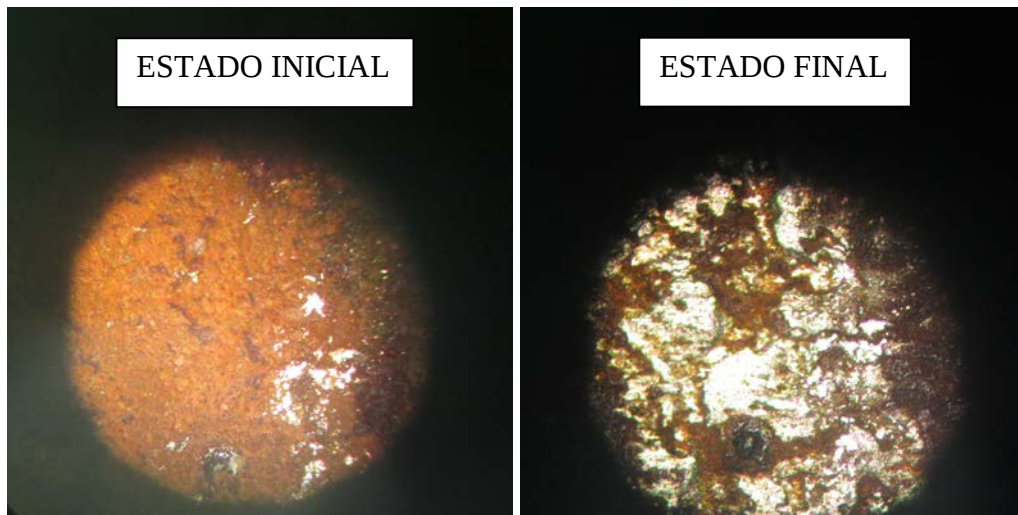
PROBETA N° 3



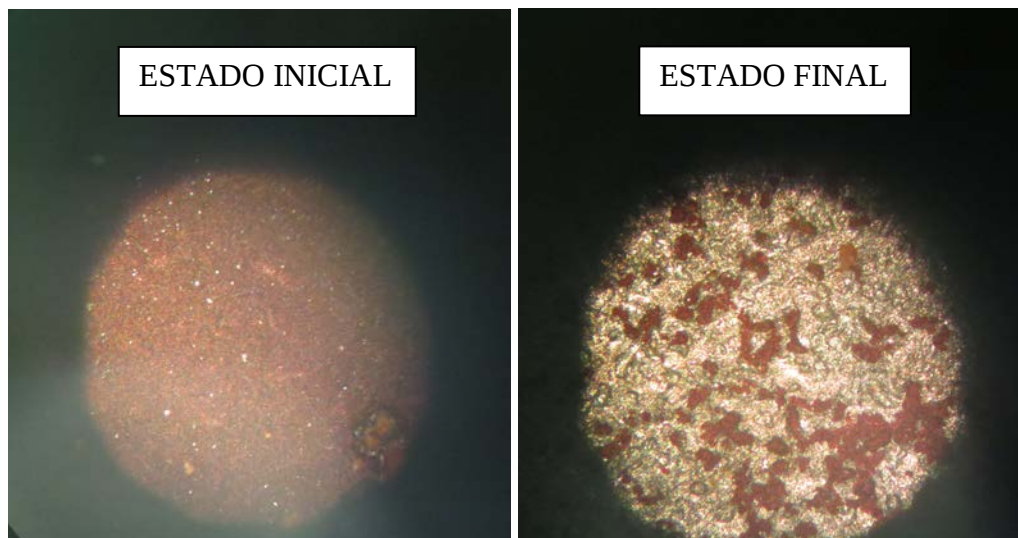
PROBETA N° 4



PROBETA N° 10



PROBETA N° 12



4.2.3 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 30°C (1ª TANDA)

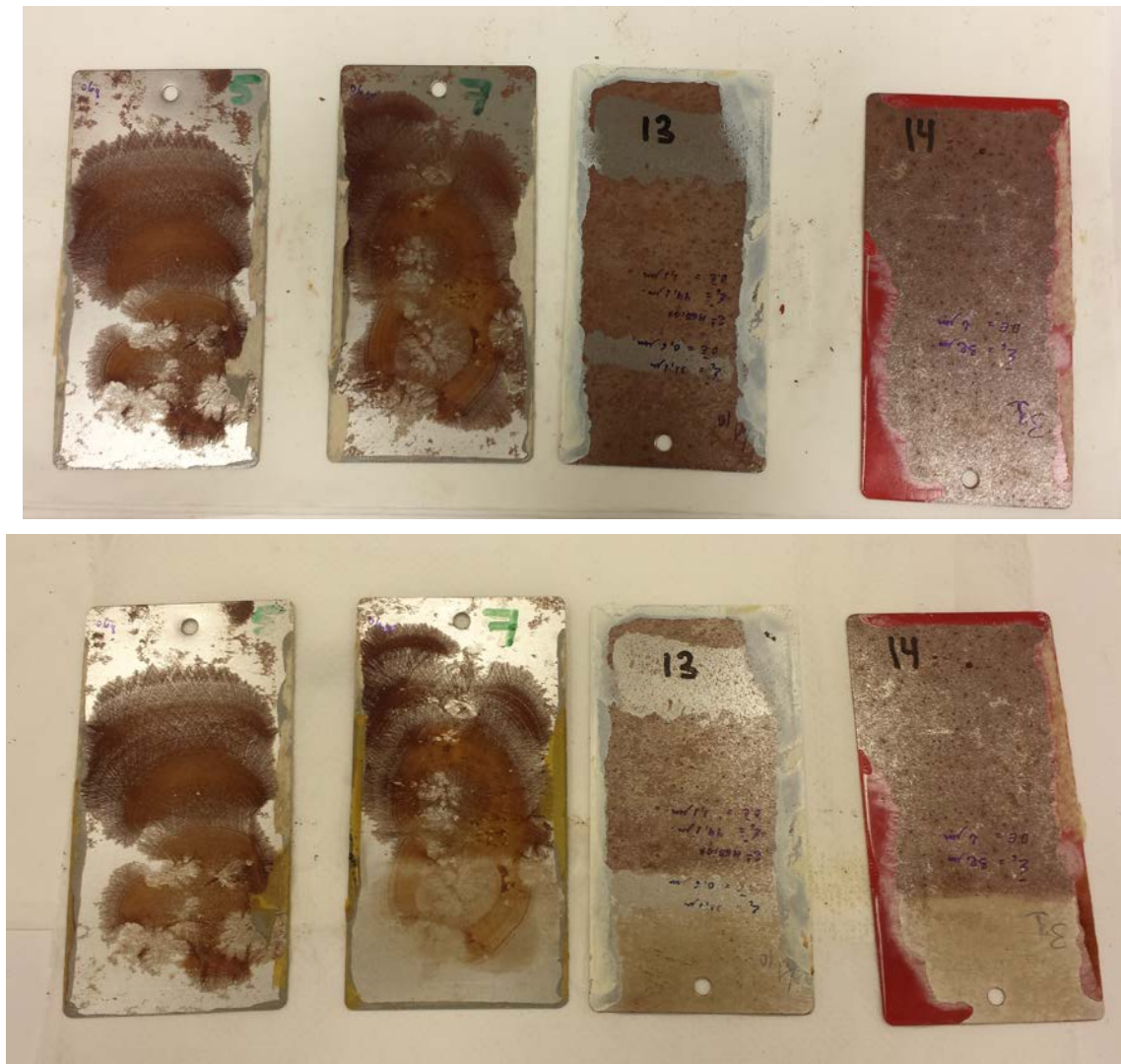
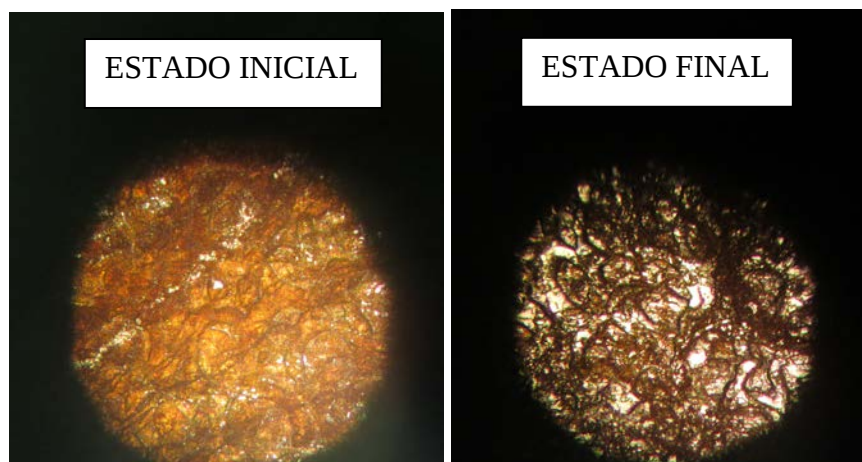
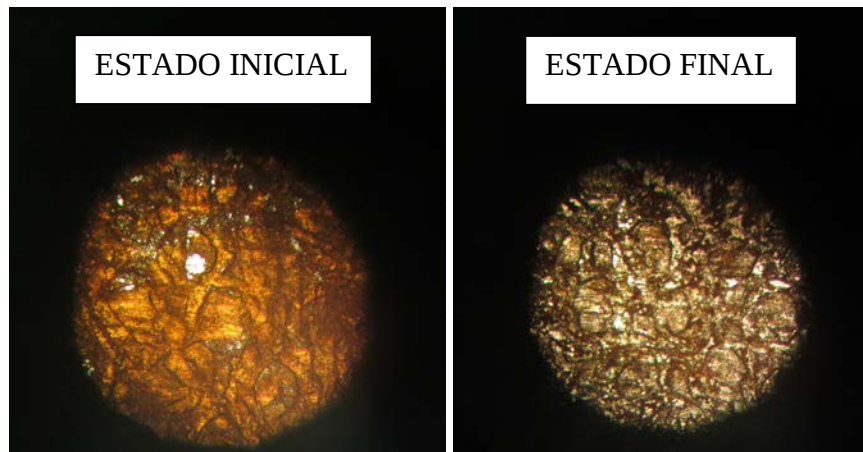


Figura 4-4 Estado original y final de probetas 5, 7, 13 y 14 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 30°C.

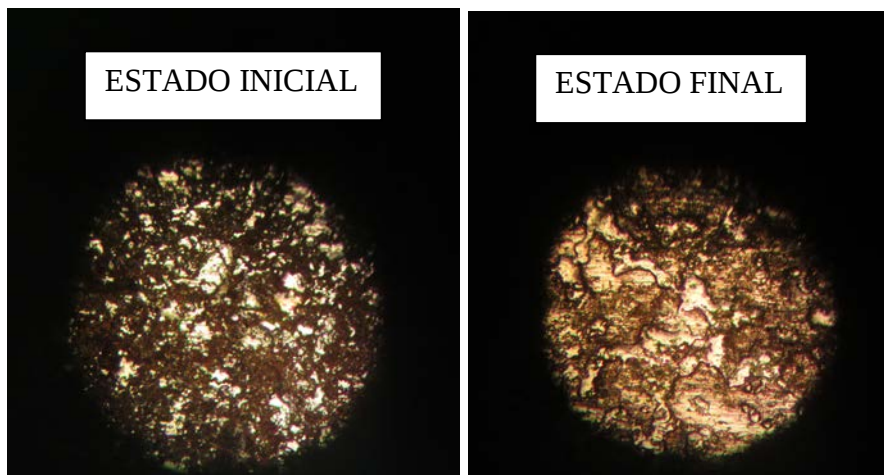
PROBETA N° 5



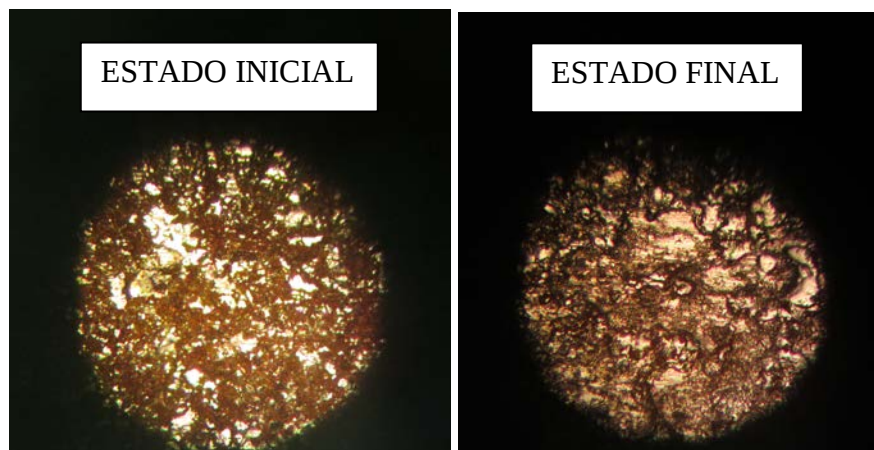
PROBETA N° 7



PROBETA N° 13



PROBETA N° 14



4.2.4 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 30°C (2ª TANDA)

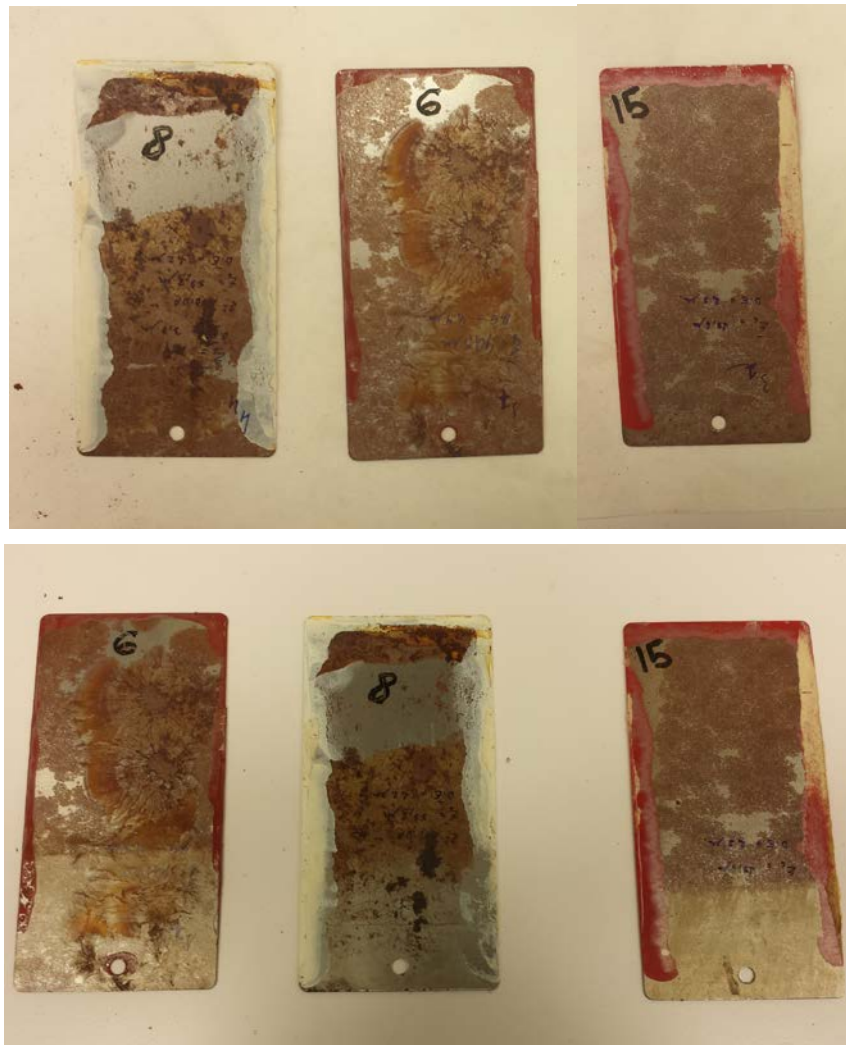
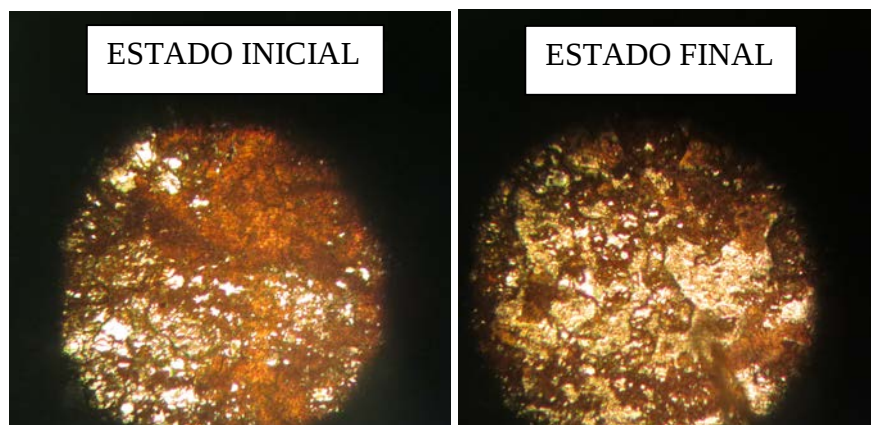
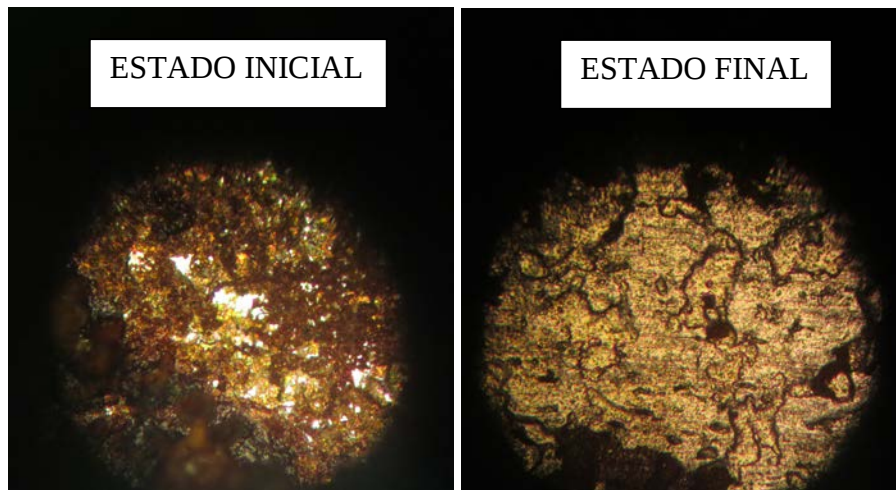


Figura 4-5 Estado original y final de probetas 6, 8 y 15 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 30°C.

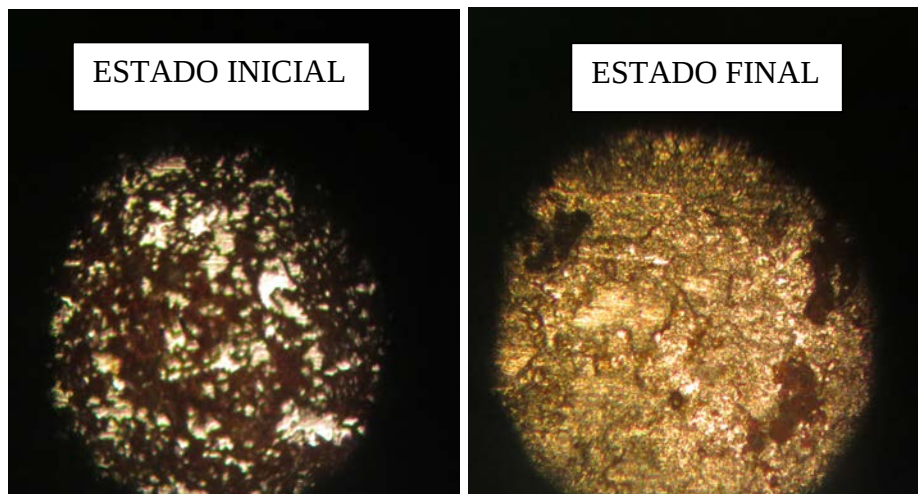
PROBETA N° 6



PROBETA N° 8



PROBETA N° 15



4.2.5 TABLA RESUMEN CON RESULTADOS OBTENIDOS.

	Variables independientes			Variables dependientes	
Probetas	Concentración electrolito	Intensidad corriente	Temperatura	Reducción de peso	Área limpiada
1	5%	2 A	20°C	0.01	31%
2	5%	3 A	20°C	0.01	33%
3	5%	2 A	40°C	0.42	10%
4	5%	3 A	40°C	0.46	6%
5	2.5%	2 A	30°C	0.01	39%
6	2.5%	3 A	30°C	0.01	18%
7	7.5%	2 A	30°C	0.01	16%
8	7.5%	3 A	30°C	0.01	20%
9	2.5%	2.5 A	20°C	0.02	10%
10	2.5%	2.5 A	40°C	0.04	13%
11	7.5%	2.5 A	20°C	0.02	26%
12	7.5%	2.5 A	40°C	0.02	22%
13	5%	2.5 A	30°C	0.01	30%
14	5%	2.5 A	30°C	0.01	23%
15	5%	2.5 A	30°C	0.01	18%

Tabla 4-1 Tabla resumen con valores obtenidos en los experimentos de electrolisis en medio básico.

4.3 Limpieza electrolítica en medio ácido.

Para la limpieza electrolítica en medio ácido se utilizaron disoluciones con concentraciones en tanto por ciento en volumen de ácido sulfúrico. Estas concentraciones serían las mismas que con el Hidróxido de sodio, es decir, 2.5%, 5% y 7.5%. Al igual que en el medio básico, las disoluciones electrolíticas tendrán un volumen de 400 ml.

A continuación se procederá a una exposición de cada experimento que finalizará con una tabla explicativa de los resultados obtenidos (véase Tabla 4-2). Se seguirá la misma estructura que con los experimentos con NaOH como electrolito, organizándolos en tandas de 4 según las temperaturas de trabajo. Estas temperaturas proporcionadas por la máquina de ultrasonidos serán de 20, 30 y 40 grados centígrados.

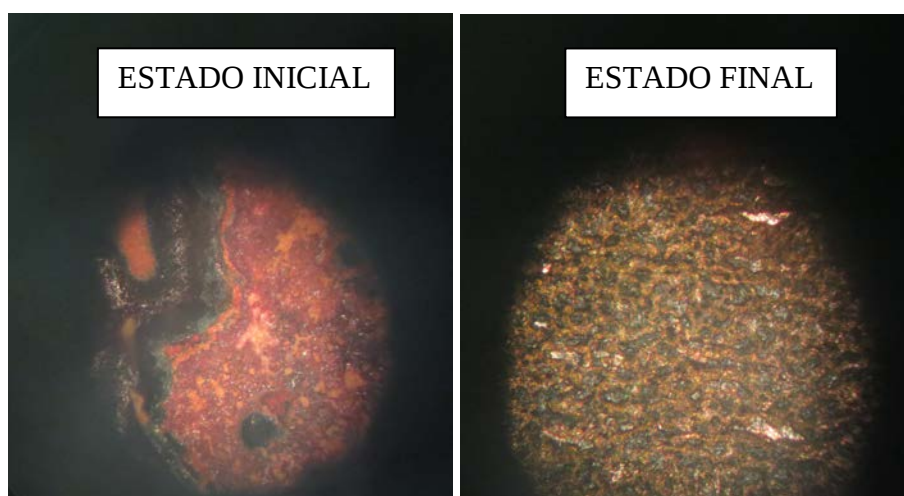
Así mismo, cada desarrollo y explicación de los experimento contendrán las fotografías del antes y el después de la electrólisis y las micrografías correspondientes a cada placa. De este modo se facilita el análisis visual de los experimentos.

4.3.1 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA AMBIENTE (20°C)

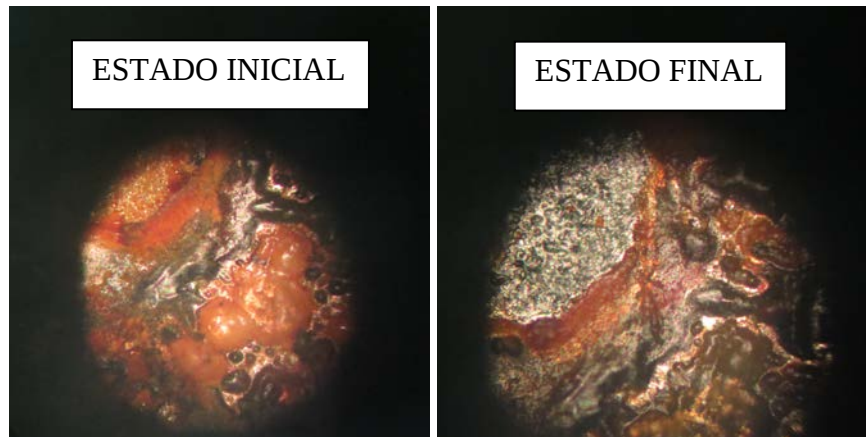


Figura 4-6 Estado original y final de probetas 9, 1, 2 y 11 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura ambiente.

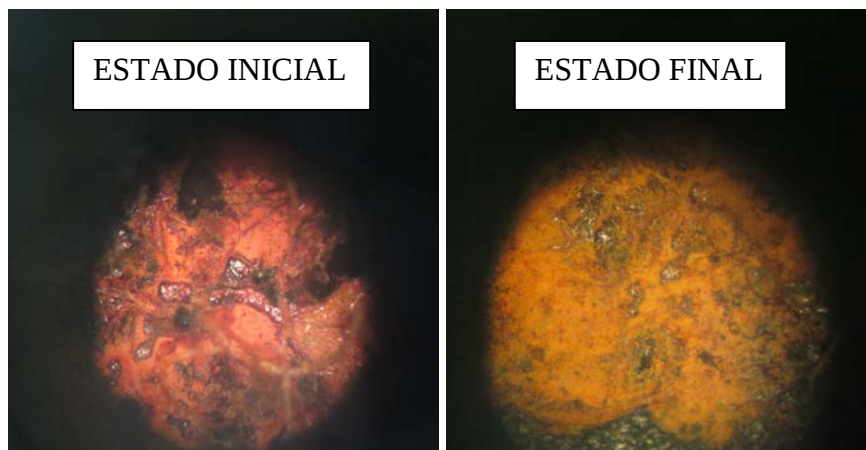
PROBETA N° 1



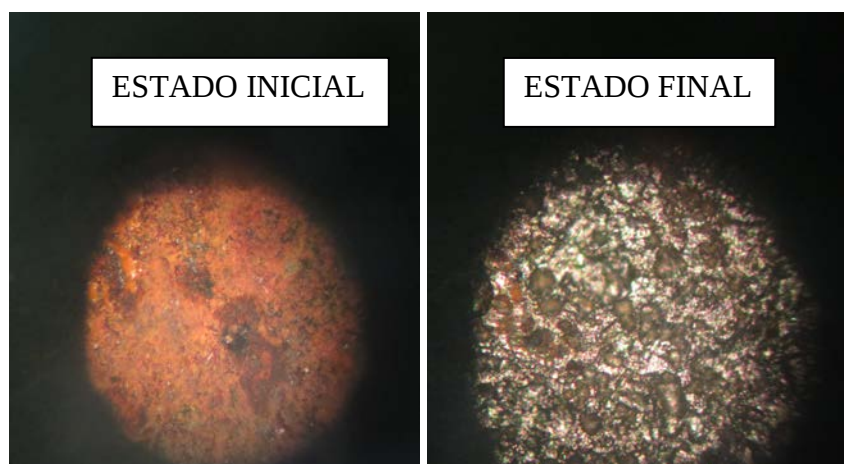
PROBETA N° 2



PROBETA N° 9



PROBETA N° 11



4.3.2 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 40°C

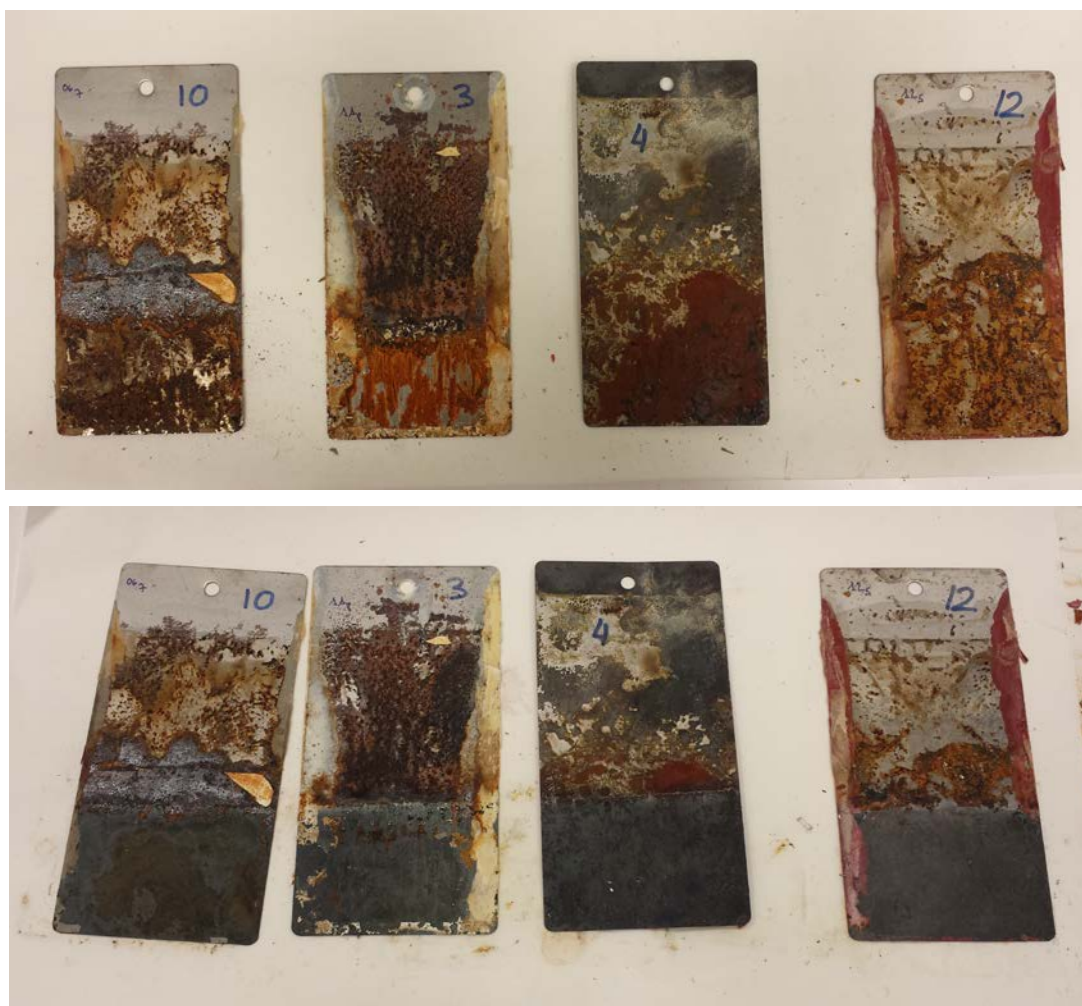
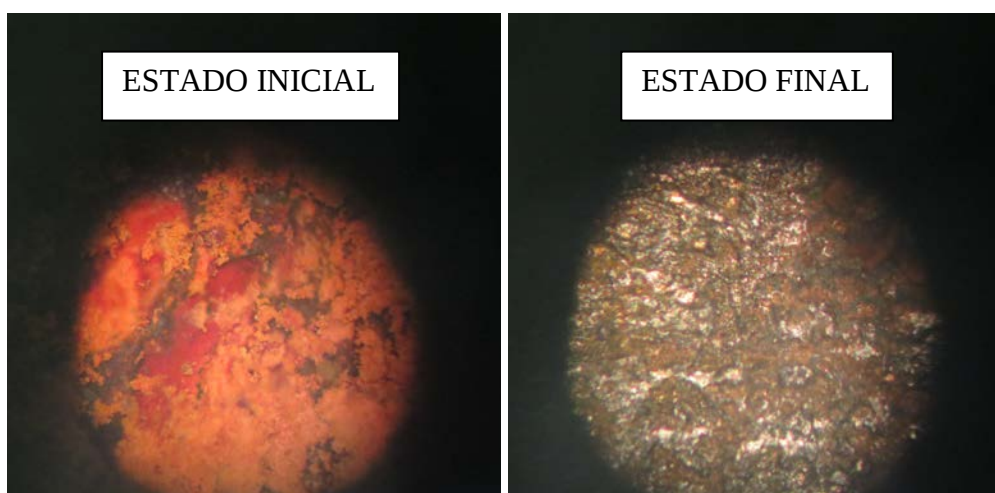
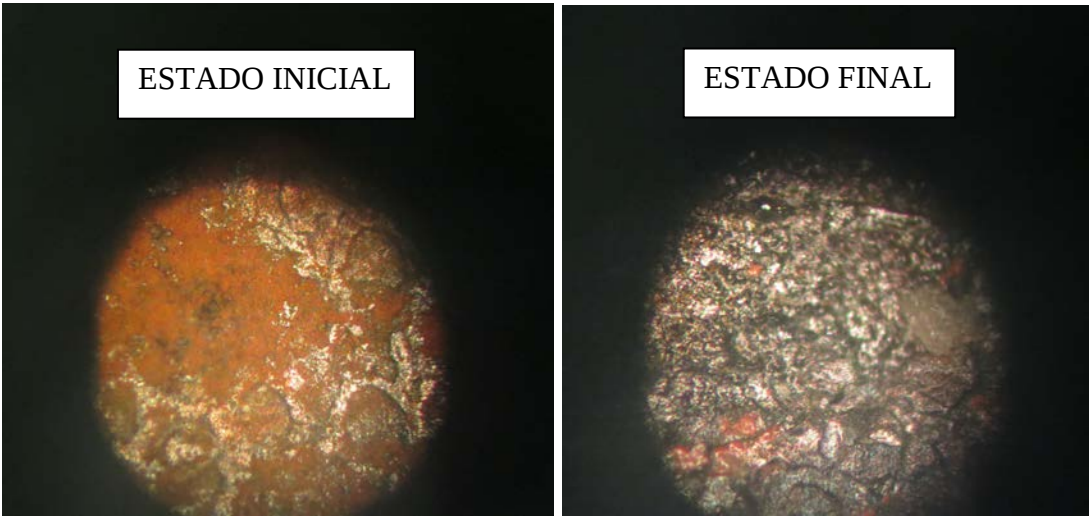


Figura 4-7 Estado original y final de probetas 10, 3, 4 y 12 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 40°C-

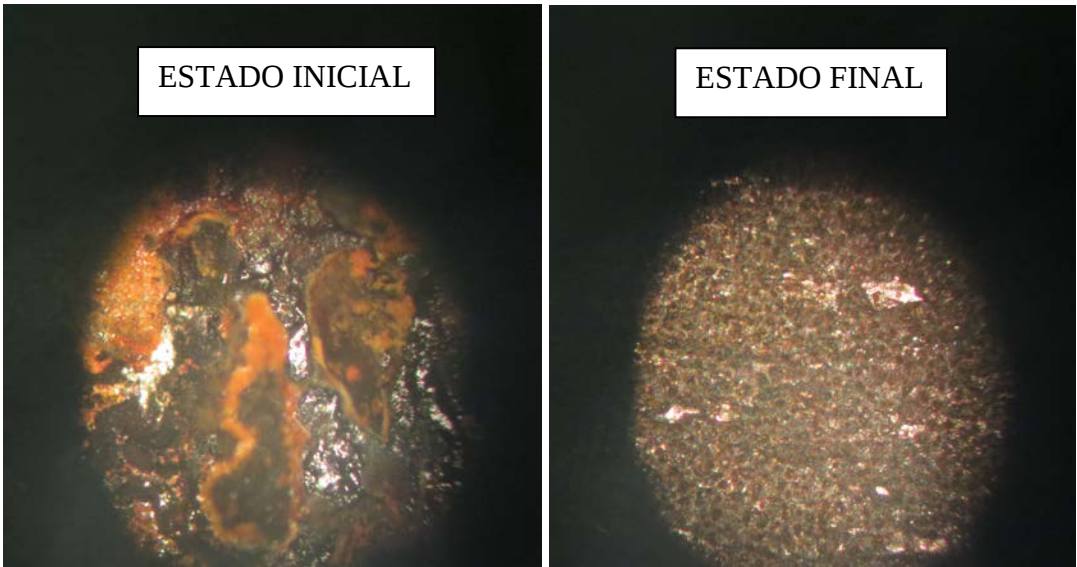
PROBETA N° 3



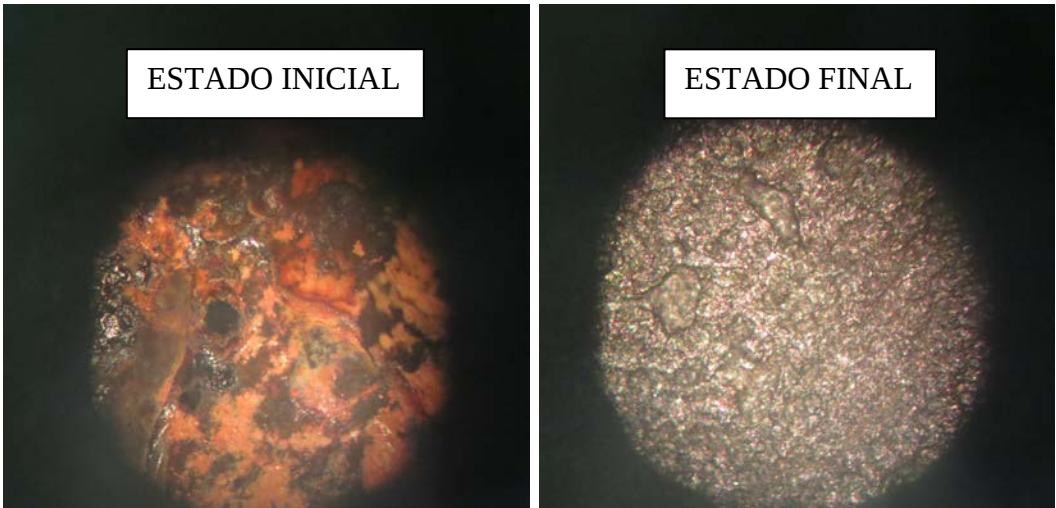
PROBETA N° 4



PROBETA N° 10



PROBETA N° 12



4.3.3 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 30°C (1ª TANDA)

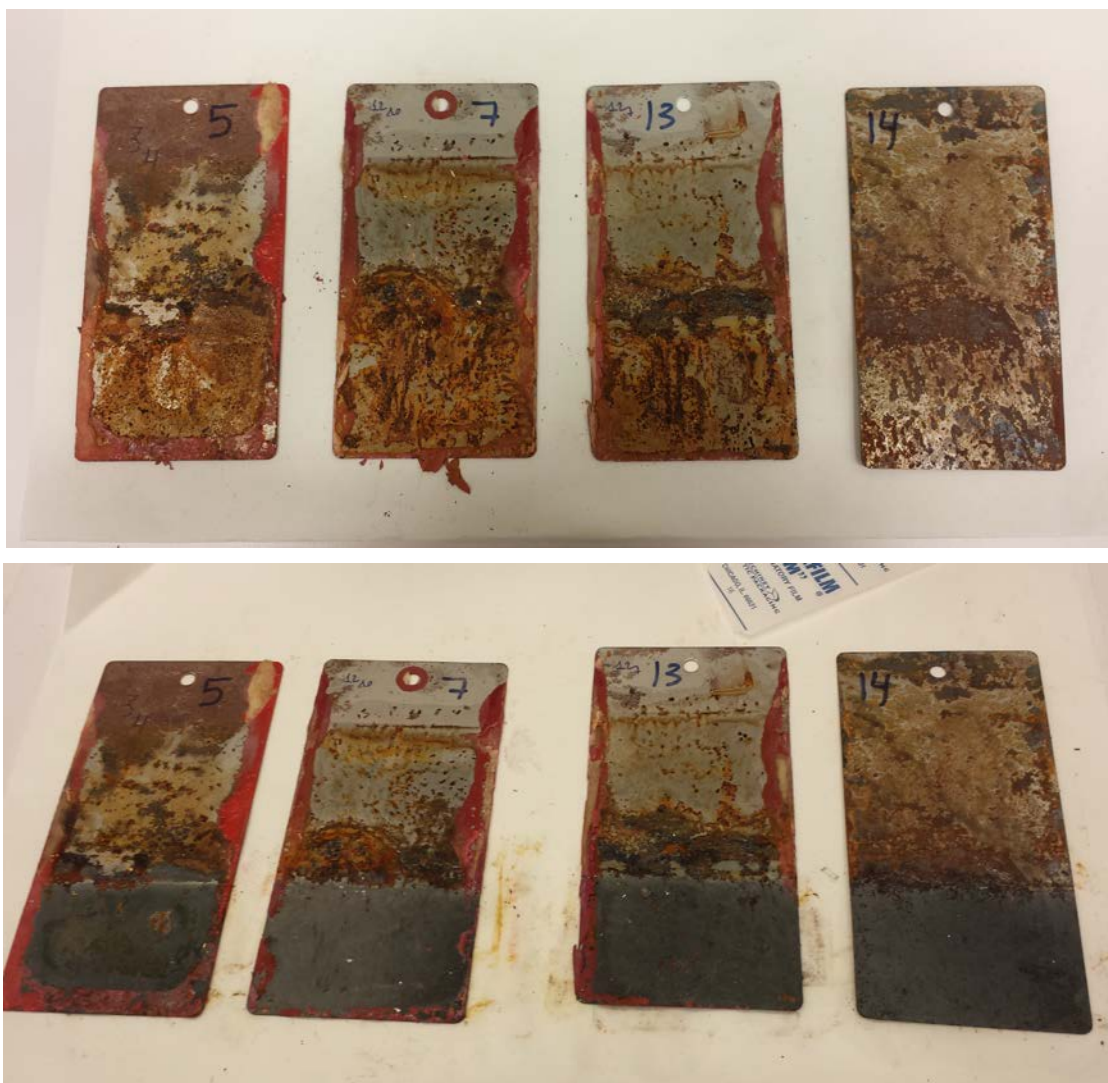
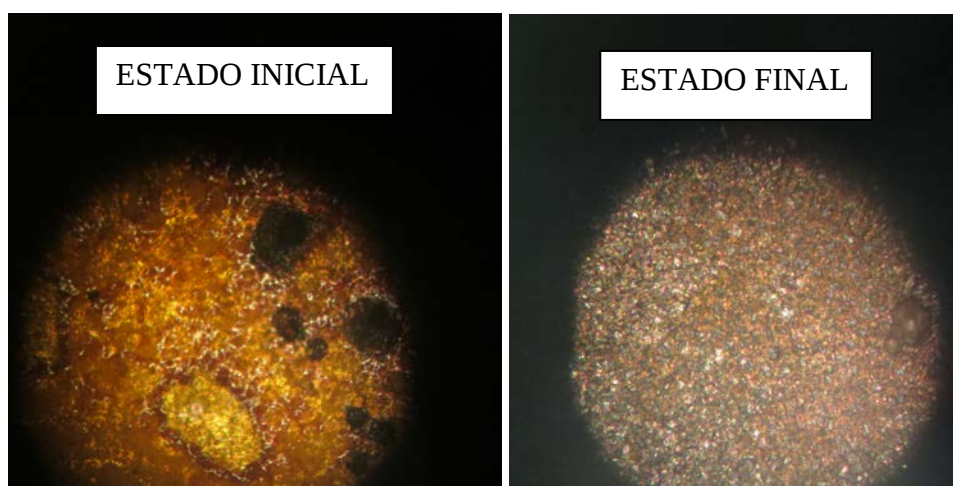
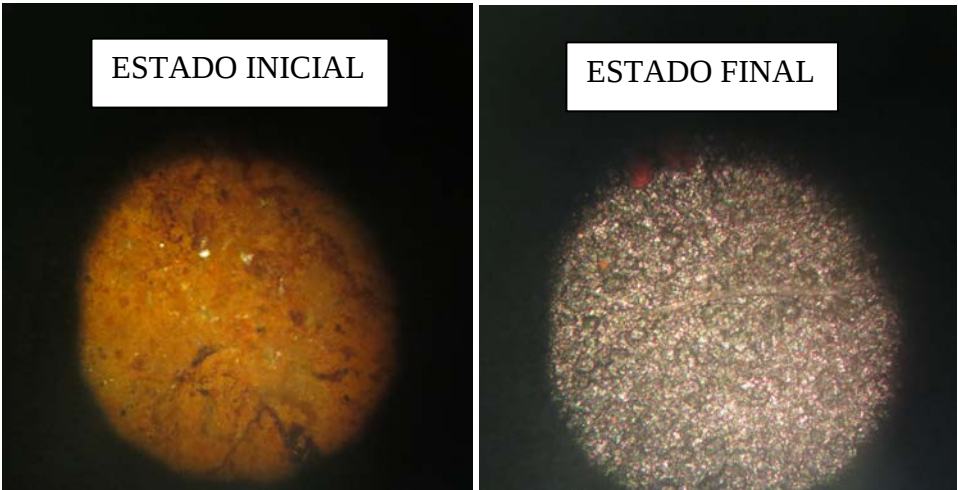


Figura 4-8 Estado original y final de probetas 5, 7, 13 y 14 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 30°C

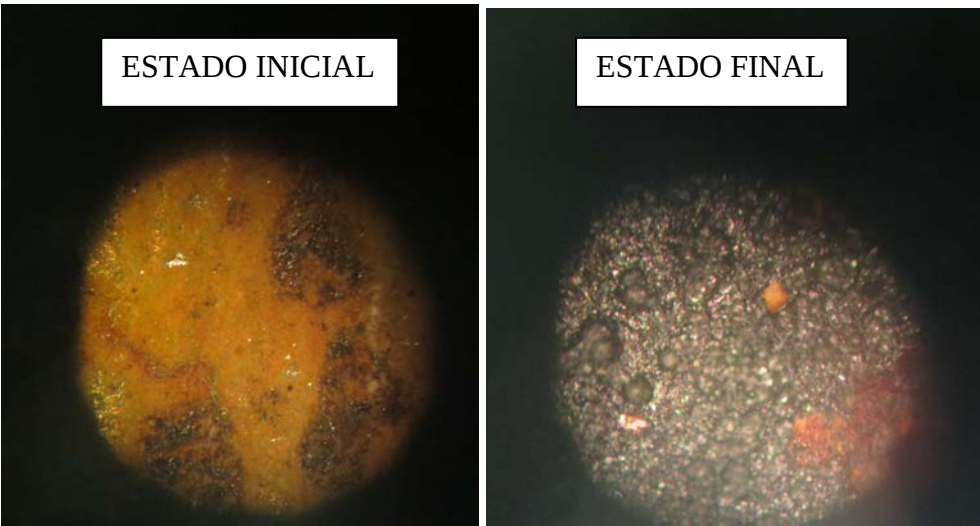
PROBETA N° 5



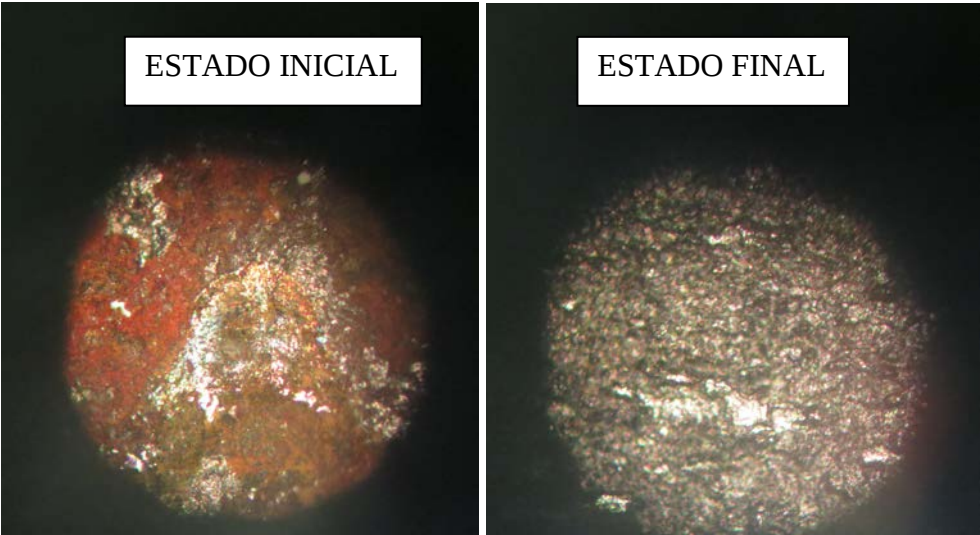
PROBETA N° 7



PROBETA N° 13



PROBETA N° 14



4.3.4 EXPERIMENTOS A TEMPERATURA DE 30°C (2ª TANDA)

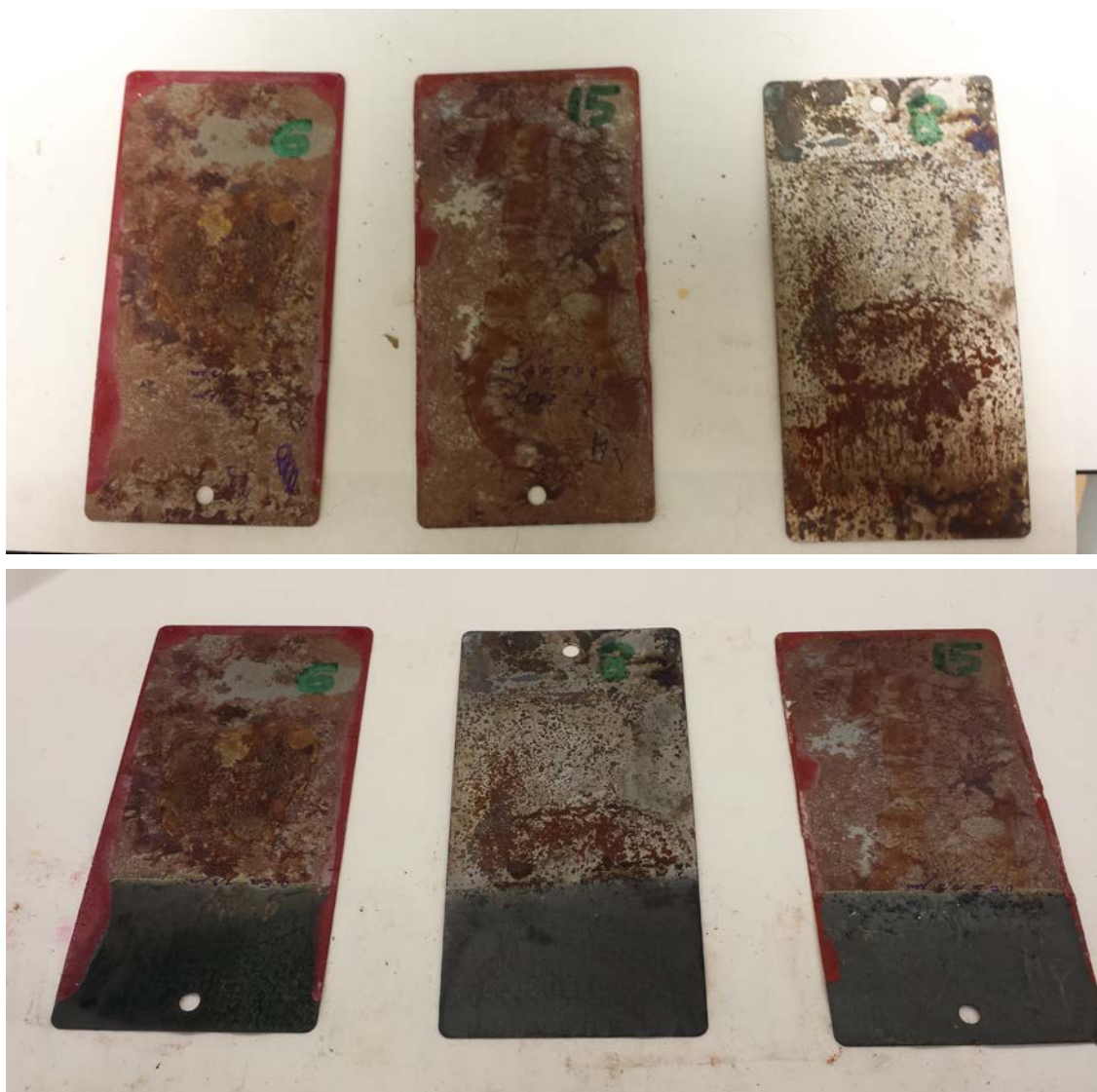
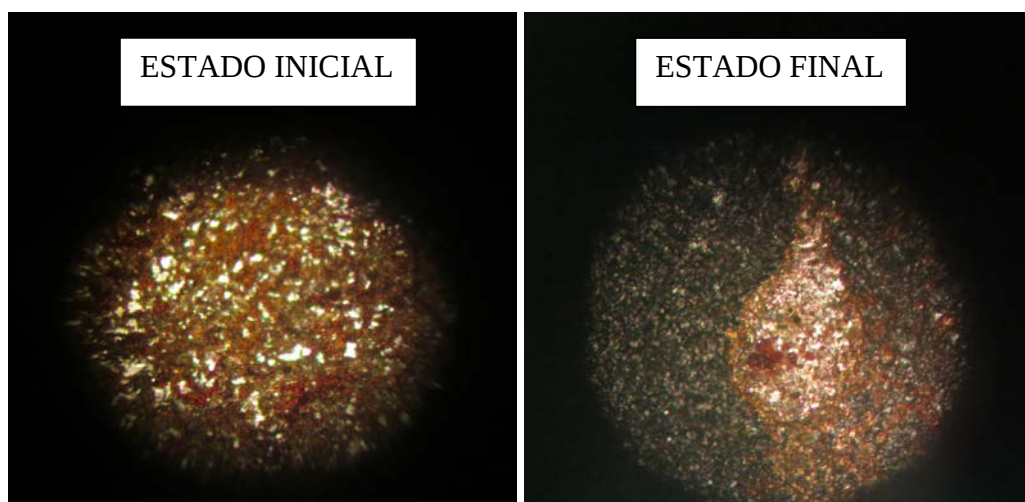
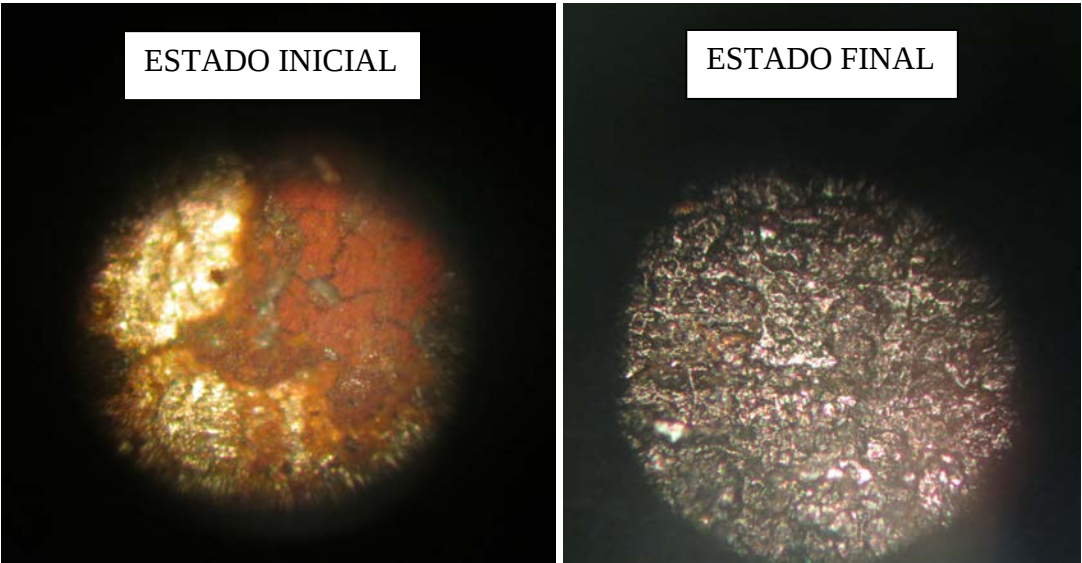


Figura 4-9 Estado original y final de probetas 6, 8 y 15 correspondientes a los procesos electrolíticos a temperatura de 30°C.

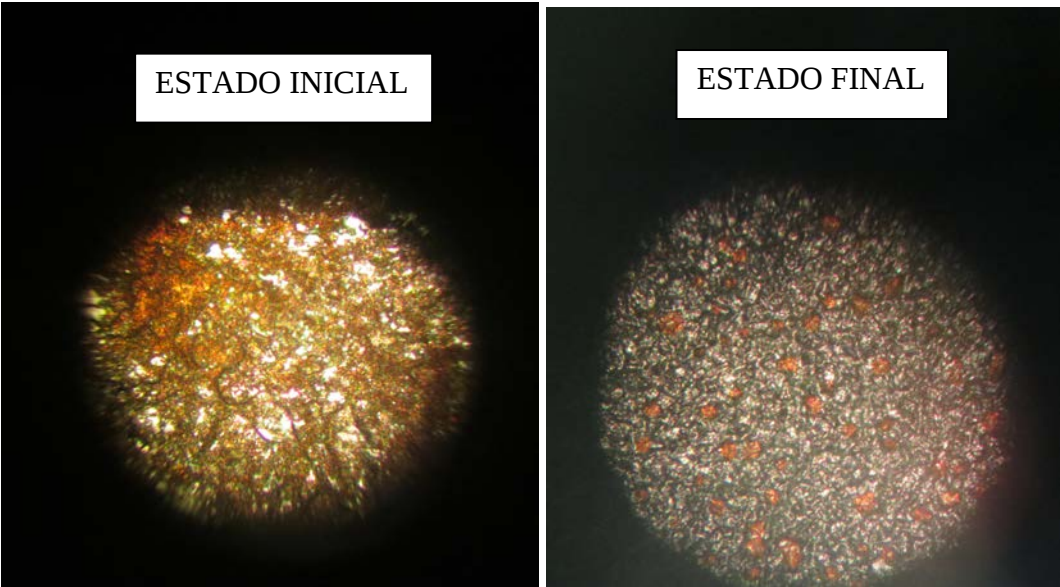
PROBETA N° 6



PROBETA N° 8



PROBETA N° 15



4.3.5 TABLA RESUMEN CON RESULTADOS OBTENIDOS.

Probetas	Variables independientes			Variables dependientes	
	Concentración electrolito	Intensidad corriente	Temperatura	Reducción de peso	Área limpiada
1	5%	2 A	20°C	0.45	2%
2	5%	3 A	20°C	0.10	7%
3	5%	2 A	40°C	0.6	6%
4	5%	3 A	40°C	0.64	12%
5	2.5%	2 A	30°C	0.37	3%
6	2.5%	3 A	30°C	0.57	6%
7	7.5%	2 A	30°C	0.57	16%
8	7.5%	3 A	30°C	0.63	7%
9	2.5%	2.5 A	20°C	0.62	3%
10	2.5%	2.5 A	40°C	0.73	4%
11	7.5%	2.5 A	20°C	0.67	18%
12	7.5%	2.5 A	40°C	0.65	16%
13	5%	2.5 A	30°C	0.53	5%
14	5%	2.5 A	30°C	0.51	6%
15	5%	2.5 A	30°C	0.48	3%

Tabla 4-2 Tabla resumen con valores obtenidos en los experimentos de electrolisis en medio ácido.

4.4 Análisis de resultados: software STATISTICS

Como ya se ha comentado con anterioridad, la herramienta clave en el análisis de resultados ha sido el software *STATISTICS*. La utilización del *3 factor Box-Behnken design* mediante el comando DOE (*Design Of Experiments*), ha permitido analizar las variaciones sufridas en las variables dependientes (reducción de peso y porcentaje de área limpiada) obtenidas por combinaciones de las variables independientes (concentración del electrolito, intensidad de corriente y temperatura). El resultado han sido una serie de gráficas estadísticas que han ayudado a esclarecer cómo ha evolucionado el proceso electrolítico en nuestros experimentos y a decretar una evaluación de los resultados obtenidos.

Al igual que en el desarrollo que se ha llevado a cabo para exponer los experimentos, para el análisis de resultados se ha hecho una división según medio básico y medio ácido. Tras la creación de la tabla con *Box-Behnken* (véase Figura 3-17) con las variaciones de las variables independientes, e introduciendo las nuevas columnas correspondientes a las variables dependientes (resultados obtenido) se procede a su análisis estadístico mediante diversas gráficas.

Mediante el comando DOE, mencionado anteriormente, nos movemos por la pestaña del diseño Box-Behnken avanzado para comenzar el análisis. Para ello debemos seleccionar previamente cuales son las variables dependientes y cuales las independientes de nuestra tabla. Una vez seleccionadas, ya sea en nuestro análisis en medio básico o medio ácido, debemos establecer que variable dependiente queremos fijar para observar cómo han influido las demás variables independientes en ese valor.

Las gráficas escogidas para nuestro análisis que mejor reflejaban las causas de los resultados obtenidos han sido las de Pareto, las gráficas de valores predichos frente a observados y graficas Surface plot en formato tridimensional. Para estas últimas era necesario fijar el valor de una de las variables independientes menos influyentes según Pareto, para observar la importancia de las restantes en el valor obtenido. Se decidió evaluar todas las posibles combinaciones para sacar unas conclusiones más precisas.

4.4.1 Problemas apreciados.

Aunque el software *STATISTICS* es un programa de diseño y análisis de resultados muy competente, los métodos de medición de los resultados obtenidos no han sido muy precisos. En la recopilación de resultados hemos tenido que lidiar con 2 problemas fundamentales que influían en nuestros valores finales obtenidos:

1. **Decapado de pintura:** Todas las probetas presentaban en su cara exterior una capa de pintura de colores rojo, blanco, gris o verde según la pieza. Si bien el decapado es una consecuencia positiva del proceso electrolítico debido a que, en pocos minutos, la electrolisis era capaz de desprender toda la pintura sumergida; no lo era para la medición de la reducción de pesos. Algunas probetas en la que este desprendimiento ha sido más acuciante, han hecho que los valores obtenidos no sean del todo fiables.
2. **Discriminación del óxido con la superficie limpia en las micrografías:** El tratamiento que se llevó a cabo con el programa gráfico *ImageJ* tenía ciertas limitaciones. En los procesos menos agresivos, la discriminación del óxido en las probetas era muy coherente. El problema comenzaba en los experimentos a más temperatura o con mayor intensidad, ya que la placa restaurada presentaba una superficie más oscurecida. Este oscurecimiento de superficies, y al ser las imágenes convertidas a un formato de tan solo 2 colores, hacía que el programa no distinguiese claramente el óxido. Además al no tener un soporte fotográfico fijo, con una cantidad de aumentos prefijada, la calidad y características de las micrografías cambiaba entre experimentos.

Estos problemas han causado que algunos de los resultados obtenidos no sean del todo fiables y que las gráficas obtenidas con nuestro software específico no reflejen la realidad. Sin embargo, sabiendo los posibles problemas con los que se ha tenido que lidiar y comparando los resultados con un análisis visual de las fotografías realizadas a las probetas después del proceso, se han intentado sacar las conclusiones más próximas a la realidad.

4.4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS EN MEDIO BÁSICO

Para comenzar el análisis se introdujeron las variaciones de concentración, intensidad y temperatura que habíamos establecido previamente, junto con los resultados obtenidos, en la *tabla 3 factor Box-Behnken*. Esta tabla quedó reflejada de la siguiente forma:

	Variables independientes			Variables dependientes	
Probetas	Concentración electrolito	Intensidad corriente	Temperatura	Reducción de peso	Área limpiada
1	0	-1	-1	0.01	31%
2	0	1	-1	0.01	33%
3	0	-1	1	0.42	10%
4	0	1	1	0.46	6%
5	-1	-1	0	0.01	39%
6	-1	1	0	0.01	18%
7	1	-1	0	0.01	16%
8	1	1	0	0.01	20%
9	-1	0	-1	0.02	10%
10	-1	0	1	0.04	13%
11	1	0	-1	0.02	26%
12	1	0	1	0.02	22%
13	0	0	0	0.01	21%
14	0	0	0	0.01	23%
15	0	0	0	0.01	18%

Tabla 4-3 Tabla 3 *factor Box-Behnken* para el análisis de resultados en medio básico.

4.4.2.1 Analizando la variable dependiente de reducción de peso.

Esta variable ha sido la más determinante en nuestro proceso experimental, ya que reflejaba de formas más fiable que el porcentaje de área limpiada (calculado con *imageJ*) la cantidad de óxido que se eliminaba.

Dentro del medio básico se ve que las variaciones entre experimentos no son muy significativas a excepción de los experimentos 3 y 4. Este aumento considerable en la reducción de peso se debe al decapado de pintura explicado con anterioridad, que es más acuciante en estos dos experimentos.

Una vez establecida la tabla, se procedió a su análisis utilizando los diferentes puntos de vista que nos proporcionaban las gráficas. En primer lugar, se comenzó analizando la gráfica de los resultados predichos frente a los observados.

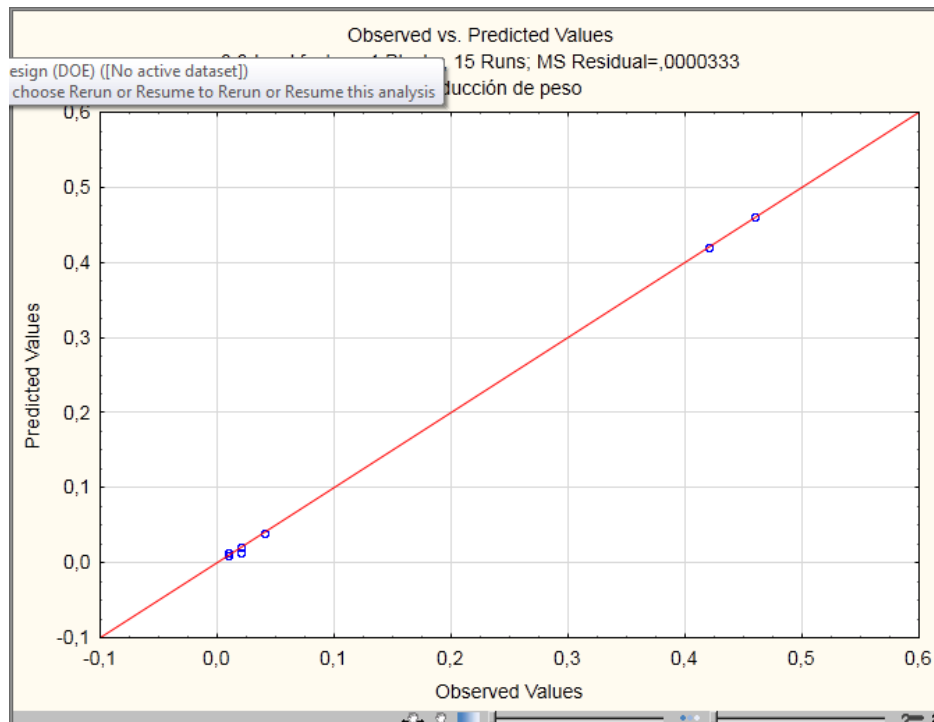


Figura 4-10 Gráfica de resultados predichos frente a observados en la reducción de peso en medio básico.

Como se puede observar en la Figura 4-10, la reducción de pesos presenta pocas variaciones, a excepción de los experimentos 3 y 4, y se presenta de una manera coherente en la recta de posibles valores.

Continuando con el análisis, se procede a implementar la gráfica de Pareto (Figura 4-11) en la que se presentan las variables independientes más influyentes. En los gráficos de Pareto se presenta la influencia de las diferentes variables independientes en la limpieza de las probetas. Las más determinantes son aquellas que sobrepasan el límite marcado por la línea roja, que indica un nivel de significación estandarizado (p) superior a 0,05 (nivel de confianza del 95%).

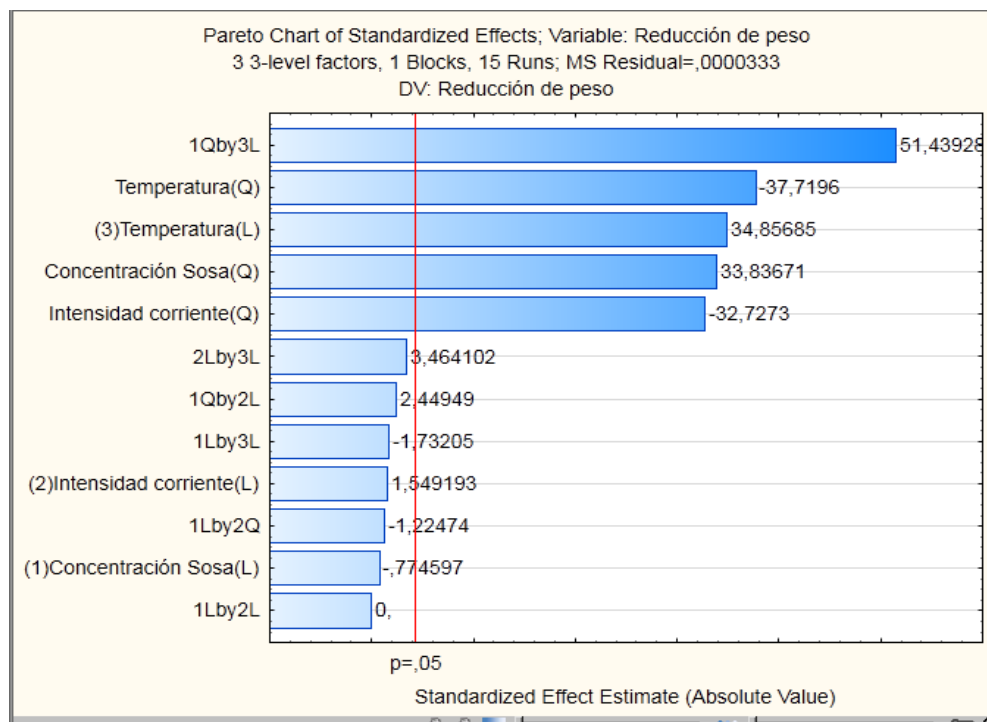


Figura 4-11 Gráfica de Pareto en el análisis de la reducción de peso en medio básico.

En esta gráfica se observa claramente que todas las variables ensayadas presentan una gran influencia en el proceso de limpieza: concentración de sosa, temperatura e intensidad de corriente, siendo el factor más influyente la combinación cuadrática de la concentración de sosa con la temperatura. La intensidad de corriente y la concentración de NaOH presentan poca influencia como combinación lineal y sólo adquieren importancia en cuanto a sus efectos cuadráticos o sus efectos sinérgicos con otras variables.

Con los datos obtenidos pueden extraerse unos valores donde se especifica el nivel de significación de cada variable, de manera que puedan construirse unas ecuaciones predictivas para la limpieza de la turbidez en situaciones intermedias no estudiadas. Las ecuaciones predictivas que pueden obtenerse, ignorando aquellos factores no significativos, para cada una de las variables estudiadas son las siguientes:

$$[Reducción\ de\ peso] = 21,04 + 10,01[NaOH]^2 - 2,38[Int]^2 + 5,78[T] + 2,48[T]^2 + 10,25[NaOH]^2[T]$$

Donde [NaOH] es la concentración del electrolito, [Int] es la intensidad de corriente utilizada y [T] es la temperatura.

A partir de los resultados que nos proporciona la gráfica de Pareto y los niveles de significación de cada variable se realiza el análisis mediante *Surface plot*, fijando la variable menos determinante a un valor medio para ver cómo influyen las otras en el resultado. Se muestran las superficies de todas las variables ensayadas, al ser todas ellas significativas para el proceso de limpieza. Además, esto permitirá una mejor comparación con el estudio del porcentaje de área limpiada.

En cada gráfica se muestran los resultados de la pérdida de peso (variable dependiente) en función de dos de las variables independientes, fijando la tercera a un valor. Los resultados de la máxima pérdida de peso y, por lo tanto, correspondientes al proceso de limpieza más eficiente pueden observarse en esta gráfica con el color rojo oscuro.

En la gráfica correspondiente a la Figura 4-12 se puede observar como la concentración de sosa media, correspondiente al 5% es la que obtiene mayor rendimiento. Las intensidades hacen varíe poco el resultado final, sin embargo se ve que los resultados óptimos se encuentran en los picos de intensidades de 2 y 3 Amperios.

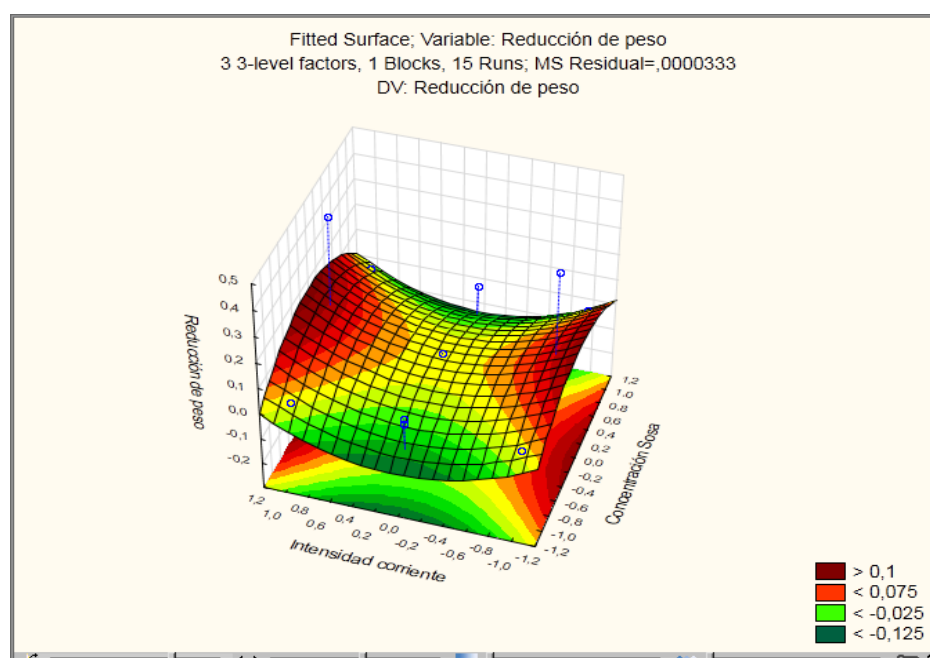


Figura 4-12 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de sosa e intensidad de corriente fijando la temperatura a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio básico.

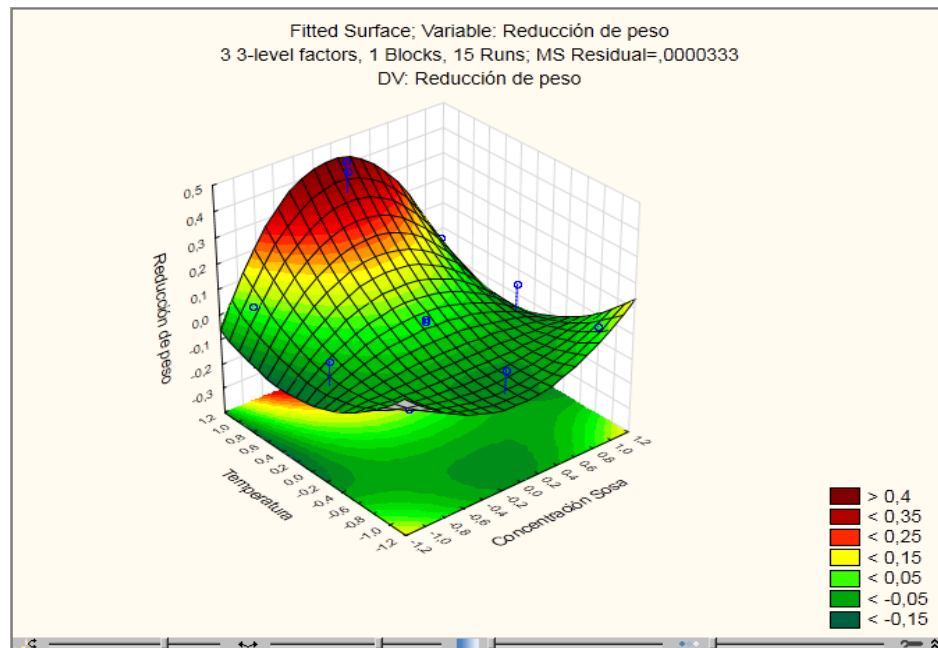


Figura 4-13 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de sosa y temperatura fijando la intensidad a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio básico.

Con respecto a la gráfica correspondiente a la Figura 4-13, se sigue obteniendo que el valor medio de concentración de sosa es el óptimo en la reducción de peso. Además, se puede apreciar que cuanto más alta es la temperatura más efectiva es la reducción de óxido, lo cual es coherente con el gráfico de Pareto que señalaba a la temperatura (tanto en combinaciones sinérgicas con otros parámetros como en solitario) como una de las variables que ejerce mayor influencia en el proceso de limpieza.

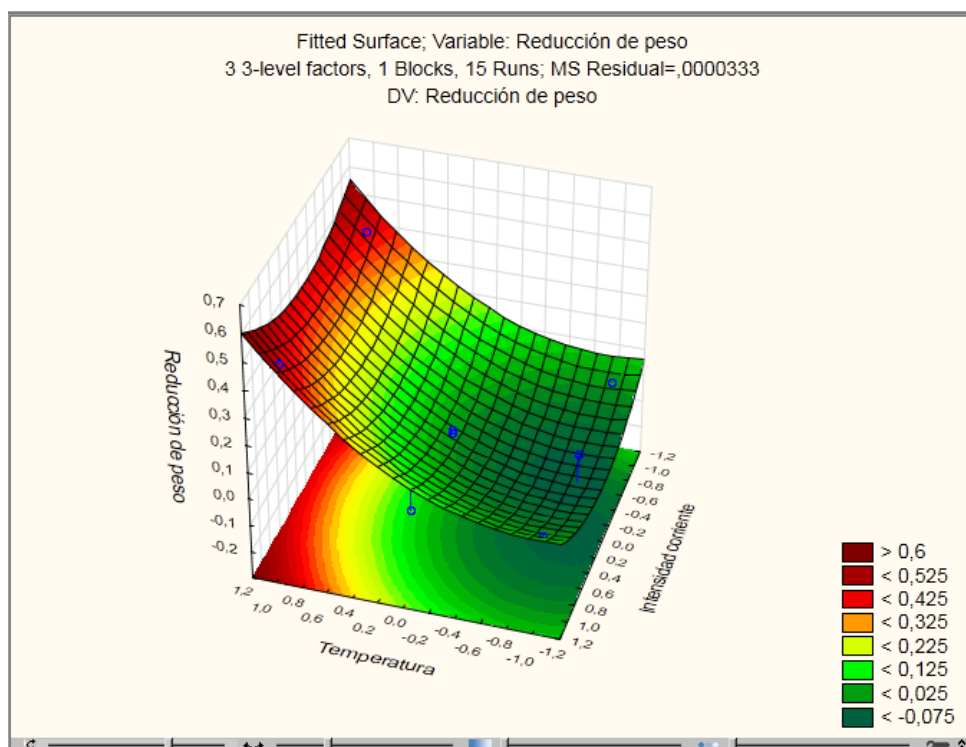


Figura 4-14 Representación tridimensional de las variaciones de intensidad de corriente y temperatura fijando la concentración de sosa a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio básico.

Por último, en la Figura 4-14 apreciamos que fijando la concentración de sosa al valor medio del 5% (valor óptimo obtenido en las gráficas anteriores), y situándonos en altas temperaturas, las variaciones de intensidad son superfluas. En esta gráfica es donde obtenemos la mayor reducción de peso con los picos más altos situados a intensidades de 2 y 3 Amperios. De nuevo el efecto de la temperatura aparece como predominante frente a las otras dos variables independientes ensayadas.

4.4.2.2 Analizando la variable dependiente de porcentaje de área limpiada.

Si bien los valores obtenidos en la reducción de peso han sido los más determinantes en el estudio de la limpieza electrolítica, los valores correspondientes al área limpiada deben ser analizados teniendo en cuenta los problemas de discriminación del programa *ImageJ* para poder comprenderlos correctamente. En el capítulo 5 se explicarán estas conclusiones derivadas de los resultados obtenidos contrastados con el análisis visual de las probetas.

Un claro ejemplo de los problemas que representan el decapado de pintura y la ineficiente discriminación del óxido con el programa gráfico, son los resultados obtenidos en los experimentos 3 y 4. En ellos se observa que aunque presentan la mayor reducción de peso (debido al decapado), tienen unos de los menores porcentajes correspondientes al área limpiada.

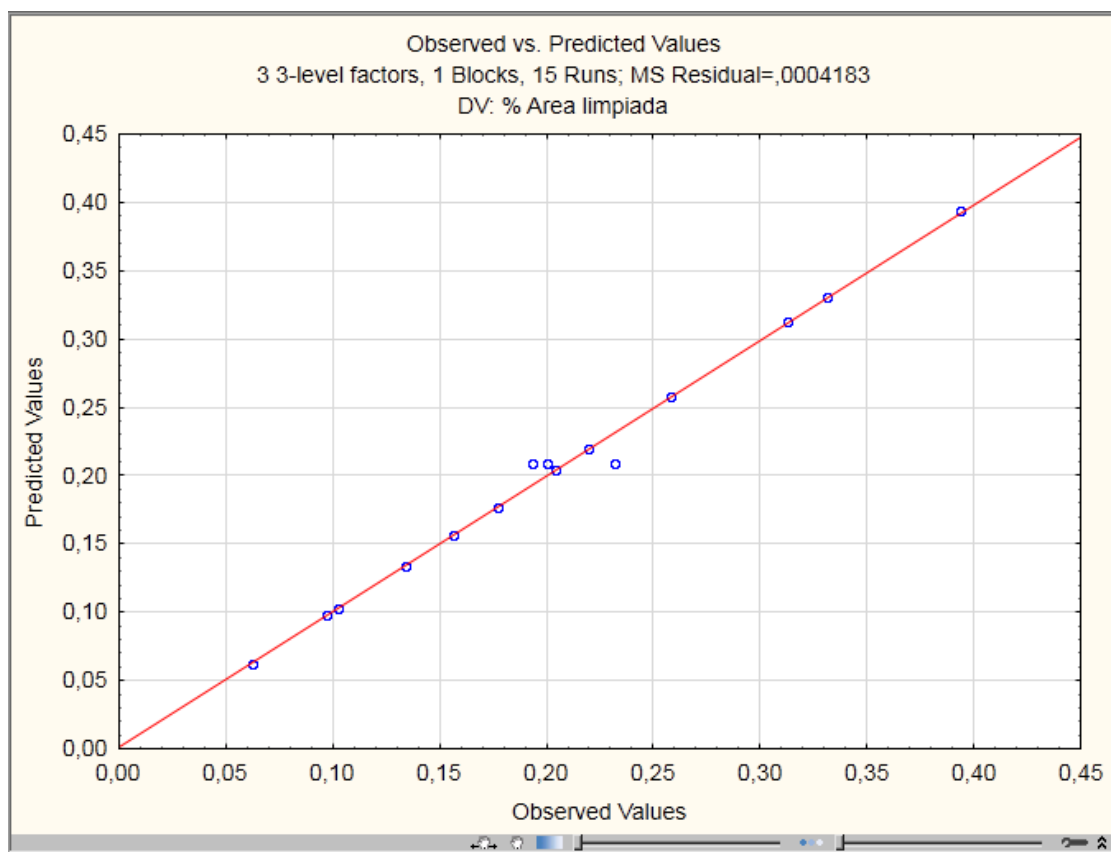


Figura 4-15 Gráfica de resultados predichos frente a observados en el porcentaje de área limpiada en medio básico

Al igual que con la reducción de peso, comenzamos el análisis con la gráfica que refleja los valores predichos frente a los observados (véase Figura 4-15). Todos los valores se sitúan dentro de la línea predictiva excepto los de los tres últimos experimentos.

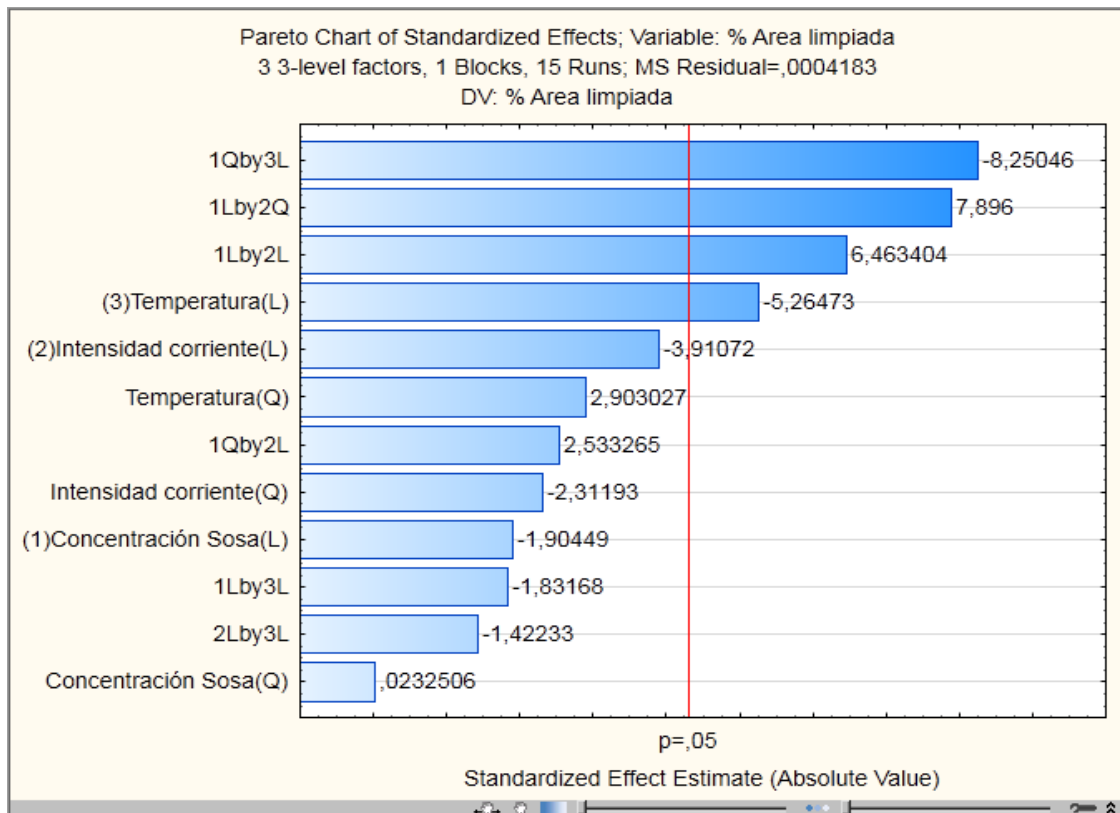


Figura 4-16 Gráfica de Pareto en el análisis de porcentaje de área limpiada en medio básico.

Continuando de la misma manera con la gráfica de Pareto, distinguimos que la temperatura aparece de nuevo como uno de los factores con mayor importancia dentro del proceso de limpieza. Por otra parte, la concentración de NaOH presenta cierta importancia sobre todo en lo relativo a sus efectos sinérgicos con otras variables, tal y como puede observarse en los tres primeros factores representados en el gráfico de Pareto.

Las ecuaciones predictivas que pueden deducirse del análisis estadístico, despreciando los factores no significativos, son las siguientes:

[% Área limpiada] =

$$15,65 + 3,79[T] + 2,48[T]^2 + 5,68[NaOH][Int] + 2,34[NaOH][Int]^2 + 0,25 + 5,68[NaOH]^2[T]$$

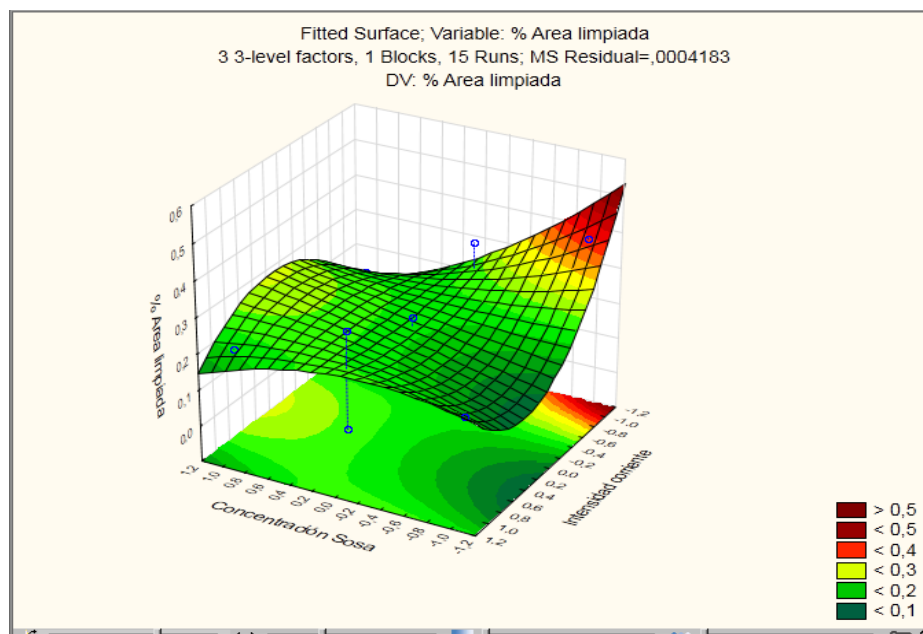


Figura 4-17 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de sosa e intensidad de corriente fijando la temperatura a un valor medio en el análisis de porcentaje de área limpiada en medio básico.

La primera gráfica, correspondiente a la Figura 4-17, nos muestra el valor más alto de porcentaje de área limpiada correspondiente a valores mínimos de concentración e intensidad (2,5% y 2 Amperios). La incongruencia de estos valores contrastados con los de reducción de peso radica en que las probetas menos oscurcidas eran las que habían sido tratadas con menor concentración e intensidad. Por lo tanto, al estar menos oscurcidas la discriminación del programa gráfico era mejor.

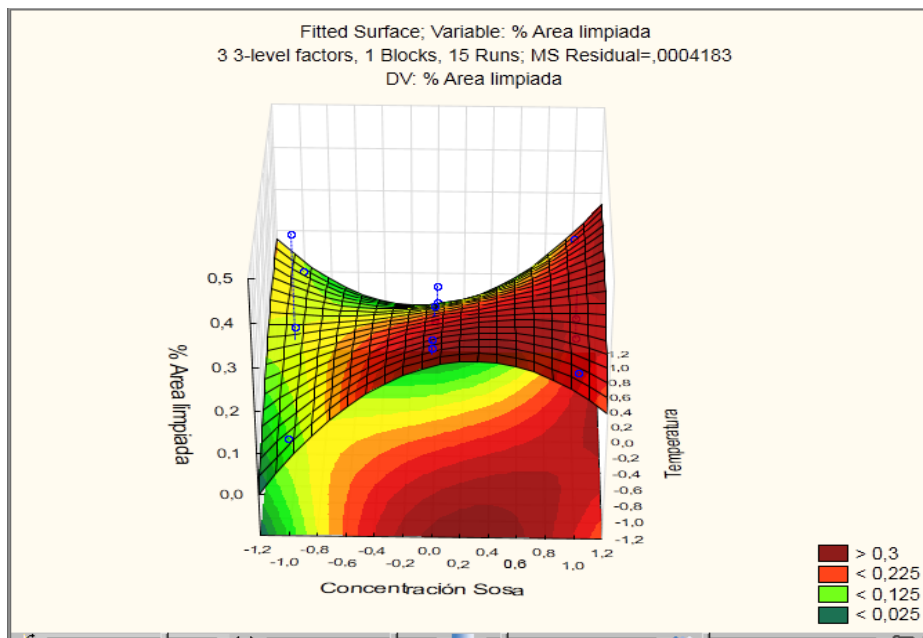


Figura 4-18 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de sosa y temperatura fijando la intensidad a un valor medio en el análisis del porcentaje de área limpiada en medio básico.

Para valores fijos de intensidad medios, el área limpiada se estabiliza uniformemente en la zona de concentraciones medias (valor óptimo obtenido en el análisis de reducción de peso) y sigue predominado el mayor porcentaje en zonas de temperaturas inferiores (véase Figura 4-18). Con lo que se puede comprobar, que la temperatura es la variable más influyente en el oscurecimiento de las placas.

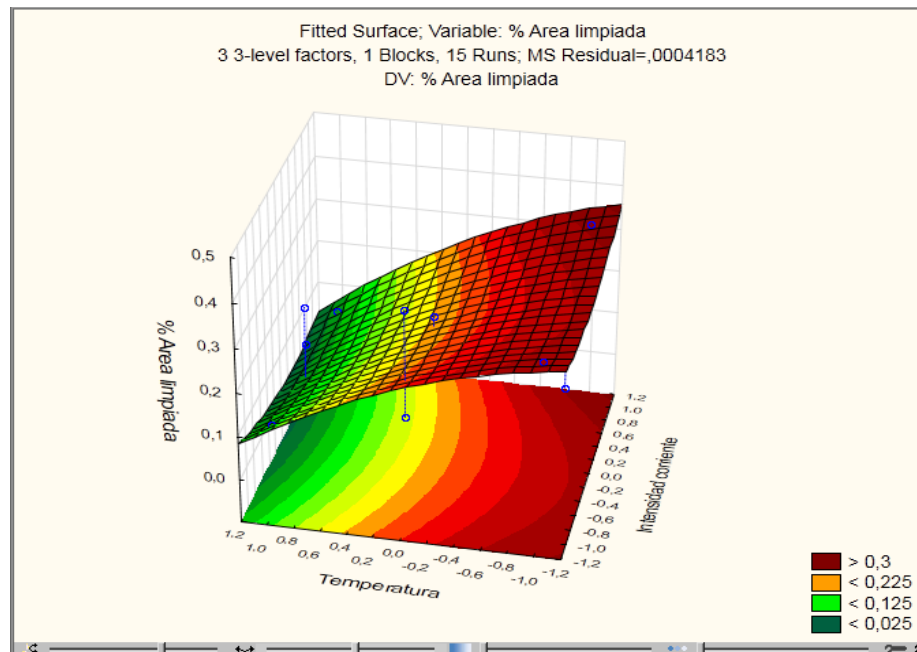


Figura 4-19 Representación tridimensional de las variaciones de intensidad de corriente y temperatura fijando la concentración de sosa a un valor medio en el análisis del porcentaje de área limpiada en medio básico.

Por último, se puede corroborar con la gráfica de la Figura 4-19, que el valor mínimo de temperatura (20°C), es el que proporciona menor oscurecimiento de las piezas metálicas y por consiguiente mayor discriminación a la hora de analizar el área limpiada. Esto no quiere decir, como explicaremos en el apartado de conclusiones, que sea el valor óptimo para la limpieza de óxido.

4.4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS EN MEDIO ÁCIDO.

Al igual que con el análisis de resultados en medio básico, lo primero que se hace es configurar la *tabla 3 factor Box-Behnken* con los valores prefijados de las variables independientes y los resultados obtenidos para comenzar el diseño:

	Variables independientes			Variables dependientes	
Probetas	Concentración electrolito	Intensidad corriente	Temperatura	Reducción de peso	Área limpiada
1	0	-1	-1	0.45	2%
2	0	1	-1	0.10	7%
3	0	-1	1	0.6	6%
4	0	1	1	0.64	12%
5	-1	-1	0	0.37	3%
6	-1	1	0	0.57	6%
7	1	-1	0	0.57	16%
8	1	1	0	0.63	7%
9	-1	0	-1	0.62	3%
10	-1	0	1	0.73	4%
11	1	0	-1	0.67	18%
12	1	0	1	0.65	16%
13	0	0	0	0.53	5%
14	0	0	0	0.51	6%
15	0	0	0	0.48	3%

Tabla 4-4 Tabla 3 *factor Box-Behnken* para el análisis de resultados en medio ácido.

4.4.3.1 Analizando la variable dependiente de reducción de peso.

Con el medio ácido el problema del decapado de pintura es menor por lo que los resultados referentes a la reducción de peso son más fiables. Sin embargo, el análisis del área limpiada presenta mayores problemas ya que con el ácido las placas se oscurecen más. Por este motivo es recomendable que la evaluación de resultados se haga por separado sin mirar simultáneamente ambas variables dependientes.

Siguiendo la misma estructura que con el medio básico, empezamos analizando la gráfica que compara la predicción de valores con los valores observados (véase Figura 4-20).

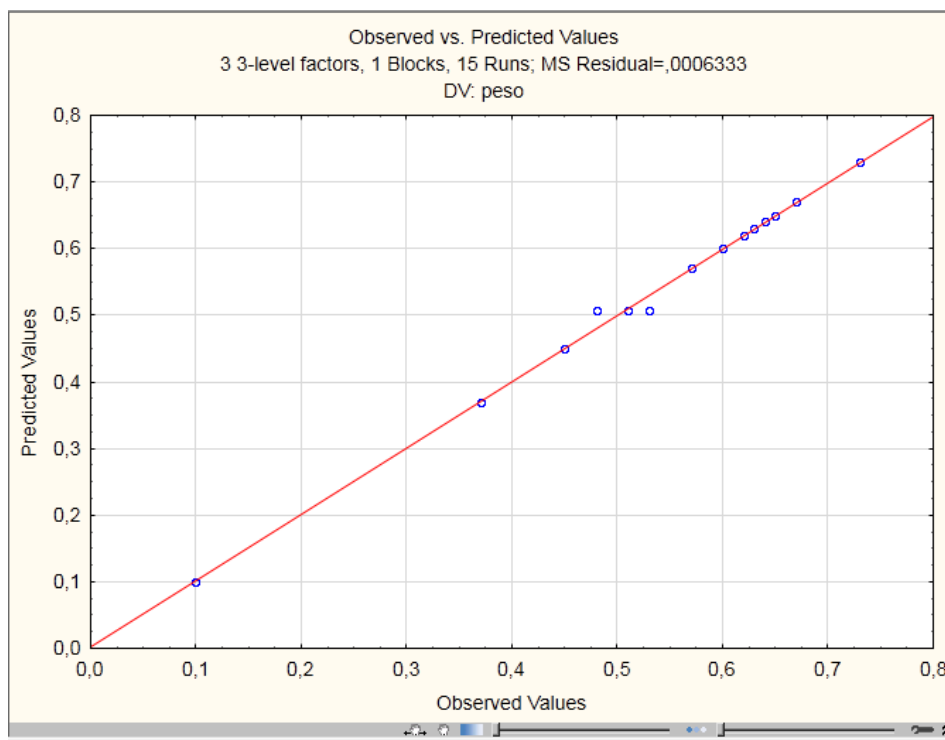


Figura 4-20 Gráfica de resultados predichos frente a observados en el análisis de reducción de peso en medio ácido.

Los resultados de los valores observados son coherentes frente a los valores predichos, y como ya pasó en el medio básico, 2 de los 3 últimos experimentos se desvían mínimamente.

Proseguimos con la gráfica de Pareto (Figura 4-21). Los resultados no son muy discriminatorios por lo que se seguirá aplicando el mismo patrón de analizar todas las posibles combinaciones. De nuevo, temperatura, concentración de electrolito e intensidad de corriente aparecen variables influyentes en el proceso de limpieza. La combinación sinérgica del electrolito ácido con la temperatura o con la intensidad de corriente aparecen también como variables de importancia significativa.

El análisis de las variables significativas que influyen el proceso permiten obtener la siguiente ecuación predictiva de la limpieza de probetas utilizando medio ácido como electrolito:

[Reducción de peso] =

$$56,25 - 13,02[H_2SO_4] - 5,05[H_2SO_4]^2 + 2,03[Int]^2 + 1,05[T] + 0,56[Int][T] + 0,55[H_2SO_4]^2[Int] - 1,28[H_2SO_4]^2[T]$$

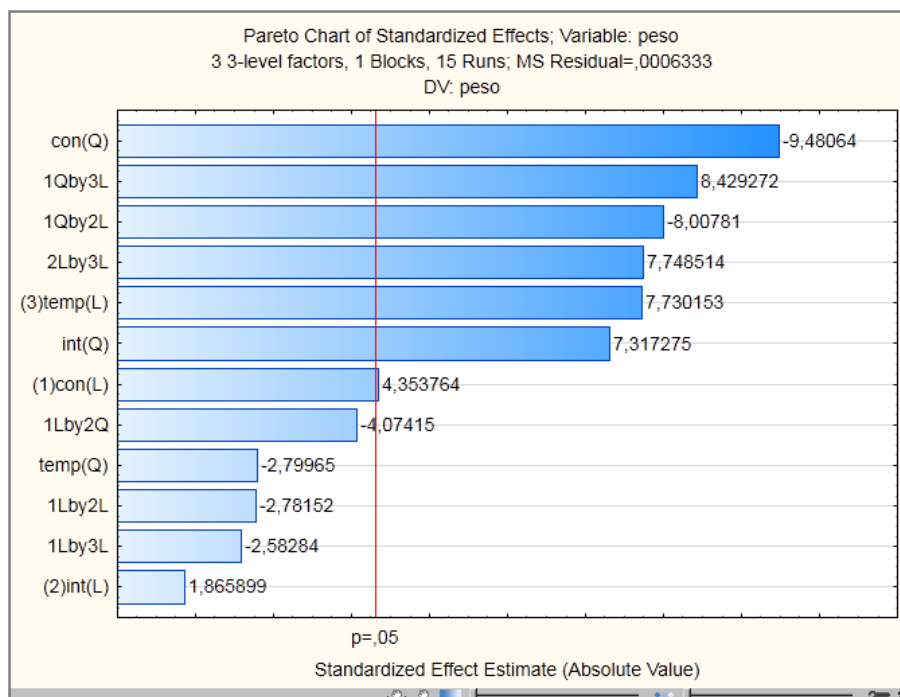


Figura 4-21 Gráfica de Pareto en el análisis de la reducción de peso en medio ácido.

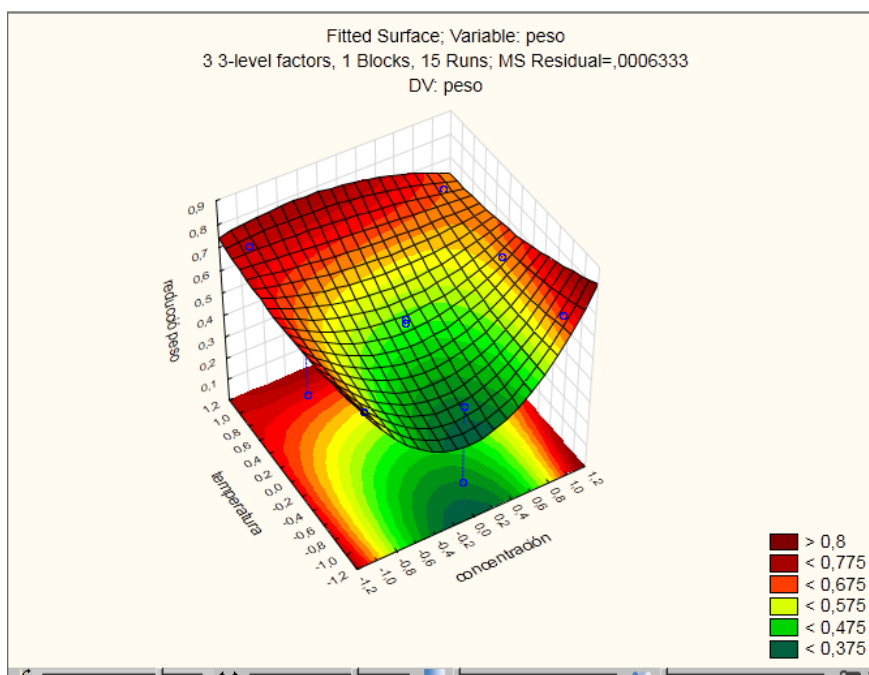


Figura 4-22 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de ácido sulfúrico y temperatura fijando la intensidad a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio ácido.

En el caso en el que se fija la intensidad a un valor medio observamos, como puede verse en la Figura 4-22, que las concentraciones medias (5% de ácido sulfúrico) a temperaturas bajas y medias reducen muy poco el óxido. El pico más alto de todas las gráficas se encuentra en la concentración mayor a temperatura menor. Sin embargo, si la concentración no tiene un valor medio, la temperatura no es relevante para la reducción de peso. En el caso de que la concentración tenga un valor medio, la temperatura deberá ser alta para obtener los mejores resultados.

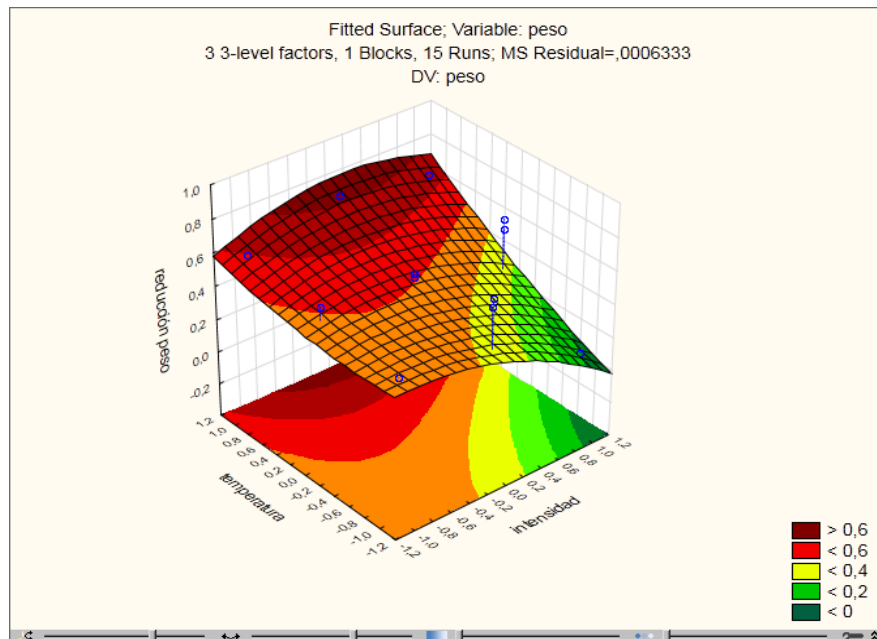


Figura 4-23 Representación tridimensional de las variaciones de intensidad de corriente y temperatura fijando la concentración de ácido sulfúrico a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio ácido.

En la gráfica de la Figura 4-23 podemos percibir el caso especial de las concentraciones medias, donde se demuestra que funcionan mejor con temperaturas altas. Sin embargo, reduce menos óxido que las temperaturas bajas en las concentraciones altas.

Además, en la Figura 4-24, fijando la temperatura a un valor medio, ya que no tiene mucha influencia si las concentraciones no son medias, se corrobora que con las concentraciones medias no se obtiene rendimiento en medio ácido. Por otro lado, aunque con las concentraciones bajas también se obtienen resultados positivos, los óptimos se consiguen a concentraciones altas como ya se ha visto anteriormente.

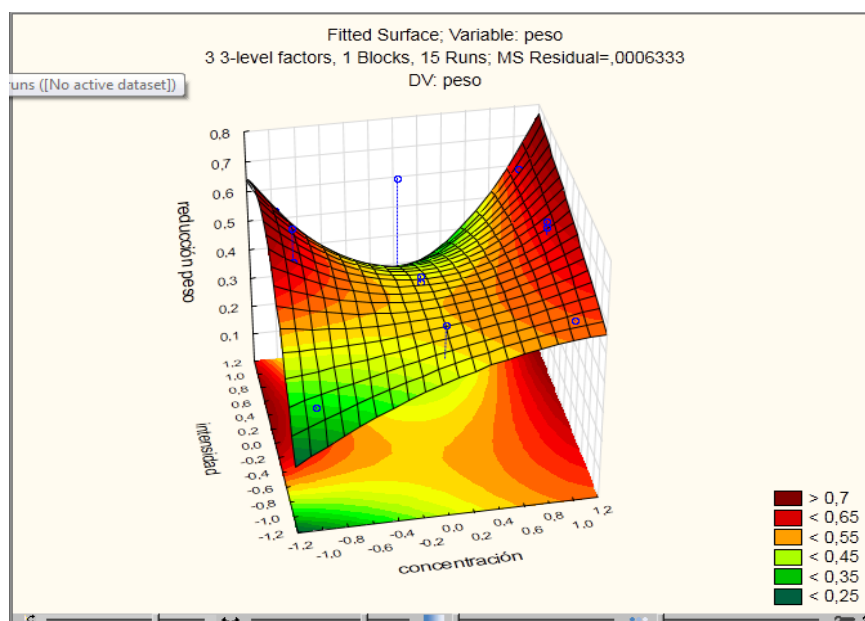


Figura 4-24 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de ácido sulfúrico e intensidad de corriente fijando la temperatura a un valor medio en el análisis de la reducción de peso en medio ácido.

4.4.3.2 Analizando la variable dependiente de porcentaje de área limpiada.

Ahora se verá si los resultados recogidos en la evaluación de la reducción de peso coinciden con los de este apartado. Los resultados obtenidos nos ayudarán a escoger los valores óptimos en el proceso de limpieza electrolítica y nos mostrarán que experimentos se deben descartar debido a incongruencias creadas por los problemas anteriormente citados (decapado y oscurecimiento).

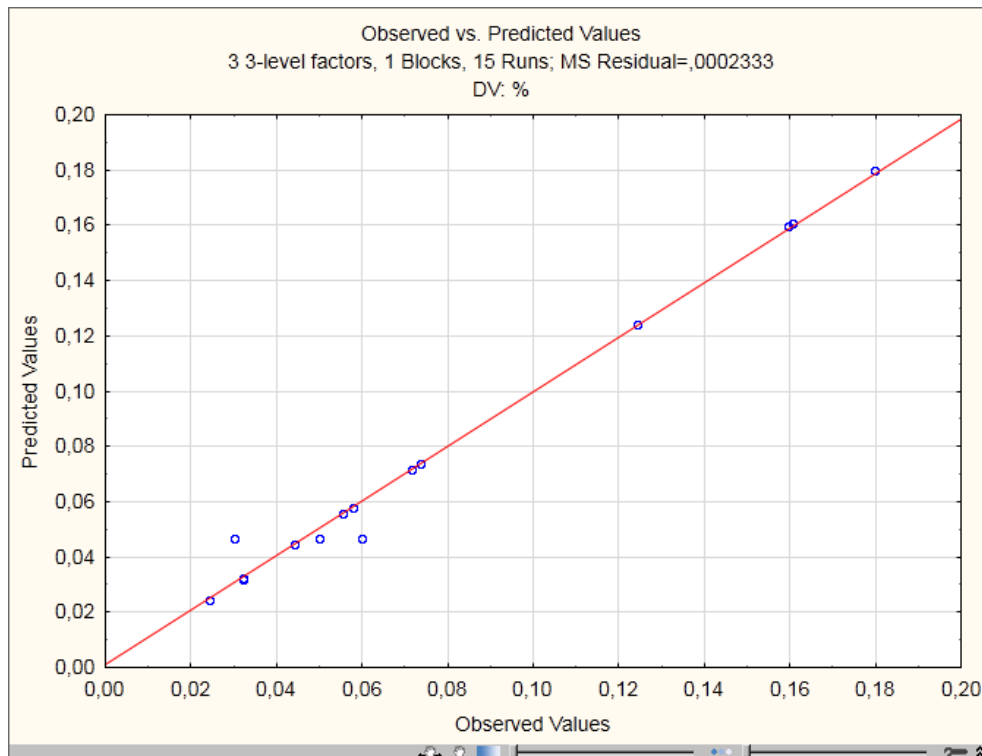


Figura 4-25 Gráfica de resultados predichos frente a observados en el porcentaje de área limpiada en medio ácido.

Empezando con la representación de predicción de valores frente a valores observados, obtenemos que los valores recogidos son coherentes, excepto la pequeña variación que, como es común, sucede en los experimentos de control.

Prosiguiendo con la gráfica de Pareto (véase Figura 4-26), puede observarse que en este caso la concentración aparece como la única variable significativa en el proceso. Cabe recordar que el ennegrecimiento de las placas en el tratamiento ácido dificulta el tratamiento gráfico de las probetas y esto parece limitar la eficacia de algunas de las variables independientes en el rendimiento del proceso.

En función de estos resultados puede deducirse la ecuación predictiva para la determinación del área de limpieza en medio ácido y en situaciones intermedias no estudiadas:

$$[\% \text{ Área limpiada}] = 31,25 + 12,54[H_2SO_4]$$

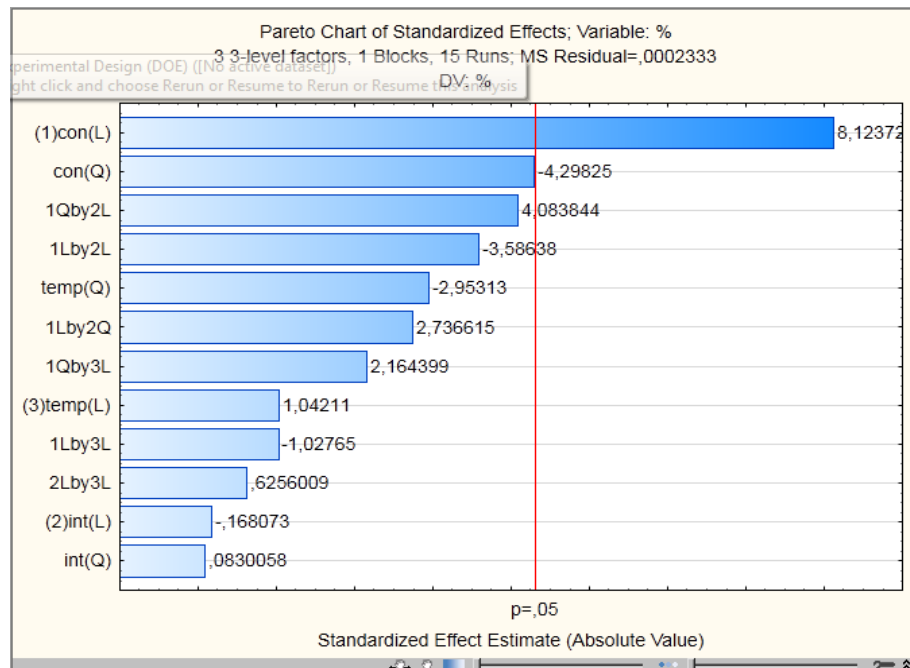


Figura 4-26 Gráfica de Pareto para el porcentaje de área limpiada en medio ácido.

Fijando la temperatura a un valor medio obtenemos, según el *Surface plot* representado en la Figura 4-27, un valor óptimo de área limpiada a concentraciones muy altas e intensidades medias/bajas.

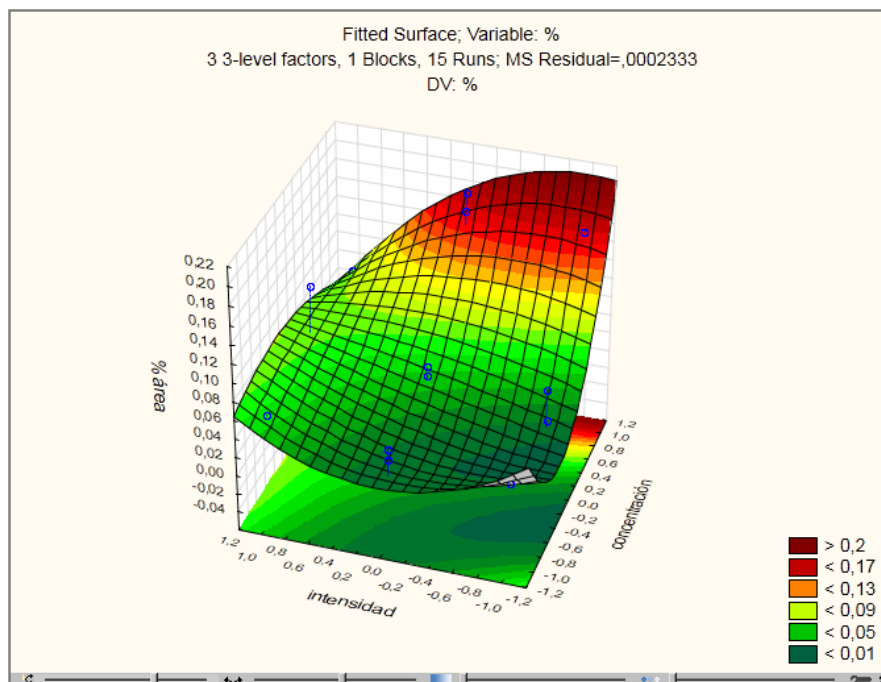


Figura 4-27 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de ácido sulfúrico e intensidad de corriente fijando la temperatura a un valor medio en el análisis de porcentaje de área limpiada en medio ácido.

Al igual que vimos en la reducción de peso, cuando no hablábamos de concentraciones medias, la temperatura no influía notablemente. Sin embargo, como puede distinguirse en la Figura 4-28, las limpiezas óptimas se consiguen con concentraciones altas y temperaturas bajas (coincide con los resultados obtenidos en la reducción de peso).

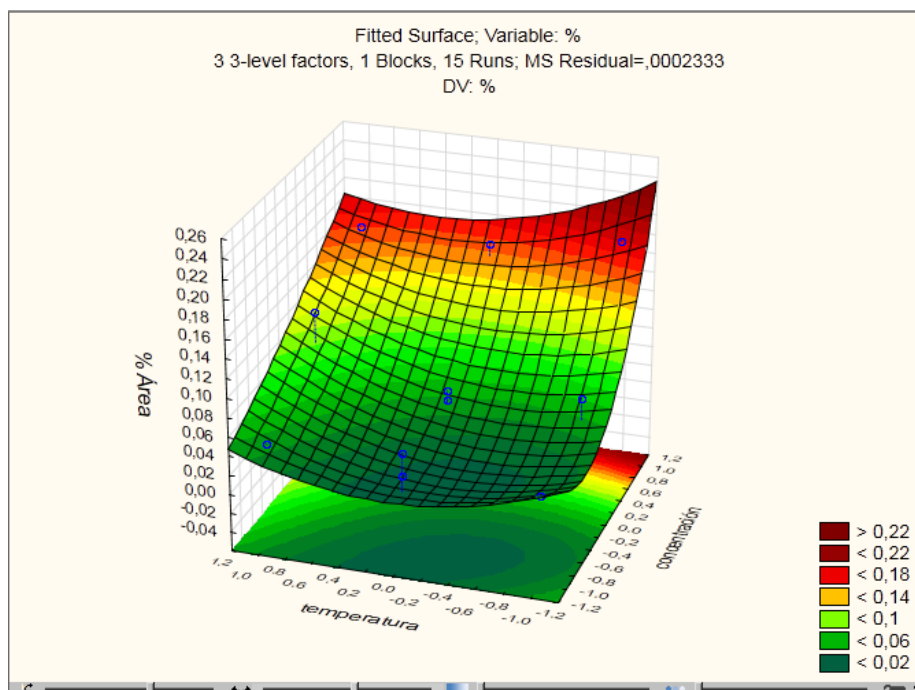


Figura 4-28 Representación tridimensional de las variaciones de concentración de ácido sulfúrico y temperatura fijando la temperatura a un valor medio en el análisis de porcentaje de área limpiada en medio ácido.

Por último, apreciamos el caso aislado de concentraciones medias donde se vuelve a confirmar que las temperaturas altas son las mejores para esos casos (Figura 4-29). Sin embargo el rendimiento sigue siendo bajo por lo que las concentraciones medias serían descartadas.

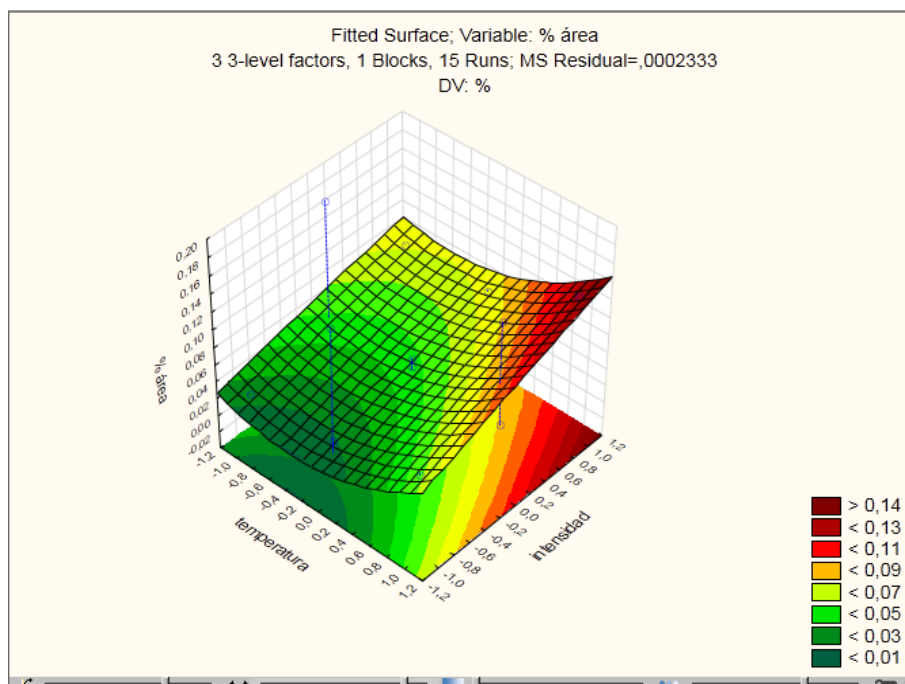


Figura 4-29 Representación tridimensional de las variaciones de intensidad de corriente y temperatura fijando la concentración de ácido sulfúrico a un valor medio en el análisis de porcentaje de área limpiada en medio ácido.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones.

La realización de este trabajo ha permitido el estudio de la limpieza electrolítica de piezas metálicas y su optimización para obtener los mejores resultados. La parte experimental del proyecto ha tenido un gran peso ya que ocupó la mayor parte del estudio.

Haciendo referencia a los objetivos se puede señalar que la mayoría se han cumplido satisfactoriamente. Con el proyecto anterior como punto de partida y base del estudio, se ha conseguido avanzar ampliamente en la limpieza electrolítica obteniéndose resultados prometedores. Si bien, aún queda un amplio camino por recorrer, se pueden sacar una serie de conclusiones a partir de los objetivos fijados.

Se puede concluir que los razonamientos y conclusiones derivados del estudio de la limpieza electrolítica son:

- La **reducción de tiempos** ha sido uno de los objetivos con mayor éxito en su ejecución. Con las modificaciones realizadas en las variables independientes con respecto al anterior proyecto, se ha conseguido reducir el tiempo de 3 horas y 29 min a los **10 min** en los que se han implementado todos los experimentos del proyecto. Aunque no todos los experimentos han obtenido igual rendimiento en los 10 min, si se han conseguido uso valores óptimos de funcionamiento en los que el rendimiento es máximo en ese tiempo.
- Las diferencias entre la experimentación con un **electrolito básico o un electrolito ácido** han sido notables. Si se observan las tablas finales de datos de las experimentaciones puede distinguirse que en el medio ácido elimina más cantidad de óxido y sin embargo el porcentaje de área limpiada es menor. Esto se debe, como se puede observar objetivamente en las imágenes de las probetas, a que las placas sumergidas en ácido quedaban más oscuras y por lo tanto la discriminación es menor. Por lo tanto, se puede afirmar, que si la calidad superficial no es nuestro objetivo, la **electrolisis en medio ácido es la más productiva** en la eliminación de óxido.
- La **evaluación de los resultados** del proceso electrolítico mediante la medición de las variables independientes ha sido un objetivo que no se ha llegado a alcanzar. Como se ha mencionado en algún apartado, el **decapado** de pintura **no ha permitido determinar el peso** preciso de eliminación de óxido y ha dado lugar a falsos resultados que modificaban la evaluación general. Por otro lado, el programa gráfico **ImageJ no ha sido capaz de discriminar** la superficie oscura de la oxidada. De este modo, se ha tenido que recurrir al análisis visual para comprobar cuáles eran los resultados reales. Sin embargo, el software específico **STATISTICS** ha sido **muy útil** para la **comparación de resultados**, y para determinar que **variables tenían más importancia** en las experimentaciones electrolíticas

- Las **imperfecciones causadas por la adherencia del grafito** a la superficie de las probetas metálicas ha sido solucionada gracias a intercambiar los electrodos positivo y negativo. Con esto, ha sido posible la remoción del óxido gracias a las **técnicas hidrodinámicas** causadas por el desprendimiento de **burbujas de oxígeno gaseoso** que mejoraron la calidad superficial. Además, al no estar presente el grafito en la superficie limpiada, ha sido posible la eliminación del tratamiento posterior con agua desionizada o alcohol con el objetivo de minimizar esta adherencia de grafito.
- Por último, utilizando los resultados obtenidos con el software *STATISTICSK*, y comparando los resultados con el análisis visual de las probetas para descartar posibles errores debidos los errores en la evaluación de resultados, se ha llegado a unos valores óptimos en los la electrolisis maximizaba su rendimiento. Estos valores óptimos son diferentes dependiendo de la basicidad o acidez del electrolito. Por tanto, para medios ácidos, los valores óptimos de limpieza se alcanzan con un 7,5% de concentración de ácido sulfúrico, una intensidad intermedia de 2,5 Amperios y una temperatura de 20°C. En cuanto al medio básico, el máximo rendimiento se alcanza con un 5% de concentración de Sosa, una intensidad alta de 3 Amperios y una temperatura de 40°C.

5.2 Líneas Futuras.

Para finalizar este proyecto, se dejan como líneas futuras una serie de pautas para poder seguir avanzando en el estudio del método electrolítico de limpieza y que serán de ayuda para la realización de futuros trabajos derivados de este:

- Utilizar probetas metálicas desprovistas de capas de pintura que sirvan para obtener unos resultados más precisos en el análisis de la limpieza electrolítica.
- Mejorar o encontrar nuevas técnicas de análisis de resultados, para poder realizar una evaluación fiable de los métodos más productivos o las variables más eficientes en la limpieza electrolítica.
- Búsqueda de un método de limpieza para metales competitivo con las diferentes técnicas presentes actualmente y que sea eficiente.
- Aplicación de los valores óptimos obtenidos en diferentes piezas de ámbito marítimo, así como terrestre según los diferentes tipos de corrosión que puedan presentar dichas superficies.
- Aplicación de tratamientos posteriores a la limpieza electrolítica mediante pinturas anticorrosivas u otros métodos actuales que permitan estabilizar las probetas frente a la corrosión.
- Protección de las superficies metálicas por galvanotecnia.
- Mejorar la configuración de la celda electrolítica para una limpieza más eficiente de las piezas metálicas.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Díaz Zuaza, «Recuperación electrolítica de piezas de acero oxidadas,» [En línea]. Available: <http://calderon.cud.uvigo.es>. [Último acceso: 3 febrero 2016].
- [2] U. P. d. Valencia, «Curso de Fundamentos Ciencia de Materiales,» [En línea]. Available: http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm12/pfcm12_2_1.html. [Último acceso: 10 febrero 2016].
- [3] D. Ayuso Campos, «Consellería de Cultura, Educación e Ordenación Universitaria,» 13 11 2010. [En línea].
Available:
http://www.edu.xunta.es/centros/iescamposanalberto/aulavirtual/file.php/117/Tema2_Oxidacion.pdf.
[Último acceso: 10 febrero 2016].
- [4] V. M. M. L.-S. A. A. T. ESPAÑA, «LIMPIEZA Y RESTAURACIÓN ELECTROQUÍMICA DE OBJETOS ARQUEOLÓGICOS METÁLICOS,» Alicante, Universidad de Alicante, 2008, p. 6.
- [5] U. R. EVANS, The corrosión and oxidation of metals, London: E. Arnold (pub)., 1960.
- [6] J. M. COSTA, Fundamentos de electródica, Madrid, 1981.
- [7] M. Pourbaix, Atlas of equilibria in aqueous solutions, NACE, 1974.
- [8] F. MAPFRE, «www.fundaciónmapfre.com,» 30 enero 2007. [En línea]. Available: https://www.fundacionmapfre.org/documentacion/.../es/catalogo_imagenes/grupo.cmd?path=1030514. [Último acceso: 14 febrero 2016].
- [9] S. U. Madriñán, Aplicación de la técnica de ruido electroquímico a los estudios de la corrosión., Tesis doctoral. Universidad de Vigo, 1999.
- [10] D. Zujur y A. Rosales, Corrosión por corrientes parásitasde un tanque de limpieza electrolítica, LatinAm, 2012.
- [11] C. Mantell, Ingeniería electroquímica, ISBN: 84-291-7940-2.: Reverté, 1980.
- [12] E. Da Silva, M. Robinson, C. Evans, A. Pejovic´ - Milc´ y Heyd, Monitoring the photographic process, degradation and retoration of 21st century Daguerreotypes by wavelenght-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010.

- [13] I. Chaves, R. Jeffrey y R. Melchers, Technical Note: Rust Removal from Steel Coupons after Short-Term Marine Immersion., Corrosión, 2015.
- [14] Y. Cheng, P. Gupta y E. Meletis, Surface characteristics of 4340 steel treated by electrolytic plasma processing, J. Mater, 2010.
- [15] L. Kumruoglu y A. Özel, Electrolytic plasma surface cleaning of industrial metallic compounds., Acta Physica Polonica, 2014.
- [16] O. Dubinina, G. Lyamina y G. Mokrousov, Application of polymer gel-electrolytes for cleaning and restoration of steel objects, Advanced Materials Research, 2014.
- [17] Á. Méndez, «La Guía,» 7 mayo 2010. [En línea]. Available: <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/electrolisis>. [Último acceso: 26 febrero 2016].
- [18] e. m. eppesa, *aplicaciones en electroquímica*, Mexico: eppesa, empresa creada en 1990.
- [19] N. Ipek, A Coupled Electrochemical and Hydrodynamical Two-Phase Model for the Electrolytic Pickling of Steel, Pennsylvania: University of Pennsylvania, 2008.
- [20] e. elhco, «electroless hard coat, s.a.,» 2016. [En línea]. Available: <http://elhco.com/es/sobre-elhco-2/>. [Último acceso: 26 febrero 2016].
- [21] UNAM, «HOJA DE SEGURIDAD II. HIDROXIDO DE SODIO,» Ciudad de Mexico, 2008.