

105
2e)



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE
DEPOSITACION DE SO_2 EN PLATO DE
SULFATACION DE PbO_2

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE;
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :

MARTHA VAZQUEZ RODRIGUEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	página
INTRODUCCION.....	1
CAPITULO I. BASES TEORICAS	2
PROCESO DE CORROSION ATMOSFERICA	2
FACTORES QUE AFECTAN LOS PROCESOS DE CORROSION ATMOSFERICA	3
INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES METEREOLÓGICAS EN LOS PROCESOS DE CORROSION	3
INFLUENCIA DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA EN LOS PROCESOS DE CORROSION	4
ACCION DEL SO ₂ EN LOS METALES	18
MECANISMOS DE ACTUACION DEL SO ₂	19
CONCENTRACIONES CRITICAS DE LOS CONTAMINANTES ..	23
PREDICION DE EFECTOS SOBRE LA CORROSION METALICA	23
METODOS DE DETERMINACION DE SO ₂ ATMOSFERICO	30
DATOS DE CONTAMINACION, METEREOLÓGICAS Y DE CORROSION	35
CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL	46
PREPARACION DE LOS PLATOS DE SULFATACION PARA EXPOSICION	46
EXPOSICION A LA ATMOSFERA DE LOS PLATOS DE SULFATACION	47
ANALISIS QUIMICO DE LOS PLATOS DE SULFATACION ..	47
EVALUACION DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS	49
CAPITULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES	50
CURVA DE CALIBRACION	50
DATOS OBTENIDOS DEL ANALISIS QUIMICO DE LOS PLATOS DE SULFATACION	50

CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS	52
NIVELES DE SO ₂ EN LA ATMOSFERA DE LA CIUDAD DE MEXICO	52
DETERMINACION DE LA AGRESIVIDAD DE LA ATMOSFERA DE CIUDAD UNIVERSITARIA	55
 CAPITULO V. CONCLUSIONES	 59
 CAPITULO VI. BIBLIOGRAFIA	 60

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Uno de los factores que determina primariamente la intensidad del fenómeno corrosivo en la atmósfera es la composición química de la misma. El SO_2 y el $NaCl$ son los agentes corrosivos más comunes de la atmósfera. El $NaCl$ se incorpora a la atmósfera desde el mar. Lejos de éste, la contaminación atmosférica depende de la presencia de industrias y núcleos de población, siendo el contaminante principal por su frecuencia de incidencia sobre el proceso corrosivo el dióxido de azufre (SO_2), proveniente de la combustión de combustibles sólidos y líquidos que contienen azufre.

La exposición de probetas metálicas a la atmósfera con objeto de determinar su velocidad de corrosión debe ir acompañada de la determinación de la cantidad de dióxido de azufre que incide sobre su superficie. Esta determinación debe ser sencilla, para lo cual y dentro del proyecto MICA se ha seleccionado el método de los platos de sulfatación con dióxido de plomo (ISO/DP 9225).

En este trabajo se describe la metodología necesaria para la determinación de la rapidez de depósito del SO_2 atmosférico, misma que ha sido adoptada por su sencillez por el proyecto Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica, que en el caso de México cuenta con 4 estaciones de seguimiento: Acapulco, Cuernavaca, San Luis Potosí y México D.F..

Asimismo y en base a los valores de rapidez de depósito de SO_2 encontrados, se hace una estimación de la corrosividad atmosférica propia del sur de la Ciudad de México, comparándola con los resultados previamente publicados en la literatura.

Se ha sustituido velocidad de depositación por rapidez de depósito.

CAPITULO I
BASES TEORICAS

BASES TEORICAS

1. PROCESO DE CORROSION ATMOSFERICA.

La corrosión atmosférica es la causa más frecuente de la destrucción de los metales y aleaciones expuestos a la interperie.

El mecanismo de corrosión es de naturaleza electroquímica, en el que el electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas (invisibles) hasta capas que mojan perceptiblemente el metal. La duración del proceso de corrosión depende principalmente del tiempo durante el cual la capa de humedad permanece sobre la superficie metálica.

Como el mecanismo de corrosión es electroquímico, cabe mencionar que se presentan los procesos anódico y catódico y la existencia de una resistencia óhmica del electrolito.

En el proceso anódico el metal se disuelve en la capa del electrolito, en la que la concentración se eleva hasta la precipitación de un compuesto poco soluble.

En el proceso catódico bajo la capa de humedad, la mayoría de los metales expuestos a la atmósfera se corroen por el proceso de reducción de oxígeno.

La resistencia óhmica entre las zonas anódica y catódica de las pilas minúsculas de corrosión que, se distribuyen sobre el metal es grande cuando el espesor de la capa de humedad es pequeño.

La corrosión atmosférica puede ser clasificada en:

a) Corrosión Seca.- Sucede en los metales que tienen una energía libre de formación de óxidos negativa.

b) Corrosión Húmeda.- Requiere de la humedad atmosférica, llegando a ser más seria cuando la humedad excede a un valor crítico, frecuentemente por encima del 70%.

c) Corrosión por mojado.- Se origina cuando se expone el metal a la lluvia u otras fuentes de agua.

2. FACTORES QUE AFECTAN LOS PROCESOS DE CORROSION ATMOSFERICA.

La acción conjunta de los factores de contaminación y los meteorológicos determinan la intensidad y naturaleza de los procesos corrosivos, y, cuando actúan simultáneamente aumentan sus efectos. Aunque, también es importante mencionar otros factores como son: condiciones de exposición, composición del metal y propiedades del óxido formado. Combinados entre sí influyen en los procesos de corrosión.

2.1. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES METEOROLOGICAS EN LOS PROCESOS DE CORROSION.

La característica más importante que se relaciona directamente con el proceso de corrosión es la humedad, que como ya se mencionó, es el electrolito necesario en el proceso electroquímico.

La figura 1.1 representa la relación que existe entre la corrosión atmosférica y el espesor de la capa del electrolito sobre la superficie metálica. Se observa que a espesores pequeños la corrosión no existe, pues la resistencia óhmica de la capa del electrolito sobre la superficie metálica es muy grande y la disolución del metal es difícil. A espesores crecientes, disminuyen la resistencia de la capa del electrolito y la polarización catódica, lo que origina un aumento en la velocidad de corrosión hasta que pasa por un máximo, disminuyendo después con el aumento del espesor. En esta zona, la reacción catódica es determinante en el proceso de corrosión; el factor óhmico y la polarización anódica pierden importancia, pues la difusión de oxígeno a la superficie metálica es muy lenta y por tanto determinante del proceso global.

De lo anterior, se puede comprobar la importancia de la descripción de las causas y los factores que influyen en la formación de películas de humedad sobre la superficie metálica. La causa más importante por mencionar es la precipitación atmosférica (en forma de lluvia o niebla

espesa).

Existe también la condensación de humedad que se origina cuando la humedad relativa de la atmósfera sobrepasa el 100%. Es importante mencionar al respecto, la condensación por adsorción, la condensación capilar y la condensación química.

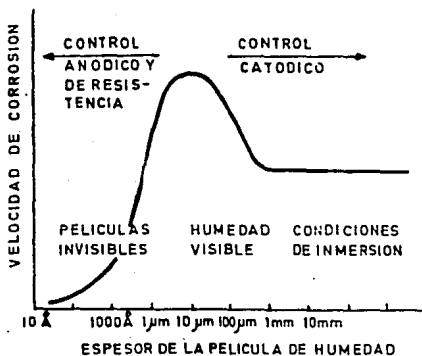


Figura 2.1 Influencia del espesor de la película de humedad condensada sobre la superficie metálica en la velocidad de corrosión.

2.2. INFLUENCIA DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA EN LOS PROCESOS DE CORROSION.

Quando se alcanza un nivel de humedad necesario para la formación de pilas de corrosión, comienza a ser importante un segundo factor: la contaminación atmosférica.

2.2.1. CONTAMINACION ATMOSFERICA.

Las normas inglesas definen la contaminación

atmosférica como: " la presencia en el aire de sustancias extrañas, sean estas gaseosas, sólidas o la combinación de ambas en cantidad y durante un tiempo de permanencia que pueden provocar efectos nocivos para la salud humana y un deterioro de los bienes de uso y del paisaje "13).

En relación a su toxicidad, los contaminantes producen efectos nocivos en el ser humano y su medio ambiente tales como irritación en los ojos, nariz y garganta. Además, atacan a muchos metales y materiales de construcción, deterioran equipo eléctrico, superficies pintadas, etc.

Los contaminantes atmosféricos de mayor importancia son: partículas suspendidas totales, ozono, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre.

Los agentes contaminantes inorgánicos son generados por los vehículos y las industrias; los orgánicos por los basureros. Las centrales termoeléctricas, las refinerías y las fábricas de papel contribuyen con el 85% del SO₂ en la atmósfera; los automóviles con un 95% de CO en la Ciudad de México.

Esto implica, por consiguiente, la necesidad de medir la cantidad de los distintos contaminantes dispersados dentro de la capa de aire. Lo anterior puede lograrse usando equipo adecuado o mediante el uso de los modelos de difusión de gases contaminantes.

La concentración de los contaminantes se mide en partes por millón (ppm ó ng/m^3) o en microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Cada contaminante tiene un tiempo específico de exposición.

En la zona metropolitana existe un conjunto de estaciones automáticas llamado Red Automática de Monitoreo Atmosférico del Valle de México, en el que se incluyen varios aparatos, tanto meteorológicos como para medir diferentes contaminantes. Las estaciones están ubicadas donde son esperados los índices más altos de contaminación. Cabe mencionar que la concentración de los contaminantes

donde son esperados los índices más altos de contaminación. Cabe mencionar que la concentración de los contaminantes varía de acuerdo con la zona de exposición y con el avance del día.

Se analizan cinco de los contaminantes para los que existen normas de calidad bien establecidas en E.U. y Canadá. Estos son: dióxido de azufre, monóxido de carbono, ozono, óxidos de nitrógeno así como partículas suspendidas totales y finas e hidrocarburos. Desafortunadamente, existen limitaciones en cuanto al equipo necesario para la determinación de todos los contaminantes.

Con la información recabada se elabora el " Índice Metropolitano de la Calidad del Aire ". El nivel de contaminación va de cero a 500, como se muestra en la Tabla 1.1. La unidad de contaminación se expresa en puntos IMECA.

TABLA 1.1		
No.	DESCRIPCION IMECA	OBSERVACIONES:
1	BUENAS 0 - 50	SITUACION MUY FAVORABLE PARA LA REALIZACION DE TODO TIPO DE ACTIVIDADES FISICAS.
2	SATISFACTORIA 51 - 100	SITUACION FAVORABLE PARA TODO TIPO DE ACTIVIDADES FISICAS.
3	NO SATISFACTORIA 101 - 200	AUMENTOS DE MOLESTIAS MENORES EN PERSONAS SENSIBLES.
4	MALA 201 - 300	AUMENTO DE MOLESTIAS INTOLERABLES RELATIVAS AL EJERCICIO EN PERSONAS CON PADECIMIENTOS RESPIRATORIOS Y CARDIOVASCULARES, ASI COMO LIGERAS MOLESTIAS EN LA POBLACION EN GENERAL.
5	MUY MALA 301 - 500	APARICION DE DIVERSOS SINTOMAS DE INTOLERANCIA A EJERCICIO EN LA POBLACION SANA .

Índice Mexicano de Calidad de Aire (IM).

También se establecieron Normas Mexicanas dentro de los rangos aceptados internacionalmente, tanto en países altamente industrializados como en vías de desarrollo. La tabla siguiente describe las normas de calidad de aire para los cinco contaminantes atmosféricos más importantes (1).

TABLA 1.2						
PUNTOS DE QUIEBRA PARA IMECA						
IMECA	50	100	200	300	500	UNIDAD
PARTICULAS SUSPENDIDAS TOTALES PROM. 24HR	137	275	456	637	1000	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
BIOXIDO DE AZUFRE (SO_2) PROM. 24HR	0.06	0.13	0.35	0.56	1.0	ppm
PARTICULAS SUSPENDIDAS TOTALES $\times \text{SO}_2$ PROM. 24HR ppm $\times \mu\text{g}/\text{m}^3$	-	-	23	91	171	
OZONO (O_3) PROM. 1HR	0.05	0.11	0.23	0.35	0.60	ppm
MONOXIDO DE CARBONO (CO) PROM. 8HR	6.5	13	22	31	50	ppm
BIOXIDO DE NITROGENO PROM. 1HR	0.10	0.21	0.66	1.10	2.00	ppm

Puntos de Quiebra para IMECA (10).

2.2.2. PRINCIPALES CONTAMINANTES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE CORROSION.

El NaCl y el SO_2 son los principales contaminantes corrosivos de la atmósfera. La correlación entre los niveles de concentración de SO_2 o NaCl y la velocidad de corrosión es alta como se muestra en la figura 1.2 También es

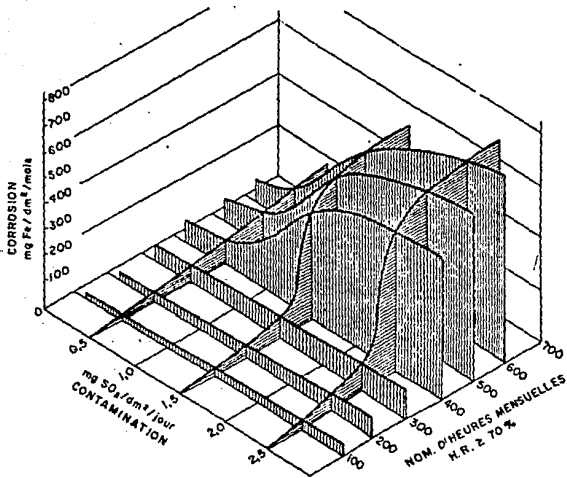


Figura 1.2.- Relación de la velocidad de corrosión del hierro con la contaminación y la humedad atmosférica.

importante mencionar al sulfuro de hidrogeno que es el responsable del deslustre de cobre y plata, los compuestos nitrogenados que en solución incrementan la humedad en la superficie de los metales, partículas inertes (silicio) y partículas absorbentes (carbón de leña).

De todos estos contaminantes en este estudio se presta atención al efecto del SO_2 en la velocidad de corrosión.

Los metales no ferrosos consumen el SO_2 en las reacciones de corrosión, dando como productos principales los sulfatos metálicos, mientras que en la oxidación del hierro y del acero los sulfatos ferrosos son hidrolizados formando óxidos y generando el ácido sulfúrico.

Una característica importante del SO_2 es que es más soluble que el oxígeno originando que a concentraciones en la atmósfera muy bajas pueden obtenerse películas de humedad sobre la superficie metálica, con altas concentraciones de SO_2 , causando el deterioro de las mismas.

Lo anterior es de gran importancia pues estudios atmosféricos basados en técnicas de química analítica y computadoras de alto poder resolutivo, han llegado a la conclusión de que la composición de la atmósfera se ha convertido en un reservorio de una gran cantidad de trazas de especies gaseosas.

A pesar de las bajas concentraciones en que se encuentran estas sustancias, frecuentemente representan un riesgo para la vida de plantas y animales, pueden alterar el clima y representan una aportación muy importante a los fenómenos de corrosión.

El cálculo indica que la mayoría de las especies están presentes en la atmósfera a niveles más altos de los esperados en equilibrio termodinámico con el nitrógeno, el oxígeno, el dióxido de carbono y el vapor de agua. La composición de estas trazas está controlada por una serie de mecanismos cinéticos y engloban una combinación complicada de procesos químicos, físicos y biológicos.

Las reacciones químicas entre los constituyentes de la tropósfera que están en mayor cantidad prácticamente no existe, en cambio la formación de muchas especies químicas activas bajo la influencia de la luz solar, producen un rápido incremento en reacciones en cadena que representan un papel muy importante en la presencia de trazas en la composición de la atmósfera.

Es necesario caracterizar el flujo de fotones solares en función de la longitud de onda, con el fin de conocer las cantidades que serán absorbidas y disipadas, en la trayectoria a través de las capas de la atmósfera baja. Los fotones de longitud de onda aproximadamente de 240nm son absorbidos por las moléculas de oxígeno o de nitrógeno de la atmósfera y por el ozono situado principalmente en la estratósfera. Así resulta que existe un filtro natural de fotones en la región espectral comprendida entre 240 y 300nm, de manera que en la tropósfera sólo es necesario considerar aquellas reacciones que son activadas por fotones de longitud de onda de 300nm o mas.

Una de las principales diferencias entre la química de la tróposfera y de la estratósfera son los fotones ultravioleta, que tienen energía suficiente para romper el enlace O-O. Esta reacción conduce a la formación de ozono y explica la presencia de mayores cantidades de ozono en la estratósfera que en la tropósfera.

Las corrientes de convección de los vientos dominantes de las capas bajas de la atmósfera contribuyen en el establecimiento de un cierto estancamiento de cada hemisferio, de manera que la difusión de los gases presentes en la tropósfera tarda cerca de dos meses en homogeneizarse en el hemisferio sur o norte y unos dos años en hacerlo en toda la tropósfera.

La gran mayoría de especies están a nivel de trazas emitidas a la atmósfera en fase reducida (SH₂, NH₃, CH₄, etc.), en cambio las sustancias que regresan de la

atmósfera a la superficie terrestre, usualmente por dilución en las gotas de lluvia o por sedimentación, son altamente oxidadas (H_2SO_4 , HNO_3 , CO_2 , etc.). El ciclo entre estas especies reductoras y oxidantes constituyen las reacciones fotoquímicas atmosféricas, de esta manera se establece un ciclo en el cual los gases reducidos son incorporados a la atmósfera, se oxidan fotoquímicamente y son retooados a la superficie terrestre.

A principios de siglo se consideraba que las especies atmosféricas eran oxidadas por el ozono y el peróxido de hidrógeno, cuestión que ha constituido el concepto clásico de la química atmosférica y que ha persistido durante muchos años. Actualmente son considerados responsables de la mayor parte de estas oxidaciones los radicales libres de alta reactividad, como por ejemplo el hidroxil y el hidroperoxil, que están presentes en la atmósfera a concentraciones del orden de las 10⁹ p.p.t.

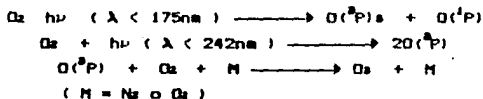
CICLO ATMOSFERICO DEL AZUFRE Y NITROGENO.

Radicales Libres.

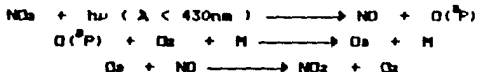
Antes de la descripción de ciclo del azufre y el nitrógeno se expone una breve noción de la formación de radicales libres, como principales responsables de la oxidación en la atmósfera.

Estas especies químicas tienen un electrón no apareado en la última capa exterior y esto les da afinidad para adicionar un segundo electrón, lo que los hace actuar como un oxidante poderoso a concentraciones bajas. De todos los radicales libres presentes en la atmósfera el hidroxilo parece ser el de mayor incidencia.

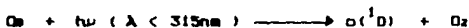
La producción del radical hidroxilo se inicia con la fotólisis del ozono. En la atmósfera superior el ozono se forma principalmente por acción de la radiación solar sobre el oxígeno molecular:



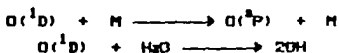
en la atmósfera inferior, los procesos productores de ozono implican la absorción de radiaciones solares por el dióxido de nitrógeno:



Cuando el ozono absorbe un fotón en las proximidades del ultravioleta, con una longitud de onda menor de 315nm, se produce un átomo de oxígeno eléctricamente excitado:

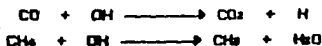


La transición $\text{O}({}^1\text{D}) \longrightarrow \text{O}({}^3\text{P})$ no es fácil y el átomo de oxígeno excitado, $\text{O}({}^1\text{D})$, tiene un tiempo de vida relativamente largo, unos 110s. En las capas bajas de la atmósfera pueden tener lugar dos reacciones:



esta segunda reacción es la fuente principal de radicales hidroxilo a la tropósfera.

Los radicales hidroxilo frecuentemente, reaccionan con monóxido de carbono o metano:



los radicales hidrógeno y metil formados se combinan rápidamente con oxígeno molecular formando radicales hidroperoxil (HO₂) y metilperoxil (CH₃O₂).

El radical hidroperoxil puede regenerar OH



también puede llegar a la formación de agua y peróxido de hidrógeno que son arrastradas por la lluvia:



la química del radical hidroperoxil es mucho más compleja y parece ser que por oxidación conduce a la producción de CO.

Ciclo Atmosférico del Nitrógeno.

Los principales componentes de nitrógeno presentes en la atmósfera son las formas oxidadas NO, NO₂ Y HNO₃ que están relacionados, químicamente, entre ellos por una serie de reacciones cíclicas.

La fuente principal de óxido de nitrógeno atmosférico es la reacción entre el oxígeno y el nitrógeno del aire empleado en procesos de combustión a elevadas temperaturas; el óxido es convertido rápidamente a dióxido, principalmente en presencia de iones hidroperoxil:



Esta reacción no solamente regenera el radical hidroxilo a partir del hidroperoxil, sino que también conduce a la formación de ozono:



Como se ha descrito anteriormente el NO reacciona también con el ozono para formar NO₂ y así como el CO produce una disminución del radical OH, el NO ocasiona un aumento de este radical con la correspondiente potenciación de la acción oxidante del medio.

Las medidas de las especies oxidadas del nitrógeno, NO, NO₂ y HNO₃ indican que la distribución troposférica de las mismas no es afectada fuertemente por focos urbanos, como sucede con el CO. La razón de esta aparente diferencia es la velocidad relativamente rápida a la cual los óxidos de nitrógeno son eliminados a la atmósfera. Después de la emisión a la atmósfera, el NO pasa rápidamente a NO₂ según las reacciones descritas. El NO₂ reacciona con el radical OH y forma HNO₃, el cual es altamente soluble y se elimina fácilmente por la lluvia.



Cuando no hay hidrocarburos en la atmósfera, el ozono reacciona con el NO para formar NO₂ y las cantidades de O₃ no son significativas. Más en presencia de radicales orgánicos oxigenados y minerales, el NO se oxida rápidamente a NO₂



por lo que el ozono se acumula en el ambiente atmosférico. Los productos de la reacción forman una mezcla compleja de sustancias en la cual el ozono se encuentra en gran abundancia.

Por reacción el dióxido de nitrógeno con radicales acilperoxi se pueden formar cantidades menos importantes de sustancias como el nitrato de peroxiacetil (PAN)

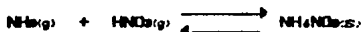


Un producto que se ha podido identificar, en cámaras de smog y que se ha caracterizado como muy estable es el perácido nítrico (HO_2NO_2).

En definitiva se puede decir que el ácido nítrico se forma en la atmósfera por oxidación del bióxido de nitrógeno, principalmente por reaccionar con el radical hidroxil



La presión de vapor del ácido nítrico es alta, de manera que no se condensa en cantidades apreciables y permanece en fase gaseosa. La reacción con el amoníaco conduce a la formación de nitrato de amonio sólido a humedades relativas del orden de 62%, dando lugar a la formación de aerosoles



El equilibrio de esta reacción, que depende de la temperatura, constituye el proceso de conversión de gas a partículas por la formación de aerosol de nitrato. Fig. 1.3.

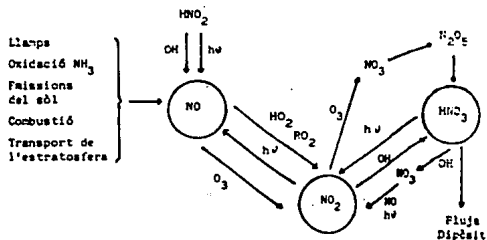


Figura 1.3. - Ciclo Atmosférico del Nitrógeno.

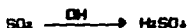
Ciclo Atmosférico del Azufre.

El hecho de que la presencia de compuestos de azufre reducen la calidad del aire y aumentan la acidez de agua de lluvia ha provocado un aumento del interés por el conocimiento del ciclo atmosférico del azufre, y aún cuando la química atmosférica de este elemento es complicada y no es conocida demasiado bien, sí se ha logrado identificar la mayor parte de los compuestos correspondientes.

El principal compuesto de azufre presente en la atmósfera es el bióxido, el cual puede ser introducido directamente a partir de los procesos de combustión de combustibles fósiles o puede provenir de la oxidación de las formas reducidas del azufre, procedentes principalmente de procesos biogénicos (CS_2 , CH_3SCH_3 , CH_3SSCH_3 , H_2S , etc.). El proceso final es la conversión de SO_2 en ácido sulfúrico y la incorporación de este ácido a las gotas de niebla y aerosoles.

Esta oxidación puede ser iniciada por la reacción en fase gaseosa del bióxido de azufre con el radical hidroxilo, por las reacciones en fase líquida en las gotas de niebla, que incluyen el bióxido de azufre disuelto y agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno o el ozono, o por reacciones en las superficies sólidas de los aerosoles y gotas de niebla conteniendo H_2SO_4 en forma de precipitado, devuelve el azufre a la superficie de la tierra y cierra el ciclo del azufre atmosférico (figura 1.4).

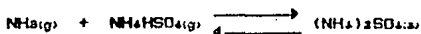
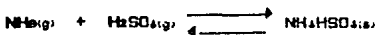
La reacción más importante de la oxidación en la fase gaseosa del SO_2 atmosférico es la de este producto en radicales libres como el hidroxilo y el metilperóxido. Parece ser que de todos estos radicales el hidroxilo es el principal responsable de esta oxidación:



el ácido formado tiene una presión de vapor baja y es

condensado fácilmente en presencia de H₂O.

De la misma manera que pasa con el ácido nítrico, también el ácido sulfúrico puede dar lugar a un proceso de transformación de gas a partículas sólidas por reacción, principalmente, con el amoníaco presente en la atmósfera.



La composición química del aerosol se caracteriza por las fracciones molares de los componentes NH₄HSO₄ y (NH₄)₂SO₄ y se pueden calcular si se conocen las concentraciones iniciales en fase gaseosa de los compuestos NH₃ y H₂SO₄.

Se puede representar el mecanismo del ciclo del azufre con el esquema de la figura 1.4.

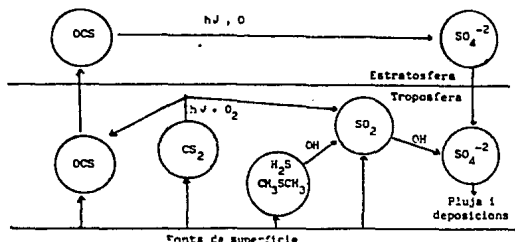


Figura 1.4. - Ciclo Atmosférico del Azufre

Lluvia Ácida.

La oxidación del bióxido de azufre y la incorporación de ácido sulfúrico en las gotas de niebla pueden aumentar la acidez de las precipitaciones, igualmente que la oxidación y la separación de los óxidos de nitrógeno de manera que las regiones con altos niveles de óxidos de azufre y de

nitrógeno , tienen con cierta frecuencia lluvias ácidas.

La lluvia normal, no contaminada, tiene un pH de aproximadamente 5.6, acidez que es debida a la presencia de ácido carbónico, formado en la atmósfera por combinación del dióxido de carbono y el agua.

La lluvia ácida se caracteriza por un pH inferior a 5.6 y contiene pequeñas pero significativas cantidades de ácido sulfúrico y ácido nítrico.

En definitiva se puede decir que las depósitos atmosféricos sobre la superficie terrestre se pueden producir en forma de gas, partículas, aerosoles y precipitaciones. Siendo su efecto sobre el ecosistema terrestre muy importante. Contándose entre estas acciones agresivas la de la corrosión de los metales.

3. ACCION DEL SO₂ EN LOS METALES.

El papel del SO₂ en la corrosión ha sido examinado, entre otros , por Vernon¹¹⁾ Preston y Sanyal¹²⁾, Sanyal y cols.¹³⁾, Patterson y Wilkinson¹⁴⁾, Sereda¹⁵⁾, Guttmann¹⁶⁾, Schikorr¹⁷⁾, Rozenfeld¹⁸⁾, Hudson y Stannert¹⁹⁾, Barton y cols.²⁰⁾ Feliu y cols.²¹⁾.

Es muy frecuente la presencia de SO₂ en la atmósfera en concentraciones que varían dentro de altos límites, de acuerdo con el carácter de las industrias, fuentes de energía de la región, época del año, etc. El ataque del acero se acelera considerablemente cuando la concentración de SO₂ supera los 1.0mg/m³, de igual modo que se intensifica el deterioro de los recubrimientos protectores, sistemas de pinturas, acero galvanizado, etc. Este nivel es alcanzado en muchas poblaciones , sobre todo en invierno, como puede verse en la tabla 1.3.

TABLA 1.3	
CIUDAD	CONCENTRACION DE SO ₂ mg/m ³
ROTTERDAM	0.20 - 0.44
LONDRES	0.15 - 0.41
MUNICH	0.1 - 0.5
PARIS	0.34 - 0.58
MILAN	0.59 - 0.70
GENOVA	0.24 - 0.44

Valores medios diarios de SO₂ durante los meses de invierno en varias ciudades europeas(10).

Con los datos de un vasto trabajo de campo, Hudson y Stanners¹¹ han demostrado que existe una buena correlación entre concentración de SO₂ y la velocidad del acero dulce o del cinc. En Inglaterra, donde la humedad relativa (HR) del aire es casi uniforme a lo largo y ancho del país, la corrosión del hierro y acero dulce aumenta claramente con la cantidad de SO₂ o compuestos sulfurados en la atmósfera. En los distritos industriales la corrosión puede llegar hasta las 400µa/año. Upham¹² en un examen de los datos de corrosión y contaminación en la región de S. Luis (Missouri), determina pérdidas de peso en las áreas más industrializadas un 30-80% mayores que en áreas no urbanas.

Kucera¹³ diferencia entre la acción del lavado de la lluvia, que tiene a arrastrar los contaminantes acumulados sobre la superficie metálica, y la acción debida a la acidez de la precipitación. A efectos de la corrosión, sugiere un predominio de la primera acción en las regiones apreciablemente contaminadas, en tanto que en áreas rurales, en las que circunstancialmente existan valores bajos de pH del agua de lluvia, es posible que se dejen sentir los efectos agravantes de la segunda acción.

3.1. MECANISMOS DE ACTUACION DEL SO₂.

Numerosos investigadores han realizado estudios de

laboratorio para proponer los mecanismos de la acción del SO_2 sobre la corrosión de los metales, en particular, del efecto combinado de este gas y la humedad. En atmósferas con 10 a 100ppm de SO_2 ($27-270\mu\text{g}/\text{m}^3$), la corrosión del acero no se hace significativa, mientras HR no supera el 68%, y si el contenido en SO_2 es de 1ppm, hasta que no rebasa el 78%⁽²²⁾. Por tanto, la concentración de SO_2 disminuye la HR necesaria para que se inicie la corrosión del acero en la atmósfera, a la vez que incrementa la velocidad del proceso. Para un mismo nivel de SO_2 , la corrosión aumenta con la HR (figura 1.5).

Algo similar ocurre con otros metales.

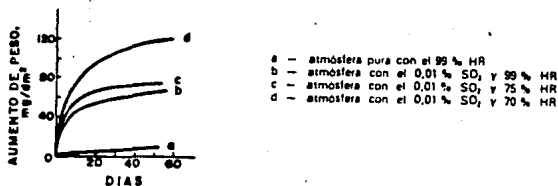


Figura 1.5. - Efecto del SO_2 y de la HR sobre la corrosión del hierro (77).

Los productos de corrosión sobre la superficie metálica (herrumbre en el caso del acero), favorece la captación de agua y de contaminantes, acelerando el proceso de corrosión. Sydberger y Vannerberg⁽²²⁾ han mostrado la enorme influencia que sobre la velocidad de adsorción de SO_2 por la superficie metálica tiene el hecho de que esté, o no, preoxidada. Mientras que en una atmósfera con 0.10 ppm de SO_2 y un 80% de HR, la velocidad de adsorción de este gas sobre el hierro pulido es de 10^{-5} $\mu\text{g } SO_2/\text{cm}^2 \text{ h}$, asciende a 1.2 y sobre hierro preoxidado de 10^{-4} $\mu\text{g } SO_2/\text{cm}^2 \text{ h}$.

Dado el relativamente bajo contenido de SO_2 del aire y la marcada capacidad catalítica de la herrumbre para la oxidación del SO_2 , gran parte, o la totalidad, de este gas que entra en contacto con la superficie oxidada se transforma en sulfato.

A una HR > 80% y con 0.1 ppm de SO_2 , casi todas las moléculas de SO_2 que chocan contra la superficie de hierro recubierta de herrumbre (superficie pre-expuesta) se fijan a ella debido a la rápida oxidación de SO_2 adsorbido. En presencia de óxido la capacidad de adsorción es apreciable incluso a bajas humedades. Por ello el SO_2 puede acumularse en el hierro recubierto de herrumbre durante los periodos secos y afectar más tarde al proceso corrosivo cuando la humedad se incrementa de nuevo. Los productos de corrosión del cinc no son tan efectivos en absorber SO_2 como los del hierro. Menor es todavía la capacidad de adsorción de SO_2 para los productos de corrosión del cobre y aluminio siendo extremadamente baja a humedades inferiores al 90% de HR, lo cual esta de acuerdo a la menor sensibilidad de estos dos metales a la acción del SO_2 atmosférico en comparación con el hierro y cinc. Parece que existe una cierta relación entre grado de corrosión de los diferentes metales en una atmósfera contaminada por SO_2 y capacidad de adsorción de SO_2 por las superficies expuestas.

El mecanismo de corrosión de los metales por el SO_2 implica varias etapas. Como se ha dicho hay primero una captación de SO_2 de la atmósfera por el metal. En esta fase juega un gran papel la condición superficial. Este gas lo mismo se adsorbe sobre la superficie metálica seca que se disuelve en la película acuosa, cuando el metal está humedecido, con formación de electrolito de baja resistencia. La oxidación del SO_2 por el oxígeno de la atmósfera y su disolución en la capa de humedad produce SO_3 y ácido sulfuroso y sulfúrico, que reaccionan, por ejemplo, con el hierro para dar sulfato ferroso y otros productos,

como sulfito y tiosulfito.

En la corrosión atmosférica, reacciones catódicas normales son la reducción de oxígeno y la descarga de hidrogeniones en los electrolitos ácidos. Pero, además de estas reacciones, Rozenfelds¹⁾ ha mostrado que el SO₂ es también, de por sí, un activo despolarizante catódico por su susceptibilidad no sólo a oxidarse sino a reducirse sobre los metales. A este respecto, dado que la solubilidad de SO₂ en el agua es de unas 2.600 veces mayor que la del O₂, aun siendo muy pequeño el contenido de gas SO₂ en la atmósfera, su concentración en el electrolito y sus efectos pueden ser del mismo orden que los del oxígeno, que es el despolarizante catódico por excelencia.

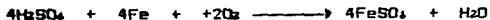
Una forma útil, aunque con seguridad excesivamente simple, de explicar la corrosión atmosférica del hierro en presencia de SO₂ es suponer que, después de la primera etapa de adsorción de SO₂ sobre la herrumbre (FeO.OH), ocurre la formación de sulfato ferroso por la acción directa de SO₂ y aire sobre el hierro.



Posteriormente se forma más herrumbre a partir del sulfato ferroso en presencia de humedad con liberación de ácido sulfúrico:



que reacciona con el Fe para dar más sulfato ferroso,



Ya que el ácido sulfúrico se regenera con consumo de agua, la corrosión del metal depende del tiempo de humectación superficial.

3.2 CONCENTRACIONES CRITICAS DE LOS CONTAMINANTES.

La corrosión del metal, C, puede expresarse como:

$$C = \frac{V}{t} \cdot V$$

en donde:

t = tiempo de humectación

V = velocidad de corrosión.

De acuerdo con Barton y coliza, esta velocidad para el hierro se ubica entre dos valores límites: uno inferior, correspondiente a una concentración mínima crítica de sulfato necesaria para que este ion entre en juego, y otro superior, que se manifiesta cuando los iones sulfato se hallan presentes en abundancia sobre la superficie metálica. En el primer caso la velocidad de corrosión puede ser de alrededor de $0.020 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ($23 \mu\text{m/año}$) a 25°C y 98% HR, y alcanzar, en el segundo, los $0.49 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ($530 \mu\text{m/año}$).

La concentración media de SO_2 en la atmósfera a lo largo de un extenso período de tiempo (por ejemplo, 1 mes) suele medirse por medio de los conocidos métodos del peróxido de plomo y de Liesegang como se explicará más adelante. Según Beranek y Barton (24), mientras que el nivel de contaminación de SO_2 en la atmósfera se conserve inferior a $0.22 \text{ mgSO}_2/\text{dm}^3 \cdot \text{día}$ (medido con el método de Liesegang) este gas no influye prácticamente en la corrosión del acero.

3.3 PREDICCIÓN DE EFECTOS DEL SO_2 SOBRE LA CORROSIÓN METÁLICA.

No es fácil predecir los efectos de la contaminación sulfurosa sobre la corrosión metálica, por ser función compleja de una serie de variables, que combinan sus acciones.

Se aprecia en la tabla 1.4 que las pérdidas por corrosión de los metales Fe, Cd, Zn, Cu y Al se doblan

aproximadamente al pasar de áreas rurales (Zvenigorod) o ligeramente contaminadas (Batumi) a áreas industriales, como la de Moscú, de notable contenido de SO₂.

TABLA 1.4				
PERDIDAS POR CORROSION, μm				
METALES	MOSCU ATM. IND.	NORTE ATM. MAR.	ZVENIGOROD ATM. RURAL	BATUMI CONT.
Fe	1.97	1.59	0.89	1.14
Cd	0.18	0.08	0.07	0.10
Zn	0.11	0.13	0.06	0.08
Cu	0.04	0.14	0.02	0.02
Al	0.04	0.11	0.02	0.02
CONT. SO ₂ mg/m ³	0.214	0.0133	0.0107	0.0053
CONT. Cl ⁻ mg/m ³ día	1.8	14	0.18	1.0

pérdidas por corrosión en μm de metales diversos después de 100h de ensayo en varios lugares de Suoelozsi.

Según los investigadores Berukshtis y Klarkizoo suponen que la velocidad de corrosión V es función de la concentración S de SO₂ y de la temperatura T, de tal modo que.

$$V_{T,S} = V_0 + \left[\frac{dV}{dT} \right]_{T_0} \Delta T + \left[\frac{dV}{dS} \right]_{S_0} S + \left[\frac{d^2V}{dT dS} \right]_{T_0, S_0} \Delta T S$$

En la tabla 1.5 se presentan los coeficientes para T₀ = 20°C obtenidos experimentalmente. Admiten una relación lineal entre corrosión y tiempo de humectación del metal, válidos para periodos relativamente cortos, durante los cuales la acumulación de productos de corrosión no influye apreciablemente en la velocidad del proceso. Así, para

deducir la magnitud de la corrosión, por ejemplo, durante 1 mes, habrá que multiplicar V por el número de horas mensuales de humectación. Si los tiempos son largos, de uno o más años, deberá introducirse un factor de amortiguamiento. Un inconveniente es que S está expresado como concentración de SO₂ en la película de electrolito (no en la atmósfera), y por lo regular tal dato no se posee.

TABLA 1.5				
METAL	V ₀ g/m ² /h	$\left[\frac{dV}{dT} \right]$	$\left[\frac{dV}{dS} \right]_0$	$\left[\frac{d^2 V}{dT dS} \right]_0$
		$\frac{g}{m^2 h^{\circ}C}$	$\frac{m^2 h 10^{-8} mg/l}{g}$	$\frac{m^2 h^{\circ}C 10^{-8} mg/l}{g}$
ACERO	0.1200	5 · 10 ⁻³	2.8 · 10 ⁻²	+1 · 10 ⁻⁵
CINC	0.0065	3 · 10 ⁻⁴	2.5 · 10 ⁻⁴	-5 · 10 ⁻⁵
CADMIO	0.0078	3 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻²	-5 · 10 ⁻⁵

Coefficientes en la fórmula de Serukhin y Klark.

De otros estudios realizados se obtuvo que el grado de humectación que mejor representaba, en promedio, el comportamiento del acero era el equivalente a una película de humedad de 1g/m² (humid.).

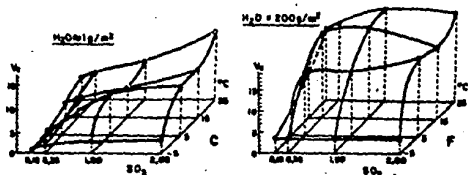


Figura 1.4.-variación de la velocidad de corrosión con la cantidad de SO₂ y Temperatura, para películas de agua de distinta humedad(22)

Multiplicando la velocidad de corrosión media (en $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$), que se obtiene al llevar los valores de temperatura media y concentración de SO_2 a la gráfica de la figura 1.6, por el número de horas de humectación al año se obtiene el dato de corrosión, que puede ser expresado en $\text{g}/\text{m}^2\text{año}$, sabiendo que $1\text{g}/\text{m}^2\text{año}$ equivale a $87.6\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$ ó $0.127\mu\text{m}/\text{año}$. La tabla 1.7 se comparan las velocidades de corrosión, calculadas y reales, lo que permite formarse una idea del grado de aproximación del método

TABLA 1.6					
LUGAR	TIEMPO DE HUMECTACION h/año	TEMPERATURA MEDIA ANUAL $^{\circ}\text{C}$	SO_2 $\text{mg}/\text{dm}^3\text{día}$	VELOCIDAD $\text{g}/\text{m}^2\text{año}$ CALC. REAL	
HURBANOVO	3,500	9.2	0.18	119	98
VORTAD	4,000	8.9	0.64	230	242
USTI	3,300	9.1	1.60	290	300
CIUDAD	2,800	10.1	0.88	244	257

Comparación entre los valores reales y calculados de velocidad de corrosión del acero(32).

Haynie y Uphaus(37) a partir de análisis de pérdida de peso de probetas de acero dulce y de los datos de HR, temperaturas y niveles medios de SO_2 en 57 lugares de EE.UU., plantearon la siguiente fórmula empírica:

$$C = 325(t)^{1/2} e^{(0.002702 - (100.2/HR))}$$

en donde:

C = profundidad de la corrosión en μm

S = concentración media de anhídrido sulfuroso en $\mu\text{g}/\text{m}^3$

HR = humedad relativa media en %

t = tiempo en años.

De acuerdo con la figura 1.7 obtenida a partir de dicha

ecuación, la corrosión del acero se agrava con la humedad y el contenido de SO_2 especialmente al coincidir humedades relativas cercanas al 100% y elevados niveles de concentración. La corrosión del acero es muy pequeña a humedades relativas inferiores al 40% para cualquier concentración de SO_2 .

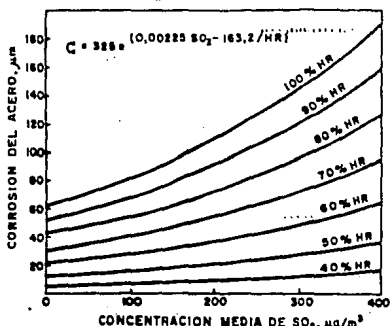


Figura 1.7.- Corrosión atmosférica del acero, después de un año de exposición, en función de la concentración media de SO_2 y HR media anual, según la ecuación de Saric y Upham(27).

Guttman con la aplicación de técnicas estadísticas ha analizado los datos de corrosión del cinc recogidos en ensayos de campo en Birchbank (Canadá), y desarrolló la siguiente ecuación empírica:

$$C = 0.005461(A)^{0.8452} (B + 0.02889)$$

en donde:

C = corrosión en mg para probetas de 3x5 pulgadas,

A = tiempo de humectación en horas y

B = contenido de SO_2 en la atmósfera en ppa

La ecuación muestra el efecto del tiempo de humectación y de

la concentración atmosférica de SO₂ en la corrosión del cinc. Un inconveniente es que tiene validez sólo para localidades con características similares a las del lugar donde fue obtenida.

Haynie y Uphaus derivaron una fórmula para el cinc con datos climáticos y de corrosión de ocho ciudades norteamericanas:

$$C = 0.001028(HR-48.B)S$$

en donde:

C = corrosión en $\mu\text{g/año}$

HR = humedad relativa

S = concentración de SO₂ en $\mu\text{g/m}^3$

según estos autores la velocidad de corrosión del cinc se mantendría prácticamente constante con el tiempo y el proceso corrosivo sería posible, únicamente, al sobrepasar el 48.8% de HR media en una atmósfera contaminada

No se cuente con datos similares para otros metales.

Con el fin de poder utilizar y comparar los datos provenientes de distintas fuentes de información es necesario conocer las relaciones de equivalencia entre las diferentes unidades con que suele expresarse la contaminación sulfurosa. Aunque el método de captación del SO₂ sobre PbO₂ no da una medida directa de la concentración de SO₂, sino un índice de actividad de este contaminante en la atmósfera, es siempre posible relacionarlo con los datos obtenidos en determinaciones directas. Gutierrez propone la ecuación:

$$Y = 0.023X + 0.0082X^2$$

en donde:

X = índice en $\text{mgSO}_2/\text{dm}^3\text{día}$

Y = concentración de SO₂ en la atmósfera en ppa

la ecuación es válida siempre que la contaminación por SO₂ determinada por el método del PbO₂, no exceda de

1-1.5mgSO₂/dm³ día equivale, aproximadamente, a 0.026 ppm de SO₂. Este factor de proporcionalidad cambia algo con la temperatura ambiente y hasta con la calidad de PbO₂ reactivo utilizado en el ensayo. A veces los valores se refieren a la cantidad de SO₂ en lugar de SO₃ en cuyo caso se tendrá en cuenta que 1mgSO₃/dm³ día equivale a 0.8mgSO₂/dm³ día.

Las partículas de polvo ejercen un importante papel en la corrosión de los metales, en particular cuando se hallan presentes en la atmósfera gases de naturaleza ácida, como el SO₂. Investigaciones diversas han mostrado que la oxidación del hierro se acelera en presencia de partículas sólidas en una atmósfera húmeda con SO₂.

Vernon depositó sobre la superficie del hierro partículas de distinta naturaleza, comprobando que en una atmósfera pura, con un 99% de HR, las partículas inertes de hollín y sílice no modificaban sensiblemente el comportamiento a la corrosión del hierro, a diferencia de las partículas solubles, salinas, que cambiaban el carácter del medio corrosivo, disolviéndose en la capa superficial de humedad.

En atmósferas contaminadas con SO₂ las partículas de hollín pueden estimular fuertemente la corrosión mientras que el efecto de las de sílice sigue siendo pequeño. El marcado efecto de las partículas de hollín sobre el proceso corrosivo en una atmósfera contaminada tendrá que atribuirse a sus propiedades absorbentes, en virtud de las cuales dichas partículas asocian suficiente cantidad de humedad y ácido sulfuroso como para activar el ataque del metal en su vecindad.

Ericsson y Colan han estudiado, recientemente, el efecto de capas delgadas de carbón depositado sobre las superficies metálicas, viendo que la corrosión inicial de probetas de hierro espolvoreadas de carbón se acelera fuertemente a humedades relativas del 75, 65 y aún 55% en

comparación con el comportamiento de las superficies limpias. De acuerdo con los mencionados autores, tanto las altas humedades relativas como el paso del tiempo tienden a restar importancia al efecto de las partículas de carbón. Sin embargo, este efecto tiene gran importancia, pues las partículas de carbón aumentan considerablemente los riesgos, de corrosión en atmósferas contaminadas por SO_2 de relativamente baja HR en las que la corrosión en ausencia de partículas de hollín será despreciable.

Upham²⁰ encuentra una estrecha correspondencia entre los valores medios de concentración de SO_2 y la cantidad de partículas suspendidas en la atmósfera de Chicago. De acuerdo con las conclusiones de un estudio de Haynie y Upham²¹ en el que analizan estadísticamente los datos relativos a 57 poblaciones de los EE.UU., la cantidad de partículas en suspensión no parece ser un factor importante en orden a definir la corrosión sufrida por el acero durante 1 ó 2 años de exposición.

3.4. METODOS DE DETERMINACION DE SO_2 ATMOSFERICO.

La estandarización de los métodos de recolección de SO_2 y su determinación es un requerimiento básico para la clasificación de la agresividad en cuanto a la corrosión en una zona urbana-industrial, como en este caso.

La medición de contaminantes gaseosos en la atmósfera se realiza por medio de métodos manuales y automáticos, existen tantos como contaminantes en estudio. Todos se basan, en un principio: aprovechar alguna característica particular del contaminante en cuestión.

Actualmente se utilizan sensores para la medida de la contaminación atmosférica, los cuales pueden dividirse en dos grandes grupos:

1) Sensores para la determinación, caracterizados por una gran sensibilidad y un rango de detección desde ppb

hasta algunas ppm. Son los más utilizados actualmente sea en forma individual o formando redes de vigilancia.

2) Sensores para detección, destinados a medir concentraciones de contaminantes a una cierta distancia de la ubicación del instrumento de medida, basados, en general, en la utilización de alguna forma de laser, sea del tipo transmisión-adsorción sobre un tramo de atmósfera contaminada, o de transmisión-dispersión en los efluentes de una chimenea.

La medición comprende dos campos de aplicación cada vez más diferenciados:

a) Medidas en ambientes abiertos, que corresponde al rango de ppm, con los sensores ubicados en espacios abiertos pero alejados convenientemente de los focos de emisión.

b) Medidas en ambientes cerrados, es decir dentro de edificios, utilizando sensores similares pero preparados para operar en el rango de ppb.

La medida de contaminantes gaseosos dispersados en la atmósfera respirable, se ha realizado y se realiza por métodos químicos convencionales, como son: colorimétricos, conductimétricos, etc; con lo que se trata de evaluar la cantidad de un contaminante después de borbotear una muestra de aire procedente del ambiente a través de una disolución apropiada. Los sensores automáticos funcionan en base a métodos puramente químicos o húmedos que involucran el uso de reactivos químicos y algún medio de separar y medir el contaminante deseado.

Existe una segunda generación de sensores automáticos que operan sobre la fase de principios físicos reduciendo a un mínimo el uso de reactivos químicos, siendo fundamentalmente secos, que son los que actualmente se utilizan con mayor frecuencia, estando su uso condicionado a su elevado costo.

Para la determinación de SO₂ atmosférico existe una gran variedad de métodos reportados en la literatura²²⁻²⁶.

Como por ejemplo:

1.- El SO_2 cambia de violeta a azul una mezcla de ácido clorhídrico y almidón.

2.- El papel rojo congo cambia inmediatamente a azul a una concentración de $41\mu\text{g}/\text{l}$ de SO_2 .

3.- Se describe un método colorimétrico para la determinación de SO_2 en el aire. El SO_2 es absorbido en una solución de tetracloromercuriato sódico formando un colorante del ácido sulfónico.

4.- El SO_2 puede ser determinado en papel filtro combinado con solución de p-fenildiamina y formaldehído.

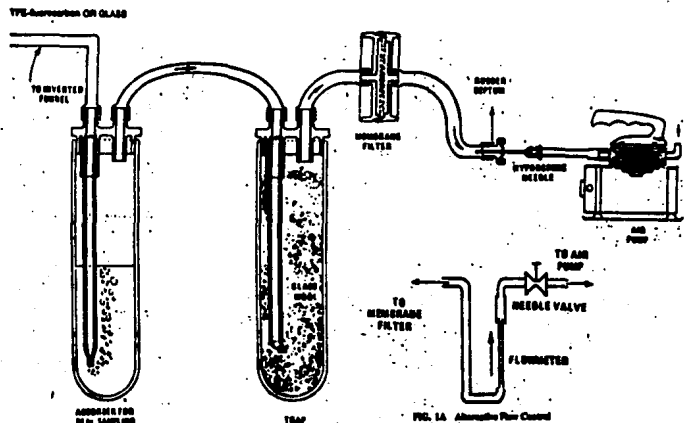
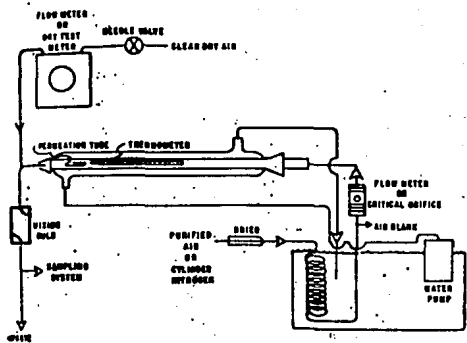
5.- Método acidométrico. El SO_2 en el aire se transforma en H_2SO_4 por oxidación en una solución diluida de H_2O_2 .

Existen métodos de normas internacionales, de los cuales pueden mencionarse los siguientes:

1.- Método de West-Gaege. Determina el contenido de SO_2 en la atmósfera. Se describen determinaciones automáticas y manuales. Este método cubre la toma de muestra y la determinación colorimétrica de dióxido de azufre (SO_2) en el ambiente.

Se aplica para la determinación de SO_2 dentro de los rangos de aproximadamente $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.01ppm) a $1000\mu\text{g}/\text{m}^3$ que equivalen a 0.4ppm correspondiendo a una concentración de solución de $0.03\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$ a $1.3\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$. En el tratamiento analítico se sigue las leyes de Beer en el rango de $0.02\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$ a $1.4\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$. El límite de detección es de $0.02\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$ que representa una concentración en el aire de $4\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ (0.0015ppm) en una muestra de 24hr. Las muestras son recolectadas cada hora o cada 24hr.

El método consiste en la adsorción de SO_2 de una muestra de aire a través de una solución de tetracloromercurato (TCM) resultando la formación de un complejo de diclorosulfomercurato. Para eliminar interferencias debidas a metales presentes se adiciona ácido etildiaminotetracético (EDTA). Para destruir el anion



NOTE - A DRY TEST METER IS USED IN ONE OF THESE SAMPLES.

Figure 1.0. - Sistema de muestreo para el método de West-Gabal.

nitrito se agrega solución del ácido sulfámico. Luego se agrega pararosanilina y ácido fosfórico. De la reacción que ocurre resulta un compuesto intensamente coloreado. Para obtener la concentración de SO_2 se utiliza un espectrofotometro.

2.- El método por perclorato de bario. Puede ser determinada la concentración de SO_2 utilizando este método en atmósferas industriales.

Los métodos mencionados utilizan comunmente aparatos y reactivos de difícil obtención y que requieren de una manipulación complicada. La figura 1.8 muestran aparatos de este tipo.

3.- El método que se describe a continuación es de gran interés en este estudio y se trata de: La evaluación de sulfatación total en atmósferas por bióxido de plomo.

Este método es propuesto en el presente trabajo para la obtención de la rapidez de depósito de SO_2 sobre superficies. Por esta razón es necesario describir en que consiste.

El fundamento del método está basado en la siguiente reacción:



Tscheltzow¹⁾ estudió desde un punto de vista termodinámico la reacción del peróxido de plomo con bióxido de azufre. Greggio²⁾ encontró que el espesor de la capa de producto formada cambia a velocidad uniforme:

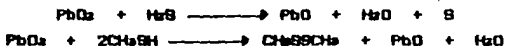
$$\frac{dD}{dt} = k$$

en donde:

D = diámetro de la partícula

Existe la posibilidad de interferencia debidas a la

presencia de otros gases sulfurados como ácido sulfídrico y metilmercuriano:



Pese a estos posibles inconvenientes, el método de los platos de sulfatación es un instrumento muy económico para evaluar la rapidez de depósito del SO_2 .

El método consiste en exponer a la atmósfera una pasta formada de PbO_2 y goma de tragacanto. Y depende del movimiento natural del aire. De acuerdo a estudios realizados la relación de PbO_2 debe ser: $8\text{gPbO}_2/100\text{cm}^2$ por 30 días de exposición. La cantidad de sulfatación es determinada por análisis turbidimétrico, transformando los iones sulfato en sulfato de bario mediante cloruro bórico. La forma de exposición de los platos se muestra en la figura 1.9.

La selección del método está basada en primer lugar por el aspecto económico y en la fácil realización. El objetivo de este estudio es poner a punto este método ya que ha sido seleccionado dentro del proyecto MICA para la determinación del SO_2 atmosférico.

4. DATOS DE CONTAMINACION, METEREOLÓGICOS Y DE CORROSION.

Para poder establecer la corrosividad de la atmósfera es necesario relacionar entre sí todos los factores que la afectan. Para lo cual existen tablas con las que con sólo conocer los datos de: humedades relativas y velocidades de deposición de los contaminantes (que influyen en la corrosión) es posible establecer esta corrosividad.

Es de gran utilidad para la interpretación de las tablas establecer la terminología utilizada:

Agresividad de la atmósfera. - es el potencial de la

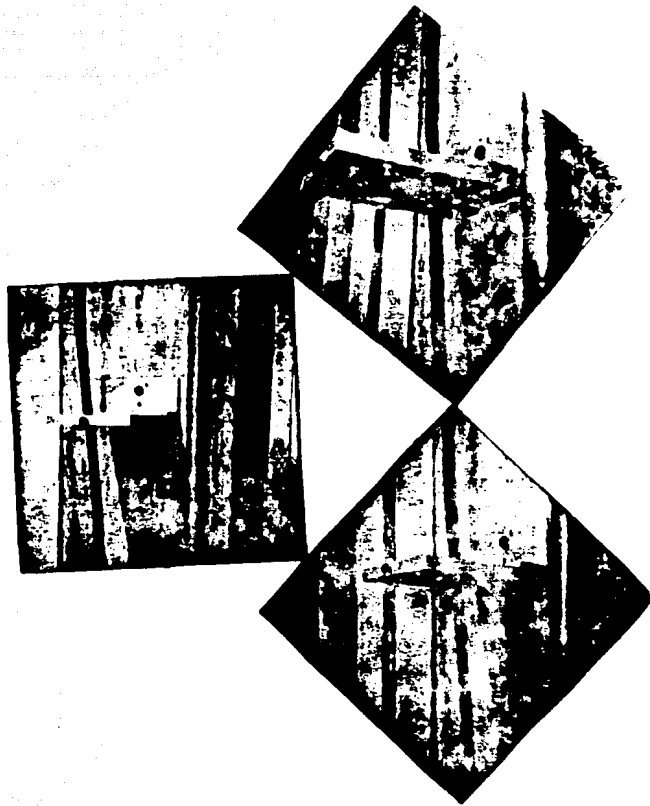


Figura 1. B. - Exposición a la atmósfera de los platos de sulfatación.

atmósfera para provocar corrosión en metales o aleaciones. Se puede medir por medio de los siguientes parámetros ambientales: humedad temperatura y contaminación.

Corrosividad de la atmósfera. - Habilidad de la atmósfera para provocar corrosión en un sistema dado.

Tiempo de humectación. - Período durante el cual una superficie metálica está cubierta por una película de electrolito (aún adsorbida) que estimula significativamente la corrosión atmosférica.

Tiempo de humectación calculado. - Tiempo de humectación estimado a partir de relaciones temperatura humedad relativa.

Tiempo de humectación experimental. - Tiempo de humectación determinado directamente por diferentes sistemas de medida.

Categoría de la contaminación. - Característica cualitativa o cuantitativa determinada convencionalmente que señala la cantidad de sustancias químicas activas, gases corrosivos o partículas suspendidas en el aire, tanto naturales como producidas por el hombre, diferentes de los compuestos ordinarios del aire.

Tipo de atmósfera. - Caracterización de la atmósfera sobre la base de un apropiado criterio de clasificación: industrial, marina, urbana, etc., o de factores operacionales complementarios: química, etc.

Complejo temperatura-humedad. - Efecto conjunto de la temperatura y de la humedad relativa, relevante para la corrosividad de la atmósfera.

Tipo de localización. - Condiciones de exposición típicas definidas convencionalmente, de un componente o estructura: espacio cerrado, bajo techo, aire libre, etc.

Abreviaciones utilizadas:

t = tiempo de humectación

P = categoría de la contaminación debida a componentes sulfurados, basada en el nivel de SO_2

S = categoría de la contaminación debida a aerosoles de agua

de mar, basada en el nivel de NaCl

C = clasificación de la corrosividad de la atmósfera en categorías.

Caracterización de la atmósfera en relación a su agresividad.

Para propósitos prácticos se toman como factores claves de la corrosión producida por la atmósfera los siguientes: tiempo de humectación, niveles de SO_2 y NaCl.

Como una estimación del tiempo de humectación calculado (τ) de una superficie que se corroe, se considera que la humedad relativa (HR) debe ser mayor de 80% y la temperatura superior a los $0^{\circ}C$. Este tiempo de humectación calculado de esta manera, no corresponde necesariamente al tiempo de humectación real, ya que la humectación (mojado) está influenciada por el tipo de metal, forma, peso y orientación del objeto, cantidad de productos de corrosión, naturaleza, así como del tipo de contaminantes, además de otros factores. Estas consideraciones pueden aumentar o disminuir el tiempo de humectación real. Sin embargo, el criterio propuesto es, por lo general, suficientemente preciso para la caracterización de las atmósferas. Hay que tener en cuenta que la fiabilidad del tiempo de humectación calculado, disminuye con el grado de abrigo a la superficie metálica.

El tiempo de humectación determinado experimentalmente puede obtenerse por varios sistemas de medida. El tiempo medio puede depender además, del tipo de instrumento o sensor utilizado. Asimismo, los tiempos de humectación indicados por diferentes sistemas de medida no son comparables directamente, y son convertibles sólo dentro de unas limitadas características temperatura humedad.

Cabe hacer notar las siguientes observaciones:

(i) el factor más importante dentro de una categoría particular de tiempo de humectación es el nivel de contaminación por SO_2 o NaCl y que

((1) existe otro tipo de contaminantes que pueden ejercer un efecto agresivo: NO_x , humos industriales en zonas industriales, CaCl_2 y MgCl_2 en las regiones marítimas o bien la presencia de contaminantes específicos de un determinado microclima: Cl_2 , ácidos orgánicos, medios para lograr el deshielo, etc. Estos tipos de contaminación no se toman en cuenta por criterio de clasificación.

Clasificación del tiempo de humectación. - El tiempo de humectación depende, como se ha visto, de la zona macroclimática y del tipo de localización.

La clasificación que se propone para la atmósfera se presenta en la TABLA 1.7. Los valores clasificados están basados en características de larga duración de zonas macroclimáticas, para condiciones típicas de las categorías o tipos de localización.

TABLA 1.7			
CATEGORIA	TIEMPO DE HUMECTACION HORAS/AÑO		EJEMPLO
v ₁	<10	<0.1	ATMOSFERA INTERIOR CLIMATIZADA
v ₂	10 - 250	0.1 - 3	ATMOSFERA INTERNA, EXCEPTO ESPACIOS INTERIORES NO-AIRADOS
v ₃	250 - 2500	3 - 30	ATMOSFERA EXTERIOR EN REGIONES SECAS O MUY FRIAS
v ₄	2500 - 5500	30 - 60	ATMOSFERAS EXTERIORES EN TODAS LAS ZONAS, EXCEPTO LAS TROPICAL SECA Y LAS FRIAS
v ₅	>5500	>60	LUGARES NO VENTILADOS EN REGIONES MUY HUMEDAS

Clasificación del tiempo de humectación de superficies metálicas que se corroen.

Observaciones:

i) para tiempos de humectación t_1 no se espera condensación. Para t_2 la probabilidad de formación de líquido en la superficie metálica es baja. Los tiempos de humectación $t_3 - t_4$ incluyen periodos de condensación y precipitación.

(i) El tiempo de humectación de un determinado lugar depende del complejo temperatura - humedad de la atmósfera externa.

(ii) En atmósferas internas sin aire acondicionado, el control de la humedad mediante fuentes de vapor, permite tener tiempos de humectación en el intervalo $t_3 - t_4$.

(v) Para tiempos de humectación t_1 y t_2 la corrosión procede de acuerdo a las leyes de probabilidad. La probabilidad de corrosión es mayor en las superficies en las cuales pueda depositar suciedad.

v) Los efectos de la corrosión en atmósferas con tiempos de humectación $t_3 - t_4$ tienen lugar desde el primer día de exposición (si no existe un tiempo de inducción) y procede de una manera continua. El nivel y tipo de contaminante son los factores cinéticos decisivos.

Clasificación de las categorías de contaminación. - Las categorías que se proponen están definidas para la contaminación de la atmósfera por SO_2 y aerosoles de agua de mar. Estos dos tipos de contaminantes son representativos de atmósferas tales como: rural, urbana, industrial y marina. Los otros tipos de contaminantes se consideran añadidos (por ejemplo, NO_x en atmósferas urbanas e industriales). La clasificación de la contaminación debida al SO_2 para atmósferas exteriores standard, se presenta en la tab. 1.8.

TABLA 1.8		
RAPIDEZ DE DEPOSITO DE SO ₂ mg/m ² día	CONCENTRACION SO ₂ mg/m ³ ó ppm	CATEGORIA
<10	<0.012	Po
>10 - 35	0.012 - 0.04	P1
>35 - 80	0.04 - 0.09	P2
>80 - 200	0.09 - 0.25	P3

clasificación de la contaminación por sustancias sulfuradas representadas por el nivel de SO₂.

Observaciones:

(i) Las cantidades de SO₂ determinadas por depósito, P₃, o volumétricamente, P_o, son equivalentes a efectos de clasificación. La relación entre ambas magnitudes puede formularse aproximadamente como:

$$P_o = P_3 \cdot 0.8$$

(ii) La rapidez de depósito de SO₂ y la concentración representan un promedio anual.

(iii) Cualquier concentración inferior a P_o se considera no importante desde el punto de vista de la corrosión.

(iv) Una contaminación por encima de P₃ se considera extrema y es típica de determinados microclimas.

La clasificación de la contaminación por pulverizaciones o aerosoles salinos, representada por el nivel de NaCl tiene que ver con atmósferas exteriores en medios ambientes marinos. La clasificación propuesta se presenta en la tabla 1.9.

TABLA 1.9		
RAPIDEZ DE DEPOSITO NaCl, mg/m ² día	CATEGORIA	
<5	S _o	
5 - 100	S ₁	
100 - 500	S ₂	
500 - 1500	S ₃	

clasificación de la contaminación por aerosoles salinos representados por NaCl.

Observaciones:

(i) La clasificación anterior está basada en la determinación de la rapidez de depósito de cloruros por el método de la candela húmeda.

(ii) Los resultados obtenidos por la aplicación de diferentes métodos para la determinación del contenido salino de la atmósfera no son siempre directamente comparables ni convertibles.

(iii) La porción más significativa de la contaminación es la causada por el NaCl, siendo la restante debida a MgCl₂, KCl y otros constituyentes del agua de mar.

(iv) La concentración de NaCl está expresada como promedio anual.

v) Las rapidez de depósito inferiores a 50 se consideran como no importantes para el ataque corrosivo.

vi) Grados de contaminación por encima de 50 se consideran extremos.

vii) Los aerosoles salinos dependen fuertemente de las variables que influyen en el transporte de las partículas salinas tierra adentro, tales como: dirección del viento, velocidad, topografía local, etc.

La situación geográfica y las condiciones climáticas pueden cambiar la distancia afectada por la salinidad tierra adentro.

Categorías de la corrosividad de la atmósfera. - A efectos prácticos, la corrosividad de la atmósfera se divide en cinco categorías, como se presenta en la tabla 1.10.

CATEGORIA	CORROSIVIDAD
1	MUY BAJA
2	BAJA
3	MEDIA
4	ALTA
5	MUY ALTA

Categorías de la corrosividad de la atmósfera.

Determinación de las categorías de corrosividad para las mediciones de corrosión en probetas metálicas. - En la tabla 1.11, se presentan los valores numéricos correspondientes a la velocidad de corrosión del primer año para cada una de las categorías propuestas. Los valores propuestos no pueden extrapolarse para realizar predicciones de larga duración.

TABLA 1.11					
CATEGORIA	PERDIDA DE PESO				PROFUNDI- DAD PIC. μ g
	ACERO	CINC	COBRE	ALUMINIO	
1. g/m^2	1-10	<0.7	<0.9	desprec.	—
μm	0.15-1.25	<0.1	<0.1	desprec.	—
2. g/m^2	10-200	0.7-5	0.9-5	<0.6	
μm	1.25-25	0.1-0.7	0.1-0.6	<0.25	20
3. g/m^2	200-400	5-15	5-12	0.6-2	
μm	25-50	0.7-12	0.6-1.3	0.25-0.8	50
4. g/m^2	400-650	15-30	12-25	2-5	
μm	50-80	1.2-4.2	1.3-2.8	0.8-2	50-150
5. g/m^2	>650	>30	>25	>5	
μm	>80	>4.2	>4.2	>2.8	>150

Pérdidas por corrosión para el primer año de exposición para las diferentes categorías de corrosividad.

Observaciones:

(1) El criterio de clasificación propuesto, está basado en probetas rectangulares planas.

Determinación de la categoría de corrosividad de una atmósfera a partir de datos del medio ambiente. - Las diferentes categorías de corrosividad se han puesto de acuerdo a los efectos progresivos de la contaminación y tiempo de humectación. A medida que aumenta la corrosividad de la atmósfera, aumenta, por lo general, la velocidad de corrosión de los metales. En la tabla 1.12 se representa dicha clasificación.

TABLA 1.12

			Po-P1	P2	P3
ACERO AL CARBON	T1	So-S1	1	1	1-3
		S2	1	1	1-2
		S3	1-2	1-2	2
	T2	So-S1	1	1-2	2
		S2	2	3-4	3
		S3	3-4	3-4	4
	T3	So-S1	2-3	3-4	4
		S2	3-4	3-4	4-5
		S3	4	4-5	5
	T4	So-S1	3	4	5
		S2	4	4	5
		S3	5	5	5
T5	So-S1	4	5	5	
	S2	5	5	5	
	S3	5	5	5	
CINC Y COBRE	T1	So-S1	1	1	1
		S2	1	1	1-2
		S3	1	1-2	2
	T2	So-S1	1	1-2	2
		S2	1-2	2	2
		S3	3	3	3-4
	T3	So-S1	3	3	3
		S2	3	3-4	3-4
		S3	3-4	4	4
	T4	So-S1	3	3-4	4-5
		S2	4	4	5
		S3	5	5	5
T5	So-S1	4	5	5	
	S2	5	5	5	
	S3	5	5	5	
ALUMI- NIO	T1	So	1	1	1
		S1	1	1	1
		S2	2	2	2-3
	T2	So	2	2-3	3
		S1	1	1-2	2
		S2	1	1-2	3-4
	T3	So	2-3	3-4	4
		S1	4	4	4
		S2	4	4	4
	T4	So	3	3	3
		S1	3	3	4
		S2	3-4	4	4
T5	So	4	4-5	5	
	S1	3	3-4	4-5	
	S2	3-4	4	5	
		S3	5	5	5

Continuación de la tabla 1.12:

ra	So	4	4	5
	Se	5	5	5
	Sz	5	5	5
	Sa	5	5	5

Estimación de la correlación de la atmósfera por categorías.

PARTE EXPERIMENTAL

1. PREPARACION DE LOS PLATOS DE SULFATACION PARA EXPOSICION, EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS UTILIZADOS.

El equipo utilizado es una estufa a una temperatura de 40 a 60°C y un agitador magnético.

El material necesariamente utilizado es el más común que existe en el laboratorio, como son: vasos de precipitados, vidrio de reloj, papel filtro y cajas de Petri de poliestireno (se utilizaron cajas con un diámetro de 8.5cm).

Los reactivos son: Bióxido de plomo, goma de tragacanto, acetona y agua destilada.

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LOS PLATOS DE SULFATACION.

Se coloca un círculo de papel filtro en la base de la caja de Petri de modo que ésta sea cubierta completamente. Vaciar acetona en cantidad tal que moje totalmente el papel filtro de la caja de Petri. Se presiona firmemente el papel con el vidrio de reloj, cuidando que todas las partes del papel sean presionadas sobre la base de la caja; esto se hace hasta evaporación total de la acetona.

Se lavan y llenan los platos con agua destilada y dejarlos durante una hora.

En la preparación de la pasta de bióxido de plomo se mantuvo la relación de agua con la goma de tragacanto que es de: 900ml de agua a 3.5g de goma. Estas cantidades se mezclaron a una velocidad alta hasta homogeneización de la mezcla. Se mantiene agitando a una velocidad baja durante dos horas.

Se preparan pulpa de papel con 3.5g papel filtro y agregarla a 350ml de la mezcla anterior (la mezcla restante puede ser almacenada) agitar hasta tener una mezcla suave y uniforme. Se agregan 112g de bióxido de plomo aumentando la

CAPITULO II
PARTE EXPERIMENTAL

velocidad de agitación.

A los platos que se prepararon inicialmente se les vació 16ml de la mezcla anterior, extendiéndola hasta la orilla de cada plato. Después de esta operación se colocaron (destapados) en una estufa a una temperatura de 40-50°C por un tiempo de 20 hr. Los platos que no fueron expuestos se protegieron perfectamente con su tapadera y cinta adhesiva.

2. EXPOSICION A LA ATMOSFERA DE LOS PLATOS DE SULFACION.

Se utiliza un soporte para exponer los platos. Los cuales deben de estar en una posición tal que la pasta de dióxido de plomo quede hacia abajo. Estarán horizontales y no serán obstruidos de viento normal y circulación de corrientes de aire. El soporte es de un material resistente a la corrosión atmosférica (en este caso es de aluminio) y es mostrado en la figura 1.9.

El periodo de exposición recomendado es de 30[±]2 días. Los platos pueden ser expuestos durante los 120 días después de su preparación. Al concluir el periodo de exposición, los platos deben ser cubiertos perfectamente y su análisis debe realizarse en el transcurso de los siguientes 60 días.

3. ANALISIS QUIMICO DE LOS PLATOS DE SULFACION.

El contenido de sulfato del plato se remueve con una espátula y se solubiliza, utilizando una solución de carbonato de sodio.

Después el sulfato es precipitado con cloruro bórico y medido turbidimétricamente.

REACTIVOS.

Solución de Carbonato de Sodio 5%: Disolver 50[±]5g de Na₂CO₃ anhidro en litro de agua.

Solución de Acido Clorhídrico 0.7M: Diluir 60ml de ácido clorhídrico (1.18 g/ml) a un litro con agua.

Solución de Sulfato de Sodio: Disolver 0.740g de Na₂SO₄ anhidro y aferrar a 1 litro de agua.

Cloruro de Bario grado reactivo ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$).

Agua Destilada. Toda el agua utilizada debe ser destilada.

ANALISIS.

Se desprende con una espátula el bióxido de plomo del plato y se vacía a un vaso de precipitado. Se adicionan 20ml de solución de Carbonato de Sodio con agitación. Dejando reposar (reaccionar) durante tres horas agitando ocasionalmente.

Pasadas las tres horas someterlo a un baño maria durante treinta minutos. La mezcla resultante se deja enfriar y se ajusta a un volumen a de 50ml con agua.

Se filtra en un papel filtro Whatman No.42. Y a 10ml de la solución filtrada se adicionan de 5 a 7ml de la solución de ácido clorhídrico tal que se obtenga un pH de 2.5 a 4. Si no resulta así, se repite este último paso.

Se toma una alícuota de 5ml de la solución anterior en un tubo de ensayo y se adiciona agua de modo hasta tener un volumen de 20ml. Se agrega aproximadamente 0.3g de cloruro de bario, se agita vigorosamente y se deja reposar aproximadamente 3min, luego se hace la medición turbidimétrica en un espectrofotómetro (en este caso se utilizó Perkin Elmer) a una longitud de onda de 500nm. Con el valor de absorbencia leídos en el espectrofotómetro se obtiene la concentración de sulfato presente en la muestra de la curva de calibración.

Se realiza el análisis de un plato no expuesto de la misma manera que los platos expuestos.

CURVA DE CALIBRACION.

En un matraz volumétrico de 100ml se diluye 10ml de la solución estándar de sulfato.

Se pipetea los siguientes volúmenes de la solución anterior a tubos de ensayos 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7ml. y se diluyen hasta un volumen de 20ml con agua. Se les agrega aproximadamente 0.3g de Cloruro de Bario, se mezclan vigorosamente y se dejan reposar antes de hacer la medida

turbidimétrica.

Con los datos obtenidos se dibuja una grafica de la absorbencia ante concentración de sulfato que corresponde a: 50, 100, 150, 200, 250, 300 y 350g.

4. EVALUACION DE LOS RESULTADOS DEL ANALISIS.

La rapidez de depósito de dióxido de azufre se calcula de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$R = \frac{(S - S_0)}{1000at} 13.336$$

donde:

S = contenido de sulfato en un plato expuesto (μg)
dato directo de la curva de calibración.

S_0 = contenido de sulfato en un plato no expuesto (μg)
dato directo de la curva de calibración

a = area del plato expuesto (m^2). En este caso es de $5.67 \cdot 10^{-3} \text{m}^2$.

t = tiempo de exposición (días).

R = rapidez de depósito de SO_2 ($\text{mg}/\text{m}^2\text{día}$).

Se hizo necesario hacer una comparación de los datos obtenidos a partir de este procedimiento con los resultados de otro método, con el fin de verificar la validez de las mediciones realizadas.

CAPITULO III
RESULTADOS EXPERIMENTALES

RESULTADOS EXPERIMENTALES

1. CURVA DE CALIBRACION.

La curva de calibración se presenta en la figura 3.1
Construida a partir de los siguientes valores:

C (μgSO_2)	A
50	0.035
100	0.055
150	0.065
200	0.07
250	0.075
300	0.078
350	0.08

2. DATOS OBTENIDOS DEL ANALISIS QUIMICO DE LOS PLATOS DE SULFATACION.

Los datos obtenidos a partir del análisis de los platos están reportados en la siguiente tabla 3.2.

MESES	No. DIAS	μgSO_2	R ($\text{mgSO}_2/\text{m}^2\text{-día}$)	CCA (ppm)
ENERO	30	350	23.32	0.0433
FEBRERO	18	215	21.25	0.0396
MARZO	30	264	16.46	0.0322
ABRIL	30	285	18.23	0.0347
MAYO	30	292.5	18.82	0.0351

PARA EL PLATO NO EXPUESTO SE OBTUVO UN VALOR DE $52.56\mu\text{gSO}_2$

En donde.

CCA = Datos del Centro de Ciencias de la Atmósfera

μgSO_2 = Datos leídos en la grafica de calibración.

R = Rapidez de depósito de SO_2 .

CURVA DE CALIBRACION

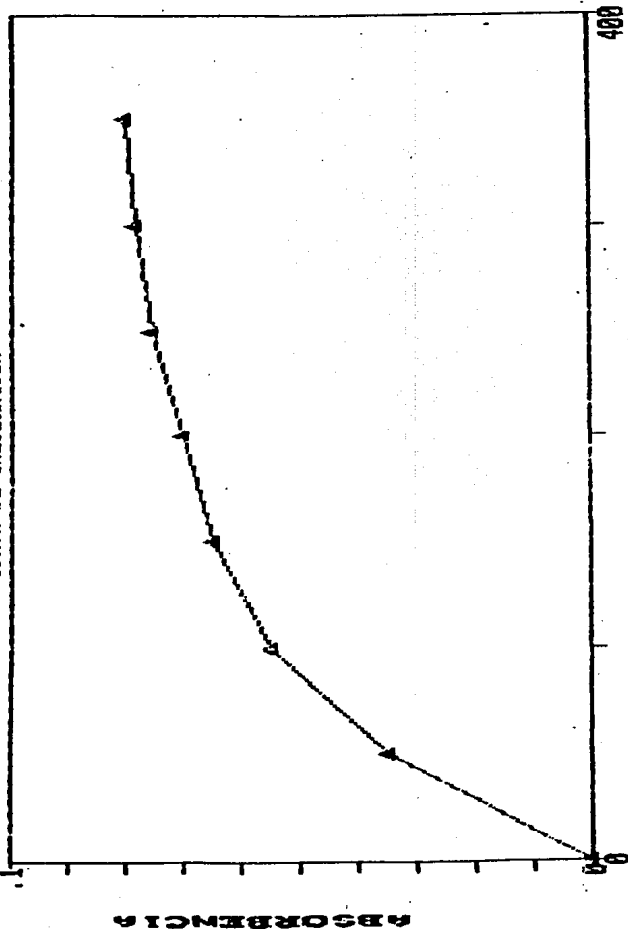


Figura 2.1.- Curva de calibración obtenida en el espectrofotómetro Perkin-Elmer.

CAPITULO IV
DISCUSION DE RESULTADOS

DISCUSION DE RESULTADOS.

1. NIVELES DE SO₂ EN LA ATMOSFERA DE LA CIUDAD DE MEXICO.

La Ciudad de México tiene una altitud de 2,240m sobre el nivel del mar. Está situada en un valle de aproximadamente 900Km², rodeado de montañas que alcanzan en algunos casos los 3,650m de altura. En base a esta situación geográfica, la Ciudad de México constituye un area buena para la acumulación de contaminantes gaseosos.

Bravo et al en 1963 realizó uno de los primeros estudios para evaluar la cantidad de SO₂ presente en la atmósfera en la Ciudad de México. Utilizando el método de la "candela de PbO₂" muy semejante a los platos de sulfatación, muestreó durante un año la concentración de SO₂ en 30 puntos de la ciudad. Los valores obtenidos por Bravo et al (4) oscilan entre un máximo de 6.4mgSO₂/m³día y un mínimo de 0.6mgSO₂/m³día.

Este estudio permitió determinar que en la Ciudad de México, por sus características geográficas y climatológicas, el año puede dividirse en dos estaciones: primera, que comprende los meses de Diciembre a Mayo, en la cual se encuentran altas concentraciones de contaminantes en zonas pequeñas y muy localizadas, debido probablemente a la alta estabilidad del aire superficial, la segunda estación de Junio a Noviembre, se caracteriza por zonas de concentración de contaminantes baja. Los valores máximos alcanzados en esta segunda estación, son siempre inferiores a los máximos alcanzados en la primera. Esta segunda estación muestra el efecto de la inestabilidad del aire cerca de la superficie.

Un muestreo adicional realizado en dos estaciones, Tacuba y Ciudad Universitaria para determinar la concentración de SO₂ (utilizando el método de West-Geake), permitió determinar valores del orden de 1.3ppmSO₂ en Tacuba frente a 0.4ppmSO₂ en Ciudad Universitaria.

Un estudio posterior efectuado por Bravo y Torres (44) y publicado en 1984 proporciona los siguientes valores.

TABLA 4.1				
MES	1976 SO ₂ (ppm)		1978 SO ₂ (ppm)	
	NW	NE	NW	NE
ENERO	0.041	0.036	0.072	0.059
FEBRERO	0.031	0.038	0.052	0.076
MARZO	0.032	0.020	0.064	0.086
ABRIL	0.034	0.041	0.059	0.056
MAYO	0.031	0.027	0.036	0.046
JUNIO	0.019	0.020	0.025	0.022
PROMEDIO	0.031	0.03	0.056	0.057

Concentraciones aritméticas promedio de SO₂ en las áreas NW y NE en el área metropolitana de la ciudad de México.

Como se puede comprobar en la tabla 4.1 los niveles de contaminación para SO₂ en la Ciudad de México, prácticamente se duplicarán en dos años.

Se tienen datos más recientes suministrados por Bravo(44).

Como se puede comprobar en la tabla 4.2 hay un incremento estable en la concentración de SO₂ en los primeros meses de 1989, en comparación con los mismos meses de 1987, los niveles de SO₂ típicos, oscilan entre 3 y 185µg/m³ en el exterior y entre 1 y 40µg/m³ en interiores, de acuerdo a un exhaustivo estudio realizado por Rice et al(45).

La agencia de protección ambiental de los USA(46) reportó en 1975 un valor promedio de concentración de SO₂ correspondiente a un estudio efectuado en 840 estaciones urbanas repartidas por USA, de 0.0176ppa.

Valores medios anuales de SO₂ en la zona metropolitana del área de Barcelona durante el periodo 1984-1985, oscilan entre 24 y 58µg/m³ (0.024-0.058ppm)(47).

Comparando los valores reportados, puede observarse que

la mayoría de valores de concentración de SO₂ en el aire, característicos de lo que se conoce como atmósfera urbana, oscilan dentro del intervalo comprendido entre 0.03 y 0.185ppm reportado por Rice et al(4).

Desde el punto de vista de evaluar la agresividad de una atmósfera dentro de la corrosión metálica, es más importante determinar la cantidad de SO₂ que realmente llega a la superficie del metal, que la concentración de SO₂ en el aire. Por esto es importante tener conocimientos de los valores de la rapidez de depósito del SO₂ sobre una superficie.

TABLA 4.2		
AÑO	MES	ppmSO ₂
1986	OCTUBRE	0.022
	NOVIEMBRE	0.018
	DICIEMBRE	0.018
1987	ENERO	0.018
	FEBRERO	0.028
	MARZO	0.022
	ABRIL	0.019
	MAYO	0.022
	JUNIO	0.016
1989	ENERO	0.043
	FEBRERO	0.039
	MARZO	0.032
	ABRIL	0.035
	MAYO	0.035

Concentraciones promedio de SO₂ en Ciudad Universitaria.

En este trabajo, se ha determinado la rapidez de depósito de SO₂ por el método de los platos de sulfatación, según normas ISO/TC156(1985), durante cinco meses, enero-junio 1989, con una periodicidad mensual, en la estación de ensayo de corrosión atmosférica de Ciudad Universitaria, situada en la azotea del edificio "D" de la facultad de Química, obteniéndose los resultados reportados en la tabla 3.2.

Los valores obtenidos se han comparado con los determinados por el Centro de Ciencias de la Atmósfera durante el mismo período de tiempo, como lo muestra la tabla 3.2 correspondiente a concentración de SO₂ en el aire. Esta comparación se ha efectuado de acuerdo a la norma ISO/TC 156 (1985).

En la gráfica de la figura 4.1 se presentan dichos valores, observandose buena concordancia en las tendencias tanto de la velocidad de depositación como de la concentración de SO₂.

2. DETERMINACION DE LA AGRESIVIDAD DE LA ATMOSFERA DE CIUDAD UNIVERSITARIA.

En base a los valores de rapidez de depósito de SO₂ y de acuerdo a la norma ISO/TC 156 se puede determinar la agresividad de la atmósfera de Ciudad Universitaria respecto a la corrosividad de los metales acero, cinc, aluminio y cobre.

Dentro de la clasificación establecida por la ISO relativa a la agresividad de las atmósferas, y tomando como valor de rapidez de depósito de SO₂ en el periodo estudiado en promedio, según la tabla 1.8 la zona de Ciudad Universitaria esta dentro de la categoría F₃.

La determinación del tiempo de humectación característica de la zona se ha realizado en un estudio anterior(2). La estimación se efectuó de acuerdo al número de horas en que la humedad relativa fue >80%, determinandose un tiempo de humectación de 2,700hr que corresponde a una categoría rs-r₄ de acuerdo a la tabla 1.7. Dada la no presencia del otro contaminante característico de una atmósfera agresiva, Cl⁻, según la tabla 1.10 se tendría una atmósfera con características de corrosividad media a alta para los metales fierro, aluminio, cinc y cobre. A efectos prácticos, la corrosividad de la atmósfera se divide en cinco categorías (véase tabla 1.10), correspondiendole

CONTAMINACION POR SO2

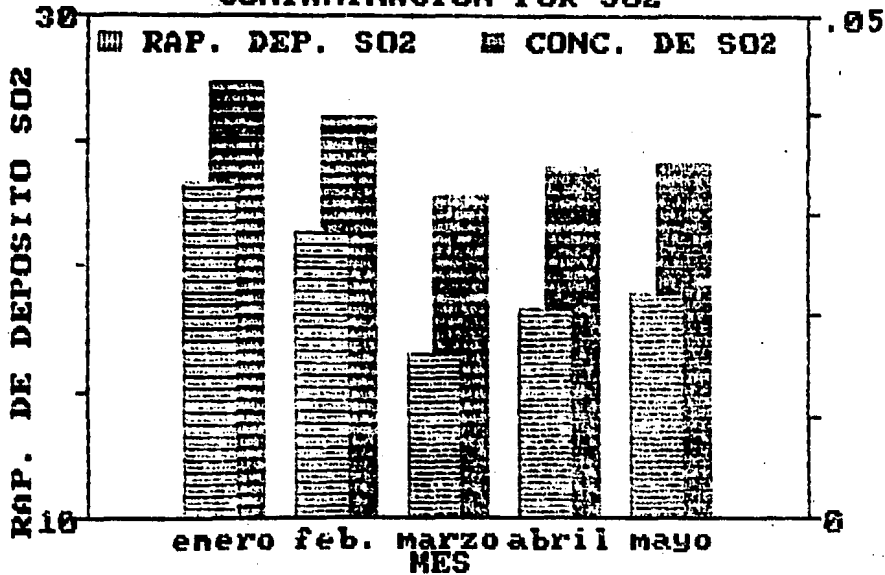


Figura 4.1.- Comparación de los valores obtenidos con los registrados en el CCA. Registros de depósito de SO2 en mg/m² día y concentración de SO2 en ppm.

entonces a la zona estudiada una categoría 3-4. Siguiendo la normativa de la ISO y en base a la tabla 1.10 pueden hacerse predicciones sobre la velocidad de corrosión esperada, en base a parámetros meteorológicos y de contaminación. En este caso, por ejemplo, se esperarían velocidades de corrosión de 25-50 μ m/año para el acero.

Experiencias realizadas para determinar la velocidad de corrosión de probetas de acero, cinc, aluminio y cobre expuestas a la atmósfera de Ciudad Universitaria durante un año en la misma estación de corrosión han dado los siguientes resultados:

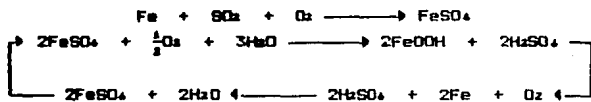
TABLA 4.3		
METAL	VELOCIDAD DE CORROSION μ m/año	CATEGORIA ISO
CINC	3.68	4
ALUMI- NIO	2.43	5
COBRE	1.17	3
ACERO	6.66	2

Datos obtenidos experimentalmente.

Como se puede comprobar, salvo para el acero, la categoría en cuanto a la corrosividad de la atmósfera si corresponde al tipo media alta. Habría que señalar que en el caso del aluminio, el valor de velocidad de corrosión encontrado, corresponde a una categoría más alta que la predicha a partir de valores de tiempo de humectación y contaminación por SO₂.

La baja velocidad de corrosión del acero en la atmósfera del sur de la Ciudad de México, debe necesariamente atribuirse a los productos de corrosión formados durante su exposición al medio ambiente. El correspondiente análisis por DRX de estos productos de corrosión ha permitido la identificación del compuesto γ -FeOOH, lepidocrocita, la cual podría haberse formado de

acuerdo al siguiente mecanismo:



CAPITULO V
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

En base a las experiencias realizadas se puede concluir lo siguiente:

(i) Se ha puesto a punto una técnica para determinar la rapidez de depósito del SO_2 , basado en la norma ISO/TC 156 (1985).

(ii) Se ha comprobado que los valores de rapidez de depósito de SO_2 determinados, siguen el mismo patrón de comportamiento que los valores de concentración de SO_2 en el aire.

(iii) Se ha determinado la agresividad de la atmósfera de Ciudad Universitaria en cuanto a su corrosividad, en base a los parámetros tiempo de humectación y contaminación por SO_2 , siguiendo la normativa ISO/TC 156 (1985), encontrándose una buena correspondencia con los valores de velocidad de corrosión determinados por exposición directa de los metales a la atmósfera, salvo para el caso del acero.

En base a lo anterior, se propone esta metodología para calibrar la agresividad de una atmósfera frente a los metales, misma que puede determinarse a partir de mediciones de humedad relativa (tiempo de humectación) y SO_2 (platos de sulfatación) sencillas y económicas.

(iv) La técnica para la determinación de la rapidez de depósito de SO_2 es la que actualmente se utiliza dentro del proyecto MICA en la estaciones de Acapulco, Cuernavaca, San Luis Potosí y Ciudad Universitaria.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CAPITULO VI
BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. Criterios de Salud Ambiental. *Ocho óxidos de azufre y partículas en suspensión*. Servicio de Publicaciones Científicas y de Salud, OPS/OHS. pp. 34-99. Washington, EUA, 1970.
- 2.- Ocampo Z., Margarita. Inversión térmica y Contaminación. *Rev. Información Científica y tecnológica*. V. VIII, num.115. (México, 1986). pp.19-21.
- 3.- Secretaría de Salubridad y Asistencia. Ley de la Contaminación Ambiental. México, 1971.
- 4.- Comisión de Ecología del Departamento del Distrito Federal. *Programa de Control de la Contaminación Atmosférica para el Distrito Federal*. (México, 1983).
- 5.- Secretaría de Recursos Hidráulicos. Dirección General de Servicio Meteorológico Nacional. Oficina de Climatología. *Observaciones Climatológicas 1976 - 1989. Mensual y Diario*. (México, 1986) p. 105.
- 6.- Conillera, P. *II Simposio de Corrosión y Medio Ambiente*. Barcelona, 1987. pp. 167 -163.
- 7.- Vernon, W. H. 1927, 1931, 1933, 1935; *Trans. Faraday Soc.*, 23, 162; 27, 265; 29, 325; y 31, 1668.
- 8.- Preston, R. St. J. y Sanyal, B. *J. Appl. Chem.*, 6, 26 1956.
- 9.- Sanyal, B., Singhanía, G.K. y Bhadwar, D. W.. *Proceeding Thirt International Congress on Metallic Corrosion*. Moscú, V. 4, p. 454.
- 10.- Patterson, W. S. y Wilkinson, J. H. *J. Soc. Chem. Ind.*, 57, 445, T.
- 11.- Sereda, P. *J. Indus. and Engineering Chem.* 52, num.2, 157. 1960.
- 12.- Guttan, H. y Sereda, P. J. *ASTM, STP 435*. p. 326, 1968.

- 13.- Schikorr, G. y Schikorr, I. *Zeitschrift für Metallkunde*, 35, núm. 9, 175. 1943.
- 14.- Rozenfeld, I. L. *Atmospheric Corrosion of Metals*. NACE. 1972
- 15.- Hudson, J. C. y Stanners, J. F. *J. Appl. Chem...* 3, 186. 1953
- 16.- Barton, K., Beranek, E. y Akimov, G. V. *Werkstoffe und Korrosion*, 10, núm. 6, 337. 1959.
- 17.- Feliu, S. Guillón, M. A. y Fernández Manzano, F. *Rev. Corrosión y Protección*, núm. extr., 225: *Corrosion. trait., prot., finitlon*. 20, 474. 1973 y 1972.
- 18.- Eijnsbergen van J. F. H. *INTERGALVA 70*. Dusseldorf. 1970.
- 19.- Upham, J. A. *APCA Journal*. 17, núm. 6, 398. 1967.
- 20.- Kucera, V. *Ambio*, 5, 5, 243. 1976.
- 21.- Barton, K. y Bartonova, Z. *Werkstoffe und Korrosion*. 20, 216. 1969.
- 22.- Sydberger, T. y Vennerberg, N. G. *Corrosion Science*. 12, 775. 1972.
- 23.- Barton, K., Honzak, J. y Bartonova, Z. *Proceeding Fourth International Congress on Metallic Corrosion*. NACE. p. 425. 1972.
- 24.- Barton, V. *Werkstoffe und Korrosion*. 24, núm. 5, 372. 1973.
- 25.- Golubev, A. I. y Kadirov, M. Kh. *Proceeding Third International Congress on Metallic Corrosion*. Moscú, V. 4, p. 522, . 1969.
- 26.- Berukskis, B. K. and Klark, G. B. *Corrosion of Metals and Alloys*. Edited by Tomashov y Miroljubev, Jerusalem, p. 522. 1969.
- 27.- Haynie, F. H. y Upham, J. B. *Corrosion in Natural Environments*. ASTM ,STP 558, p.33. 1974.
- 28.- Guttmann, H. *Metal Corrosion in the Atmosphere*. ASTM, STP 435, P. 223. 1968.
- 29.- Haynie, F. H. y Upham, J. B. *Materials protec. and*

Performance. 9, núm. 8 35. 1970.

- 30.- Meethan, A. R. *Atmospheric Pollution. Its Origin and Prevention*. Pergamon Press, Nueva York. 1956.
- 31.- Ericson, R., Hialer, B. y Vannerberg, N. G. *Werkstoffe und Korrosion*, 24, 207. 1973.
- 32.- Feliú, Sebastián y Morcillo, Manuel. *Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera*. Ed. Ballaterra. Barcelona, 1982. 49-63 pp.
- 33.- *Annual Book of ASTM Standards. "Atmospheric Analysis Occupational Health and Safety"*. V. 11.03. Ed. Staff. Easton, 1984. 20-39, 85-88, 109-127, 259-262 pp.
- 34.- West, P. W. and Gake, G. C. "Fixation of Sulfur Dioxide as Disulfito-mercurate (III) and Subsequent Colorimetric Determination". *Rev. Analytical Chemistry ANCHA* V. 28, 1965, p. 1816.
- 35.- Huey, N. A. "The lead dioxide estimation of sulfure dioxide pollution". *Rev. Journal Air Pollution Control Association*. V. 18. 1968. pp. 610-611.
- 36.- F. W. Tomas and Davidson, C. M. "Monitoring Sulfur Dioxide with Lead Peroxide Cylinders". *Rev. Journal of the Air Pollution Control Association*. 5^a (Cincinnati mayo 1960). pp. 22-26.
- 37.- Hickey, H. R. and Hendrickson, E. R. "A Design Basis for Lead Dioxide Cylinders". *Rev. Journal of the Air Pollution Control Association*. V. 15.9. (Septiembre, 1965). pp. 409- 416.
- 38.- F. W., Tomas and C. M. , Davidson. "Monitoring Sulfur Dioxide with Lead Peroxide Candles". *Journal of the Air Pollution Control Association*. V. 11.1 (Jan 1961).
- 39.- Tscheltzow, R. "Etude thermo-chimique Sur les Accumulateurs". *Comite Rendu*. 100, 1458 (1885)
- 40.- Gregg, S. J. *The Surface Chemistry of Solids*. Reinhold, New York (1951)
- 41.- Benescá Llongeras, Joan. "Corrosión Atmosférica. Mapa de Corrosividad Ambiental". *Proyecto presentado para*

- concurso de oposición. Dpto. Metalurgia, Facultad de Química, UNAM. México, 1987.
- 42.- Bravo A., Humberto y G. Viniegras O. "The Sulfur Dioxide Horizontal Concentration in Mexico City". México, 1963. Comunicación Personal.
- 43.- Bravo A., Humberto y Torres, R. "Ecología y desarrollo Industrial". (México, 1984).
- 44.- Bravo A., Humberto. Comunicación Personal. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. México, 1987.
- 45.- Rice, D. W., et al. *Journal Electrochemical Society*. V.2. 1981.
- 46.- Air Quality Data. 1975 Statics, EPA 450-2-77-002, 109(1979).
- 47.- Genescá Llongeras, J. et al. *Rev. Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (en curso de publicación).
- 48.- Bónzalez, J. A. *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. Consejo superior de Investigación Científica. Madrid (1984).