

00582  
11  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

INVESTIGACION SOBRE  
LA CORROSION ATMOSFERICA EN EL GOLFO  
DE MEXICO

T E S I S

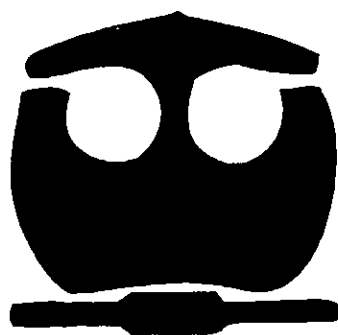
Realizada por

ARMANDO PARRA GARCIA

Para obtener el grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

En la Especialidad de INGENIERIA QUIMICA

Asesorado por el DR. LORENZO MARTINEZ GOMEZ



México D.F., Noviembre de [redacted]

1999

274647

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

0002

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco la participación de las distintas instituciones que ofrecieron sus instalaciones, equipos y personal humano. Agradezco a:

El CONACYT que apoyo esta investigación la cual se realizó dentro del Programa de Corrosión en el Golfo de México con el apoyo A – 2157.

El Consejo Nacional de Educación Tecnológica (COSNET)

La Universidad Autónoma de Campeche (UAC), sede del Programa de corrosión.

La Universidad Veracruzana (UV). Maestría en Climatología Jalapa.

El Instituto de Ingeniería de La Universidad Veracruzana, (IIUV) Veracruz

El Instituto Tecnológico de Veracruz, (ITV)

Dirección General de Educación Tecnológica Industrial. CETIS No 79. De Coatzacoalcos, Ver.

La universidad del Carmen en Isla del Carmen Campeche.

La Universidad autónoma de San Luis Potosí (UASLP),

El CINVESTAV – Unidad Mérida,

La Comisión Nacional del Agua, Servicio Meteorológico Nacional (SMN)

La Facultad de Química, UNAM

El instituto de Física, UNAM

El Laboratorio de Física en Cuernavaca de la UNAM. y al

Instituto Mexicano del Petróleo.

Agradezco al Dr. Lorenzo Martínez Gómez, el haberme invitado a este programa de investigación y sobre todo creer en mí para sacar adelante este proyecto, además de brindarme todo su apoyo económico, moral y su experiencia científica. Pero sobre todo agradezco su amistad y confianza.

Al Dr. Joan Genesca que siempre tuvo tiempo para asesorarme y discutir los resultados, y con su gran experiencia se enriqueció este trabajo.

A mis sinodales por su transmisión de conocimientos y tiempo invertido en la revisión tan cuidadosa de esta tesis:

Al Dr. Ramiro Pérez Campos

Al Dr. Luis Salvador Hernández

Al Dr. Víctor Castaño Meneses

A la Dra. Ma. Antonieta Mondragón.

A Los Drs. David López y Adriana Wong

Al Dr. Esteban García Ochoa.

A la Dra. Ma. Esther Ruiz Santoyo

A todos gracias por su apoyo y amistad.

# INDICE

## Pagina

|                                                                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>RESUMEN</b>                                                                                                                | I, II, III |
| <b>INTRODUCCIÓN</b>                                                                                                           | 1          |
| <b>OBJETIVOS</b>                                                                                                              | 1          |
| <b>REFERENCIAS</b>                                                                                                            | 3          |
| <b>CAPITULO I METODOLOGÍA Ó TÉCNICA EXPERIMENTAL.</b>                                                                         | 4          |
| I.1 Instalación de las estaciones de ensayo                                                                                   | 4          |
| I. 2 Elección del sitio de exposición                                                                                         | 4          |
| I. 3 Sitios de estudio                                                                                                        | 5          |
| I. 4 Materiales                                                                                                               | 5          |
| I. 5 Determinación de cloruros y sulfatos                                                                                     | 5          |
| I. 6 Análisis con difracción de rayos X                                                                                       | 6          |
| I. 7 Estudios de morfología y análisis químico con microsonda                                                                 | 6          |
| I. 8 Análisis con FTIR                                                                                                        | 7          |
| Figura 1 pupitre instalado en instalaciones del SMN de Campeche.                                                              |            |
| Figura 2 ubicación de las placas.                                                                                             |            |
| <b>CAPITULO II EVALUACIÓN DE LA CORROSIVIDAD ATMÓSFERICA EN EL GOLFO DE MÉXICO.</b>                                           | 8          |
| II. 1 Introducción                                                                                                            | 8          |
| II. 2 Reacciones electroquímicas                                                                                              | 9          |
| II. 3 Definición de corrosión atmosférica y evaluación                                                                        | 11         |
| II. 4 Clasificación de la agresividad atmosférica                                                                             | 12         |
| II. 5 Resultados                                                                                                              | 15         |
| II.6 Discusión                                                                                                                | 19         |
| II. 7 Conclusiones                                                                                                            | 20         |
| II.8 Referencias                                                                                                              | 21         |
| Figura 3 agresividad corrosiva en el Golfo de México.                                                                         |            |
| <b>CAPITULO III NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE ÓXIDOS DE UN ACERO DE BAJO CARBONO EN LA ATMÓSFERA MARINA TROPICAL DEL GOLFO.</b> | 22         |
| III. 1 Introducción                                                                                                           | 22         |
| III. 2 Procedimiento Experimental                                                                                             | 26         |
| III. 3 Resultados y discusiones.                                                                                              | 27         |
| III. 4 Conclusiones                                                                                                           | 29         |
| Modelo propuesto de acción inicial del SO <sub>2</sub>                                                                        | 30         |
| III. 5 Referencias                                                                                                            | 31         |
| Figura 4 foto a 4 aumentos con microscopio óptico.                                                                            |            |
| Figura 5 ampliación de la zona marcada Foto a 12 aumentos.                                                                    |            |
| Figura 6 esquema de los nichos de corrosión de Mattsson.                                                                      |            |
| Figura 7 foto a 150X observación de una película de la placa fragmentada                                                      |            |
| Figura 8 foto a 200X de explosión con colapsamiento.                                                                          |            |

Figura 9 foto a 1000X ampliación de la explosión colapsada.  
 Figura 10a foto a 370X de inicio de corrosión.  
 Figura 10b foto a 1700X ampliación de los puntos 6 y 7 filamentos gruesos y arriñonados.  
 Figura 10c Foto ampliación de las zonas 2, 3, 4 y 5 filamentos arborescentes.  
 Figura 10d foto ampliación de la zona 8 filamentos grandes tipo cresta de gallo.  
 Figura 10e espectro de EDS con microsonda de la zona no oxidada.  
 Figura 10f con el espectro de EDS en el punto 7 muestra azufre.  
 Figura 10g el mapeo de diferentes zonas.

|                                                                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPITULO IV INFLUENCIAS DE LOS CONTAMINANTES INDUSTRIALES EN LA CORROSIVIDAD ATMOSFERICA DE INSTALACIONES PETROQUIMICAS.</b> | <b>32</b> |
| IV. 1 Introducción                                                                                                              | 32        |
| IV. 2 Objetivo                                                                                                                  | 32        |
| IV. 3 Planteamiento del problema                                                                                                | 33        |
| IV. 4 Ubicación de los complejos                                                                                                | 33        |
| IV. 5 Procedimiento experimental                                                                                                | 34        |
| IV. 6 Clasificación de la agresividad atmosférica industrial                                                                    | 34        |
| IV. 7 Resultados y discusión                                                                                                    | 35        |
| IV. 8 Conclusiones                                                                                                              | 39        |
| IV. 9 Referencias                                                                                                               | 40        |
| Figura 11a ubicación de los complejos petroquímicos.                                                                            |           |
| Figura 11b presenta los sulfatos en cada complejo.                                                                              |           |
| Figura 11c presenta la cantidad de cloruros en los complejos.                                                                   |           |
| IV. 10 Ecuaciones para predecir la corrosión atmosférica                                                                        | 41        |
| IV. 11 Ecuación para algunas ciudades del Golfo                                                                                 | 42        |
| IV. 12 Ecuaciones para la zona industrial                                                                                       | 43        |
| IV. 13 Conclusión                                                                                                               | 44        |
| IV. 14 Referencias                                                                                                              |           |

|                                                                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPITULO V LOCALIZACION DEL AZUFRE EN LOS PRODUCTOS DE CORROSION DE ACERO EN LA ZONA MARINO INDUSTRIAL DEL GOLFO DE MÉXICO.</b> | <b>45</b> |
| V. 1 Introducción                                                                                                                  | 45        |
| V. 2 Resultados de los microanálisis hechos con la microsonda                                                                      | 47        |
| V. 3 Discusión de resultados                                                                                                       | 49        |
| V. 4 Conclusiones                                                                                                                  | 50        |
| Modelo propuesto de reacciones del SO <sub>2</sub> en los productos de corrosión                                                   | 51        |
| V. 5 Referencias                                                                                                                   | 52        |
| Figura 12a elementos en el exterior de productos de corrosión en Pajaritos 4.                                                      |           |
| Figura 12b elementos en el interior de productos de corrosión en Pajaritos 4.                                                      |           |
| Figura 13 infrarrojo en Pajaritos 4.                                                                                               |           |

|                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPITULO VI ANALISIS DE PRODUCTOS DE CORROSION ATMOSFERICA DE LA CIUDAD DE CAMPECHE POR MEDIO IR.</b> | <b>53</b> |
| VI. 1 Introducción                                                                                       | 53        |
| VI. 2 Colocación del panel                                                                               | 55        |

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| VI. 3 Experimentación                                                                        | 55 |
| VI. 4 Análisis con Infrarrojo                                                                | 55 |
| VI. 5 Análisis y discusión de resultados                                                     | 56 |
| VI. 6 Conclusiones                                                                           | 57 |
| Modelo de mecanismos de formación de compuestos                                              | 58 |
| VI. 7 Referencias                                                                            | 58 |
| Figura 14 infrarrojo en el inicio de la corrosión a 1, 2 y 3 meses.                          |    |
| Figura 15 infrarrojo a seis meses máximo de crecimiento la lepidocrocita.                    |    |
| Figura 16 infrarrojo de 9 meses en las zonas superior e inferior es distinta la composición. |    |
| Figura 17 infrarrojo de tres años proporción de la goetita.                                  |    |

## **CAPITULO VII ANALISIS DE INFRARROJO DEL PANEL UBICADO A 10 METROS DEL MAR EN CAMPECHE.**

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| VII. 1 Introducción                                             | 60 |
| VII. 2 Experimentación                                          | 60 |
| VII. 3 Resultados                                               | 60 |
| VII. 4 Discusión de resultados                                  | 61 |
| VII. 5 Conclusiones                                             | 62 |
| Modelo de formación de productos de corrosión frente a la costa | 63 |
| Figura 18 infrarrojo de 1, 2 y 4 meses CRIP.                    |    |
| Figura 19 infrarrojo de 8, 10 y 11 meses CRIP.                  |    |
| Figura 20 infrarrojo de 12 meses CRIP.                          |    |

## **CAPITULO VIII ANALISIS DE ESPECTROS INFRARROJO DE LA ZONA INDUSTRIAL DE COATZACOALCOS.**

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| VIII. 1 Introducción                                                            | 64 |
| VIII. 2 Experimentación con IR                                                  | 64 |
| VIII. 3 Resultados                                                              | 64 |
| VIII. 4 Discusión de los resultados                                             | 66 |
| VIII. 5 Conclusión                                                              | 67 |
| Modelo de formación de productos de corrosión en zona industrial marina         | 68 |
| VIII. 6 Referencias                                                             | 68 |
| Figura 21 espectros IR del complejo Morelos 1 a uno, dos y 12 meses.            |    |
| Figura 22 espectros IR del complejo de Pajaritos 1 a uno, dos y 12 meses.       |    |
| Figura 23 proporción de goetita en el exterior y en el interior de Pajaritos 3. |    |
| Figura 24 espectros IR del complejo Cangrejera 1 a uno, dos y 12 meses.         |    |

## **CAPITULO IX CORROSION MICROBIOLOGICA.**

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IX. 1 Introducción                                                                     | 70 |
| IX. 2 Procedimiento Experimental                                                       | 72 |
| IX. 3 Resultados.                                                                      | 72 |
| IX. 4 Discusión                                                                        | 75 |
| IX. 5 Conclusiones                                                                     | 76 |
| IX. 6 Referencias                                                                      | 77 |
| Figura 25 imágenes de diferentes morfologías del acero expuesto en el SMN de Campeche. |    |
| Figura 26 imágenes de productos de corrosión de 11 meses de exposición.                |    |
| Figura 27 a micrografía de 11 meses de exposición.                                     |    |
| Figura 27b inicio de caverna subterránea.                                              |    |

Figura 27c venas, oxidaciones globulares y picaduras.  
 Figura 27d ampliación de la foto 27c.  
 Figura 27e grietas, óxidos globulares, formaciones tipo cráter y tubo disgregado.  
 Figura 28 a vena y flor y de la flor sale otra vena. 28(b) detalles de la vena que sale para  
 Figura 28 b forma tipo riñón o roseta.  
 Figura 28c picadura en forma de flor.  
 Figura 28d espectro EDS lineal del análisis en el punto  
 Figura 28e espectro EDS lineal del punto 8.  
 Figura 28f secuencia de oxidación de forma de picadura tipo flor.

## **CAPITULO X IDENTIFICACIÓN Y MORFOLOGÍA DE LA AKAGANEITA $\beta$ FORMADA EN LA ATMÓSFERA DEL GOLFO DE MÉXICO.**

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| X. 1 Introducción                                                                                | 78 |
| X. 2 Experimentación                                                                             | 79 |
| X. 3 Resultados y discusión                                                                      | 80 |
| X. 4 Conclusiones                                                                                | 82 |
| X. 5 Referencias                                                                                 | 82 |
| Figura 29 a espectro IR de (IIUV) Veracruz del exterior de la costra de óxidos                   |    |
| Figura 29 b espectro IR de (IIUV) Veracruz del interior de la costra de óxidos                   |    |
| Figura 29 c espectro IR de Campeche (CRIP) del interior de la costra de óxidos                   |    |
| Figura 30 a con rayos X en el exterior de la costra se identifica, lepidocrocita y goetita       |    |
| Figura 30 b con rayos X en el interior de la costra se identifica mayoritariamente akaganeita. I |    |
| Figura 31 a con análisis Mossbauer se comprobó la presencia de goetita.                          |    |
| Figura 31 b con análisis Mossbauer se comprobó la presencia de akaganeita.                       |    |
| Figura 32 a, b y c akaganeita en forma de tipo cactus.                                           |    |
| Figura 33a espectro de la microsonda de EDS para la cara exterior.                               |    |
| Figura 33 b espectro de la microsonda de EDS para la cara interior.                              |    |

## **CAPITULO XI INFLUENCIA DE LOS CLORUROS EN LA CORROSIVIDAD DEL GOLFO DE MÉXICO.**

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| XI. 1 Introducción                                                               | 84 |
| XI. 2 Conclusiones                                                               | 85 |
| Modelo propuesto de difusión de los iones cloruros en los productos de corrosión | 86 |
| XI 3 Referencias                                                                 | 86 |

## **CAPITULO XII CONCLUSIONES GENERALES.**

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| <b>APENDICE</b>                                           | 91 |
| <b>A. TÉCNICAS ANÁLITICAS.</b>                            | 91 |
| A. 1 Espectroscopia IR                                    | 91 |
| A. 2 Difracción de rayos X.                               | 93 |
| A. 3 Microscopio Electrónico de Barrido, asistido con EDS | 93 |
| A. 4 Espectroscopia Mossbauer.                            | 94 |
| A. 5 Referencias                                          | 94 |
| <b>B. CLIMATOLOGIA DEL GOLFO DE MÉXICO.</b>               | 96 |
| B. 1 Introducción.                                        | 96 |
| B. 2 Consideraciones climatológicas del Golfo de México   | 96 |

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| B. 2. 1 Grupos de climas.                                             | 96  |
| B. 2. 2 Tipos principales de climas.                                  | 96  |
| B. 3 Propiedades y movimiento del aire.                               | 98  |
| B. 4 Humedad y temperatura.                                           | 99  |
| B4.1 Agua Atmosférica – Evaporación                                   | 100 |
| B. 5 Estudio geográfico del estado de Veracruz.                       | 101 |
| B. 6 Geografía del estado de Campeche.                                | 103 |
| B 6. 1 La evaporación en Campeche                                     | 104 |
| B. 7 Propiedades de las aguas del mar.                                | 104 |
| B. 8 Referencias                                                      | 105 |
| C. Glosario                                                           | 106 |
| Figura 34 mapa de Koppen.                                             |     |
| Figura 35 modificaciones al mapa de Koppen por Enriqueta García       |     |
| Figura 36 temperatura y humedad en días de invierno en Campeche Camp. |     |

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1, sitios de estudio                                                       | 5  |
| Tabla 2, microanálisis de la probeta de acero sin exponerse                      | 6  |
| Tabla 3, clasificación del tiempo de humectación de superficies metálicas.       | 12 |
| Tabla 4, clasificación de la contaminación por el nivel de SO <sub>2</sub> .     | 12 |
| Tabla 5, clasificación de la contaminación por NaCl ISO 9223: 1992.              | 13 |
| Tabla 6, categoría de corrosividad de las atmósferas.                            | 13 |
| Tabla 7, las pérdidas de peso para los metales Al, Fe, Cu y Zn.                  | 13 |
| Tabla 8, estimación de las categorías de la corrosividad atmosférica             | 14 |
| Tabla 9, ambientes atmosféricos                                                  | 14 |
| Tabla 10, cloruros en distintos lugares del Golfo.                               | 15 |
| Tabla 11, sulfatos, en diferentes lugares del Golfo de México.                   | 16 |
| Tabla 12, parámetros atmosféricos y de contaminación del SMN de campeche.        | 17 |
| Tabla 13, tipos de atmósferas presumibles en los sitios de muestreo.             | 18 |
| Tabla 14, calibración de la agresividad para varias ciudades del Golfo de México | 18 |
| Tabla 15, calibración de la atmósfera, en metales en el Golfo de México.         | 18 |
| Tabla 16, pérdidas de peso esperadas y reales, después de un año.                | 19 |
| Tabla 17, agresividad corrosiva en el Golfo de México                            | 20 |
| Tabla 18, datos atmosféricos del mes de junio de 1993                            | 26 |
| Tabla 19 análisis químico de la nucleación de óxidos de 1 mes de exposición.     | 27 |
| Tabla 20a, análisis químico de óxidos recolectados en Complejos Morelos.         | 35 |
| Tabla 20b, análisis de óxidos de acero, recolectados en Pajaritos.               | 35 |
| Tabla 20c, análisis de óxidos de acero, recolectados en Cangrejera.              | 35 |
| Tabla 21, velocidad de depositación de NaCl en los complejos durante un año.     | 36 |
| Tabla 22, velocidad de depositación de sulfatos en los complejos durante un año  | 36 |
| Tabla 23, velocidad de depositación de SO <sub>2</sub> y NaCl y pérdidas de peso | 37 |
| Tabla 24, agresividad en los complejos para los metales Al, Cu, Fe y Zn          | 38 |
| Tabla 25, clasificación de la agresividad atmosférica en los complejos           | 38 |
| Tabla 26, P, S y Cl en los productos de corrosión de los complejos               | 39 |
| Tabla 27, Pajaritos 1 análisis exterior 12 meses.                                | 47 |
| Tabla 28, Pajaritos 1 análisis interior 12 meses                                 | 47 |
| Tabla 29, Pajaritos 4 análisis exterior 12 meses.                                | 48 |
| Tabla 30, Pajaritos 4 análisis interior 12 meses.                                | 48 |

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 31, bandas de absorción en IR                                        | 54  |
| Tabla, 32 IR del SMN en Campeche                                           | 56  |
| Tabla, 33 IR del CRIP en Campeche                                          | 61  |
| Tabla 34a, Infrarrojos de Morelos por zona de: uno, dos y doce meses.      | 65  |
| Tabla 34b, Infrarrojos de Pajaritos por zona.                              | 65  |
| Tabla 34c, Infrarrojos de Cangrejera por zona de uno, dos y doce meses.    | 66  |
| Tabla 35, depositación de Cl, SO <sub>2</sub> y humedad mensual en el SMN. | 73  |
| Tabla 36, análisis de la formación tipo ducto.                             | 73  |
| Tabla 37, análisis de las formaciones tipo vena.                           | 74  |
| Tabla 38, análisis de una picadura con formación tipo flor.                | 74  |
| Tabla 39, análisis de la costra superficial, Instituto de Ingeniería U.V.  | 80  |
| Tabla 40, análisis (costra interior), Instituto de Ingeniería U.V.         | 81  |
| Tabla 41, análisis Mossbauer                                               | 82  |
| Tabla 42, tipos de iones en las aguas marinas                              | 85  |
| Tabla 43 climas del estado de Veracruz fríos, templados y calurosos.       | 102 |
| Tabla 44, cantidad de lluvia de varios lugares del estado de Veracruz.     | 102 |
| Tabla 45, las velocidades de los vientos.                                  | 103 |

FIGURAS. Anexadas en los capítulos correspondientes.

## RESUMEN

La determinación de la agresividad atmosférica en la parte mexicana del Golfo de México no tenía antecedentes en la literatura, por lo cual esta información tiene gran relevancia debido a las particulares condiciones atmosféricas del Golfo. Este proyecto de investigación sobre la corrosión atmosférica en el Golfo de México ha generado información de importante valor científico y tecnológico dada su originalidad y oportunidad.

En las costas del país tanto las del Pacífico como las del Golfo de México se presenta el proceso de corrosión. Por la experiencia cotidiana se sabe, que en las costas del Golfo se observa mayor corrosión de las estructuras metálicas. Además, el Golfo de México reviste particular importancia ya que en sus costas se tienen las instalaciones más numerosas e importantes de Petróleos Mexicanos, gran infraestructura hotelera y la nucleoelectrica de Laguna Verde.

Cual es la razón de que el Golfo de México sea más corrosivo?, hoy se sabe que los vientos del Norte soplan con más intensidad y más tiempo en el año en Veracruz que los Sures en Acapulco. Los vientos del Norte en el Golfo introducen arenas y brisa marina que arrastra los cloruros incrementando la corrosión en parte del Golfo de México, ya que en algunos lugares aunque estén enfrente de las costas por su posición geográfica quedan protegidos, como es el caso de Campeche, Camp. Saber que hay más corrosión en el Golfo de México y la importancia de las industrias ahí asentadas motivó a estudiar la agresividad de la atmósfera en esa zona del país.

Para realizar este estudio, en este trabajo de tesis se contempló la realización de pruebas de corrosión en los siguientes sitios Jalapa, Veracruz, Minatitlán, Coatzacoalcos, Cd. del Carmen y Campeche. Estas pruebas fueron llevadas a cabo siguiendo las normas: ISO 8565(E), ISO 9223: 1992, ISO 9225 y ASTM G – 50.

Los materiales expuestos fueron Fe, Cu, Zn y Al por pérdida de peso. Enfocando este estudio al Hierro. Se caracterizó sus productos de corrosión con las siguientes técnicas:

- Infrarrojo (IR),
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).
- Espectroscopia Auger AES (Auger Electron Spectroscopy).
- Espectroscopia XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).
- Espectroscopia SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy).

Los principales resultados fueron los siguientes:

- Evaluación de cloruros y sulfuros por medio análisis químicos por vía humedad y por microsonda
- Identificación de productos de corrosión por medio de IR , DRX y Mossbauer.
- Formación de fases relacionadas al tiempo y agresividad atmosférica.
- Identificación de la ubicación de los elementos S, Cl, P y Na en los productos de corrosión con la microsonda.
- Morfologías características de la akaganeita.
- Identificación de corrosión microbiológica en los productos de corrosión.

La evaluación de los cloruros ha permitido observar en qué meses se tiene la mayor presencia de cloruros, teniendo más concentración en la época de los Nortes que en la de huracanes, en los lugares que son afectados por los Nortes.

Los lugares de estudio se clasificaron de acuerdo a las mediciones de cloruros, sulfatos, humedad y pérdida de peso del acero.

En cuanto al seguimiento con análisis infrarrojo (IR) de la cinética de corrosión, se obtuvo en campo qué productos de corrosión se forman en cada zona y en qué tiempo. Por ejemplo en Campeche, Camp. a 4 km. del mar se forma primero la lepidocrocita en la banda de 1020 y después se forma la otra banda de 750. A 4 meses se presenta además la goetita en poca cantidad en la banda de 890, a 7 meses se presenta la otra banda de 790 de la goetita. La presencia de goetita se estabiliza a partir de un año, esto se observa en los espectros de un año, dos y tres años en que ya no cambian sus espectros de la lepidocrocita y goetita.

En Campeche a 10 metros del mar, al final del primer mes se tienen muchos productos de corrosión amorfos y poca lepidocrocita, a dos meses se presenta la goetita en sus dos bandas.

En la zona industrial marina de Coatzacoalcos se presenta la goetita mayoritariamente y poca lepidocrocita en la banda de 1020. Esto es importante porque en la literatura aparece que el primer producto es siempre lepidocrocita, aquí se encuentra que la formación de fases es de acuerdo a la agresividad lo cual no está reportado en la literatura. Esto esclarece qué compuestos se forman primero en cada zona. Además IR muestra la presencia de sulfato de sodio en la banda de 1120 y la presencia de akaganeita en los lugares que son afectados fuertemente por los cloruros.

Con espectroscopia Auger AES (Auger Electron Spectroscopy) se obtuvieron las composiciones químicas de los compuestos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La espectroscopia XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) confirmó la composición de estos compuestos así como la posible existencia de  $\text{FeO}$  y  $\text{FeOOH}$ . Con la espectroscopia SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) se detectaron fragmentos iónicos  $\text{OH}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}$  y  $\text{FeO}$ .

Con espectroscopia Mossbauer se comprobó la presencia de la akaganeita en el interior de los óxidos. Con IR cuando la akaganeita se presentaba en poca cantidad, la banda de 850 donde se presenta es minimizada por la goetita, el pico de la banda que se observa es débil y pequeño.

Con difracción de rayos X se encuentra la akaganeita en el interior de la capa de productos de corrosión, además se identifica a la magnetita, lepidocrocita y goetita.

Con microscopio electrónico de barrido (microsonda).

Se dio seguimiento a las morfologías conforme se iban presentado mes a mes además de analizarlas. Con el análisis hecho con la microsonda, se localizó la ubicación preferente de algunos elementos. Por ejemplo: Na, C, P y S se localizan en el exterior de la capa de los productos de corrosión. El cloruro viaja al interior de la capa de productos de corrosión y se localiza en mayor porcentaje en el interior de la capa de óxidos. Estos elementos pueden disminuir o acelerar la agresividad de la corrosión como es el caso hallado en que el sulfato reacciona con el sodio para formar el sulfato de sodio inhibiendo la corrosión atmosférica.

La presencia de carbono y de fósforo asociadas a morfologías particulares sólo pueden ser explicadas si está presente la corrosión inducida por microorganismos (MIC). Así mismo la presencia del sodio y el azufre dentro del interior de los productos de corrosión sólo puede atribuirse a MIC.

La ubicación de estos elementos no estaba reportado en la literatura y se proponen mecanismos de reacción que podrían efectuarse en la capa de los productos de corrosión.

En los lugares que son influenciados fuertemente por la atmósfera marina, los cloruros se localizan en mayor cantidad en el interior de los productos de corrosión. Su presencia se asocia a unas morfologías características las cuales, no había sido reportada en la literatura y se atribuyen en este estudio a la akaganeíta, su presencia de este compuesto fue confirmada por Difracción de rayos X, IR y Mossbauer.

El uso de varias técnicas permitió complementar la información proporcionadas por cada una de ellas, obteniendo un panorama más completo de la corrosión donde hubo oportunidad de aplicarlas.

## INTRODUCCIÓN

El Programa de Corrosión del Golfo de México fue una iniciativa que reunió una red de investigadores del país para desarrollar investigaciones en problemas de corrosión en el Golfo de México. El programa tiene su sede en la Universidad Autónoma de Campeche y han participado investigadores de diferentes estados: Campeche, Morelos, San Luis Potosí, Veracruz, Estado de México y el Distrito Federal. En 1993 se inició un proyecto de investigación para el estudio de la corrosividad atmosférica en el Golfo de México. La investigación ha consistido en estudiar la corrosión atmosférica del hierro en varios sitios distribuidos a lo largo de las costas del Golfo. En algunos lugares se tiene más de cuatro años obteniendo datos de la corrosión atmosférica.

## OBJETIVOS

1. Determinar los datos básicos de velocidad de corrosión anual de los materiales estructurales Al, Cu, Fe(acero) y Zn. Enfocando este estudio al acero.
2. Elaboración del Mapa de Corrosividad Atmosférica del Golfo de México.
3. Realizar el seguimiento de la agresividad atmosférica en la zona mediante la cuantificación mensual de los parámetros climatológicos y ambientales que intervienen en la corrosión
4. Utilizar la microsonda como herramienta para analizar la corrosión atmosférica, observar las morfologías y la fijación de los contaminantes atmosféricos en los productos de corrosión.
5. Analizar con FTIR los productos de corrosión en la atmósfera urbana, marina, industrial - marina y urbano - marina. Para estudiar la cinética de formación en distintos tipos de atmósferas.
6. Usar otras técnicas de apoyo como: difracción de rayos X, espectroscopia de electrones Auger y espectroscopia Mossbauer para comprobar la cinética de formación de los productos de corrosión

La investigación que se propuso estudia la corrosión atmosférica con dos enfoques: uno que sigue estrictamente la metodología estándar internacional aplicable a la caracterización de la corrosión atmosférica y otro, dedicado a explotar al máximo la potencialidad de generación de conocimientos científicos nuevos, con la introducción de técnicas como espectroscopia infrarroja (IR), microscopio electrónico de barrido (MEB) asistido con EDS (espectrómetro de energía dispersiva) y WDS (espectrómetro de longitud de onda dispersiva), difracción de rayos X, análisis Auger y espectroscopia Mossbauer.

En este trabajo se presentan los resultados por temas de investigación que han permitido clasificar la atmósfera en las Ciudades de Campeche, Ciudad del Carmen, Jalapa, Veracruz, Minatitlán y Coatzacoalcos, Ver. Se presentan también los resultados de los estudios con análisis de infrarrojo, difracción de rayos X, Auger y MEB.

## INTRODUCCIÓN

El Programa de Corrosión del Golfo de México fue una iniciativa que reunió una red de investigadores del país para desarrollar investigaciones en problemas de corrosión en el Golfo de México. El programa tiene su sede en la Universidad Autónoma de Campeche y han participado investigadores de diferentes estados: Campeche, Morelos, San Luis Potosí, Veracruz, Estado de México y el Distrito Federal. En 1993 se inició un proyecto de investigación para el estudio de la corrosividad atmosférica en el Golfo de México. La investigación ha consistido en estudiar la corrosión atmosférica del hierro en varios sitios distribuidos a lo largo de las costas del Golfo. En algunos lugares se tiene más de cuatro años obteniendo datos de la corrosión atmosférica.

## OBJETIVOS

1. Determinar los datos básicos de velocidad de corrosión anual de los materiales estructurales Al, Cu, Fe(acero) y Zn. Enfocando este estudio al acero.
2. Elaboración del Mapa de Corrosividad Atmosférica del Golfo de México.
3. Realizar el seguimiento de la agresividad atmosférica en la zona mediante la cuantificación mensual de los parámetros climatológicos y ambientales que intervienen en la corrosión
4. Utilizar la microsonda como herramienta para analizar la corrosión atmosférica, observar las morfologías y la fijación de los contaminantes atmosféricos en los productos de corrosión.
5. Analizar con FTIR los productos de corrosión en la atmósfera urbana, marina, industrial - marina y urbano - marina. Para estudiar la cinética de formación en distintos tipos de atmósferas.
6. Usar otras técnicas de apoyo como: difracción de rayos X, espectroscopia de electrones Auger y espectroscopia Mossbauer para comprobar la cinética de formación de los productos de corrosión

La investigación que se propuso estudia la corrosión atmosférica con dos enfoques: uno que sigue estrictamente la metodología estándar internacional aplicable a la caracterización de la corrosión atmosférica y otro, dedicado a explotar al máximo la potencialidad de generación de conocimientos científicos nuevos, con la introducción de técnicas como espectroscopia infrarroja (IR), microscopio electrónico de barrido (MEB) asistido con EDS (espectrómetro de energía dispersiva) y WDS (espectrómetro de longitud de onda dispersiva), difracción de rayos X, análisis Auger y espectroscopia Mossbauer.

En este trabajo se presentan los resultados por temas de investigación que han permitido clasificar la atmósfera en las Ciudades de Campeche, Ciudad del Carmen, Jalapa, Veracruz, Minatitlán y Coatzacoalcos, Ver. Se presentan también los resultados de los estudios con análisis de infrarrojo, difracción de rayos X, Auger y MEB.

La agresividad atmosférica es tan alta en algunos lugares del Golfo que casi todo el acero estructural, se corroe en tiempos relativamente cortos si no se protege adecuadamente. En algunas industrias de Coatzacoalcos, Ver. el proceso por el manejo de líquidos corrosivos está controlado. Pero no así el efecto de la corrosión atmosférica que provoca graves pérdidas, habiendo explosiones de ductos y refinerías, como ha sucedido en la planta de clorados en complejo petroquímico de Pajaritos, la explosión del ducto en el poblado llamado "Plátano y Cacao" del estado de Tabasco y la destrucción de la refinería de Cactus, Chis. La evaluación realizada con este estudio ha demostrado que en las ciudades de Veracruz y Coatzacoalcos, la corrosión atmosférica es de las más altas del país. Por lo que es vital profundizar los estudios, difundir los conocimientos básicos de corrosión y adecuar un mantenimiento eficaz. Además de las pérdidas materiales existe una pérdida no cuantificable, las pérdidas de vidas humanas a causa de la corrosión.

La importancia de los estudios sobre la corrosión atmosférica de los metales radica en que aproximadamente el 80% del metal producido queda expuesto en la atmósfera y el 50% de las pérdidas totales por corrosión, se le atribuyen a la corrosión atmosférica<sup>1</sup>.

En la lucha contra la corrosión atmosférica destaca la necesidad de disponer de datos sobre el comportamiento de materiales metálicos, con el fin de mejorar su rendimiento. Es de mucha utilidad<sup>1</sup> la realización sistemática de amplios programas en los que se obtengan datos sobre un gran número de materiales y sistemas de protección. Esta idea motivó a instalar varias estaciones, con estas estaciones instaladas se tiene una visión general del Golfo de México<sup>2</sup> y los datos se podrá predecir el comportamiento de los materiales metálicos y recubrimientos expuestos a la atmósfera<sup>3-12</sup>.

Cabe aclarar que dentro de este escenario, el presente proyecto es solo una parte del programa. Es de interés obtener datos sobre la velocidad de corrosión de los metales en las atmósferas del país. Los datos obtenidos pueden servir de base para los proyectos que se hagan sobre la vida probable del hierro para usarse en determinados ambientes corrosivos del Golfo de México.

## REFERENCIAS

1. Morcillo, M. "Red de estaciones de ensayos de corrosión atmosférica del CENIM. En España". Rev. Metal CENIM. Vol. 11(1975) Num.2. p 82 – 87.
2. Morcillo, M. y Feliu, S. Mapas de España de corrosividad Atmosférica. (Editores). Programa CYTED, Madrid, 1993.
3. ISO 9223 Corrosion of metals and alloys - Classification of corrosivity of atmospheres.
4. ISO 9224 Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Guiding values for the corrosivity categories.

La agresividad atmosférica es tan alta en algunos lugares del Golfo que casi todo el acero estructural, se corroe en tiempos relativamente cortos si no se protege adecuadamente. En algunas industrias de Coatzacoalcos, Ver. el proceso por el manejo de líquidos corrosivos está controlado. Pero no así el efecto de la corrosión atmosférica que provoca graves pérdidas, habiendo explosiones de ductos y refinerías, como ha sucedido en la planta de clorados en complejo petroquímico de Pajaritos, la explosión del ducto en el poblado llamado "Plátano y Cacao" del estado de Tabasco y la destrucción de la refinería de Cactus, Chis. La evaluación realizada con este estudio ha demostrado que en las ciudades de Veracruz y Coatzacoalcos, la corrosión atmosférica es de las más altas del país. Por lo que es vital profundizar los estudios, difundir los conocimientos básicos de corrosión y adecuar un mantenimiento eficaz. Además de las pérdidas materiales existe una pérdida no cuantificable, las pérdidas de vidas humanas a causa de la corrosión.

La importancia de los estudios sobre la corrosión atmosférica de los metales radica en que aproximadamente el 80% del metal producido queda expuesto en la atmósfera y el 50% de las pérdidas totales por corrosión, se le atribuyen a la corrosión atmosférica<sup>1</sup>.

En la lucha contra la corrosión atmosférica destaca la necesidad de disponer de datos sobre el comportamiento de materiales metálicos, con el fin de mejorar su rendimiento. Es de mucha utilidad<sup>1</sup> la realización sistemática de amplios programas en los que se obtengan datos sobre un gran número de materiales y sistemas de protección. Esta idea motivó a instalar varias estaciones, con estas estaciones instaladas se tiene una visión general del Golfo de México<sup>2</sup> y los datos se podrá predecir el comportamiento de los materiales metálicos y recubrimientos expuestos a la atmósfera<sup>3-12</sup>.

Cabe aclarar que dentro de este escenario, el presente proyecto es solo una parte del programa. Es de interés obtener datos sobre la velocidad de corrosión de los metales en las atmósferas del país. Los datos obtenidos pueden servir de base para los proyectos que se hagan sobre la vida probable del hierro para usarse en determinados ambientes corrosivos del Golfo de México.

## REFERENCIAS

1. Morcillo, M. "Red de estaciones de ensayos de corrosión atmosférica del CENIM. En España". Rev. Metal CENIM. Vol. 11(1975) Num.2. p 82 – 87.
2. Morcillo, M. y Feliu, S. Mapas de España de corrosividad Atmosférica. (Editores). Programa CYTED, Madrid, 1993.
3. ISO 9223 Corrosion of metals and alloys - Classification of corrosivity of atmospheres.
4. ISO 9224 Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Guiding values for the corrosivity categories.

5. ISO 9225 Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Measurement of pollution.
6. ISO 9226 Corrosion of metals and alloys - corrosivity of atmospheres - Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity
7. F. H. Haynie, J. P. Upham, Corrosion in Natural Environments, (ASTM/ STP 553; S. W. Dean De.; Philadelphia 1974): p. 33
8. J Genesca "Corrosión y medio Ambiente. Incidencia de la Corrosión sobre el medio ambiente". Memorias del primer Taller Internacional de Corrosión Mérida Yucatán marzo de 1992 p 17.
9. J Genesca, L. S. Hernández, L. Mariaca, C. Rodríguez y J. Uruchurtu." Resultados Preliminares del Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica (Proyecto MICAT) Sección México Memorias del primer Taller Internacional de Corrosión Mérida Yucatán marzo de 1992 p 68.
10. J. Genesca y C. Rodríguez."Calibración de la Agresividad de una Atmósfera" Memorias del primer Taller Internacional de Corrosión Mérida Yucatán marzo de 1992 p 56.
11. L. S. Hernández, M. Morcillo, "El efecto de la Contaminación atmosférica en el Deterioro de Sistemas de Pinturas" Memorias del primer Taller Internacional de Corrosión Mérida Yucatán marzo de 1992 p 88
12. J. A. González, (Editor), "Teoría y Práctica de la Lucha contra la Corrosión", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1984

## CAPÍTULO I METODOLOGÍA Ó TÉCNICA EXPERIMENTAL

### I. 1 INSTALACIÓN DE LAS ESTACIONES DE ENSAYO.

Las estaciones de ensayo fueron colocadas siguiendo la norma ISO 8565<sup>8</sup>. En cada sitio se colocó un pupitre metálico con orientación hacia la costa. Sobre los pupitres, fueron colocadas 16 probetas metálicas de cada material: Al, Cu, Fe(acero) y Zn (de dimensiones de 10 x 15 cm.), con un ángulo de inclinación de 45°. Véase figura 1 y 2.

La medida de los contaminantes se evaluó bajo la norma ISO 9225.

Al inicio se colocó un panel en la ciudad de Campeche a 4 Km de la costa en las estaciones del servicio meteorológico, considerando que este sitio podía aportar suficiente información sobre el panorama general del Golfo de México. Los primeros resultados mostraron que existían pocos contaminantes de cloruros y bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en este sitio. Se colocaron paneles en otros sitios Jalapa, Minatitlán, Coatzacoalcos y Veracruz, Ver. Cunduacán, Tab., Cd. del Carmen y Campeche, Camp. buscando tener lugares de que permitieran tener un panorama completo de la agresividad atmosférica en el Golfo de México. Dada la importancia estratégica de esta zona, los estudios continúan.

### I. 2 ELECCIÓN DEL SITIO DE EXPOSICIÓN.

Los sitios de muestreo fueron elegidos por su importancia económica y por sus características climatológicas, abarcando distintos tipos de atmósferas urbanas, marinas e industriales. Por ejemplo Jalapa presenta condiciones de alta humedad, clima fresco y baja contaminación de cloruros y SO<sub>2</sub>. Veracruz es una ciudad pegada al mar sin contaminación industrial pero con fuerte influencia marina, Coatzacoalcos presenta influencia marina y es influenciada por la contaminación de las industrias que esta ubicadas en la zona. Campeche también es una ciudad costera por lo que se esperaba estuviera afectada por la influencia marina, sin embargo a poca distancia del mar pierde su influencia marina.

### I. 3 SITIOS DE ESTUDIO.

Tabla 1

| Ubicación de los pupitres                                                                | Distancia a la costa                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CRIP (Centro Regional de Investigaciones Pesqueras). en Campeche, Camp                   | A 10 metros de la costa                                                                              |
| PCGM (Programa de Corrosión del Golfo de México). En Campeche, Camp.                     | A 300 metros de la costa                                                                             |
| SMN (Servicio Meteorológico Nacional). En Campeche, Camp                                 | A 4 kilómetros de la costa                                                                           |
| Cd. del Carmen (Isla Aguada)                                                             | A 800m de la costa                                                                                   |
| VERACRUZ Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana. En Veracruz, Ver. (IIUV) | A 300 metros de la costa                                                                             |
| VERACRUZ Instituto Tecnológico Regional de Veracruz. (ITV)                               | A 800 de la costa                                                                                    |
| COATZ. Centro de Bachillerato Industrial y de Servicios No 79. En Coatzacoalcos, Ver     | A 800 metros de la costa a una distancia aproximada de 10 km al oeste de los complejos petroquímicos |
| MINA. Tecnológico Regional de Minatitlán, Minatitlán Ver.                                | A 20 kilómetros de la costa ubicado del lado norte de la refinería Lázaro Cárdenas                   |
| JALAPA campus de la Universidad Veracruzana. En Jalapa Ver.                              | A 60 kilómetros aproximadamente de la costa                                                          |

En estimación previa de acuerdo a la cercanía del mar y fuentes contaminantes de la industria se creía que se tendría una atmósfera marina para Campeche y Veracruz, industrial-marina para los complejos petroquímicos de Coatzacoalcos y urbana para Jalapa

### I, 4 MATERIALES.

El acero que se uso es un acero comercial AISI 1010, porque no se tuvo las condiciones de tener una fabricación de acero especial para este estudio. La composición metalúrgica es la que muestra el siguiente análisis químico, el cual fue realizado en el laboratorio del Instituto Mexicano del Petróleo.

|                |                  |                |                  |
|----------------|------------------|----------------|------------------|
| Carbono - 0.13 | silicio - 0.02   | Azufre - 0.023 | Fósforo - 0.020  |
| Cromo - 0.04   | molibdeno -0.008 | Níquel - 0.04  | manganeso - 0.52 |

Las placas se prepararon y se colocaron con un ángulo de inclinación de 45° de acuerdo a las normas ASTM G – 50 y las normas ISO 8565 1992(E), las medidas de las placas fueron de 10 cm. de ancho x 15 cm. de longitud y 4 mm. de espesor de acero de bajo carbono.

### I. 5 DETERMINACIÓN DE CLORUROS Y SULFATOS.

Para la determinación de la salinidad del aire se uso el método de la candela húmeda y para la determinación del SO<sub>2</sub> se usaron los platos de PbO<sub>2</sub> ambos métodos especificados en la norma ISO 9225:1992<sup>6</sup>.

## I. 6 ANÁLISIS CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

El análisis con difracción de rayos X se hizo en un equipo Siemens (D 5000), se utilizó un rayo monocromático de Cu ( $\lambda = 1.541\text{\AA}$ ). El ángulo de inclinación del haz incidente fue de 5 grados con una velocidad de registro de 2.4 grados y con un paso de 0.01 grado y una rejilla de divergencia de 1mm. Las fases presentes, en los productos de corrosión fueron identificadas con el programa DIFFRACT. El campo difraccional fue de 5 - 80 ( $2\theta$ ).

## I. 7 ESTUDIOS DE MORFOLOGÍA Y ANÁLISIS QUÍMICO CON MICROSONDA.

Para el estudio de la morfología y análisis químico se uso el microscopio electrónico de barrido JEOL 4000 asistido con EDS y WDS (microsonda), a las probetas expuestas no les realizó ningún procedimiento químico tal como se retiraron fueron estudiadas en la microsonda. Las fotografías que se tomaron traen escala en micras  $1\text{mm} = 1000$  micras.

Aparte de las placas que marca la norma, se prepararon 25 placas pequeñas más, de 4 centímetros de ancho, 5 centímetros de longitud y 0.35 centímetros de espesor. Las cuales fueron lijadas con lija 600, lavadas y secadas. Una probeta no se expuso al medio ambiente, para tenerla como blanco. esta se le hicieron 8 microanálisis con la microsonda para obtener el análisis químico promedio de la matriz de referencia y comparar los resultados que se fueran obteniendo en las probetas expuestas:

Tabla 2 microanálisis en la microsonda de la probeta de acero, sin exponerse.

| Elemento |       |       |       |       |       |       | Promedio |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------|
| C        | 4.97  | 4.06  | 4.67  | 4.45  | 4.54  | 5.62  | 4.71     |
| Fe       | 94.82 | 95.76 | 95.00 | 95.25 | 95.33 | 94.27 | 95.07    |
| O        | 0.00  | 0.00  | 0.09  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.01     |
| S        | 0.06  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.05  | 0.01     |
| Cl       | 0.00  | 0.04  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00     |
| Na       | 0.00  | 0.00  | 0.11  | 0.00  | 0.06  | 0.00  | 0.02     |
| K        | 0.00  | 0.05  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00     |
| Ca       | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00     |
| Si       | 0.16  | 0.07  | 0.13  | 0.09  | 0.05  | 0.06  | 0.09     |
| Al       | 0.00  | 0.03  | 0.00  | 0.03  | 0.03  | 0.00  | 0.01     |
| P        | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00     |
| Mn       | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.18  | 0.00  | 0.00  | 0.03     |

El alto carbono 4.7% se puede deber a la falta de un buen vacío y por contaminación de la muestra (comunicación verbal con los técnicos de JEOL). Fe = 95.07; O<sub>2</sub> = 0.015; C = 4.71; S = 0.01; Cl = 0.006; Na 0.02; K = 0.008% en peso.

Las 24 placas pequeñas restantes se expusieron al medio ambiente en la estación meteorológica de campeche del Servicio Meteorológico Nacional para estudios de corrosión por medio de técnicas de superficie. De ellas se retiraron 2 probetas cada mes, una probeta

de cada mes de retiro fue utilizada para realizar estudios mensuales de morfología con el apoyo de la microsonda y la otra para estudios de cinética con espectroscopia IR.

#### I. 8 ANÁLISIS CON ANÁLISIS INFRARROJO (IR)

Con IR se realizaron análisis mensuales a cada una de las placas que se retiraron mes a mes. Se rasparon los productos de corrosión y los óxidos raspados se molieron en mortero de ágata, se peso 5 mg de cada óxido raspado, se mezcló con 50 mg de KBr (bromuro de potasio) y nuevamente se molió la mezcla en otro mortero de ágata.

Después se procedió a colocar los polvos en el cono del instrumento infrarrojo para obtener el espectro.

La técnica usada fue de reflectancia difusa.

Más información sobre las técnicas descritas se encuentra en el apéndice.

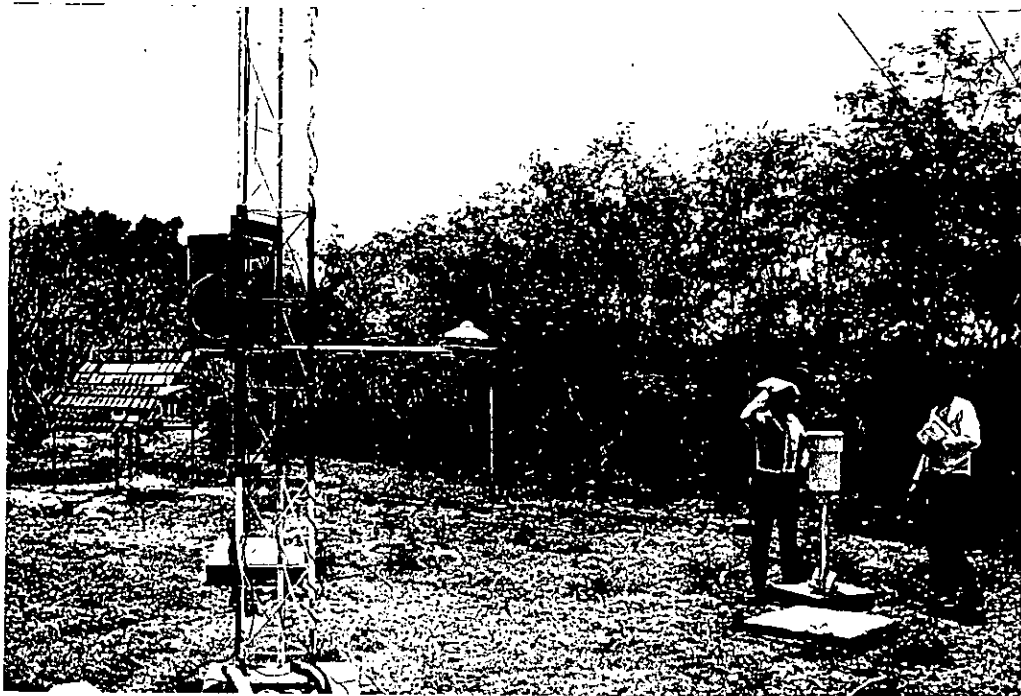


Figura 1 pupitre instalado en instalaciones del SMN de Campeche.



Figura 2 ubicación de las placas de 10 x 15 cm. de Al, Zn, Cu y Fe (acero). En el pupitre en la parte inferior se colocaron placas de acero de 4 X 5 cm. Para observación y análisis con la microsonda (MEB). Sitio SMN (Servicio Meteorológico Nacional)

## CAPITULO II EVALUACIÓN DE LA CORROSIVIDAD ATMOSFÉRICA EN EL GOLFO DE MÉXICO

### II. 1 INTRODUCCIÓN.

La zona geoeconómica del Golfo de México, es una región de gran importancia estratégica para nuestro país. En ella se encuentran establecidas numerosas ciudades, en las cuales se desarrolla una importante actividad industrial. El clima tropical prevaleciente en la zona, con temperaturas que en verano alcanzan los 40 °C y una humedad relativa superior al 80 % provoca la aparición de condiciones atmosféricas agresivas que aceleran los procesos de corrosión de la infraestructura existente en la región. La cual esta constituida principalmente por puertos, plantas industriales y de generación de energía eléctrica (convencional y nuclear), además de importantes instalaciones para la extracción, refinamiento, almacenamiento y transporte del petróleo y sus derivados.

Con estas condiciones, se considera que las pérdidas económicas que la corrosión atmosférica provoca en la zona, son cuantiosas. Además, sus efectos se ven incrementados por la constante emisión de contaminantes industriales a la atmósfera, tales como: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, H<sub>2</sub>S y compuestos de hidrocarburos. Los cuales son dispersados por los vientos y junto con los aerosoles marinos, provocan fuerte deterioro de todas las estructuras metálicas expuestas al medio ambiente.

La corrosión atmosférica sobre los metales tiene que ver principalmente con la interacción del oxígeno y la humedad con las aleaciones metálicas. Las reacciones químicas involucradas en este fenómeno son aceleradas cuando se incorporan en ellas el cloruro de sodio de la brisa marina y el bióxido de azufre de la actividad industrial. Hay otros agentes naturales o industriales que pueden acelerar los procesos corrosivos. Existe también, una influencia muy significativa de los parámetros meteorológicos de cada localidad: velocidad y dirección de los vientos, temperaturas, humedad, insolación, lluvias, etc<sup>1</sup>.

La acción de la atmósfera sobre los metales y otros materiales constituye uno de los mayores problemas económicos planteados por la corrosión. Cualquier medida en la prevención del fenómeno, aunque represente únicamente un éxito parcial, puede significar el ahorro de cuantiosas sumas de dinero, la prolongación de la vida útil de una estructura y una mayor seguridad en su servicio. Evidentemente ayudará a una planificación de las medidas anticorrosivas el conocimiento de los factores que influyen, en la corrosividad de las atmósferas y en la vida útil de los materiales a ellas expuestos<sup>2</sup>.

Entre los factores responsables de la corrosión atmosférica, destacan los parámetros meteorológicos y de contaminación. Siendo del mayor interés el planteamiento de relaciones cuantitativas entre esos parámetros y la corrosión. Sin embargo, una serie de incertidumbres acompañan a las predicciones de corrosión atmosférica y de los costos económicos de la contaminación, desde el punto de vista del deterioro de los materiales. Las predicciones de corrosión o de agresividad de las atmósferas, pueden servir de orientación respecto a las medidas protectoras a adoptar para la conservación de una estructura metálica en la planificación de una obra, para especificar el metal o aleación a utilizar, tipo y características de un posible recubrimiento protector, frecuencia del mantenimiento, etc. Un parámetro muy

significativo, para las predicciones de corrosión en la atmósfera, es el valor de la corrosión durante el primer año de exposición. Los datos de corrosión anual, además de proporcionar información objetiva y cuantitativa acerca de la corrosividad de las atmósferas, facilitan la clasificación de éstas. Pueden servir de referencia, a la hora de elegir el sistema de protección, por ejemplo: para especificar el grosor de un determinado recubrimiento, a aplicar sobre el acero, la preparación superficial, previa a la aplicación de un recubrimiento metálico de pintura y el periodo de mantenimiento. Permiten también realizar extrapolaciones para periodos mucho más prolongados. Las extrapolaciones son inmediatas cuando un material se corroe a velocidad prácticamente constante. No obstante, las extrapolaciones lineales suelen dar con muchos metales valores más elevados que los reales<sup>2</sup>.

La corrosión se define como, la destrucción o deterioro de un material a causa de la reacción con el medio ambiente<sup>3</sup>. Algunos investigadores insisten en que la definición debe ser restringida a los metales, pero frecuentemente se enfoca a los metales y no metales para dar solución a los problemas. En el campo de la corrosión se incluyen estudios de metales, cerámicos y polímeros. Un ejemplo de esto es el deterioro de las pinturas y hules a causa de los rayos solares. Otro ejemplo lo constituyen los ladrillos refractarios en los hornos de fabricación de metales, los cuales son atacados por el metal o las escorias líquidas (corrosión del metal líquido)<sup>3</sup>.

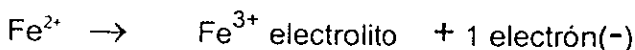
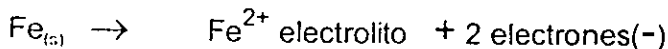
La corrosión se define como la metalurgia en reversa<sup>3</sup>, los procesos metalúrgicos sirven para procesar los minerales a un estado metálico útil para el hombre. La corrosión lleva al metal a su estado nativo. Prácticamente todos los medios son corrosivos en algún grado, ejemplo de ello es el aire y mezclas de aire, aguas naturales, de minas, saladas, e industriales. Vapores de gases como los cloruros, ácido clorhídrico, amoniacos, sulfuros, ácido sulfhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y gases de combustibles, las atmósferas rurales urbanas e industriales, álcalis y una variedad de residuos de comidas. Generalmente los materiales inorgánicos son más corrosivos que los orgánicos, por ejemplo: la corrosión en la industria del petróleo es debida al cloruro de sodio, sulfuros, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y agua, y no al aceite o gasolina<sup>3</sup>.

## II. 2 REACCIONES ELECTROQUÍMICAS.

El proceso de corrosión es un proceso espontáneo de disminución de la energía libre del metal. Que sólo ocurre y progresa cuando existe una capa de electrolito (esto es, la humedad en presencia de iones), que origina los dos tipos de reacciones en la interface metal/electrolito, anódica y catódica, las cuales son denominadas semirreacciones. Coexisten una zona anódica, una zona catódica y un electrólito.

El ánodo es la porción de la superficie metálica donde se efectúa la corrosión y en la cual se liberan los electrones, a consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito<sup>4</sup>.

Reacción Anódica (pérdida de electrones u oxidación del metal), las reacciones que suceden en el ánodo son por ejemplo:

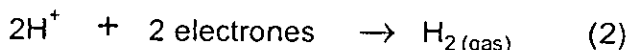


Son reacciones de oxidación. En el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la solución.

El cátodo es la zona donde se efectúa la reducción, es la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito.

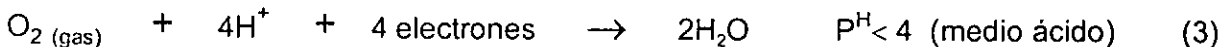
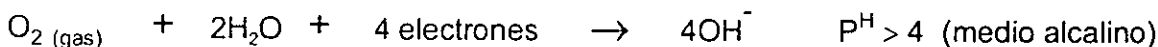
Reacción Catódica (Consumo de electrones en el proceso de reducción):

Las reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son:

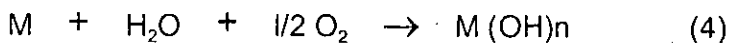


El oxígeno participa como agente oxidante, de acuerdo a la siguiente reacción:

Reducción de oxígeno.



Sobre la superficie metálica existen dos zonas, la anódica y la catódica en las cuales se desarrollan las semirreacciones (1) y (3). La reacción en el caso de la corrosión de un metal se puede representar de la forma:



Son reacciones de reducción. En el cátodo la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal, cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo.

Si en esta reacción no está presente uno de los componentes, agua ó humedad y el oxidante el proceso de corrosión no ocurre. Para que se realice la corrosión atmosférica deben cumplirse los siguientes requerimientos<sup>4,5</sup>:

1. Existencia de dos áreas (dos electrodos) en la superficie metálicas, que funcionen como cátodo y como ánodo.
2. Debe haber una diferencia de potencial eléctrico entre estos dos electrodos (ánodo y cátodo).
3. Debe existir un circuito electrónico entre ambos electrodos.

4. Es necesaria la presencia de un electrolito conductor iónico de la electricidad, sobre la superficie metálica (capa húmeda).

La corrosión más frecuente es electroquímica, resulta de la formación de zonas anódicas y catódicas sobre la superficie metálica. Al cambiar continuamente de posición estas zonas anódicas y catódicas, llega un momento que el metal se disuelve continuamente. ¿Porqué se efectúa este cambio?. Porque el ánodo al oxidarse pasa a un estado de cátodo con respecto al interior del metal y de las áreas vecinas.

## II. 3 DEFINICIÓN DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA Y EVALUACIÓN.

La corrosión atmosférica por su naturaleza es un proceso electroquímico, que involucra una ó varias reacciones electrolíticas. Ésta es una reacción que se desarrolla en la interface metal – ambiente. Es equivalente al transporte de cargas entre un conductor eléctrico (el metal) y otro de tipo iónico, constituido por la capa húmeda del electrolito sobre la superficie metálica. El electrolito contiene iones como cloruros, sulfatos, hidróxidos, hidruros, nitratos y otros. El intercambio de cargas, surge debido a la diferencia de potenciales en la superficie metálica. El valor es distinto para cada metal, según su estructura electrónica y estado termodinámico, que depende del exceso de energía libre.

Desde el punto de vista termodinámico, el estado estable de los metales corresponde a la composición química de sus minerales de origen. Los metales puros una vez expuestos al ambiente agresivo se corroerán, formando productos de corrosión, de composición parecida a sus minerales de origen para disminuir el exceso de energía que acumulan durante su producción. Sólo los metales nobles como el oro, el platino y otros que se encuentran en la naturaleza en forma metálica pura, no se corroen en el medio ambiente porque se encuentran en estado estable.

Para caracterizar la atmósfera con relación a su agresividad se toma como factores claves de la corrosión: el tiempo de humectación, los niveles de  $\text{SO}_2$  y de  $\text{NaCl}$ . El mojado de la superficie metálica, puede ser debido a muchos factores como: lluvia, nieve, alta humedad relativa, rocío, niebla etc.

Como una estimación del tiempo de humectación calculado ( $\tau$ ) de una superficie que se corroe, se considera que la humedad relativa (HR), debe ser  $\geq 80\%$  y la temperatura  $> 0^\circ\text{C}$ . Este tiempo de humectación no corresponde necesariamente con el 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 el tipo de contaminantes y otros factores<sup>5</sup>.

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. Teniendo en cuenta que la confiabilidad del tiempo de humectación calculado, disminuye con el grado de "abrigo" de la superficie metálica.

El factor más importante para una categoría con particular de tiempo de humectación, es el nivel de contaminación por  $\text{SO}_2$  y el NaCl.

#### II.4 CLASIFICACIÓN DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFÉRICA.

La corrosividad se expresa como la parte numérica del código de la categoría corrosiva (por ejemplo 1 en lugar de C1) ISO 9223:1992 (E), ISO 9225:1992<sup>6</sup>. (Ver tabla 8).

Para comprender la clasificación de la corrosividad, es necesario conocer y familiarizarse con el lenguaje usado en la organización de los niveles de humedad y contaminación. Para lo cual se presentan las tablas 3, 4, 5, 6, 7 y 8 obtenidas de las normas internacionales **ISO 9223: 1992**<sup>7</sup>.

La clasificación de la agresividad atmosférica fue hecha de acuerdo a la norma ISO 9223:1992<sup>7</sup>, la cual relaciona la corrosividad atmosférica en función del complejo temperatura-humedad relativa (tiempo de humectación), con la presencia de los contaminantes atmosféricos NaCl y  $\text{SO}_2$ . Los niveles de contaminantes atmosféricos fueron medidos empleando la metodología ISO 9225:1992, mediante las técnicas de la Mecha Húmeda para el NaCl (categorías S) y del Plato de Sulfatación para el  $\text{SO}_2$  categorías P).

El tiempo de humectación ( $\tau$ ), fue obtenido a partir de gráficas de temperatura-humedad relativa. Tomando el criterio de la formación de una capa de humedad sobre la superficie metálica, cuando la humedad relativa es superior al 80 % y la temperatura mayor a 0 °C.

Tabla 3 CLASIFICACIÓN DEL TIEMPO DE HUMECTACIÓN DE SUPERFICIES METÁLICAS. Muestra el número de horas de humedad relativa arriba del 80%.

| CATEGORÍA | TIEMPO DE HUMECTACIÓN |         |
|-----------|-----------------------|---------|
|           | HORAS/AÑO             | % AÑO   |
| $\tau_1$  | < 10                  | < 0.1   |
| $\tau_2$  | 10-250                | 0.1 - 3 |
| $\tau_3$  | 250-2500              | 3 - 30  |
| $\tau_4$  | 2500-5500             | 30 - 60 |
| $\tau_5$  | > 5500                | > 60    |

Tabla 4 CLASIFICACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR EL NIVEL DE  $\text{SO}_2$

| CATEGORÍA      | VELOCIDAD DE DEPOSITACIÓN              | CONCENTRACIÓN $\text{SO}_2$ |
|----------------|----------------------------------------|-----------------------------|
|                | $\text{SO}_2$<br>Mg/m <sup>2</sup> día | mg/m <sup>3</sup>           |
| P <sub>0</sub> | < 10                                   | < 0.012                     |
| P <sub>1</sub> | 10-35                                  | 0.012 - 0.04                |
| P <sub>2</sub> | 35-80                                  | 0.04 - 0.09                 |
| P <sub>3</sub> | > 80                                   | > 0.09                      |

Tabla 5 CLASIFICACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR NaCl.

| CATEGORÍA      | VELOCIDAD DE DEPOSITACIÓN DE NaCl<br>mg/m <sup>2</sup> día. |
|----------------|-------------------------------------------------------------|
| S <sub>0</sub> | < 3                                                         |
| S <sub>1</sub> | 3 - 60                                                      |
| S <sub>2</sub> | 60 - 300                                                    |
| S <sub>3</sub> | >300 - 1500                                                 |

Muestra la concentración de cloruros en el aire. ISO 9223: 1992<sup>6</sup>

Tabla 6. CATEGORÍA DE LA CORROSIVIDAD DE LAS ATMÓSFERAS.

| CATEGORÍA. | CORROSIVIDAD. |
|------------|---------------|
| C 1        | Muy baja      |
| C 2        | Baja          |
| C 3        | Media         |
| C 4        | Alta          |
| C 5        | Muy alta      |

Tabla 7.VELOCIDADES DE CORROSIÓN PARA EL PRIMER AÑO DE EXPOSICIÓN PARA LAS DIFERENTES CATEGORÍAS DE CORROSIVIDAD. Muestra, las pérdidas de peso que se tienen en los metales descritos para cada agresividad.

| Categoría. | Unidades.                     | Acero al Carbón.                                  | Zinc.                                              | Cobre.                                             | Aluminio.                    |
|------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------|
| C 1        | g/ (m <sup>2</sup> a)<br>μm/a | V <sub>corr</sub> < 10<br>V <sub>corr</sub> < 1.3 | V <sub>corr</sub> < 0.7<br>V <sub>corr</sub> < 0.1 | V <sub>corr</sub> < 0.9<br>V <sub>corr</sub> < 0.1 | Despreciable<br>-            |
| C 2        | g/ (m <sup>2</sup> a)<br>μm/a | 10 - 200<br>1.3 - 25                              | 0.7 - 5<br>0.1 - 0.7                               | 0.9 - 5<br>0.1 - 0.6                               | V <sub>corr</sub> < 0.6<br>- |
| C 3        | g/ (m <sup>2</sup> A)<br>μm/a | 200 - 400<br>25 - 50                              | 5 - 15<br>0.7 - 2.1                                | 5 - 12<br>0.6 - 1.3                                | 0.6 - 2<br>-                 |
| C 4        | g/ (m <sup>2</sup> a)<br>μm/a | 400 - 650<br>50 - 80                              | 15 - 30<br>2.1 - 4.2                               | 12 - 25<br>1.3 -2.8                                | 2 - 5<br>-                   |
| C 5        | g/ (m <sup>2</sup> a)<br>μm/a | 650 - 1500<br>80 - 200                            | 30 - 60<br>4.2 - 8.4                               | 25 - 50<br>2.8 - 5.6                               | 5 - 10<br>-                  |

\* a = año

Tabla 8. ESTIMACIÓN DE LAS CATEGORÍAS DE LA CORROSIVIDAD ATMOSFÉRICA, muestra la corrosividad, que se expresa como la parte numérica del código de la categoría corrosiva (por ejemplo 1 en lugar de C1)

Acero al carbono

|           | $\tau_1$  |       |       | $\tau_2$  |       |       | $\tau_3$  |       |       | $\tau_4$  |       |       | $\tau_5$  |       |       |
|-----------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
|           | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ |
| $P_0-P_1$ | 1         | 1     | 1 o 2 | 1         | 2     | 3 o 4 | 2 o 3     | 3 o 4 | 4     | 3         | 4     | 5     | 3 o 4     | 5     | 5     |
| $P_2$     | 1         | 1     | 1 o 2 | 1 o 2     | 2 o 3 | 3 o 4 | 3 o 4     | 3 o 4 | 4 o 5 | 4         | 4     | 5     | 4 o 5     | 5     | 5     |
| $P_3$     | 1 o 2     | 1 o 2 | 2     | 2         | 3     | 4     | 4         | 4 o 5 | 5     | 5         | 5     | 5     | 5         | 5     | 5     |

Cinc y cobre

|           | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ |
|-----------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| $P_0-P_1$ | 1         | 1     | 1     | 1         | 1 o 2 | 3     | 3         | 3     | 3 o 4 | 3         | 4     | 5     | 3 o 4     | 5     | 5     |
| $P_2$     | 1         | 1     | 1 o 2 | 1 o 2     | 2     | 3     | 3         | 3 o 4 | 4     | 3 o 4     | 4     | 5     | 4 o 5     | 5     | 5     |
| $P_3$     | 1         | 1 o 2 | 2     | 2         | 3     | 3 o 4 | 3         | 3 o 4 | 4     | 4 o 5     | 5     | 5     | 5         | 5     | 5     |

Aluminio

|           | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ | $S_0-S_1$ | $S_2$ | $S_3$ |
|-----------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| $P_0-P_1$ | 1         | 2     | 2     | 1         | 2 o 3 | 4     | 3         | 3 o 4 | 4     | 3         | 3 o 4 | 5     | 4         | 5     | 5     |
| $P_2$     | 1         | 2     | 2 o 3 | 1 o 2     | 3 o 4 | 4     | 3         | 4     | 4 o 5 | 3 o 4     | 4     | 5     | 4 o 5     | 5     | 5     |
| $P_3$     | 1         | 2 o 3 | 3     | 3 o 4     | 4     | 4     | 3 o 4     | 4     | 5     | 4 o 5     | 5     | 5     | 5         | 5     | 5     |

ISO 9223:1992 (E).

Aparte de estas normas existe una clasificación dada en el Metals Handbook<sup>9</sup> en 4 amplias categorías: marina, industrial, urbana y rural.

Tabla 9. Ambientes atmosféricos.

|            | Mg $Cl^-$ /m <sup>2</sup> día. | Mg $SO_2$ /m <sup>2</sup> día. |
|------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Marina     | 25 – 150                       | 0 – 50                         |
| Industrial | -                              | 50 - 200                       |
| Urbana     | -                              | 50 – 400                       |
| Rural      | -                              | 0 – 200                        |

## II. 5 RESULTADOS

Los primeros resultados de la evaluación del ambiente mostraron bajos cloruros y  $\text{SO}_2$ . Al inicio se pensó que los resultados de los análisis podrían estar mal hechos. Para corroborarlos se hicieron también los análisis en el laboratorio del CINVESTAV - Unidad Mérida, obteniendo los mismos resultados. Se confirmó la cantidad de cloruros previamente determinada, por lo que se empezó a buscar la razón del porque no se presentaban altos cloruros en esa zona que si bien no estaba pegada a la costa si debería ser influenciada por los cloruros provenientes del mar.

Se presentan los datos mensuales de los análisis de cloruros, hechos bajo la norma ISO de diferentes sitios en el Golfo de México. Ver tabla 10 y 11. Se usan siglas para facilitar el manejo de información.

Debido a los fuertes vientos que azotan el Golfo de México en la época de nortes, aunado a que existe arena muy fina en las costas de Veracruz, se forman verdaderas tormentas de arena. Lo que hace que las mechas húmedas colocadas en los sitios del estado de Veracruz se cubran con polvo (como se notará más adelante en el estudio de la zona industrial, en los análisis del complejo Morelos). El polvo es un fuerte receptor de humedad lo que hace que las mechas estén más tiempo húmedas, lo que origina que se incremente la captación de cloruros. Ver Tabla 10. En las épocas de nortes se incrementa la captación de cloruros

Tabla 10. Muestra las cantidades de cloruros que se tienen en distintos lugares del Golfo.  $\text{mg/m}^2$  día.

| MES        | CRIP   | SMN   | PCGM | VERACRUZ | MINA | COATZ. | JALAPA |
|------------|--------|-------|------|----------|------|--------|--------|
| AGOSTO 93  | 49.13  | 39.70 |      |          |      |        |        |
| SEPTIEMBRE | 57.43  | 9.370 |      |          |      |        |        |
| OCTUBRE    | 104.30 | 12.25 |      |          |      |        | 2.98   |
| NOVIEMBRE  | 88.21  | 14.38 |      |          |      |        | 2.98   |
| DICIEMBRE  | 81.85  | 15.32 |      |          |      |        | 4.47   |
| ENERO 94   | 76.01  | 8.540 |      |          |      |        | 4.47   |
| FEBRERO    | 74.53  | 13.56 |      |          |      |        | 5.67   |
| MARZO      | 84.55  | 25.87 |      |          |      |        | 4.61   |
| ABRIL      | 125.70 | 19.78 |      |          |      |        | 4.61   |
| MAYO       | 90.93  | 13.72 |      |          |      |        | -----  |
| JUNIO      | 66.38  | 18.63 |      |          |      |        | 3.63   |
| JULIO      | 26.38  | 5.68  |      |          |      |        | 3.91   |
| AGOSTO     | 38.84  | 11.37 |      |          |      |        | 8.52   |
| SEPTIEMBRE | 37.06  | 8.50  |      |          |      |        | 3.34   |
| OCTUBRE    | 23.76  | 4.50  |      |          |      |        | 6.73   |
| NOVIEMBRE  | 63.74  | 8.99  |      |          |      |        | 12.23  |
| DICIEMBRE  | 55.10  | 16.18 |      |          |      |        | 6.78   |
| ENERO 95   | 71.80  | 7.78  |      |          |      |        | 6.63   |
| FEBRERO    | 116.20 | 3.59  |      |          |      |        | 7.15   |
| MARZO      | 147.40 | 8.91  |      |          |      |        | 7.53   |
| ABRIL      | 82.25  | 21.34 |      |          |      |        | 1.41   |
| MAYO       | 53.13  | 11.56 |      |          |      |        | 1.41   |
| JUNIO      | 62.68  | 14.19 |      |          |      |        | 1.58   |
| JULIO      | 39.56  | 7.95  |      |          |      |        | 2.17   |

|            |        |        |       |         |       |         |       |
|------------|--------|--------|-------|---------|-------|---------|-------|
| AGOSTO     | 15.09  | 6.14   |       |         |       |         | 3.98  |
| SEPTIEMBRE | 465.73 | 6.41   |       | 67.76   | 17.90 | 48.83   | 17.89 |
| OCTUBRE *  | -----  | 52.83  | 27.56 | *478.59 | 24.09 | *793.00 | 23.94 |
| NOVIEMBRE  | 266.10 | 13.67  | 29.90 | 184.02  | 12.20 | 126.25  | 7.57  |
| DICIEMBRE  | 247.06 | 11.51  | 21.74 | 311.13  | 16.75 | 256.87  | 7.57  |
| ENERO 96   | 555.56 | 21.22  | 55.43 | 656.34  | 16.30 | 318.16  |       |
| FEBRERO    | 226.55 | 151.77 | 53.43 | 235.39  | 14.57 | 129.57  |       |
| MARZO      | 144.12 | 25.86  | 34.04 | 1057.9  | 24.79 | 179.53  |       |
| ABRIL      | 144.12 | 32.99  | 21.80 | 528.22  | 16.77 | 147.31  |       |
| MAYO       | 100.63 | 13.85  | 22.35 | 57.93   | 38.19 | 40.82   |       |
| JUNIO      | 75.00  | 59.72  | 31.30 | 7.13    | 41.59 | 13.71   |       |
| JULIO      | 48.20  | 22.83  | 29.20 | 7.13    | 6.42  | 8.85    |       |
| AGOSTO     | 43.91  | 31.77  | 73.23 |         | 4.19  | 34.34   |       |
| SEPTIEMBRE | 52.34  | 18.85  | 34.41 |         | 15.93 | 34.34   |       |
| OCTUBRE    | 310.93 | 16.60  | 26.05 |         | 8.76  | 127.49  |       |
| NOVIEMBRE  | 235.45 | 17.67  | 39.26 |         | 8.76  | 338.39  |       |
| DICIEMBRE  | 153.85 | 4.10   | 13.21 |         | 16.21 | 76.45   |       |
| ENERO 97   | 153.85 | 4.10   | 13.21 |         |       | 76.45   |       |
| FEBRERO    | 507.41 | 10.23  | 39.56 |         |       | 320.01  |       |
| MARZO      | 133.11 | 17.93  | 39.62 |         |       |         |       |

\* contaminados con tierra las mechas.

Tabla 11. Sulfatos, en diferentes lugares del Golfo de México mg/m<sup>2</sup> día

| MES        | CRIP  | SMN    | PCGM | VERACRUZ | MINA | COATZ. | JALAPA |
|------------|-------|--------|------|----------|------|--------|--------|
| ABRIL 93   |       | 0.89   |      |          |      |        |        |
| MAYO       |       | 00.00  |      |          |      |        |        |
| JUNIO      |       | 1.62   |      |          |      |        |        |
| JULIO      |       | 7.64   |      |          |      |        |        |
| AGOSTO     | 0.14  | 0.63   |      |          |      |        |        |
| SEPTIEMBRE | 1.64  | 1.28   |      |          |      |        |        |
| OCTUBRE    | 6.16  | 0.20   |      |          |      |        | 0.42   |
| NOVIEMBRE  | 1.42  | 0.82   |      |          |      |        | 0.42   |
| DICIEMBRE  | 0.21  | 0.26   |      |          |      |        | 1.08   |
| ENERO 94   | 45.76 | 13.97  |      |          |      |        | 1.08   |
| FEBRERO    | 0.31  | 1.54   |      |          |      |        | 1.44   |
| MARZO      | 0.56  | 0.21   |      |          |      |        | 0.48   |
| ABRIL      | 2.36  | 2.36   |      |          |      |        | 0.17   |
| MAYO       | 1.28  | 0.79   |      |          |      |        | 0.47   |
| JUNIO      |       | ----   |      |          |      |        | 0.47   |
| JULIO      | 0.78  | 0.40   |      |          |      |        | -----  |
| AGOSTO     | 2.35  | 0.99   |      |          |      |        | 0.45   |
| SEPTIEMBRE | 2.86  | 2.86   |      |          |      |        | 0.90   |
| OCTUBRE    | 10.08 | 1.3900 |      |          |      |        | 5.79   |
| NOVIEMBRE  | 12.00 | 2.67   |      |          |      |        | 0.67   |
| DICIEMBRE  | 1.28  | -----  |      |          |      |        | 1.30   |
| ENERO 95   | 0.20  | 0.72   |      |          |      |        | 2.13   |
| FEBRERO    | 1.27  | 0.08   |      |          |      |        | 0.60   |
| MARZO      | 1.27  | 0.39   |      |          |      |        | 0.94   |
| ABRIL      | 0.48  | 0.45   |      |          |      |        | 0.96   |
| MAYO       | 0.90  | 0.79   |      |          |      |        | 0.52   |
| JUNIO      | 1.69  | 2.13   |      |          |      |        | 1.11   |

|            |       |      |      |       |       |       |      |
|------------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|
| JULIO      | 4.10  | 2.77 |      |       |       |       | 1.25 |
| AGOSTO     | 2.29  | 1.05 |      |       |       |       | 0.65 |
| SEPTIEMBRE | 40.10 | 2.40 |      | ----- | 12.39 | 5.18  | 1.60 |
| OCTUBRE *  | ----- | 4.83 | 4.37 | 14.12 | 8.36  | 21.35 | 3.25 |
| NOVIEMBRE  | 0.71  | 0.45 | 0.14 | 5.96  | 6.92  | 5.99  | 1.09 |
| DICIEMBRE  | 2.94  | 2.27 | 1.52 | 10.65 | 10.14 | 16.99 | 1.09 |
| ENERO 96   | 1.19  | 0.23 | 0.80 | 16.65 | 10.11 | 24.07 |      |
| FEBRERO    | 0.56  | 0.36 | 5.56 | 27.87 | 9.67  | 9.47  |      |
| MARZO      | 3.48  | 3.01 | 1.32 | 32.47 | 9.06  | 15.07 |      |
| ABRIL      | 3.48  | 6.33 | 6.47 | 35.38 | 9.06  | 14.37 |      |
| MAYO       | 5.80  | 8.63 | 4.39 | 19.26 | 1.26  | 7.52  |      |
| JUNIO      | 1.91  | 1.94 | 0.92 | 3.15  | 5.14  | 0.67  |      |
| JULIO      | 1.53  | 2.35 | 2.18 | 3.15  | 33.01 | 27.93 |      |
| AGOSTO     | 1.99  | 0.14 | 0.89 | 0.73  | 13.54 | 5.18  |      |
| SEPTIEMBRE | 0.90  | 1.06 | 2.38 | 24.37 | 10.20 | 5.18  |      |
| OCTUBRE    | 4.94  | 0.75 | 2.31 | 8.24  | 7.25  | 21.35 |      |
| NOVIEMBRE  | 2.01  | 1.21 | 2.01 | 0.69  | 7.25  | 5.99  |      |
| DICIEMBRE  | 2.23  | 1.30 | 1.60 | 0.69  |       | 5.06  |      |
| ENERO 97   | 2.23  | 1.30 | 1.60 | 2.30  |       | 5.06  |      |
| FEBRERO    | 4.69  | 2.47 | 4.32 | 0.01  |       | 8.50  |      |
| MARZO      | 1.51  | 1.17 | 0.82 |       |       | 10.35 |      |

Tabla 12. Parámetros atmosféricos y de contaminación de la estación del SMN de campeche ubicada a 4 Km. de la costa.

| MES        | Ci     | PCARD | VIENDOM | SO.   | H.R. | T.H.  | T. MEDIA | VEL VIENT | HINSOL | PREC  | EVAP   |
|------------|--------|-------|---------|-------|------|-------|----------|-----------|--------|-------|--------|
| ABRIL 93   | 18.63  | SE    | 4.2     | 0.892 | 60   | 144   | 29.16    | 3.7       | 278.40 | 18.30 | 192.91 |
| MAYO       | 3.640  | SE    | 4.3     | 0.000 | 65   | 368   | 30.25    | 3.6       | 280.40 | 39.30 | 188.40 |
| JUNIO      | 12.26  | ESE   | 4.9     | 1.628 | 76   | 316   | 29.02    | 4.5       | 234.24 | 266.0 | 127.40 |
| JULIO      | 25.30  | E     | 2.8     | 7.640 | 70   | 378   | 28.48    | 2.7       | 206.39 | 147.4 | 201.11 |
| AGOSTO     | 39.75  | E     | 2.4     | 0.630 | 72   | 379   | 28.11    | 2.2       | 278.12 | 205.3 | 173.32 |
| SEPTIEMBRE | 9.370  | ----  | -----   | 1.280 | 76   | 462   | 28.29    | 2.7       | 259.81 | 273.7 | 168.43 |
| OCTUBRE    | 12.25  | E     | 2.6     | 0.200 | 77   | 358   | 28.00    | 2.8       | 283.30 | 247.5 | 147.82 |
| NOVIEMBRE  | 11.38  | SE    | 3.0     | 0.821 | 77   | 433   | 25.00    | 3.0       | 285.58 | 44.20 | 125.90 |
| DICIEMBRE  | 15.32  | E     | 2.9     | 0.266 | 76   | 414   | 24.00    | 2.9       | 245.24 | 64.50 | 118.94 |
| ENERO 94   | 8.540  | E     | 3.2     | 13.97 | 77   | 645   | 24.00    | 3.3       | 229.57 | 69.00 | 108.11 |
| FEBRERO    | 13.56  | E     | 3.4     | 1.540 | 73   | 355   | 26.20    | 3.5       | 251.04 | 22.10 | 148.65 |
| MARZO      | 25.87  | SE    | 4.1     | 0.205 | 66   | 324   | 26.30    | 4.1       | 297.46 | 7.500 | 214.19 |
| ABRIL      | 19.78  | SE    | 4.4     | 2.360 | 62   | 255   | 29.06    | 4.1       | 312.08 | 10.40 | 280.83 |
| MAYO       | 13.72  | ESE   | 3.3     | 0.790 | 64   | 264   | 30.30    | 3.1       | 226.58 | 54.40 | 293.30 |
| JUNIO      | 18.63  | ESE   | 3.2     | ----- | 72   | 374   | 29.50    | 2.9       | 319.81 | 253.0 | 178.14 |
| JULIO      | 5.680  | E     | 3.0     | 0.400 | 70   | 366   | 29.00    | 2.7       | 306.53 | 50.90 | 196.39 |
| AGOSTO     | 11.37  | E     | 2.4     | 0.990 | 78   | 440   | 28.00    | 2.3       | 277.33 | 308.1 | 176.46 |
| SEPTIEMBRE | 8.500  | E     | 2.1     | 12.98 | 79   | 244   | 27.50    | 1.9       | 314.01 | 181.8 | 155.89 |
| OCTUBRE    | 4.500  | E     | 2.1     | 1.390 | 79   | 388   | 27.50    | 2.0       | 314.51 | 23.60 | 144.17 |
| NOVIEMBRE  | 8.990  | E     | 2.4     | 12.60 | 78   | 443   | 25.90    | 2.1       | 303.06 | 19.70 | 144.66 |
| DICIEMBRE  | 4.770  | E     | 2.3     | ----- | 76   | 443   | 24.50    | 2.0       | 285.53 | 84.30 | 119.75 |
| ENERO 95   | 7.780  | SE    | 2.3     | 0.720 | 72   | 361   | 23.80    | 2.5       | 276.12 | 1.000 | 129.50 |
| FEBRERO    | 3.520  | SE    | 4.7     | 0.093 | 67   | 253   | 24.20    | 3.0       | 300.23 | 1.000 | 161.70 |
| MARZO      | 8.910  | SE    | 3.4     | 0.396 | 67   | 285   | 25.90    | 3.3       | 320.44 | 27.20 | 209.90 |
| ABRIL      | 21.34  | SE    | 3.4     | 0.456 | 67   | 297   | 28.80    | 3.3       | 277.23 | 47.00 | 212.63 |
| MAYO       | 11.565 | ESE   | 3.7     | 0.794 | 64   | 272   | 30.40    | 3.6       | 343.12 | 13.60 | 266.50 |
| JUNIO      | 14.195 | ESE   | 2.9     | 2.133 | 73   | 345   | 29.00    | 2.4       | 287.43 | 368.6 | 206.58 |
| JULIO      | 7.950  | E     | 2.6     | 2.766 | 78   | 520   | 28.00    | 2.2       | 265.50 | 139.1 | 174.95 |
| AGOSTO     | 6.140  | E     | 2.3     | 1.049 | 80   | 522   | 28.60    | 1.8       | 274.52 | 160.0 | 170.22 |
| SEPTIEMBRE | 6.413  | SE    | 1.2     | 2.397 | 81   | 521   | 27.80    | 1.7       | 244.02 | 370.7 | 136.22 |
| OCTUBRE    | 52.83  | N     | 3.9     | 4.822 | 83   | 612   | 26.30    | 3.9       | 199.04 | 512.8 | 101.69 |
| NOVIEMBRE  | 13.67  | ESL   | 2.6     | 0.452 | 77   | 413   | 25.90    | 1.8       | 302.42 | 2.600 | 109.98 |
| DICIEMBRE  | 11.51  | N     | 3.2     | 2.267 | 79   | 403   | 24.20    | 2.0       | 241.20 | 45.80 | 107.69 |
| ENERO 96   | 21.22  | N     | 4.6     | 0.230 | 77   | 325   | 22.50    | 2.3       | 232.58 | 20.20 | 117.75 |
| FEBRERO    | 151.7  | N     | 3.2     | 0.362 | 71   | 371   | 24.20    | 3.0       | 278.56 | 20.20 | 158.20 |
| MARZO      | 25.86  | SE    | 3.0     | 0.302 | 65   | 270   | 24.70    | 3.5       | 307.20 | 8.600 | 223.29 |
| ABRIL      | 32.99  | ESE   | 5.4     | 6.334 | 66   | 421   | 27.90    | 3.3       | 295.48 | 37.60 | 235.26 |
| MAYO       | 13.85  | ESE   | 3.5     | ----- | 68   | ----- | 28.90    | 3.0       | 293.17 | 85.20 | 230.10 |

Con los resultados de las Tablas 10, 11 y 12, y haciendo uso de las Tablas de calibración de la agresividad de la atmósfera Tablas 3, 4, 5 y 6. Se da origen a la Tablas 13, 14 y 15 de calibración atmosférica, para distintos lugares del Golfo de México.

Tabla 13. Tipos de atmósferas presumibles en los sitios de muestreo

| Ciudad         | Distancia a la costa (Km.) | Tipo de Atmósfera |
|----------------|----------------------------|-------------------|
| Campeche       | 4.0                        | Marina Urbana     |
| Cd. del Carmen | 0.3                        | Marina Rural      |
| Coatzacoalcos  | 4.0                        | Marina Industrial |
| Veracruz       | 1.0                        | Marina Urbana     |
| Jalapa         | 60.0                       | Urbana            |

Tabla 14. Calibración de la atmósfera, que corresponden a cada metal Al, Cu, Fe y Zn de acuerdo a la norma ISO 9223:1992 en los diversos sitios de exposición del Golfo de México.

| Ciudad               | Nivel NaCl     | Nivel SO <sub>2</sub> | Tiempo de Humectación | Agresividad Atmosférica |    |    |    |
|----------------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|----|----|----|
|                      |                |                       |                       | Al                      | Cu | Fe | Zn |
| Campeche SMN         | S <sub>1</sub> | P <sub>0</sub>        | τ <sub>4</sub>        | 3 - 4                   | 3  | 3  | 3  |
| Cd. del Carmen       | S <sub>1</sub> | P <sub>0</sub>        | τ <sub>4</sub>        | 3 - 4                   | 3  | 3  | 3  |
| Coatzacoalcos CETis  | S <sub>2</sub> | P <sub>1</sub>        | τ <sub>5</sub>        | 5                       | 4  | 5  | 4  |
| Veracruz Universidad | S <sub>2</sub> | P <sub>1</sub>        | τ <sub>5</sub>        | 5                       | 4  | 5  | 4  |
| Jalapa Universidad   | S <sub>1</sub> | P <sub>0</sub>        | τ <sub>4</sub>        | 3 - 4                   | 3  | 3  | 3  |

Tabla 15. Calibración de la agresividad para varias ciudades del Golfo de México

| Ciudad              | Nivel NaCl              | Nivel SO <sub>2</sub>   | Tiempo de Humectación | Clasificación de la agresividad atmosférica ISO 9223:1992E |             |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------|-------------|
|                     |                         |                         |                       | Categoría                                                  | Agresividad |
| Campeche SMN        | S <sub>1</sub><br>38.07 | P <sub>0</sub><br>1.98  | τ <sub>4</sub>        | 3                                                          | Media       |
| Campeche CRIP       | S <sub>1</sub><br>77.12 | P <sub>0</sub><br>5.35  | τ <sub>4</sub>        | 3                                                          | Media       |
| Campeche PCGM       | S <sub>1</sub><br>165.7 | P <sub>0</sub><br>2.61  | τ <sub>4</sub>        | 3                                                          | Media       |
| Cd. del Carmen      | S <sub>1</sub><br>17.63 | P <sub>0</sub><br>3.33  | τ <sub>4</sub>        | 3                                                          | Media       |
| Coatzacoalcos CETis | S <sub>2</sub><br>108.6 | P <sub>1</sub><br>11.33 | τ <sub>5</sub>        | 5                                                          | Muy Alta    |
| Veracruz IIUV       | S <sub>2</sub><br>282.9 | P <sub>1</sub><br>12.09 | τ <sub>5</sub>        | 5                                                          | Muy Alta    |
| Veracruz ITV        | S <sub>2</sub><br>242.2 | P <sub>0</sub><br>6.67  | τ <sub>5</sub>        | 5                                                          | Muy Alta    |
| Jalapa Universidad  | S <sub>1</sub><br>7.72  | P <sub>0</sub><br>1.16  | τ <sub>4</sub>        | 4                                                          | Media       |

En ambientes salinos se puede considerar a T5 desde 4500 horas.

Tabla 16. Pérdidas de peso esperadas, para el primer año de exposición, de acuerdo a la norma ISO 9223:1992 y los valores reales, obtenidos después de un año en cada sitio de exposición.

| Pérdidas de peso para los diferentes metales g/ (m <sup>2</sup> a) y (µm/año) |                        |          |          |          |                      |          |                      |          |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------|----------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|
| Ciudad                                                                        | Fe                     |          | Al       |          | Cu                   |          | Zn                   |          |
|                                                                               | Esperada               | Obtenida | Esperada | Obtenida | Esperada             | Obtenida | Esperada             | Obtenida |
| Campeche (SMN)                                                                | 200 – 400<br>25 – 50   | 114.69   | 0.6 – 2  | 1.88     | 5 – 12<br>0.6 – 1.3  | 11.88    | 5 – 15<br>0.7 – 2.1  | *23.74   |
| Campeche CRIP                                                                 | 400 – 650<br>50 – 80   | 612.71   | 2 – 5    | 5.18     | 12 – 25<br>1.3 – 2.8 | 46.6     | 15 – 30<br>2.1 – 4.2 | 32.57    |
| Campeche PCGM                                                                 | 200 – 400<br>25 – 50   | 183.48   | 0.6 - 2  | -        | 5 – 12<br>0.6 – 1.3  | 5.82     | 5 – 15<br>0.7 – 2.1  | 44.5     |
| Cd del Carmen                                                                 | 200 – 400<br>25 – 50   | 166.34   | 0.6 – 2  | 2.59     | 5 – 12<br>0.6 – 1.3  | 35.84    | 5 – 15<br>0.7 – 2.1  | 10.75    |
| Coatzacoalcos CETis                                                           | 650 – 1500<br>80 – 200 | 1335.42  | 5 – 10   | 1.28     | 25 – 50<br>1.3 – 2.8 | 49.18    | 30 – 60<br>2.1 – 4.2 | *        |
| Minatitlán ITM                                                                | 400 – 650<br>50 – 80   | 683.75   | 2 – 5    | 0.70     | 12 – 25<br>1.3 – 2.8 | 26.90    | 15 – 30<br>2.1 – 4.2 |          |
| Veracruz ITV                                                                  | 650 – 1500<br>80 – 200 | 1625.44  | 5 – 10   | 4.08     | 25 – 50<br>1.3 – 2.8 | 45.06    | 15 – 30<br>2.1 – 4.2 | 72.89    |
| Veracruz IIUV                                                                 | 650 – 1500<br>80 - 200 | 1654.86  | 5 – 10   | 9.02     | 25 – 50              | 52.86    | 30 – 60<br>4.2 – 8.4 | 105.56   |
| Jalapa Universidad                                                            | 200 – 400<br>25 – 50   | 143.97   | 0.6 – 2  | 0.70     | 5 – 50<br>0.6 – 1.3  | 6.77     | 5 – 15<br>0.7 – 2.1  | 6.35     |

\* No se tienen datos de exposición para estos metales

## II.6 DISCUSIÓN

De acuerdo a los datos obtenidos, durante la calibración de la atmósfera de los diferentes sitios del Golfo de México, se tiene que la ciudad de Veracruz con su atmósfera fuertemente salina, y la zona industrial marina de Coatzacoalcos presentan los ambientes más agresivos para los metales de ensayo. Obteniendo la categoría de agresividad muy alta.

Las ciudades de Campeche(SMN) y Cd. del Carmen con su atmósfera marina, se ubican en una categoría de agresividad media.

A la Ciudad de Jalapa con su atmósfera urbana, le corresponde una categoría de agresividad media.

Sin embargo, éstos datos no concuerdan en todos los casos con las predicciones hechas por la Metodología ISO 9223:1992 (ver Tabla 16). El análisis de la situación geográfica y climatológica de la zona puede explicar este comportamiento.

Por ejemplo: para el caso de Veracruz en el cual las pérdidas de peso se tienen muy altas, la velocidad del viento (que en épocas de Nortes alcanzan velocidades superiores a los 120 km./hr provocan un efecto erosivo sobre la superficie de las placas por efecto de la arena que arrastra y además la brisa marina se incrementa. Lo que origina que los vientos arrastren más humedad y cloruros, lo que acelera los procesos corrosivos.

Por otra parte para el caso de Campeche y Ciudad del Carmen, por la posición geográfica que ocupan son protegidas de la influencia marina. La prevalescencia de vientos del este, durante la mayor parte del año y los grandes periodos de precipitación pluvial contribuyen a limpiar la atmósfera de contaminantes teniendo poca corrosión lo que permite que los productos de corrosión se compacten teniendo menor porosidad lo que hace que disminuya la agresividad de la humedad y contaminantes. Motivo por el cual, la velocidad de corrosión disminuye.

## II. 7 CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio han permitido calcular y clasificar la agresividad atmosférica de los lugares más representativos del Golfo de México. Teniendo la clasificación para las siguientes ciudades:

Tabla 17. Agresividad corrosiva en el Golfo de México

| Ciudad              | Clasificación de la agresividad atmosférica |             |
|---------------------|---------------------------------------------|-------------|
|                     | Categoría                                   | Agresividad |
| Campeche SMN        | 3                                           | Media       |
| Campeche CRIP       | 4                                           | Alta        |
| Campeche PCGM       | 3                                           | Media       |
| Cd. del Carmen      | 3                                           | Media       |
| Coatzacoalcos Cetis | 5                                           | Muy Alta    |
| Veracruz IIUV       | 5                                           | Muy Alta    |
| Veracruz ITV        | 5                                           | Muy Alta    |
| Jalapa Universidad  | 3                                           | Media       |

Para Campeche y Cd. del Carmen se tiene una corrosión media por la orientación de los vientos que soplan de tierra a mar, además por su posición geográfica la península los protege de los Nortes. Figura 3

Coatzacoalcos y Minatitlan son dos lugares significativos para comparar, en la tabla 10 se observa para Coatzacoalcos (Cetis 79 a 800 m. del mar) que los cloruros se incrementan fuertemente en la época de Nortes de octubre a mayo en promedio mensual se tiene 249 mg/m<sup>2</sup> día. Más sin embargo en Minatitlán a 20 Km del mar la influencia de los Nortes no es muy grande se tiene un promedio mensual en la época de los Nortes de 40 mg/m<sup>2</sup> día, la influencia de los vientos decae para esta última ciudad.

Comparando la estación de Veracruz a 300 m del mar y la de Coatzacoalcos 800 m del mar, se observa que la diferencia de 500 metros es significativa en la cantidad de cloruros que se miden por medio de la mecha húmeda las dos ciudades son golpeadas con fuertes velocidades por los vientos del Norte.

Jalapa a pesar de estar situada a 60 Km del mar llegan los cloruros aunque en poca cantidad la cual se eleva en la época de nortes. Ver tabla 10.

Se clasificó a Coatzacoalcos y Veracruz, como a unos de los lugares más corrosivos del Golfo de México. Con una alta concentración de cloruros que introducen los vientos por arrastre de la brisa marina, de mar a tierra. En Coatzacoalcos se incrementa a la corrosión de los cloruros la contaminación industrial. Ver tabla 11 y figura 3.

## II.8 REFERENCIAS

1. Genescá, J. Corrosión y Medio Ambiente. Incidencia de la corrosión sobre el medio ambiente. Memorias del 1er, Taller Internacional de Corrosión Mérida, Yucatán. Marzo de 1992.
2. Feliu, S. PREDICCIONES DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA. 5º Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección Octubre 1995 Tenerife Islas Canarias España.
3. CORROSION ENGINEERING third edition, Fontana M: G., editorial McGRAW - HILL.1986.
4. MÁS ALLÁ DE LA HERRUMBRE Genescá, J., y Ávila J. Colección la ciencia desde México N° 9 SEP CFE CONACyT 1986.
5. Genescá, J. y Rodriguez, C. CALIBRACIÓN DE LA AGRESIVIDAD DE UNA ATMÓSFERA. Memorias del 1er, Taller Internacional de Corrosión Mérida, Yucatán. Marzo de 1992.
6. Normas ISO 9225 1992
7. Normas ISO 9223 1992 E.
8. Normas ISO 8565
9. Metals Handbook (9th Edition) Volume 13: Corrosion, ASM International., Materials Park, OH, 1987, p. 204.

# REPUBLICA MEXICANA

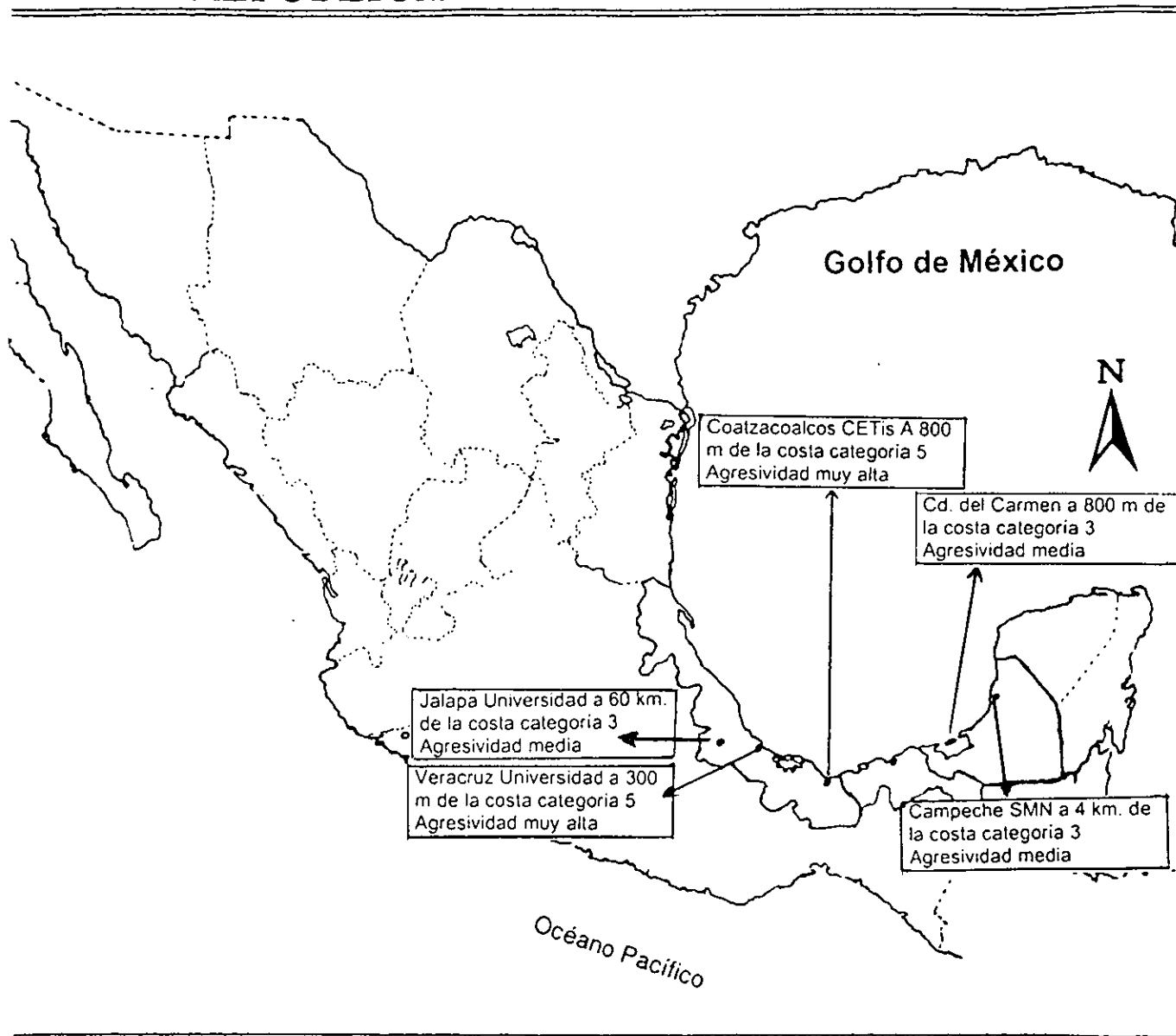


Figura 3 agresividad corrosiva en el Golfo de México.

# CAPITULO III NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE ÓXIDOS DE UN ACERO DE BAJO CARBONO INFLUENCIADOS POR $\text{SO}_2$ EXPUESTO EN LA ATMÓSFERA MARINA TROPICAL DEL GOLFO DE MÉXICO.

## III. 1 INTRODUCCIÓN.

Con el microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido (microsonda) se analizaron las formas iniciales de corrosión que se presentaban en un acero de bajo carbono expuesto un mes, en una atmósfera marina tropical del Golfo de México. El sitio se ubica a 4 km. del mar en la Cd. de Campeche Camp. La baja oxidación, permitió realizar el seguimiento de nucleación y crecimiento, de algunas de las formas de corrosión atmosférica que se presentan en esta región.

Con la microsonda se detectaron zonas corroídas y no-corroídas, que se relacionan con la cantidad de azufre. El porcentaje de azufre varía desde 0.17% hasta 0.40% en peso, en este último caso, es más evidente su efecto en la nucleación y crecimiento.

Los filamentos pequeños y arborescentes se transforman a filamentos gruesos porosos que crecen hasta llegar a ser óxidos globulizados, mostrando distintas formas de corrosión.

Este trabajo de investigación ha permitido cuantificar y observar físicamente la influencia del  $\text{SO}_2$ . Ya previamente en trabajos electroquímicos y de pérdida de peso se había detectado la disolución del hierro por el  $\text{SO}_2$  pero no existía evidencia física, de como se nucleaban y crecían los productos de corrosión. No se tenían imágenes fotográficas aunada al análisis químico puntual, para observar este fenómeno. (La microsonda detecta el elemento azufre pero este azufre puede estar combinado con oxígeno ó con el hierro).

Para estar seguros que no se tenía en las zonas de análisis precipitaciones de  $\text{MgS}$  o  $\text{CaS}$  se realizaron mapeos para analizar la presencia distribución o concentración de los elementos presentes. Véase figura 10g.

La nucleación y crecimiento de los nichos de corrosión es afectada por la humedad, los contaminantes atmosféricos sulfatos y cloruros, así como el tiempo de exposición.

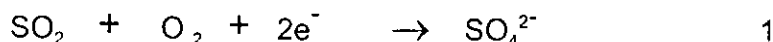
Vernon<sup>1</sup> desde el primer trabajo en 1935 mostró el efecto de aceleración en el fenómeno de corrosión que efectuaba el  $\text{SO}_2$ , en muchos metales fue investigado intensivamente el efecto del  $\text{SO}_2$ . Ahora es conocido como uno de los factores más importantes en la corrosión atmosférica del acero.

Duncan y Spedding<sup>2</sup> siguieron el proceso corrosivo, con fotografías del cambio en la apariencia de los óxidos bajo la influencia de distinta cantidad de  $\text{SO}_2$  como contaminante. En su modelo explican la formación de nichos de corrosión por la influencia de la concentración de sulfatos. La velocidad de adsorción depende de la humedad relativa, el tiempo y se incrementa con la presión parcial del agua.

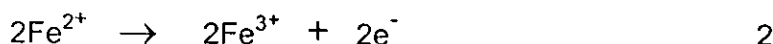
Sydberger y Vannerber<sup>3</sup> encontraron que los productos de corrosión facilitan la captación de agua y de contaminantes incrementando la corrosión. En una atmósfera con 0.1 ppm de  $\text{SO}_2$

y 80 % de HR la velocidad de absorción del SO<sub>2</sub> en el hierro pulido es de 10<sup>-5</sup> mg SO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> h, y se eleva a 1,2 10<sup>-4</sup> mg SO<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> h en el hierro preoxidado<sup>3</sup>.

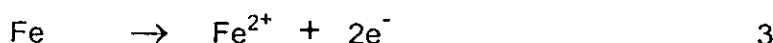
La presencia de óxidos en el acero facilita la adsorción del SO<sub>2</sub>, el cual es oxidado a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de acuerdo a Barton<sup>4</sup>.



Los electrones vienen de la reacción.



Ó de la reacción de disolución metálica.



Sobre la corrosión atmosférica existe gran cantidad de estudios: electroquímicos, de pérdidas de peso y químicos referidos a los contaminantes atmosféricos principales, los sulfatos y los cloruros<sup>1-15</sup>. Pero poco se ha realizado en el estudio de la morfología y cinética de la corrosión atmosférica al inicio de la corrosión. Es ahora, con el apoyo de técnicas modernas de investigación como la microsonda, que se ha realizado un estudio más profundo de la morfología, del avance de óxidos de corrosión del acero y de la ubicación de los contaminantes.

La presencia del ácido sulfúrico, acelera la corrosión debido a la disolución del hierro por el ácido<sup>5</sup>. Los estudios en corrosión atmosférica han mostrado que la corrosión del acero se acelera cuando la concentración del SO<sub>2</sub> se incrementa por arriba de 0.1 mg/m<sup>3</sup>, así mismo se incrementa el daño a recubrimientos protectores, pinturas y acero galvanizado principalmente<sup>6</sup>.

En este estudio para este mes de exposición, el azufre calculado por medio de los platos de sulfatación del SO<sub>2</sub> fue de 1.62 mg/m<sup>2</sup> día. La concentración media del SO<sub>2</sub> fue medida con método del peróxido de plomo.

Debido al relativo bajo contenido de SO<sub>2</sub> del aire y la capacidad catalítica del óxido de hierro, para la oxidación del SO<sub>2</sub>, este gas tiende a transformarse en sulfato. Teniendo una humedad relativa arriba del 80% y con 0.1 ppm de SO<sub>2</sub>, casi todas las partículas de SO<sub>2</sub> que chocan en la superficie del hierro oxidado, se fijan por la rápida oxidación del SO<sub>2</sub> adsorbido. En presencia de óxido la capacidad de adsorción es apreciable aún con baja humedad, por esto el SO<sub>2</sub> puede acumularse en óxido de hierro durante los periodos secos y afectar más tarde al proceso corrosivo, cuando la humedad se incrementa de nuevo<sup>6,10</sup>.

Los productos de corrosión del cinc absorben menos SO<sub>2</sub> que los del hierro. Todavía es menor la capacidad de adsorción en el cobre y el aluminio. Lo que concuerda con la menor sensibilidad de estos dos metales a la acción del SO<sub>2</sub> atmosférico, en comparación con el hierro y cinc<sup>6</sup>.

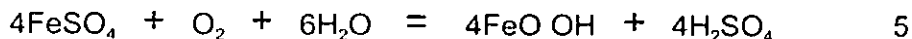
En el mecanismo propuesto en la literatura para la acción en la corrosión por el SO<sub>2</sub> existen varias etapas: Primero es captado de la atmósfera por el metal, jugando un gran papel el aspecto superficial. Lo mismo se adsorbe sobre la superficie metálica seca que se disuelve en la película acuosa, cuando el metal está humedecido con la formación de electrolito de baja resistencia. La oxidación del SO<sub>2</sub> por el oxígeno de la atmósfera y su disolución en la capa de humedad produce SO<sub>3</sub>, ácido sulfuroso y sulfúrico. Reaccionan con el hierro para dar sulfato ferroso, sulfito y tiosulfito principalmente<sup>6</sup>.

En corrosión atmosférica, las reacciones catódicas normales son: la reducción de oxígeno y la descarga de hidrogeniones en los electrolitos ácidos. Rozenfeld<sup>7</sup> ha demostrado que el SO<sub>2</sub> es también un activo despolarizante catódico por su susceptibilidad no sólo a oxidarse, sino también a reducirse sobre los metales. La solubilidad del SO<sub>2</sub> en el agua es de 2600 veces más que la del O<sub>2</sub>. Por lo que aun siendo pequeño el contenido del gas SO<sub>2</sub> en el aire su concentración y su efecto puede ser de la misma magnitud que la del oxígeno, que es el despolarizante catódico por excelencia<sup>7</sup>.

Después de la primera etapa de adsorción del SO<sub>2</sub> sobre el FeOOH, se supone que ocurre la formación del sulfato ferroso por la acción directa del SO<sub>2</sub> y aire en el hierro.



Posteriormente el oxihidróxido de hierro se forma a partir del sulfato ferroso, en presencia de humedad con liberación de ácido sulfúrico por hidrólisis<sup>4,8</sup>.



El ácido sulfúrico, reacciona con el Fe para dar nuevamente más sulfato ferroso<sup>8</sup>.



Como el ácido sulfúrico se regenera con el consumo de agua, la corrosión depende del tiempo de humectación<sup>3,9</sup>.

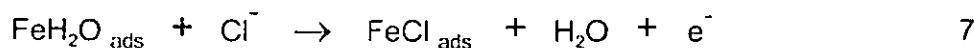
En atmósferas contaminadas con SO<sub>2</sub> las partículas de hollín pueden estimular la corrosión. El marcado efecto de las partículas de hollín sobre el proceso corrosivo se le atribuye a sus propiedades absorbentes, las cuales asocian suficiente cantidad de humedad y ácido sulfuroso para activar el ataque del metal en su vecindad<sup>10</sup>.

Ericsson y col<sup>10</sup> estudiaron el efecto de capas delgadas de carbón, depositadas sobre las superficies metálicas. Observaron que la corrosión inicial del hierro se aceleraba a humedades relativas del 75, 65, y aún 55%, comparando este efecto en probetas metálicas limpias. Tanto las altas humedades relativas como el paso de tiempo tienden a restar importancia al efecto de las partículas de carbón. Más sin embargo esto es importante ya que las partículas de carbono aumentan los riesgos de corrosión en atmósferas contaminadas por SO<sub>2</sub>.

La presencia de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en proporciones similares al Cl<sup>-</sup> se cree que disminuye la corrosión<sup>11</sup>. Se reporta que en presencia de dos o más iones, puede ocurrir un proceso de adsorción competitiva sobre la superficie metálica, con desplazamiento del oxígeno quimisorbido,

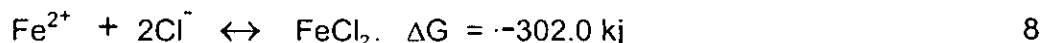
puesto que éste es el agente oxidante principal. Valencia<sup>11</sup> dice que La presencia combinada de los dos iones cloruro y del SO<sub>2</sub> en proporciones iguales disminuye la corrosión<sup>11</sup>. Más adelante en el capítulo V, se explica la localización del azufre en los óxidos y el porque se puede atenuar este efecto corrosivo, cuando existe suficiente espesor de óxidos. El cloro también es detectado por la microsonda en los productos de corrosión.

Ashley y Burnstein<sup>12</sup> consideran que el cloruro es incorporado a la capa de productos de corrosión con la siguiente reacción.



Esto incrementa la velocidad de corrosión, por un factor de 100 aproximadamente. Su presencia puede llevar a la formación de picaduras en la superficie rompiendo la película protectora.

Los iones cloruros son móviles en solución y pueden difundir a la superficie corroyendo el hierro.



El cloruro férrico es menos estable que el hidróxido y se descompone para formar el hidróxido que es más estable.



El cloro es reemplazado para continuar atacando. La formación del ácido clorhídrico fue reportado por Patel<sup>13</sup>.

Hace pocos años existía la duda sobre si los sulfatos y cloruros actuaban sinérgicamente. Hoy en día con las investigaciones que han realizado diferentes investigadores<sup>1-15</sup> y con el apoyo de la microsonda en la observación y análisis al seguimiento de la distribución y efectos de los contaminantes se puede afirmar que actúan sinérgicamente en la atmósfera sólo al inicio de la corrosión<sup>1-15</sup> de acuerdo a este estudio que se detalla en el capítulo V referente a los sulfatos, y los cloruros en el capítulo XI

Los sitios preferentes en donde se puede iniciar la corrosión, son las heterogeneidades<sup>14</sup>. Las cuales crean diferencias de potencial electroquímico entre los distintos puntos de una superficie, son múltiples los sitios y pueden provenir del metal ó del electrolito (dando así origen a zonas anódicas y catódicas)<sup>16</sup>.

Entre las heterogeneidades del metal se puede señalar:

1. Diferente fase como la perlita (ferrita + cementita)
2. Segregaciones
3. Bordes de grano
4. Dislocaciones
5. Tensiones residuales etc.

En el medio se puede tener:

1. Diferencias de concentración de oxígeno.
2. Diferencia de concentración salina o de pH
3. Diferencias de Temperatura. Las zonas más calientes tienden a conducirse anódicamente y las de menor temperatura catódicamente.

Kucera y Mattsson<sup>17</sup> en el libro mecanismos de corrosión, proponen un modelo de cómo podrían actuar los sulfatos en un nicho de corrosión, ver figura 6, lo observado en este estudio permite proponer un modelo más con lo encontrado en la microsonda.

## II.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio que se reporta en esta sección, es del primer mes de exposición. Se escogió una zona donde se pudiera observar el inicio de la nucleación y crecimiento de la oxidación. Para lo cual se realizaron análisis químicos, con la microsonda enfocándolos a los elementos químicos: C, Fe, O, Cl, K, S, Si, Mn y Ca.

A la probeta que se tomo como blanco no se expuso y se le hizo microanálisis con la microsonda dando el siguiente análisis promedio: Fe = 95.07; O = 0.015; C = 4.71; S = 0.01; Cl = 0.006; Na 0.02; K = 0.008% en peso, reportado en la tabla 2.

El alto carbono 4.7% se debe a la falta de un buen vacío esto se afirma por comunicación verbal con los técnicos de JEOL.

De las 24 probetas que se expusieron al medio ambiente para estudios de corrosión por medio de técnicas de superficie. Se retiraron 2 probetas cada mes, una probeta de cada mes de retiro fue utilizada para realizar estudios mensuales de morfología con el apoyo de la microsonda. La otra para estudios de la cinética de formación de los productos de corrosión con espectroscopia IR, se obtuvo con este análisis que el primer producto que se formo a un mes fue la lepidocrocita en la banda de  $1020\text{ cm}^{-1}$ .

A las probetas expuestas que se retiraron cada mes no se les realizó ningún procedimiento químico tal como se retiraron fueron estudiadas en la microsonda.

El sitio de ensayo se ubicó a 4 kilómetros de la costa del Golfo de México, en Campeche Camp. Teniendo una clasificación de la atmósfera presumible urbano / marina. (Ver tabla 13).

Tabla 18 datos atmosféricos del mes de junio de 1993 en Campeche estación del SMN

|                                     |       |
|-------------------------------------|-------|
| Na Cl $\text{mg/m}^2$ día           | 12.26 |
| SO <sub>2</sub> $\text{mg/m}^2$ día | 1.62  |
| Tiempo de humectación, hora/mes     | 316.3 |

### III. 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A la probeta que no se expuso se le hicieron análisis con la microsonda que sirven como patrón para comparar con el análisis de las demás probetas que se expusieron a la atmósfera. Ver tabla 2.

La probeta expuesta durante un mes presentaba muy poca corrosión la mayor parte de la probeta no se había corroído sólo había pocos puntos de óxidos aislados, se le tomaron distintas fotografías y análisis en distintos puntos que se estaba corroyendo

Primero se obtuvieron fotografías con el microscopio óptico a 4 aumentos en la figura 4 se puede observar macroscópicamente la corrosión que se tiene a un mes, la figura 5 es una ampliación a 12 aumentos en la cual se observan los nichos aislados de corrosión. Con el Microscopio electrónico y con la microsonda se encontraron distintas formas de corrosión algunas de ellas pueden coincidir con el modelo propuesto por Mattsson figura 6. Se tienen en las formas de corrosión agrietamientos de una película superficial producto de corrosiones interiores que hacen que una película superficial se fracture por la expansión de los óxidos cuando se hidratan en el tiempo de mojado, véase figuras 7,8 y 9.

Junto a las zonas que no estaban corroídas, se encontraron varias formas iniciales de corrosión las cuales tenían una lógica de transformación a productos de corrosión para lo cual se le realizaron análisis con la microsonda. La figura 10a, muestra un nicho de corrosión, en el se hicieron 8 análisis en distintas zonas todos con las secuencias que bajo la observación visual se apegaban a la lógica de nucleación y crecimiento del óxido, como se observa en la figura 10b,10c y 10d. En la tabla 19 se desglosan los principales elementos químicos de estas zonas. La microsonda detecta elementos así que los que analiza pueden estar combinados.

Tabla 19, microanálisis químico de la nucleación de óxidos.

| Elemento                     | C     | Fe    | O     | S    | Cl   | Na   | K    | Ca   | Si   | Al   | P    | Mn   | Mg   |
|------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Superficie sin<br>óxidos 1   | 9.57  | 87.7  | 1.73  | 0.05 | 0.05 | 0.0  | 0.08 | ---- | 0.16 | ---- | ---- | 0.76 | 0.0  |
| Oxidación<br>inicial fil 2   | 10.26 | 58.07 | 30.32 | 0.18 | 0.0  | 0.0  | 0.08 | ---- | 0.14 | ---- | ---- | 0.95 | 0.0  |
| Nicho inicial 3              | 12.76 | 48.39 | 38.24 | 0.17 | 0.07 | 0.0  | 0.08 | ---- | 0.1  | ---- | ---- | 0.22 | 0.0  |
| Nicho<br>intermedio 4        | 13.96 | 52.28 | 32.79 | 0.31 | 0.11 | 0.0  | 0.0  | ---- | 0.13 | ---- | ---- | 0.42 | 0.0  |
| Segundo<br>nicho int 5       | 12.97 | 53.73 | 31.90 | 0.43 | 0.16 | 0.07 | 0.16 | ---- | 0.29 | ---- | ---- | 0.25 | 0.03 |
| Tercer nicho<br>6            | 19.13 | 46.20 | 33.77 | 0.40 | 0.06 | 0.0  | 0.0  | ---- | 0.24 | ---- | ---- | 0.15 | 0.05 |
| Punta de<br>nicho grande 7   | 15.15 | 48.21 | 35.78 | 0.42 | 0.13 | 0.0  | 0.0  | ---- | 0.14 | ---- | ---- | 0.16 | 0.0  |
| Costra sobre<br>filamentos 8 | 14.65 | 47.73 | 37.00 | 0.17 | 0.0  | 0.07 | 0.05 | ---- | 0.14 | ---- | ---- | 0.15 | 0.03 |

\*---- no medido

Se tiene el siguiente detalle de la morfología y microanálisis de la figura 10:

En la zona 1 se realizó el análisis sobre una parte no oxidada. Aquí la superficie no presenta una manifestación de que se este corroyendo como en otras áreas. Se tiene bajo porcentaje de oxígeno 1.7% en peso, aunque el porcentaje de hierro es de 87.7% en esta probeta expuesta un mes en la atmósfera de Campeche esto se debe a una ligera oxidación y a la

presencia de mayor cantidad de otros elementos en la superficie metálica. La cantidad de azufre es 0.05%, cloro 0.05 % y de carbono 9.7% en peso, obtenido por microsonda. (Este carbono no corresponde al acero, parte se atribuye al introducido por el equipo de la microsonda y parte por deposición del C de la atmósfera en la placa)

En la zona 2 se analiza una morfología que presenta arborescencia muy fina de oxidación, el porcentaje en peso para el carbono es 10.2%, hierro 58%, oxígeno 30% el porcentaje de oxígeno en esta zona ya es considerable. Azufre 0.18% presente en fracción decimal pero la evidencia corrosiva que muestra es significativa la cantidad aunque es pequeña influye en la corrosión.

La zona 3 presenta una morfología de nucleación debida a la acción de los contaminantes y la humedad, de lo que será una roseta en un nicho de oxidación. Esta formación de roseta esta nucleando a expensas de los filamentos finos y pequeños, típicos de la zona 2. Teniendo un diámetro aproximado de 30 micras, con el siguiente análisis, carbono 12.7%, hierro 48.3%, oxígeno 38.2%, azufre 0.17%, cloro 0.07% y sodio 0.0. En el extremo derecho superior de esta zona se observa una fractura a consecuencia del inicio de la oxidación interior. Observando esta región a mayores aumentos, se nota que la zona arborescente es muy porosa, dejando pasar la humedad y algunos iones contaminantes al interior de la placa. En la oxidación del hierro se forman distintos niveles de oxidación, actuando como cátodo los primeros productos oxidados.

La Zona 4 presenta una roseta pequeña ya formada. En el análisis químico los resultados fueron: carbono 13.9%, hierro 52.2%, oxígeno 32.7%, azufre 0.31% en este caso se presentan tres décimas de azufre, cloro 0.11%, sodio 0.0.

La zona 5 con rosetas en formación es muy similar a la zona 4. El análisis químico mostró: carbono 12.9%, hierro 53.7%, oxígeno 31.9%, azufre 0.43%, cloro 0.16% sodio 0.07% por ciento en peso.

La zona 6 se encuentra una costra sobre la roseta grande, con filamentos gruesos arriñonados. El análisis químico fue de: carbono 19.1%, hierro 46.2%, oxígeno 33.7%, azufre 0.4%, cloro 0.06%, sodio 0.0% por ciento en peso. Esta roseta es forzada por el mayor volumen de la oxidación inferior a emerger como volcán.

Zona 7 en la parte interior de la costra se presentan filamentos gruesos arriñonados. Con un análisis químico de: carbono 15.1%, hierro 48.2%, oxígeno 35.7 %, azufre 0.42%, cloro 0.13%, sodio 0.0% por ciento en peso. En esta roseta se observa un cinturón negro circular, que coincide como frontera de la zona de la roseta con filamentos más grandes. Se observa como crece esta roseta ha expensas de los filamentos más delgados.

Zona 8 de filamentos delgados, la zona 8 intermedia y en las dos rosetas vecinas se observan unos cinturones negros periféricos circulares. En esta zona se observa como crecen placas en forma de crestas de gallo, hay grandes poros entre estas crestas. Los espacios de las crestas llegan a medir aproximadamente 3 micras, así mismo las grietas producidas en los óxidos en esta fotografía es de más de 10 micras. Encima de estas crestas se encuentran un óxido en forma de costra, de acuerdo a lo que se observa se

infiere que funciona como cátodo. Con análisis químicos: carbono 14.6%, hierro 47.3%, oxígeno 37%, Azufre 0.17 %, cloro 0.0%, sodio 0.07%, por ciento en peso.

Comparando el microanálisis químico de la probeta sin exponerse y la probeta expuesta hechos con la microsonda, se nota que existe mayor presencia de carbono en la probeta expuesta un mes en la atmósfera. Ver tabla 2 y 19.

En la atmósfera marina tropical de esta zona del Golfo de México, se esperaba que la influencia de los cloruros fuera importante, sin embargo los estudios de los contaminantes atmosféricos reflejaron bajos cloruros y sulfatos.

El panel de corrosión fue colocado a 4 kilómetros del mar en el sitio del Servicio Meteorológico Nacional. Anexando los datos de dirección de vientos, se tiene que los vientos principales son de tierra a mar (terreos).

### III. 4 CONCLUSIONES

Es de conocimiento general, que los contaminantes atmosféricos más agresivos para el acero son los cloruros y los sulfatos. La microsonda no determina directamente la presencia de compuestos sino la de elementos. En el presente estudio con la microsonda se ha encontrado, que donde se realiza la nucleación y crecimiento de los óxidos Se encuentra presente el azufre en una cantidad que va desde 0.17 el cual ya influye en la corrosión del acero, hasta 0.40% en peso detectado por microsonda, donde se nota un mayor efecto en la formación de óxidos.

La cantidad de azufre es congruente con la formación de óxidos. Puesto que los óxidos de hierro captan al  $\text{SO}_2$ , donde haya óxidos habrá más sulfatos, y donde existan más sulfatos se tendrá más corrosión que es el fenómeno que se observa.

Este trabajo ha permitido observar la influencia del  $\text{SO}_2$  y los cloruros en el inicio de la corrosión relacionando la cantidad de azufre con el avance de la corrosión y la formación de nichos.

Se forman por la exposición a la humedad y contaminantes: primero filamentos arborescentes finos y pequeños los cuales son porosos (zona 2), a expensas de los filamentos finos se inician núcleos esféricos (zona 3), que tienden a crecer; (zona 4), con tendencia a hacerse esféricos para disminuir su energía superficial.

Con fundamento al crecimiento de óxidos que se observa en la zona 6, 7 y 8; se supone que la zona 6 actúa como cátodo, esto se infiere por el estado de oxidación.

A consecuencia de la disolución del hierro, se forman filamentos porosos que permiten el paso de contaminantes y humedad que afectarán al interior del metal. Formándose diferentes estados de oxidación, y consecuentemente estados diferenciales de ánodos y cátodos.

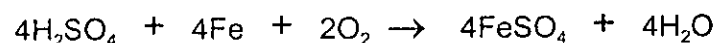
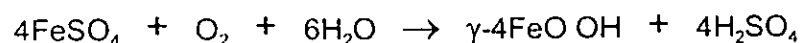
El uso de la microsonda ha permitido mapear la distribución de los sulfatos y analizar su fijación en la superficie metálica y en los óxidos comprobando físicamente lo encontrado por

Sydberger y Vannerber<sup>9</sup>, los productos de corrosión facilitan la captación de agua y de contaminantes incrementando la corrosión.

La molécula de NaCl se descompone en los productos de corrosión por eso no coincide la concentración de Na con los cloruros en el mapeo, vease figura 10 g.

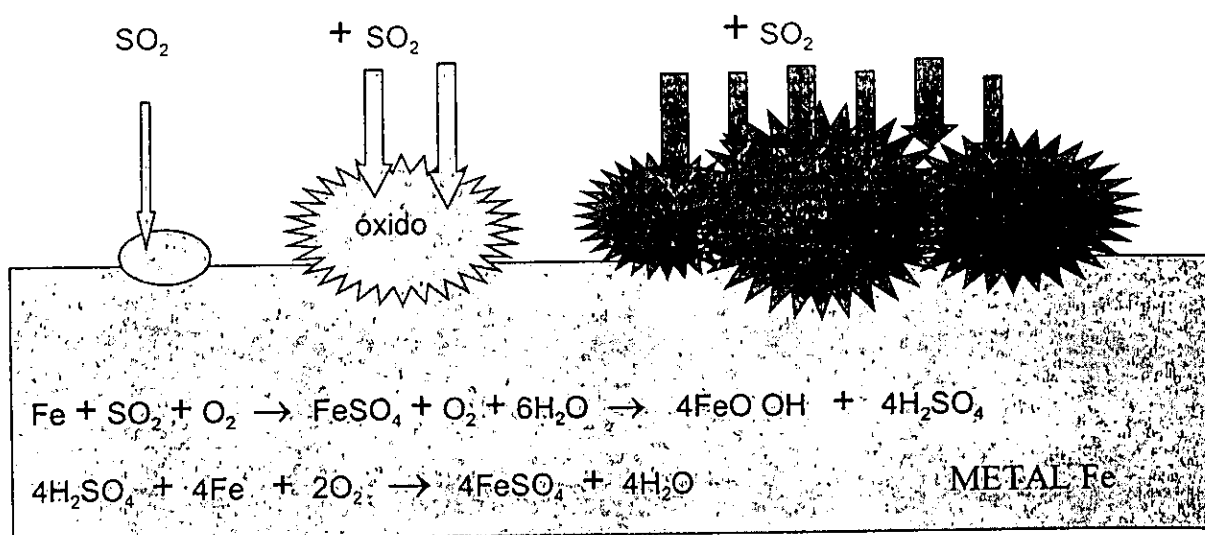
Los bajos cloruros en esta zona marina tropical, son consecuencia de los vientos térrcos (de tierra a mar). Tabla 12.

De acuerdo a las reacciones al inicio de la corrosión propuestas por <sup>3,7,8,9</sup>



Y lo encontrado en este estudio en la microsonda se propone el siguiente modelo.

#### MODELO PROPUESTO PARA LA ADSORCIÓN Y ACCIÓN INICIAL DEL SO<sub>2</sub> EN LA SUPERFICIE METÁLICA Y ÓXIDOS.



El SO<sub>2</sub> tiene más adsorción en los óxidos que en el metal, conforme existe más óxidos se tiene más adsorción de sulfatos y al haber más sulfatos de hierro con el agua se forma más ácido sulfúrico que propicia más corrosión. Véase figuras 10e, 10f y 10g.

### III. 5 REFERENCIAS

1. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc. 31 1668 (1935).
2. J. R. Duncan and D. J. Spedding, "The effect of relative humidity on adsorption of sulphur dioxide on metal surfaces". Corrosion Science, Vol. 13, 1973, pp 993-1001
3. T. Sydberger and N.G. Vannerberg, "The influence of the relative humidity and corrosion products on the adsorption of sulfur dioxide on metal surfaces". (Corrosion Science, Vol. 12, 1972), p 775-784.
4. K. Barton, Protection Against Corrosion, Wiley. London (1976).
5. D. L. Piron, The Electrochemistry of Corrosion (Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, 1991), p. 174.
6. S Feliu y M Morcillo Corrosión y protección de los metales en la atmósfera ediciones Bellaterra 1982
7. I. I. Rozenfeld, Atmospheric Corrosion of Metals NACE: 1972.
8. M. J. Justo and G. S. Ferreira, "The corrosion of mild steel in simulated SO<sub>2</sub> containing atmospheres". (Corrosion Science, vol. 29, 1989), p 1353-1369.
9. P. L. Spedding, "Corrosion by Atmospheric Sulphur Dioxide" Australasian Corrosion Engineering, September, 1971, p. 27-36.
10. R. Ericson y T. Sydberger, Werkstoff und Korr 31, 455 (1980).
11. A. Valencia, J. Arias, y G. Villa, "Efecto combinado de los iones cloruro y el SO<sub>2</sub> sobre la corrosión atmosférica del acero de bajo carbono" 5º Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección 1995.
12. G. W. Ashley and G. T. Burnstein, Corrosion, 1991, 47, (12), 908 - 916.
13. T. PATEL: New Sci., 1993, 137, (1855), 19.
14. Golurbek, A y Kadyrov, H. "Third International Congress on Metallic Corrosion" Moscu, 1969 Vol. 4, p. 522.
15. Corvo, F., Betancourt, N., Díaz, C., y Lariot, C. " DISTRIBUCIÓN REGIONAL DE LA SALINIDAD DE LA ATMÓSFERA EN CUBA Y SU INFLUENCIA SOBRE LA CORROSIÓN DEL ACERO" Memorias del 1er, Taller Internacional de Corrosión Mérida, Yuc. Marzo de 1992.
16. J. A. Gonzalez, Teoría y practica de la lucha CONTRA LA CORROSIÓN. EDIT Consejo Superior de Investigaciones Científicas Madrid p. 18-22, 1984.
17. V. Kucera and E. Mattsoon, Corrosion Mechanisms editor Mansfeld Floriand edit. Chemical Industries p 211 – 284, 1987.

## FORMAS DE CORROSIÓN



**Figura 4** placa de acero de 4 x 5 mm, a un mes de exposición obsérvese como se inician los nichos aislados de corrosión. Sitio en el SMN (Servicio Meteorológico Nacional)  
Foto a 4 aumentos con microscopio óptico

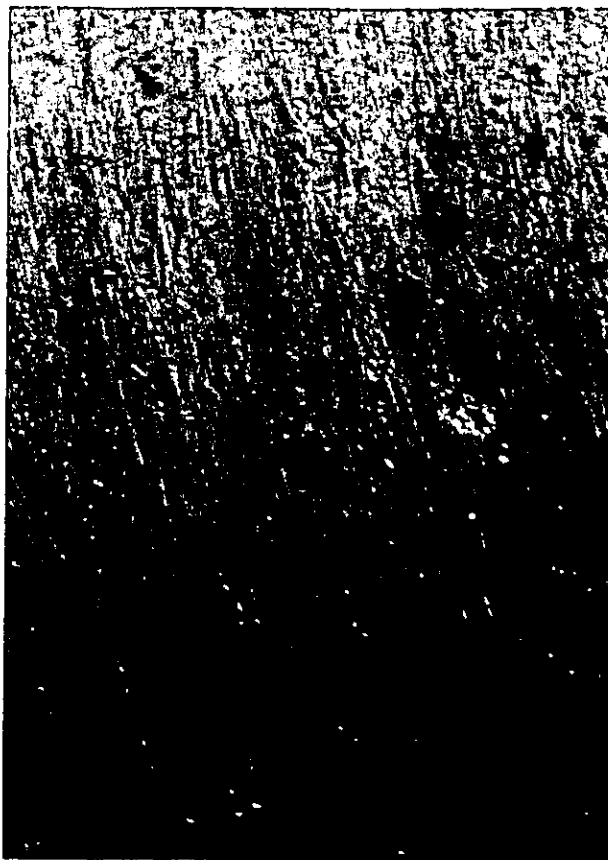


**Figura 5** ampliación de la zona marcada se aparte de los nichos se observan rayas en la placa producto del lijado.  
Foto a 12 aumentos con microscopio óptico

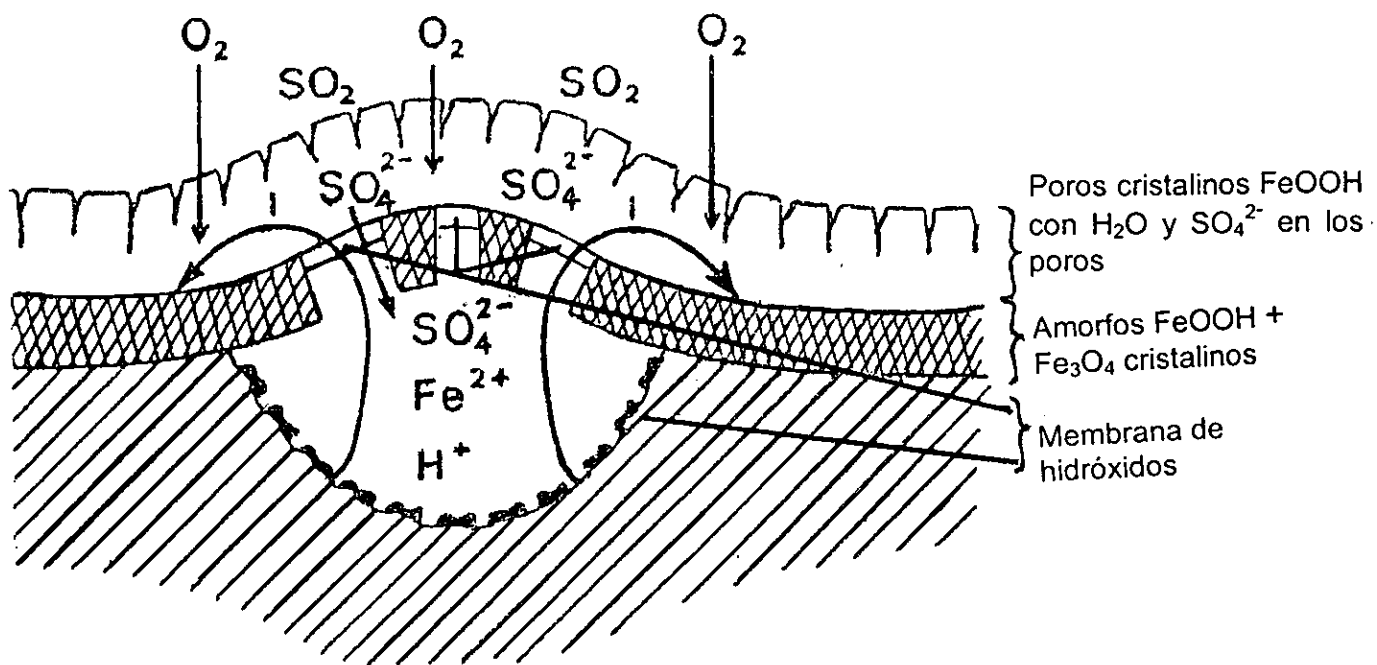


**Figura 6** esquema de los nichos de corrosión y la actividad de los sulfatos que propone Mattsson<sup>17</sup> para explicar los mecanismos de corrosión.



**Figura 7** foto a 150X observación con el (MEB) en el SMN a un mes de exposición se observa en la foto corrosiones localizadas en forma de vaina, una película de la placa fragmentada y colapsada. Posiblemente durante el mojado penetra humedad por los poros que se formaron en las corrosiones localizadas corroyendo el interior, y por aumento de volumen de los productos interiores la capa superficial se agrieta.



**Figura 8** foto a 200X observación con el (MEB) a 200 aumentos a un mes de exposición se observa una película fracturada y sobre esta película se tiene corrosión. En la parte central se nota una forma de explosión con colapsamiento y en la parte derecha la película metálica se ha perdido y se observa una corrosión globular fina.

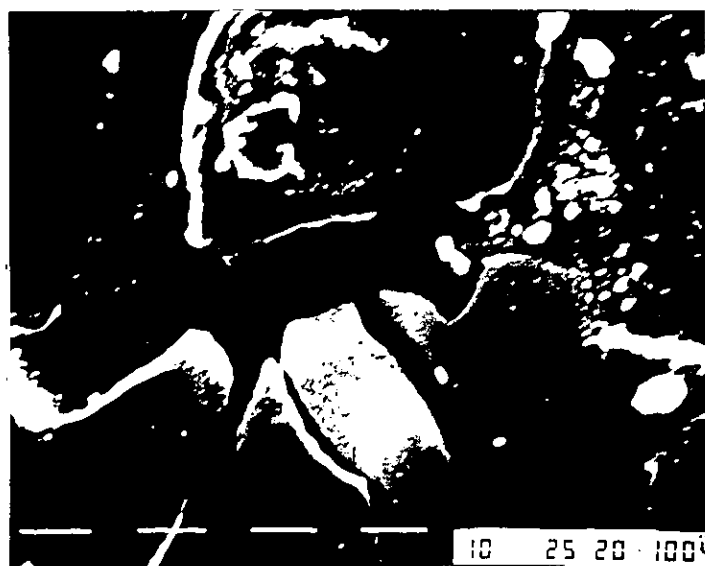


**Figura 9** foto a 1000X ampliación de la explosión colapsada, durante el mojado los productos de corrosión se hidratan aumentando de volumen y en el secado se disminuye el volumen colapsando las placas al interior



Figura 10a foto a 370X ampliada observación con el (MEB) (microsonda), Con un mes de exposición. Muestra zonas donde se inicia la corrosión: en el punto 1 zona inferior central no existe corrosión, en el punto 2 se nota que inicia la corrosión con filamentos delgados arborescentes, en los puntos 3, 4 y 5 se empiezan a agrupar para formar óxidos esféricos 6 óxidos más compactos como escama, 7 óxidos más gruesos. En el punto 8 escamas con filamentos y grietas

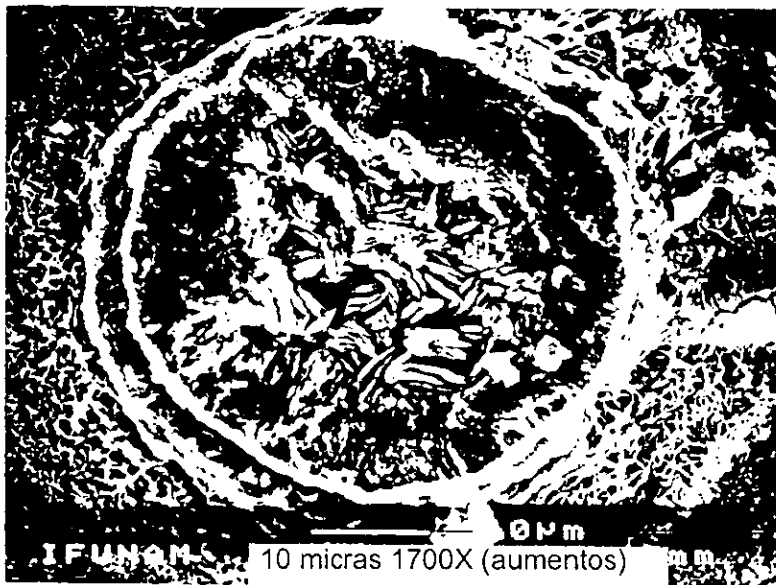


Figura 10b foto a 1700X ampliación de los puntos 6 y 7 se observa filamentos que van de finos a más grandes en la periferia y en el centro se tiene filamentos gruesos y arriñonados con una costra en el extremo superior. Exposición a un mes en el SMN

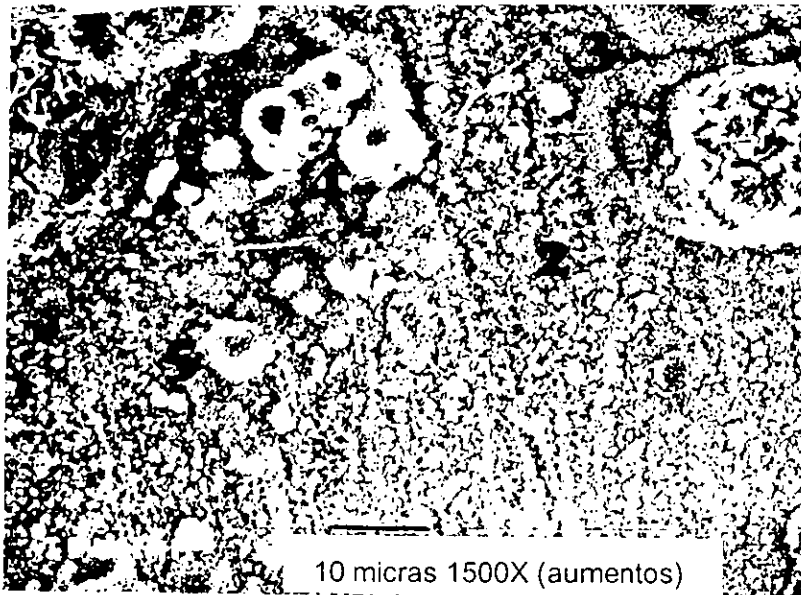


Figura 10c Foto 1500 aumentos, ampliación de las zonas 2, 3, 4 y 5 se observa óxidos con forma de filamentos arborescentes pequeños los cuales tienden a hacerse esféricos, a expensas de estos filamentos se forman filamentos más grandes que se le atribuyen a la lepidocrocita por lo que se piensa que estos filamentos iniciales son amorfos.

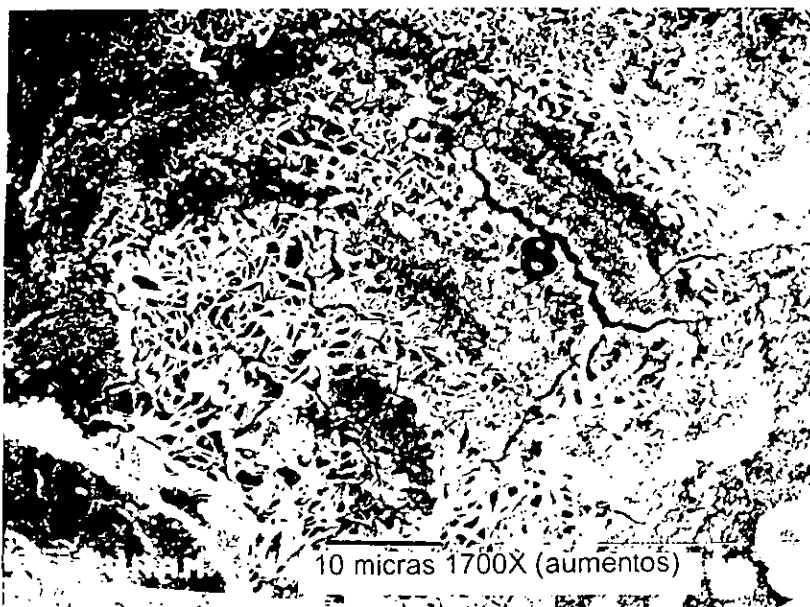


Figura. 10d foto a 1700X ampliación de la zona 8 se observa una grieta producida por la oxidación interior, se observan filamentos grandes tipo cresta de gallo con porosidades de 3 micras aproximadamente y algunas costras compactas

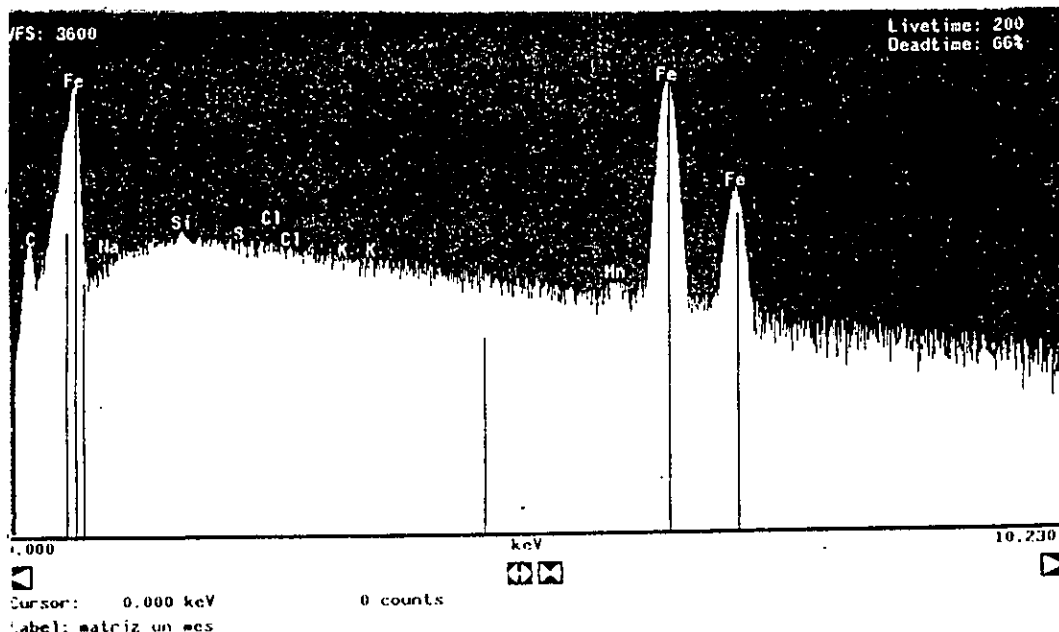


Figura 10e el espectro de EDS con la microsonda se da en escala logarítmica para mostrar más amplia la cantidad de cada elemento detectado, la probeta se expuso un mes a la atmósfera el punto 1 de la foto 10a no muestra oxidación, ni el espectro muestra oxígeno ni azufre.

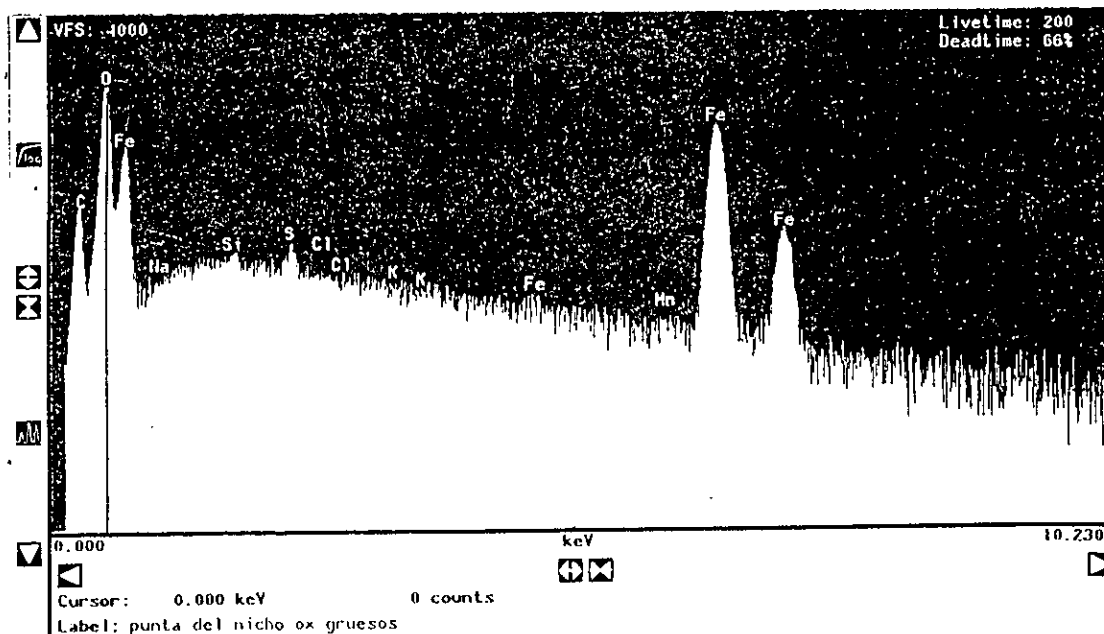


Figura 10f con el espectro de EDS en el punto 7 en escala logarítmica muestra un fuerte pico de oxígeno y un pico notable de azufre, no se observa alguna relación con sulfuro de calcio o de manganeso.

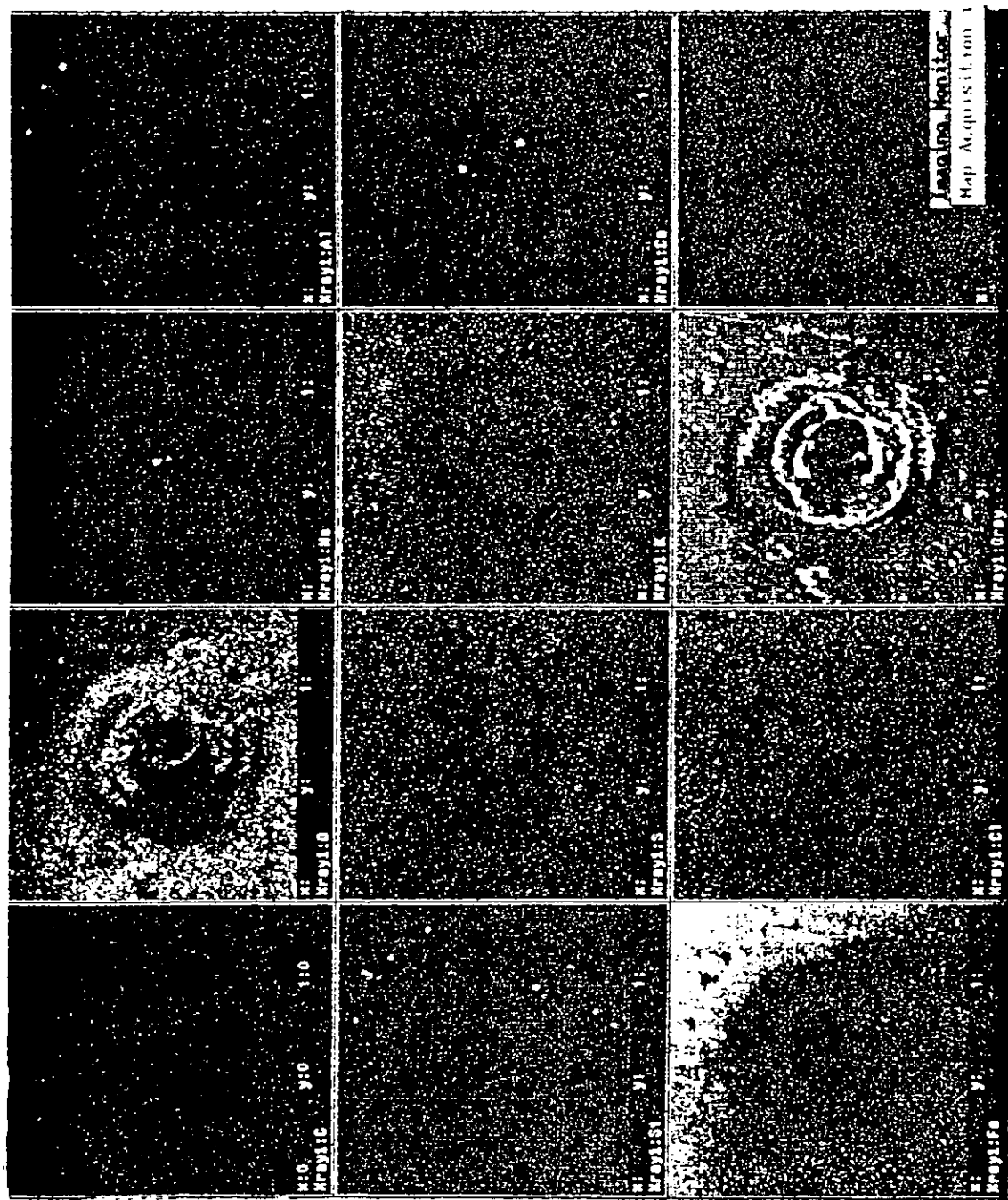


Figura 10g el mapeo de diferentes zonas mostró que no existía concentraciones de sulfuro de calcio, además la concentración del sodio no coincide con los cloruros. La molécula de NaCl se descompone en los productos de corrosión.

## CAPITULO IV CORROSIVIDAD ATMOSFÉRICA DE LAS INSTALACIONES PETROQUÍMICAS.

### IV. 1 INTRODUCCIÓN.

La costa sureste del Golfo de México, es una región que cuenta con numerosa infraestructura industrial y turística. A lo largo de la costa están ubicadas muchas ciudades, puertos, estructuras marinas, plantas termo e hidroeléctricas, terminales petroleras, carreteras, puentes, etc. Estos sistemas de infraestructura, hechos con una variedad de materiales de construcción: acero al carbón, de baja aleación e inoxidables y concreto reforzado. Estos materiales están expuestos, al ambiente marino-tropical del Golfo de México. El cual presenta temperaturas superiores a los 40°C en el verano y una humedad relativa de entre 80 y 90%, que ocasiona importantes procesos de corrosión y deterioro. Estos procesos son agravados por la contaminación ambiental, causada por el incremento en la producción industrial, principalmente por la industria del petróleo, las plantas de generación de energía y la proliferación de vehículos automotores.

Muchos países han estudiado la corrosión atmosférica <sup>1,2</sup> elaborando mapas de corrosividad. En 1990, investigadores mexicanos estudiaron la corrosión de techos y alambres galvanizados ocasionada por el bióxido de azufre de una estación de recompresión de gas, en la Península de Atasta en Campeche en el Golfo de México<sup>3</sup>. El Programa de Corrosión del Golfo de México desde 1993 a la fecha, desarrolla un proyecto de investigación sobre la corrosión atmosférica en la zona geoeconómica del Golfo de México<sup>4,5</sup>.

La corrosión atmosférica de estructuras y equipos en plantas petroquímicas, depende de los siguientes factores principales:

1.- Las condiciones climáticas locales del área como: La humedad, la temperatura, los vientos, la lluvia, el tiempo de humectación, el rocío, la niebla, los polvos, las horas de insolación, etc.

2.- La naturaleza y la cantidad de emisiones corrosivas de la planta industrial que son ocasionalmente arrojadas al ambiente, entre los que se puede citar al: SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S, hidrocarburos, cenizas volátiles durante la operación de la planta.

3.- La ubicación geográfica de la planta y en particular la proximidad a sitios que pueden causar corrosión, tales como: cercanía a la costa, refinerías, plantas de generación de energía eléctrica, torres de enfriamiento de aguas, caminos de tráfico denso, fábricas de fertilizantes que producen contaminantes corrosivos<sup>6,7</sup>.

### IV. 2 OBJETIVO

Caracterizar y clasificar la agresividad de la atmósfera y los microclimas reinantes en las plantas petroquímicas de Cangrejera, Morelos y Pajaritos.

#### IV. 3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

México es un país con grandes recursos de gas natural y petróleo, que son utilizados en la fabricación de petroquímicos por PEMEX. Las instalaciones y equipos de las plantas petroquímicas, localizadas cerca de la costa del sur del Golfo de México, están sujetas a un agresivo ambiente marino-industrial. Por lo tanto deben ser protegidas contra la corrosión debida: a las emisiones industriales, a la brisa y vientos marinos y a la humedad presentes en esos lugares.

PEMEX Petroquímica tiene grandes plantas industriales en Coatzacoalcos, en las cuales destacan los complejos petroquímicos: Morelos, Cangrejera y Pajaritos. En el complejo Morelos, se localizan diversas plantas de producción de acetaldehídos, propileno, polietileno, acetileno, óxidos de etileno, ácido acrílico, torres de enfriamiento, etc. En Cangrejera se encuentran fraccionadoras de gasolina natural, estabilizadoras de crudo, extractoras de aromáticos, plantas de producción de polietileno, estireno, etileno, hidrodesulfurizadoras, torres de enfriamiento, etc. En el Complejo Pajaritos se ubican plantas de etileno, dicloroetano, cloruro de vinilo, cloruro de etilo, acetaldehído, percloroetileno, torres de enfriamiento, plantas de tratamiento de efluentes, etc.

Las instalaciones de estos complejos están expuestas a atmósferas muy corrosivas, se manejan productos y materias primas agresivas. Una inspección ocular previa permitió establecer que la corrosión atmosférica es la que mayores pérdidas arroja y la que mayores esfuerzos recibe en prevención, reparación y mantenimiento.

Debido esta alta agresividad de los complejos en Coatzacoalcos, es concebible mejorar los criterios de selección de recubrimientos, sugerir modificaciones en las instalaciones y establecer nuevos mecanismos en la toma de decisiones relevantes para enfrentar con mayor efectividad el problema. Identificando los principales contaminantes industriales, que ocasionan la corrosión atmosférica de las instalaciones y equipos de las plantas petroquímicas.

#### IV. 4 UBICACIÓN DE LOS COMPLEJOS

Los complejos petroquímicos están ubicados a un costado de la ciudad de Coatzacoalcos Veracruz México. Ver figura 11

El complejo petroquímico Morelos esta ubicado a una distancia de 2 kilómetros aproximadamente de la costa.

El complejo petroquímico Pajaritos a 4 kilómetros de la costa.

El complejo petroquímico Cangrejera a 5 kilómetros de la costa.

#### IV. 5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Análisis de los productos de corrosión en componentes estructurales.

Se realizó una primera visita a los complejos petroquímicos, con la finalidad de inspeccionar el estado de corrosión de los complejos. Recabar muestras de óxidos en componentes estructurales. Sobre dichas muestras se realizaron análisis químicos, con microsonda para identificar la presencia de los principales contaminantes naturales e industriales, que pudiesen ocasionar la corrosión.

En cada uno de los tres complejos se colocaron cuatro pupitres de corrosión

El pupitre 1 se ubicó en el lado norte de cada complejo, creyendo que estaría más influenciado por los cloruros provenientes del mar, arrastrados por los vientos de mar a tierra. Los tres restantes se colocaron en distintos lugares de interés de los directivos, de cada centro petroquímico. Por ejemplo:

El pupitre 2 de Pajaritos es influenciado por el cloro que se procesa en esa área.

El pupitre 3 del complejo Morelos, el pupitre 4 de Pajaritos y el 4 de Cangrejera fueron colocados cerca de torres de enfriamiento de vapor de agua.

Los pupitres 3 y 4 de Cangrejera son influenciados por el ácido sulfhídrico que se libera de los tanques de almacenamiento de crudo.

En cada estación fueron expuestas placas de 10 x 15 cm. de acero y cobre. Las probetas fueron colocadas en los pupitres orientados hacia la costa o la dirección de los vientos predominantes de cada sitio y con una inclinación de 45° con respecto a la horizontal. Para tal efecto se colocaron pupitres de exposición atmosférica, siguiendo las recomendaciones de la norma ISO 8565<sup>8</sup>. Se colocaron dispositivos para medir mensualmente los niveles de contaminación, de los cloruros y del bióxido de azufre, que sirvieron para clasificar la corrosividad de las atmósferas. Además, se determinó la velocidad de corrosión del acero expuesto en cada sitio, mediante un ensayo gravimétrico.

En las tablas del reporte de resultados de los análisis en cada pupitre, se usaron abreviaturas, por ejemplo: complejo Morelos por la letra M, complejo Pajaritos por P y complejo Cangrejera por C. Quedando de la siguiente forma: Morelos (M1, M2, M3 y M4); Pajaritos (P1, P2, P3 y P4); y Cangrejera (C1, C2, C3 y C4).

#### IV. 6 CLASIFICACIÓN DE LA AGRESIVIDAD ATMOSFÉRICA – INDUSTRIAL.

La corrosividad atmosférica fue evaluada por medio de las normas ISO 9225:1999<sup>9</sup> y ISO 9223:1992<sup>10</sup>. Basadas en la determinación de las velocidades de deposición de cloruros, bióxido de azufre y la determinación de la velocidad de corrosión (por pérdida de peso) de placas metálicas. Los productos de corrosión fueron removidos conforme a la norma ISO 8407<sup>11</sup>. Ver tablas 24 y 25.

#### IV. 7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los microanálisis de los productos de corrosión en las estructuras de hierro, fueron hechos con EDS de la microsonda.

El porcentaje de azufre, cloro y fósforo en los óxidos de las estructuras de hierro de diferentes lugares de los complejos petroquímicos se muestra en las tablas 20a, 20b y 20c. Se encontraron contenidos importantes de azufre, cloro y fósforo de estructuras metálicas afectadas en los tres complejos petroquímicos. Estos óxidos fueron recogidos en la primer visita sin tener parámetros de tiempo de exposición. Sólo se hicieron los análisis para tener datos de comparación

Tabla 20a Complejo Morelos, se muestran análisis de fósforo, azufre y cloro, de óxidos de acero, recolectados en distintas áreas del complejo. Máximo de azufre de 3.02 y cloro de 0.51.

|    | M1   | M2   | M3   | M4   | M6   | M7   | M8   | M9   | M10  | PROM. |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| P  | 0.05 | 0.37 | -    | -    | -    | -    | 0.92 | 0.15 | -    | 0.15  |
| S  | 0.18 | 0.44 | 0.12 | -    | 0.13 | 0.14 | 3.02 | 0.18 | 0.05 | 1.27  |
| Cl | 0.05 | 0.24 | 0.13 | 0.07 | -    | 0.05 | 0.51 | 0.04 | 0.05 | 0.53  |

Tabla 20b Pajaritos, se muestran análisis de fósforo, azufre y cloro, de óxidos de acero, recolectados en distintas áreas del complejo. Nótese un máximo de azufre de 2.79 y cloro de 1.62.

|    | P1   | P2   | P3   | P4   | P5   | P6   | P7   | P8   | P9   | PROM. |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| P  | 0.29 | 0.39 | 0.35 | 3.35 | 1.50 | 6.65 | 0.18 | 1.09 | 2.93 | 1.86  |
| S  | 2.79 | 0.73 | 0.22 | 1.11 | 2.66 | 2.72 | 0.94 | 2.02 | 0.40 | 1.51  |
| Cl | 0.76 | 0.77 | 0.07 | 0.10 | 1.62 | 0.13 | 1.46 | 0.19 | 0.89 | 0.68  |

Tabla 20c Cangrejera, se muestran análisis de fósforo, azufre y cloro, de óxidos de acero, recolectados en distintas áreas del complejo. Máximo de azufre de 2.89 y cloro de 0.61 % en peso registrado por microsonda, no en todos los análisis se presenta el cloro la explicación se encuentra en el capítulo XI.

|    | C1   | C2   | C3   | C4   | C5   | C6   | C7   | C8   | C9   | C10  | C11  | C12  | C13  | PROM. |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| P  | 0.18 | 0.19 | 0.04 | -    | 0.35 | 0.55 | 1.13 | 0.10 | 0.44 | 0.23 | -    | 0.93 | -    | 0.29  |
| S  | 0.57 | 0.24 | 0.05 | 0.17 | 1.35 | 2.89 | 1.47 | 1.53 | 0.75 | 0.11 | 0.30 | 0.37 | 0.07 | 0.70  |
| Cl | 0.38 | -    | -    | -    | -    | -    | 0.61 | 0.40 | 0.13 | -    | 0.19 | -    | -    | 0.12  |

En las Tablas 21 y 22 se presentan los resultados mensuales de la velocidad de depositación de cloruros y bióxido de azufre de cada estación.

Tabla 21: Velocidad de depositación de NaCl en los complejos petroquímicos durante un año. (Medido con el método de la candela humedad). En mg/m<sup>2</sup> día.

|        | M 1   | M 2   | M 3   | M 4  | P 1   | P 2   | P 3   | P 4   | C 1   | C 2   | C 3   | C 4   |
|--------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MAY.94 | 46.7  | 36.5  | 182.8 | 18.8 | 88.7  | 106.6 | 114.4 | 93.7  | 27.0  | 82.5  | 46.8  | 9.4   |
| JUN    | 43.5  | 31.9  | 232.6 | 12.2 | 29    | 73.5  | 91.0  | 47.6  | 31.3  | 32.6  | 107.7 | 9.4   |
| JUL    | 43.6  | 14.5  | 255.3 | 8.9  | 12.4  | 41.5  | 53.4  | 17.2  | 9.8   | 15.5  | 5.7   | 62.7  |
| AGO    | 21.1  | 11.9  | 283.9 | 7.0  | 12.3  | 35.7  | 78.8  | 67.6  | 49.4  | 23.0  | 20.8  | 31.9  |
| SEP    | 18.5  | 226.4 | 463.3 | 59.8 | 55.5  | 152.8 | 98.5  | 104.3 | 154.1 | 31.5  | 98.0  | 131.0 |
| OCT    | 42.7  | 41.6  | 264.5 | 21.3 | 33.0  | 119.7 | 78.4  | 107.9 | 51.8  | 53.7  | 24.0  | 80.7  |
| NOV    | 286.9 | 350.6 | 355.6 | 48.2 | 72.4  | 131.6 | 158.2 | 121.2 | 41.2  | 47.6  | 103.8 | 121.8 |
| DIC    | 286.9 | 350.6 | 355.6 | 48.2 | 72.4  | 131.6 | 158.2 | 121.2 | 41.2  | 47.6  | 103.8 | 121.8 |
| ENE.95 | 147.6 | 142.6 | 379.8 | 29.5 | 62.7  | 106.5 | 178.0 | 98.2  | 44.4  | 78.4  | 81.8  | 92.3  |
| FEB    | 128.0 | 371.2 | 475.8 | 67.4 | 130.2 | 218.6 | 232.0 | 166.3 | 350.0 | 192.9 | ■     | 130.6 |
| MAR    | 219.8 | 77.5  | 376.2 | 53.2 | 101.6 | 155.0 | 165.6 | 150.8 | 68.5  | 31.3  | 14.3  | 14.9  |
| ABR    | 124.5 | 74.5  | 184.3 | 34.1 | 123.9 | 196.9 | 69.8  | 114.9 | 53.9  | 50.6  | 66.3  | 74.6  |
| PROM   | 93.7  | 87.11 | 259.4 | 52.1 | 47.3  | 102.6 | 109.8 | 90.8  | 73.5  | 53.3  | 51.8  | 74.5  |

En los meses de octubre a abril es donde más cloruros se tienen por la influencia de los nortes que introducen humedad y cloruros por arrastre de la brisa marina. En Morelos 3 se tiene más cloruros por la influencia de humedad de la torre de enfriamiento. En Morelos 2 se capta más cloruros por los polvos del medio ambiente que se le pegan a la mecha y estos polvos la mantienen más húmeda.

Tabla 22: Resultados de la velocidad de depositación de SO<sub>2</sub> en los complejos petroquímicos durante un año. (Medidos con los platos de sulfatación).

|        | M 1  | M 2  | M 3  | M 4  | P 1   | P 2  | P 3   | P 4   | C 1  | C 2  | C 3  | C 4  |
|--------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| MAY.94 | 5.2  | 6.9  | 31   | 14.8 | 32.1  | 0.6  | 5.0   | 11.4  | 7.6  | 7.0  | 3.7  | 4.9  |
| JUN    | 7.1  | 6.3  | 24.3 | 5.2  | 63    | 9.2  | 14.0  | 39.1  | 8.0  | 8.7  | 24.5 | 14.2 |
| JUL    | 6.6  | 6.7  | 40.5 | 5.8  | 42.4  | 4.9  | 12.5  | 25.1  | 6.7  | 11.0 | 12.5 | 33.0 |
| AGO    | 17.8 | 10.3 | 34.0 | 5.6  | 49.6  | 29.8 | 20.3  | 58.6  | 9.7  | 12.0 | 21.3 | 17.8 |
| SEP    | 12.1 | 10.6 | 28.5 | 8.2  | 53.0  | 21.4 | 21.3  | 43.8  | 6.5  | 5.7  | 13.8 | 18.3 |
| OCT    | 9.6  | 13.7 | 37.2 | 8.7  | 73.5  | 14.6 | 15.3  | 62.9  | 6.5  | 6.7  | 20.7 | 10.2 |
| NOV    | 11.2 | 8.0  | 14.5 | 3.4  | 14.8  | 15.2 | 13.1  | 17.3  | 2.3  | 6.1  | *    | 6.3  |
| DIC    | 11.2 | 8.0  | 14.5 | 3.4  | 14.8  | 15.2 | 13.1  | 17.3  | 2.3  | 6.1  | *    | 6.3  |
| ENE.95 | 11.5 | 13.8 | 35.8 | 9.9  | 141.0 | 20.5 | 22.00 | 110.6 | 7.4  | 18.9 | 33.8 | 17.2 |
| FEB    | 31.1 | 18.6 | 50.9 | 6.5  | 40.8  | 24.8 | 20.8  | 29.1  | 8.8  | 18.6 | 26.3 | 15.4 |
| MAR    | 17.5 | 18.8 | 50.9 | 6.5  | 40.8  | 24.8 | 20.8  | 29.1  | 7.8  | 18.6 | 18.5 | 32.7 |
| ABR    | *    | 25.4 | 30.9 | 46.4 | 114.6 | 52.3 | 29.0  | 46.2  | 20.2 | 23.3 | 34.7 | 30.7 |
| PROM   | 12.8 | 12.3 | 30.4 | 9.2  | 56.7  | 21.1 | 17.3  | 40.9  | 7.0  | 18.2 | 20.9 | 17.2 |

Los resultados de la exposición de placas de acero, indican que la agresividad corrosiva del ambiente es muy alta en los tres complejos petroquímicos. Las probetas de placas de acero colocadas en las 12 estaciones de monitoreo atmosférico, registraron niveles muy altos de pérdida de peso por corrosión en la medida bimestral extrapolada al año.

Desde el punto de vista de la norma ISO la agresividad corrosiva del ambiente en los complejos Morelos y Cangrejera es alta y en Pajaritos es muy alta.

En el complejo Morelos el máximo de pérdida de peso por corrosión ocurre en la estación M3 y coincide con los altos valores de NaCl y SO<sub>2</sub>, reportados.

En Morelos, el estudio confirma que los principales agentes que agravan la corrosión son el azufre y el cloro. La concentración de fósforo en este complejo es apenas perceptible.

Las medidas en Morelos muestran que frente a la torre de enfriamiento en la estación M3, hay mayor captura de NaCl por la influencia del rocío de la torre de enfriamiento. Otro valor de importancia se ubica en la estación M 1 más cercana al mar.

En Cangrejera los productos de corrosión revelan la presencia de azufre, cloro y señales de fósforo. En las estaciones de Cangrejera el punto de mayor agresividad es C3 que coincide con los mayores registros de NaCl y SO<sub>2</sub> mencionados arriba. La estación C3 se localiza frente a tanques de crudo que tienen emisiones de sulfuro de hidrógeno.

En la norma ISO 9223:1992 se establece que si la pérdida de peso es superior a 650g/m<sup>2</sup>-año la atmósfera entra en la categoría de muy alta agresividad. En la Tabla 23, se muestran los resultados de pérdida de peso en todas las estaciones de los tres complejos. La pérdida de peso promedio en Pajaritos (2347g/m<sup>2</sup>-año), es más de tres veces superior con respecto a la medida del standard ISO.

Tabla 23 velocidad de depositación promedio de SO<sub>2</sub> y NaCl y pérdidas de corrosión de placas de acero durante un año de exposición. Parece ser que los cloruros influyen más que los sulfatos en la corrosión. Los productos de corrosión en P3 son porosos y se adhieren poco a la placa de acero. La humedad es 6500 horas anuales.

| UBICACIÓN  | VELOCIDAD DE DEPOSITACION DE Cl (mg/m <sup>2</sup> día) | VELOCIDAD DE DEPOSITACION DE SO <sub>2</sub> (mg/m <sup>2</sup> día) | CATEGORIA ESPERADA por Tablas de S, P y T | CATEGORIA OBTENIDA por Pérdida de peso | VELOCIDAD DE CORROSION g/(m <sup>2</sup> .año) | VELOCIDAD DE CORROSION µm/año |
|------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|
| MORELOS    |                                                         |                                                                      |                                           |                                        |                                                |                               |
| M 1        | 93.67 S <sub>2</sub>                                    | 12.8 P <sub>1</sub>                                                  | C 5                                       | C 4                                    | 437                                            | 55.6                          |
| M 2        | 87.11 S <sub>2</sub>                                    | 12.3 P <sub>1</sub>                                                  | C 5                                       | C 3                                    | 300.66                                         | 38.25                         |
| M 3        | 259.45 S <sub>2</sub>                                   | 30.4 P <sub>1</sub>                                                  | C 5                                       | C 4                                    | 472.67                                         | 60.14                         |
| M 4        | 52.16 S <sub>2</sub>                                    | 9.2 P <sub>0</sub>                                                   | C 5                                       | C 3                                    | 243.6                                          | 30.99                         |
| PAJARITOS  |                                                         |                                                                      |                                           |                                        |                                                |                               |
| P 1        | 47.36 S <sub>1</sub>                                    | 56.7 P <sub>2</sub>                                                  | C 5                                       | >C 5                                   | 1874.67                                        | 258.5                         |
| P 2        | 102.66 S <sub>2</sub>                                   | 21.1 P <sub>1</sub>                                                  | C 5                                       | C 5                                    | 1053                                           | 133.97                        |
| P 3        | 109.88 S <sub>2</sub>                                   | 17.3 P <sub>1</sub>                                                  | C 5                                       | >C 5                                   | 3844.34                                        | 489.1                         |
| P 4        | 90.82 S <sub>2</sub>                                    | 40.9 P <sub>2</sub>                                                  | >C 5                                      | >C 5                                   | 2616.34                                        | 332.87                        |
| CANGREJERA |                                                         |                                                                      |                                           |                                        |                                                |                               |
| C 1        | 73.51 S <sub>2</sub>                                    | 7.0 P <sub>0</sub>                                                   | C 5                                       | C 3                                    | 396                                            | 50.38                         |
| C 2        | 53.33 S <sub>1</sub>                                    | 18.2 P <sub>1</sub>                                                  | C 3 o 4                                   | C 4                                    | 412                                            | 52.42                         |
| C 3        | 51.79 S <sub>1</sub>                                    | 20.9 P <sub>1</sub>                                                  | C 3 o 4                                   | C 5                                    | 939.67                                         | 119.55                        |
| C 4        | 74.48 S <sub>2</sub>                                    | 17.2 P <sub>1</sub>                                                  | C 5                                       | C 4                                    | 559.34                                         | 71.66                         |

Tabla 24 estimación de agresividad de acuerdo a los contaminantes y humectación para cada sitio de los complejos.  $\tau = 6250$  horas

| Sitio          | Nivel NaCl |                | Nivel SO <sub>2</sub> |                | Tiempo de Humectación | Agresividad Atmosférica |       |       |       |
|----------------|------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
|                |            |                |                       |                |                       | Al                      | Cu    | Fe    | Zn    |
| Morelos 1      | 93.6       | S <sub>2</sub> | 12.8                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | 5     | 5     | 5     |
| M 2            | 87.1       | S <sub>2</sub> | 12.3                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | 5     | 5     | 5     |
| M 3            | 259.4      | S <sub>2</sub> | 30.4                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | 5     | 5     | 5     |
| M 4            | 52.1       | S <sub>2</sub> | 9.2                   | P <sub>0</sub> | $\tau_5$              | 5                       | 5     | 5     | 5     |
| Pajaritos 1    | 47.3       | S <sub>1</sub> | 56.7                  | P <sub>2</sub> | $\tau_5$              | 4 o 5                   | 4 o 5 | 5     | 4 o 5 |
| P 2            | 102.6      | S <sub>2</sub> | 21.1                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | 5     | 5     | 5     |
| P 3            | 109.9      | S <sub>2</sub> | 17.3                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | 5     | 5     | 5     |
| P 4            | 90.8       | S <sub>2</sub> | 40.9                  | P <sub>2</sub> | $\tau_5$              | 5                       | 5     | 5     | 5     |
| Cangrejera C.1 | 73.5       | S <sub>2</sub> | 7.0                   | P <sub>0</sub> | $\tau_5$              | 5                       | 5     | 5     | 5     |
| C 2            | 53.3       | S <sub>1</sub> | 18.2                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 4                       | 4     | 3 o 4 | 4     |
| C 3            | 51.8       | S <sub>1</sub> | 20.9                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 4                       | 4     | 3 o 4 | 4     |
| C.4            | 74.4       | S <sub>2</sub> | 17.2                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 4                       | 4     | 5     | 4     |

Con el uso de las normas ISO 9223 se obtiene la clasificación en la tabla 25.

Tabla 25 clasificación de la agresividad atmosférica en los complejos

| Sitio          | Nivel NaCl |                | Nivel SO <sub>2</sub> |                | Tiempo de Humectación | Agresividad Atmosférica |              |
|----------------|------------|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-------------------------|--------------|
|                |            |                |                       |                |                       | CATEGORIA               | CORROSIVIDAD |
| Morelos 1      | 93.6       | S <sub>2</sub> | 12.8                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | Muy alta     |
| M 2            | 87.1       | S <sub>2</sub> | 12.3                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | Muy alta     |
| M 3            | 259.4      | S <sub>2</sub> | 30.4                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | Muy alta     |
| M 4            | 52.1       | S <sub>2</sub> | 9.2                   | P <sub>0</sub> | $\tau_5$              | 5                       | Muy alta     |
|                |            |                |                       |                |                       |                         |              |
| Pajaritos 1    | 47.3       | S <sub>1</sub> | 56.7                  | P <sub>2</sub> | $\tau_5$              | 5                       | Muy alta     |
| P 2            | 102.6      | S <sub>2</sub> | 21.1                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | Muy alta     |
| P 3            | 109.9      | S <sub>2</sub> | 17.3                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | Muy alta     |
| P 4            | 90.8       | S <sub>2</sub> | 40.9                  | P <sub>2</sub> | $\tau_5$              | 5                       | Muy alta     |
|                |            |                |                       |                |                       |                         |              |
| Cangrejera C.1 | 73.5       | S <sub>2</sub> | 7.0                   | P <sub>0</sub> | $\tau_5$              | 5                       | Muy alta     |
| C 2            | 53.3       | S <sub>1</sub> | 18.2                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 3 ó 4                   | Media / alta |
| C 3            | 51.8       | S <sub>1</sub> | 20.9                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 3 ó 4                   | Media / alta |
| C.4            | 74.4       | S <sub>2</sub> | 17.2                  | P <sub>1</sub> | $\tau_5$              | 5                       | Muy alta     |

En las placas de acero expuestas en condiciones controladas a dos meses de exposición, las placas acumularon azufre, cloro y fósforo; en las cantidades reportadas en la Tabla 26. Este porcentaje es importante ya que por ser una zona industrial muy contaminada, estos valores dan una idea de los máximos que se pueden encontrar en las placas y compararlos con lo que se fijan en los platos de sulfatos y las mechas para cloruros.

La estación M3 está ubicada frente a una torre de enfriamiento y el rocío que desprende la torre llega al pupitre, en su trayectoria el rocío absorbe azufre y cloro ambientales antes de depositarse sobre la placa. El azufre y el cloro son los elementos agresivos encontrados en cantidad significativa, en las placas de acero de exposición de este estudio, como se indica en la Tabla 26.

Tabla 26 Análisis de los productos de corrosión de placas de acero de exposición controlada.

|    | PAJARITOS |      |      |      | CANGREJERA |       |      |      | MORELOS |      |      |      |
|----|-----------|------|------|------|------------|-------|------|------|---------|------|------|------|
|    | P 1       | P 2  | P 3  | P 4  | C 1        | C 2   | C 3  | C 4  | M 1     | M 2  | M 3  | M 4  |
| P  | 0.45      | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03       | 0.03  | -    | -    | -       | -    | 0.04 | -    |
| S  | 1.01      | 0.55 | 0.97 | 0.84 | 0.1        | 0.24  | 0.57 | 0.77 | 0.8     | 0.56 | 1.7  | 0.51 |
| Cl | 0.14      | 2.65 | 2.02 | 0.28 | 0.06       | 0.001 | 0.04 | 0.06 | 0.15    | 0.25 | 1.85 | 0.1  |

En Pajaritos los productos de corrosión tienen los mayores valores de azufre, cloro y fósforo. Hay mayor incidencia de azufre y fósforo en la parte cercana a la planta de Agronitrogenados. Los máximos de NaCl ambiental se registraron cerca de la unidad de purificación de cloro (P2) y frente a la torre de enfriamiento (P3).

En el complejo petroquímico de Cangrejera, el fósforo se encuentra en proporciones muy bajas según los resultados de la Tabla 26. Cerca de la estación C3, hay tanques de almacenamiento de crudo, donde un mechero desprende sulfuro de hidrógeno, según se reportó por ingenieros de la planta. La placa C4 también muestra alto nivel de azufre, y de cloro debido a la captura de estas sustancias por el rocío emanado de una torre de enfriamiento.

#### IV. 8 CONCLUSIONES.

El presente estudio, ha permitido determinar que la agresividad corrosiva de la atmósfera en la región, donde se ubican los complejos petroquímicos de Pajaritos, Morelos y Cangrejera. Se clasifica entre muy alta y alta, de acuerdo con la norma ISO 9223:1992.

En las placas de acero expuestas para este estudio, en los productos de corrosión se detecta por microsonda la presencia de azufre, cloro y fósforo.

La norma ISO 9225:1992 establece que si la pérdida de peso es superior a  $650\text{g/m}^2\text{-año}$  la atmósfera entra en la categoría de muy alta agresividad. En la Tabla 23, se muestran los resultados de pérdida de peso en todas las estaciones de los tres complejos. La pérdida de peso promedio en Pajaritos ( $2347\text{g/m}^2\text{-año}$ ), es más de tres veces superior con respecto a la medida del standard ISO. Pajaritos es la zona más afectada por la corrosión atmosférica, seguida por Cangrejera y Morelos. Véase figura 11b.

Se presentan microclimas en las plantas, debido a las condiciones particulares que introducen las torres de enfriamiento. Véase figura 11c.

Existe mayor captación de cloruros donde existe polvo y cerca de las torres de enfriamiento donde la humedad mantiene más húmedas a las mechas y captan más tiempo a los cloruros del medio ambiente.

La porosidad y adherencia de los productos de corrosión influyen en la velocidad de corrosión, por lo que no coinciden las estimaciones de la agresividad esperada con la obtenida por pérdida de peso como se observa en la tabla en la tabla 23.

#### IV. 9 REFERENCIAS.

1. D. Knotkova, Atmospheric Corrosivity Classification - Results of the International Testing Program ISOCORRAG, Proc. 12th Intl. Corr. Cong., Houston, TX, Sept. 1993, pp. 561-570
2. V. Kucera, J. Henriksen, C. Leygraf, Materials Damage Caused by Acidifying Air Pollutants - 4 Year Results from an International Expos Program within UN ECE, Proc. 12th Intl. Corr. Cong., Houston, TX, Sept 1993, pp. 494-508
3. - M. Morcillo, Ibero-American Map of Atmospheric Corrosiveness (MICAT), Proc. 1st Pan-American Cong. on Corr. and Prot., Mar de la Plata, Argentina, 1992
4. J. Genescá, L. S. Hernández, L. Mariaca, C. Rodríguez y J. Uruchurtu, Resultados Preliminares del MICAT (Sección México), Proc. 1st Intl. Workshop on Metallic Corr., Mérida, México, 1992
5. - L. Martinez, J. Avila, Study of Sulfur in Corrosion Products of Steel near a Sour Gas Pumping Facility, Meeting of the Materials Research Society, Boston, 1991
6. J. J. Carpio, J. Reyes, L. Martinez. Determination of atmospheric Corrosivity in the South East Gulf of Mexico, NACE 95, paper 238, Baltimore
7. J. J. Carpio, A. Parra, L. Martinez, M. A. Mondragón, V. M. Castaño Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopic Studies of Marine Atmospheric Corrosion Products of Steel, NACE Corrosion 95, paper 242, Baltimore
8. ISO 8565 Metals and Alloys - Atmospheric Corrosion Testing - General Requirements for Field Tests. International Organization for Standardization.
9. ISO 9225: 1992 Corrosion of Metals and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Measurement of Pollution. International Organization for Standardization.
10. ISO 9223: 1992 Corrosion of Metals and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Classification. International Organization for Standardization.
11. ISO 8407 Removal of corrosion products of metal specimens. International Organization for Standardization.

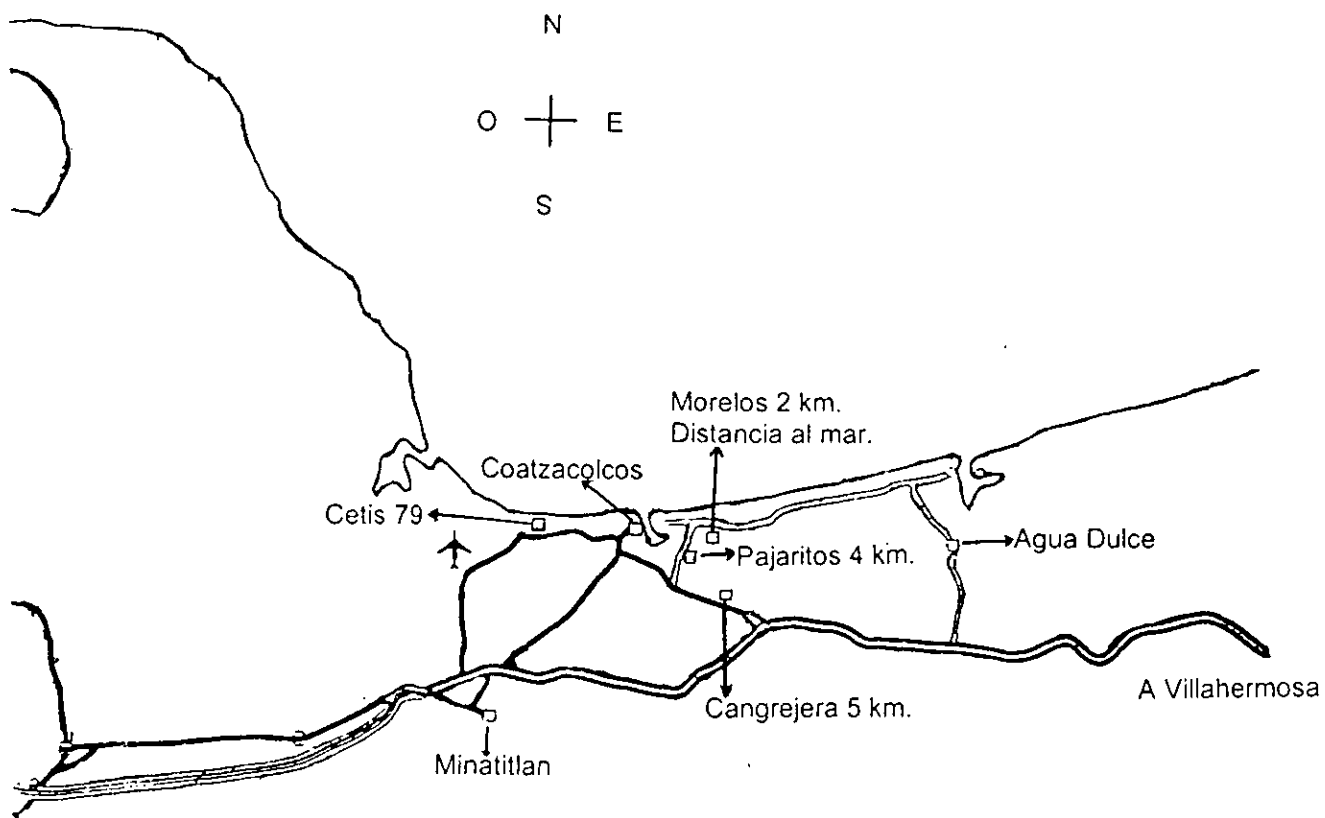
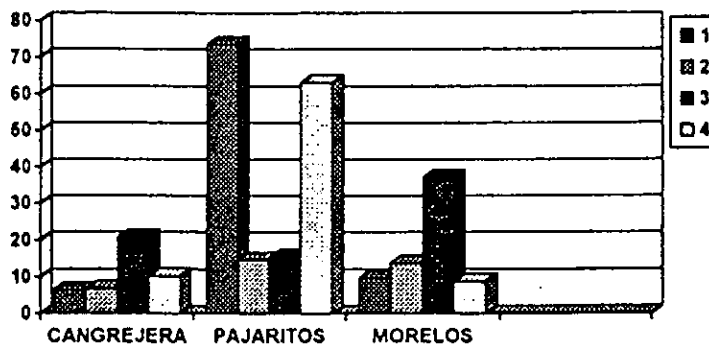


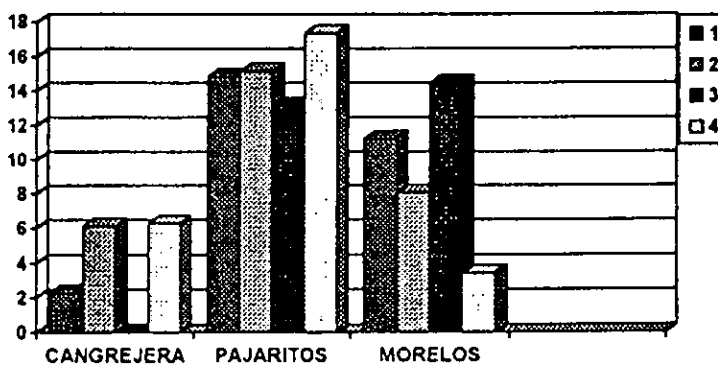
**Figura. 11** ubicación de os complejos petroquímicos, al costado derecho de la ciudad de Coatzacoalcos Veracruz.

## SULFATOS - COATZACOALCOS

MES DE OCTUBRE DE 1994



MES DE NOV- DIC DE 1994



MES DE ENERO DE 1995

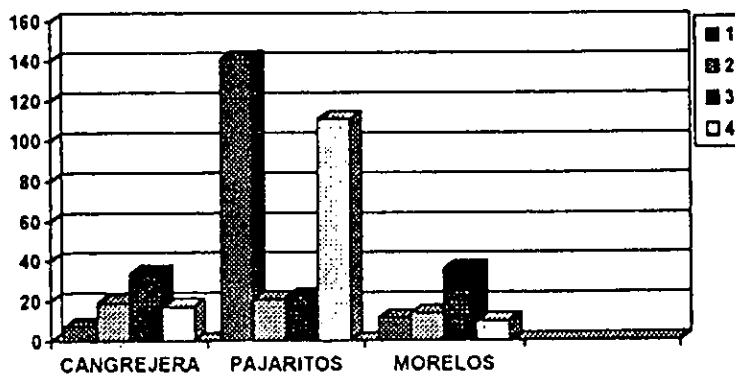
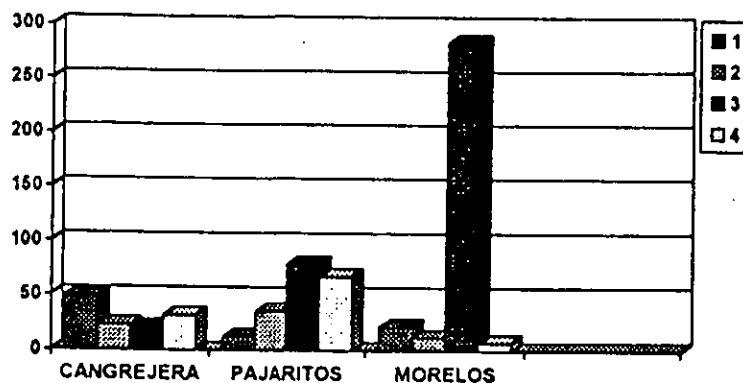


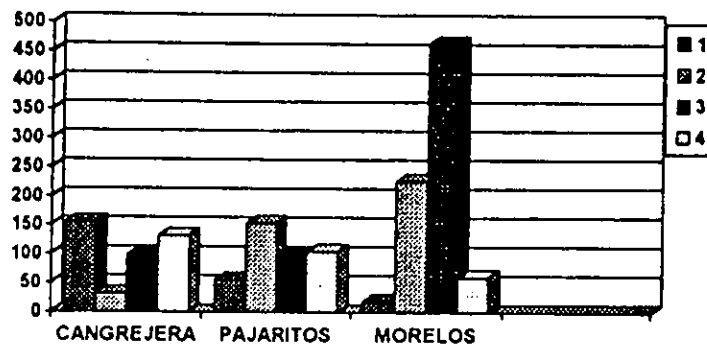
Figura 11b se observa como se presentan los sulfatos dentro de dada complejo la fijación no es uniforme la mayor emanación es en Pajaritos.

## CLORUROS - COATZACOALCOS

MES DE AGOSTO DE 1994



MES DE SEPTIEMBRE DE 1994



MES DE OCTUBRE DE 1994

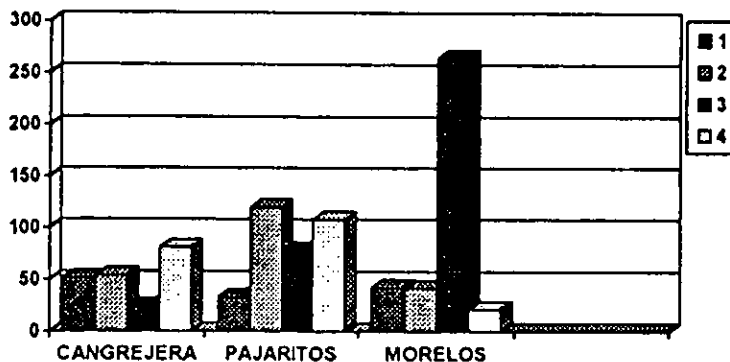


Figura 11c el complejo Morelos es el más cercano al mar y el sitio 1 dentro del complejo es el más próximo a la costa a pesar de eso se presenta más cantidad de cloruros en el sitio 3 influenciado por la humedad de la torre de enfriamiento, el sitio 2 capta más cuando hay más polvo del medio ambiente.

#### IV 10 ECUACIONES PARA PREDECIR LA CORROSIÓN ATMOSFERICA

En la evaluación de la corrosión atmosférica se han realizado diferentes cálculos para predecir el daño que pueden ocasionar el medio ambiente así por ejemplo encontramos:

Barton y cols en 1974 realizaron cálculos para la corrosión del acero en distintos puntos de Checoslovaquia. Teniendo presente que  $1 \text{ g/m}^2 \text{ año}$  equivale a  $87.6 \text{ } \mu\text{m/cm}^2$  ó  $0.127 \text{ } \mu\text{m/año}$ , realizando la equivalencia para pérdida de peso.

Haynie y Upham en 1974 después de varios años de investigación midiendo la HR (humedad relativa), temperaturas y niveles de  $\text{SO}_2$  en 57 lugares de E.U. plantearon la fórmula empírica<sup>1</sup>.

$$C = 325 \sqrt{t} \times e^{[0.00275S - (163.2/HR)]}$$

C = profundidad de la corrosión en micras metro

T = tiempo en años

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

HR = humedad relativa media en %

Existen varios modelos de ecuaciones que han realizado otros investigadores sobresaliendo la que obtiene Feliu con datos de más de 10 años propone la siguiente ecuación.

$$C = C^1 t^n$$

Dando a n valores próximos a 0.5 en ambientes rurales e industriales, y entre 0.5 y 1 para ambientes fuertemente marinos, además da una tabla para escoger este exponente para varios lugares del mundo en función del tiempo de exposición. Ofreciendo un intervalo de valores en el cual se obtenga la verdadera corrosión.

Feliu especula que es posible imaginar que la corrosión adquiere una cinética lineal después de una primera etapa  $t_i$  de cumplimiento de la función  $C = C^1 t^n$ , en donde el valor de C puede calcularse de la siguiente forma: si  $t - t_i$  es la duración del periodo posterior en que la velocidad de corrosión ( $dC/dt = C = C^1 t^n$ ) permanece constante igual e igual a la existente en el instante  $t_i$  (pendiente de la curva corrosión / tiempo en el punto  $t_i$ ), la corrosión al cabo del tiempo total t será la suma de los dos términos

$$C = C = C^1 t^n + C^1 n t_i^{n-1} (t - t_i)$$

De donde

$$C = C^1 t^n [1 + n(t/t_1 - 1)]$$

donde

C es la pérdida de metal después de t años.

El problema radica en conocer (n) y (t), t<sub>1</sub> depende de la composición el acero como de las condiciones ambientales del lugar<sup>2</sup>.

Blanca Rosales para 6 estaciones de Argentina propone el modelo que cumple la ecuación lineal, calculada por regresiones<sup>3</sup>.

$$V_{corr} = a + bX + cY + dZ$$

donde

X = TDH tiempo de humectación

Y = Cloruros

Z = SO<sub>2</sub>

Corvo<sup>4</sup> procesó estadísticamente los datos la Isla de Cuba la cual es afectada fuertemente por los cloruros en las zonas costeras encuentra, un modelo que relaciona la dependencia directa de la velocidad de corrosión de los cloruros y los sulfatos en la ecuación<sup>4</sup>.

$$K = a + b(Cl^-) + c(SO_2) + d(Cl^-)(SO_2) + e(Cl^-)^2 + f(SO_2)^2$$

donde

a = constante

K = corrosión anual del acero

(Cl<sup>-</sup>) = velocidad de depositación de cloruros

(SO<sub>2</sub>) = velocidad de depositación de sulfatos

b, c, d, e, f = coeficiente de regresión que expresan la influencia cuantitativa de cada variable en la corrosión.

#### IV. 11 ECUACIÓN PARA ALGUNAS CIUDADES DEL GOLFO

Para el Golfo de México el cual es afectado como se menciono por los cloruros y sulfatos se tienen los datos de la tabla 15.de pérdida de peso y de contaminantes anual. Los cuales son tratados estadísticamente por medio de regresión lineal múltiple. Probando la ecuación del Dr. Corvo para Cuba, se aplico para las ciudades del Golfo de México, y la ecuación no se resuelve con los datos del Golfo de México.

La ecuación que se apega a los datos de las ciudades del Golfo de México es de la forma:

$$K = 0.7197 + 0.168(\text{NaCl}) + 0.851(\text{SO}_2)$$

Teniendo un factor de correlación de  $R^2 = 0.9934$

Valor de aproximación de  $\varepsilon$  estándar = 110.78

#### IV. 12 ECUACIONES PARA LA ZONA INDUSTRIAL

De la misma manera se experimento con los datos de la zona marino-industrial los cuales se tienen en tabla 24.

Obteniendo las ecuaciones que más se apegaban a los valores obtenidos en los 3 complejos tomando en cuenta que existen cuatro sitios en cada complejo con características diferentes cada sitio y en cada sitio se midió la pérdida de peso y los contaminantes NaCl y  $\text{SO}_2$  anual.

Morelos

$$K = 872.1453 - 16.8 (\text{NaCl}) - 16.0(\text{SO}_2)$$

Teniendo un factor de correlación de  $R^2 = 0.8579$

Valor de aproximación de  $\varepsilon$  estándar = 71.16

Pajaritos

$$K = -2041.49 + 0.858(\text{NaCl}) - 0.548(\text{SO}_2)$$

Teniendo un factor de correlación de  $R^2 = 0.1463$

Valor de aproximación de  $\varepsilon$  estándar = 16709.88

Cangrejera

$$K = 257.95 - 0.06 (\text{NaCl}) - 0.610(\text{SO}_2)$$

Teniendo un factor de correlación de  $R^2 = 0.43$

Valor de aproximación de  $\varepsilon$  estándar = 1900.47

De acuerdo al análisis de los modelos de diferentes investigadores de distintos países se observa que ninguna ecuación es similar en algunos casos se podría atribuir a que no se consideraron los cloruros, pero por ejemplo en Argentina si se tomaron en cuenta y no es la misma ecuación para Cuba. De igual forma para el Golfo de México se logra ubicar una ecuación que satisface los valores obtenidos para distintas ciudades, pero en la zona industrial se tienen ecuaciones muy específicas que satisfacen a los cuatro sitios de cada complejo pero son muy diferentes a los otros dos complejos.

#### IV. 13 CONCLUSIÓN

Conforme a las ecuaciones obtenidas por los investigadores y por las ecuaciones obtenidas en este estudio se puede concluir que no existe un modelo matemático que pueda generalizar la corrosión para todos los sitios, lo cual obliga a realizar estudios completos de varios años si se quiere conocer a detalle la corrosión que se tiene en cada lugar.

Además que se debe introducir otras variables como es la humectación exacta, la adherencia de los óxidos al metal, el tipo de óxidos formados, la porosidad y el espesor de la capa de óxidos.

El modelo que se ajusta para las ciudades del Golfo de México es

$$K = 0.7197 + 0.168(\text{NaCl}) + 0.851(\text{SO}_2)$$

En la zona industrial - marina tenemos las siguientes ecuaciones para cada complejo:

Morelos

$$K = 872.1453 - 16.8 (\text{NaCl}) - 16.0(\text{SO}_2)$$

Pajaritos

$$K = -2041.49 + 0.858(\text{NaCl}) - 0.548(\text{SO}_2)$$

Cangrejera

$$K = 257.95 - 0.06 (\text{NaCl}) - 0.610(\text{SO}_2)$$

#### IV 14 REFERENCIAS

1. F. Haynie, y J. Upham, "Corrosion in Natural Environments", ASTM, STP 558, p.33.
2. S Feliu y M Morcillo, "Corrosión y protección de los metales en la atmósfera" ediciones Bellaterra 1982.
3. B. Rosales "ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA EN ACERO, Zn, Cu Y Al EN FUNCIÓN DE PARÁMETROS AMBIENTALES" 5º Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección Octubre de 1995 Tenerife Islas Canarias España.
4. Corvo, F., Mendoza, A., Autié, M. y Betancourt N. "ACCIÓN DE LOS CONTAMINANTES SOBRE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO" 5º Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Islas Canarias, España. Octubre 1995

## CAPITULO V LOCALIZACIÓN DEL AZUFRE EN LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN DE ACERO, EN LA ZONA MARINO - INDUSTRIAL DEL GOLFO DE MÉXICO.

### V. I INTRODUCCIÓN

Se colocaron placas de acero de bajo carbono para estudiar la agresividad atmosférica por pérdida de peso y estudiar el comportamiento de los contaminantes, azufre y cloro en las placas de acero. Este estudio fue hecho por un año en la zona industrial de Coatzacoalcos. El estudio de la agresividad atmosférica en esta zona industrial, permitió clasificar esta zona como muy corrosiva con respecto a otras regiones de la República Mexicana.

En este medio industrial, la fase que se forma en la etapa inicial principalmente es la goetita inhibiendo la formación de la lepidocrocita, como se observa en los espectros de infrarrojo del 37 al 74.

Se tiene el conocimiento que el sulfato con la humedad forma el ácido sulfúrico, el simple análisis de la presencia de sulfato y humedad lleva a pensar que tendremos un efecto catastrófico de corrosión en los metales. El ataque lleva a la formación de sulfato de fierro y con humedad este sulfato se regenera para dar el ácido sulfúrico, formando un ciclo agresivo. Este estudio ha permitido encontrar, que afortunadamente el sulfato sólo ataca de manera superficial al acero, ya que no emigra al interior del óxido. Es una de las razones por lo que la corrosión sólo es fuerte al inicio y disminuye con el tiempo de exposición. Cabe aclarar que lo anterior es de suma importancia para explicar el proceso de corrosión en función del tiempo.

Como se ha mencionado que el Golfo de México es el más afectado por la corrosión, se tienen altos cloruros por la influencia de los vientos del Norte, existen zonas industriales que liberan altos contenidos de azufre, se tiene alta humedad clasificada como ( $\tau$  5) y alta temperatura mayor a 20 °C, con estas condiciones se presume que en la zona industrial / marina se tiene el mejor laboratorio de exposición atmosférica. Se espera una altísima corrosión pero gracias a que el sulfato se queda en la superficie, se atenúa un poco la agresividad.

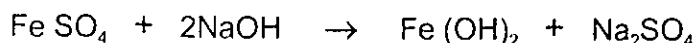
No estaba bien establecido en la literatura si los cloruros y los sulfuros actuaban sinérgicamente, en el capítulo III, se mostró que si actúan sinérgicamente al inicio de la corrosión, otros estudios dicen que cuando los cloruros y los sulfuros actúan en proporciones similares se atenúan uno a otro<sup>1</sup>.

La parte fundamental consiste en descubrir cual es el comportamiento de los dos contaminantes en el proceso corrosivo: Se mencionará en el capítulo (XI) que el cloro difunde al interior del óxido buscando el metal, por lo tanto será siempre agresivo para el metal<sup>2</sup>.

Los sulfatos son también agresivos para el metal, en el capítulo (III) se mostró su ataque al hierro<sup>3 - 12</sup>.

De acuerdo a la literatura se tenía el concepto de que el azufre siempre actúa atacando al metal. Sin embargo no es así, ya que la localización del azufre en la superficie del óxido, lleva a postular otros conceptos sobre el comportamiento del azufre<sup>13</sup>.

A.Olowe y J. Génin<sup>13</sup>, proponen la siguiente reacción.



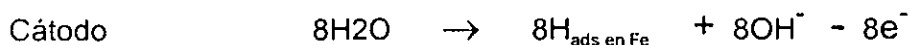
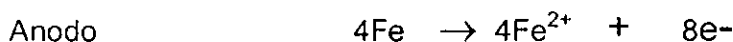
En su estudio realizaron esta reacción en distintas relaciones estequiométricas en donde la  $\alpha$ goetita es el producto dominante. También se presentan  $\gamma$ lepidocrocita, magnetita y amorfos.

La presencia del azufre, sodio y fósforo puede deberse a la acción de Corrosión Inducida por Microorganismos (MIC), por las siglas en ingles.

Las bacterias sulfato reductoras son anaerobias y pueden influir en la formación de varias reacciones. Las bacterias reducen fácilmente los sulfatos orgánicos a sulfuros en presencia de hidrógeno o materia orgánica y es agregada a estos procesos la superficie del hierro.

El hidrógeno se adhiere a la superficie del hierro, por cada equivalente de átomos de hidrógeno se consume un equivalente de  $\text{Fe}^{2+}$  que entra a la solución en la forma de óxido y de  $\text{FeS}$ . La bacteria actúa probablemente como depolarizador<sup>14</sup>.

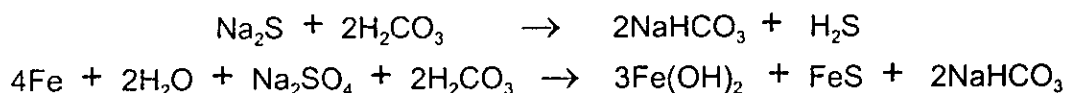
La secuencia de la reacción puede escribirse como sigue:



Por acción de las bacterias sulfato reductoras.



Puede darse la suma de las siguientes reacciones si hubiera ácido carbónico.



La presencia de azufre y sodio concuerda con lo encontrado en el interior de los óxidos interiores de Pajaritos Ver. Además otro elemento que confirma la presencia de bacterias es la presencia de fósforo<sup>14</sup>. Ver tablas 36 y 38.

Detalles sobre la ubicación de los complejos se da en el capítulo IV.

## V.2 RESULTADOS DE LOS MICROANÁLISIS HECHOS CON LA MICROSONDA.

Se reporta el análisis hecho a los productos de corrosión en este caso, se desprendió una capa casi completa de óxidos de 10 por 12 centímetros por más de 1 milímetro de espesor. Sin realizarle ningún procedimiento de limpieza o preparación se realizaron análisis en la parte superficial y en el interior de la capa que va pegada al metal. Los análisis corresponden a distintas formas de corrosión y sólo el primero es a bajos aumentos generalmente a 150 aumentos los demás de cada tabla son puntuales a 5000 aumentos.

Tabla 27 Pajaritos 1 exterior, 12 meses.

| Elementos   | C    | Fe    | O     | S    | Cl   | Na   | K   | Ca    | Si    | Al  | P    | Mn   | Mg  |
|-------------|------|-------|-------|------|------|------|-----|-------|-------|-----|------|------|-----|
| Análisis 1  | 26.7 | 8.94  | 28.78 | 1.25 | 0.24 | 2.18 | 0.7 | 5.87  | 16.77 | 2.7 | 5.30 | ---- | 0.4 |
| Análisis 2  | 15.7 | 45.91 | 27.62 | 0.74 | 0.64 | 2.06 | 0.2 | 1.77  | 3.77  | 0.2 | 0.76 | 0.0  | 0.5 |
| Análisis 3  | 27.9 | 3.37  | 26.76 | 1.56 | 0.34 | 3.11 | 0.5 | 6.17  | 26.08 | 0.6 | 2.99 | 0.0  | 0.4 |
| Análisis 4  | 23.0 | 5.87  | 31.10 | 2.27 | 0.13 | 3.84 | 0.7 | 6.82  | 20.54 | 1.2 | 3.89 | 0.0  | 0.4 |
| Análisis 5  | 23.7 | 6.08  | 29.31 | 2.31 | 0.20 | 4.85 | 0.7 | 7.31  | 18.30 | 1.6 | 4.65 | 0.0  | 0.8 |
| Elementos   | 57.8 | 17.27 | 10.36 | 0.71 | 0.50 | 0.64 | 0.4 | 3.31  | 6.91  | 0.7 | 1.19 | 0.0  | 0.0 |
| Análisis 6  | 17.8 | 10.62 | 31.07 | 2.29 | 0.31 | 3.43 | 0.5 | 5.74  | 21.03 | 1.9 | 4.24 | 0.4  | 0.4 |
| Análisis 7  | 20.1 | 7.39  | 23.50 | 2.14 | 0.19 | 1.68 | 0.8 | 7.46  | 28.96 | 3.2 | 3.78 | 0.0  | 0.6 |
| Análisis 8  | 24.0 | 18.94 | 25.21 | 2.48 | 0.83 | 0.37 | 0.5 | 4.24  | 18.67 | 1.4 | 3.11 | 0.0  | 0.1 |
| Análisis 9  | 12.8 | 21.33 | 26.32 | 1.42 | 0.25 | 3.78 | 0.5 | 5.85  | 21.84 | 1.4 | 3.76 | ---- | 0.6 |
| Análisis 10 | 19.9 | 4.08  | 27.09 | 4.07 | 0.00 | 4.40 | 0.9 | 13.26 | 18.54 | 1.4 | 4.91 | ---- | 1.2 |
| Análisis 11 | 21.4 | 15.23 | 23.35 | 2.77 | 0.19 | 3.50 | 0.9 | 10.61 | 15.78 | 1.3 | 4.07 | ---- | 0.8 |
| Análisis 12 | 19.2 | 62.40 | 6.10  | 0.06 | 0.25 | 0.00 | 1.3 | 4.14  | 2.96  | 0.2 | 2.45 | 0.7  | 0.0 |
| Análisis 13 | 33.0 | 11.31 | 16.59 | 1.84 | 0.36 | 0.00 | 1.3 | 12.87 | 15.60 | 1.7 | 5.06 | 0.0  | 0.2 |

El carbono, el azufre, sodio, calcio, aluminio y fósforo se localizan en mayor proporción en el exterior de las costras de óxidos.

Tabla 28 Pajaritos 1 interior 12 meses.

| Elementos   | C    | Fe    | O    | S    | Cl   | Na   | K    | Ca    | Si   | Al   | P    | Mn   | Mg  |
|-------------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|-----|
| Análisis 1  | 4.37 | 84.90 | 9.81 | 0.57 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.10  | 0.07 | 0.03 | 0.00 | ---- | 0.0 |
| Análisis 2  | 2.35 | 92.49 | 4.68 | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.17  | 0.14 | 0.00 | 0.00 | ---- | 0.0 |
| Análisis 3  | 5.19 | 80.33 | 13.5 | 0.80 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00  | 0.13 | 0.00 | 0.00 | ---- | 0.0 |
| Análisis 4  | 8.64 | 69.24 | 21.3 | 0.55 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.05  | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.0  | 0.0 |
| Análisis 5  | 4.82 | 92.09 | 2.38 | 0.25 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00  | 0.05 | 0.07 | 0.29 | 0.0  | 0.0 |
| Análisis 6  | 28.9 | 5.01  | 28.2 | 1.59 | 0.00 | 4.08 | 0.68 | 9.57  | 16.2 | 0.54 | 3.88 | ---- | 1.4 |
| Análisis 7  | 25.1 | 5.30  | 20.0 | 2.43 | 0.09 | 4.04 | 0.74 | 10.63 | 19.1 | 0.91 | 4.21 | ---- | 1.2 |
| Análisis 8  | 7.01 | 71.48 | 19.4 | 0.62 | 0.20 | 0.44 | 0.00 | 0.15  | 0.37 | 0.16 | 0.00 | 0.0  | 0.0 |
| Análisis 9  | 6.81 | 74.16 | 17.9 | 1.03 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.00  | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.0  | 0.0 |
| Análisis 10 | 10.5 | 63.13 | 25.7 | 0.37 | 0.09 | 0.16 | 0.00 | 0.00  | 0.00 | 0.0  | 0.00 | 0.0  | 0.0 |

El carbono se puede localizar en el interior MIC (Corrosión Inducida Microbiológicamente) asociado a materia orgánica, lo mismo que el azufre, sodio, silicio, aluminio y fósforo. El Ca, Si y Al pueden provenir del medio ambiente.

Tabla 29 Pajaritos 4 exterior 12 meses.

| Elementos   | C    | Fe    | O     | S    | Cl   | Na   | K    | Ca   | Si   | Al   | P    | Mn   | Mg  |
|-------------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Análisis 1  | 10.3 | 67.70 | 19.31 | 0.20 | 2.02 | 0.18 | 0.0  | 0.03 | 0.03 | 0.1  | 0.05 | 0.00 | 0.0 |
| Análisis 2  | 13.6 | 42.07 | 21.86 | 1.96 | 0.21 | 1.39 | 0.3  | 4.77 | 8.69 | 1.1  | 3.44 | 0.00 | 0.4 |
| Análisis 3  | 74.2 | 7.69  | 12.79 | 0.29 | 0.07 | 0.37 | 0.10 | 1.07 | 1.97 | 0.2  | 1.06 | 0.05 | 0.0 |
| Análisis 4  | 81.0 | 2.21  | 13.07 | 0.34 | 0.08 | 0.89 | 0.0  | 1.04 | 0.49 | 0.0  | 0.60 | 0.00 | 0.1 |
| Análisis 5  | 12.2 | 47.79 | 17.01 | 1.40 | 0.18 | 1.54 | 0.5  | 5.22 | 8.61 | 1.3  | 3.71 | 0.00 | 0.3 |
| Análisis 6  | 9.53 | 53.91 | 21.89 | 0.99 | 0.19 | 2.45 | 0.2  | 2.01 | 5.00 | 0.5  | 2.80 | 0.00 | 0.4 |
| Análisis 7  | 22.6 | 8.91  | 22.94 | 2.18 | 0.09 | 0.31 | 0.7  | 22.9 | 10.2 | 1.7  | 6.64 | 0.00 | 0.5 |
| Análisis 8  | 11.9 | 44.77 | 25.04 | 0.92 | 0.09 | 2.51 | 0.3  | 2.83 | 6.81 | 0.9  | 3.42 | 0.00 | 0.3 |
| Análisis 9  | 27.8 | 32.99 | 22.71 | 1.41 | 0.12 | 0.59 | 0.44 | 2.26 | 6.65 | 1.63 | 3.08 | 0.00 | 0.2 |
| Análisis 10 | 19.8 | 18.79 | 22.77 | 1.75 | 0.14 | 0.58 | 0.2  | 2.71 | 30.8 | 0.4  | 1.59 | 0.00 | 0.2 |
| Análisis 11 | 12.2 | 35.65 | 18.79 | 3.97 | 0.28 | 1.30 | 1.0  | 6.30 | 14.3 | 2.5  | 2.79 | 0.00 | 0.7 |

El carbono, azufre, sodio, calcio, silicio, aluminio y fósforo se encuentran en mayor proporción en el exterior. El azufre se presenta en mayor proporción en el exterior que en el interior, hasta 3.9% se encuentra exterior contra 0.25% en peso del interior.

Tabla 30 Pajaritos 4 interior, 12 meses.

| Elementos   | C     | Fe    | O    | S    | Cl   | Na   | K    | Ca   | Si   | Al   | P    | Mn   | Mg   |
|-------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Análisis 1  | 7.07  | 68.16 | 17.4 | 0.08 | 7.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Análisis 2  | 8.49  | 60.39 | 23.3 | 0.14 | 7.50 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Análisis 3  | 5.75  | 75.94 | 14.9 | 0.00 | 0.39 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Análisis 4  | 6.59  | 71.11 | 16.9 | 0.00 | 5.19 | 0.00 | 0.10 | 0.06 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Análisis 5  | 14.88 | 60.45 | 22.9 | 0.17 | 1.02 | 0.19 | 0.08 | 0.00 | 0.17 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Análisis 6  | 11.06 | 69.12 | 18.3 | 0.24 | 1.05 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Análisis 7  | 53.74 | 15.17 | 25.9 | 0.00 | 0.88 | 0.00 | 0.17 | 0.25 | 0.51 | 0.80 | 2.33 | 0.00 | 0.20 |
| Análisis 8  | 58.38 | 12.77 | 23.1 | 0.09 | 0.79 | 0.00 | 0.00 | 0.23 | 0.43 | 0.68 | 3.34 | 0.00 | 0.10 |
| Análisis 9  | 56.95 | 13.51 | 23.3 | 0.20 | 0.94 | 0.00 | 0.30 | 0.24 | 0.70 | 0.93 | 2.71 | 0.00 | 0.14 |
| Análisis 10 | 58.93 | 12.27 | 22.9 | 0.00 | 0.73 | 0.00 | 0.19 | 0.09 | 0.63 | 0.71 | 3.42 | 0.00 | 0.08 |
| Análisis 11 | 58.74 | 11.25 | 23.0 | 0.00 | 0.64 | 0.00 | 0.28 | 0.21 | 0.71 | 1.08 | 3.82 | 0.00 | 0.22 |
| Análisis 12 | 58.28 | 12.57 | 23.5 | 0.14 | 0.84 | 0.00 | 0.30 | 0.22 | 0.60 | 1.20 | 2.17 | 0.00 | 0.13 |
| Análisis 13 | 46.17 | 27.54 | 21.3 | 0.25 | 1.45 | 0.00 | 0.11 | 0.21 | 0.65 | 0.74 | 1.42 | 0.00 | 0.12 |
| Análisis 14 | 8.56  | 74.30 | 15.4 | 0.00 | 1.56 | 0.00 | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Análisis 15 | 10.39 | 67.66 | 19.3 | 0.20 | 2.02 | 0.18 | 0.00 | 0.03 | 0.03 | 0.11 | 0.05 | 0.00 | 0.00 |

El cloro se encuentra en mayor proporción que en el exterior. El azufre en el interior se localiza en un bajo porcentaje en un máximo de 0.25%. Véase que existe relación entre el contenido de carbono con los contenidos de fósforo, aluminio silicio y calcio. Cuando existe fósforo se encuentra alto el contenido de carbono.

### V. 3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los microanálisis fueron hechos a las costras de productos de corrosión del hierro en la parte superficial e interior de las costras, desprendiendo las costras de las placas de acero y analizadas con el microscopio electrónico de barrido JEOL 4000 asistido con EDS.

De los tres complejos la corrosión más alta se presenta en Pajaritos como se vio en el capítulo anterior.

**En Pajaritos 1 en el exterior**, de la costra de productos de corrosión de la placa que se expuso 12 meses, se tiene alto contenido de fósforo, en este caso el fósforo se atribuye a la empresa agronitrogenados que fabrica fertilizantes que libera ácido fosfórico al ambiente, el pupitre está cerca de esta fabrica.

En los catorce análisis que se realizaron, se presenta el fósforo hasta en un máximo de 5.3 % en peso.

El sodio se localiza en el exterior, hasta en un máximo de 4.85 % en peso.

El azufre se localiza en el exterior, hasta en un máximo de 4.07 % en peso.

El cloro se encuentra en los catorce análisis pero en bajo porcentaje, con un máximo de 0.83 % en peso. Ver tabla 27.

**En Pajaritos 1 en el interior** de la costra de óxidos, de la placa que se expuso 12 meses.

El azufre se encuentra en bajo porcentaje en comparación con la superficie. Aunque hay dos casos en que su nivel se eleva a 1.59 y 2.43 % en peso. Ver tabla 28

El fósforo también se localiza en la superficie, pero en dos casos de la costra interior de se presenta elevado en 3.88 y 4.21 % en peso. Tabla 28.

El sodio también se presenta en la superficie, pero esta presente en el interior en dos casos que coinciden con el azufre su presencia se asocia a MIC.

El carbono es alto como se observa en los análisis 6 y 7 de la tabla 28, pero además coincide con el fósforo y el azufre que es alto, la presencia de estos tres elementos puede ser atribuida a la presencia de microorganismos<sup>4</sup>.

**En Pajaritos 4 en el exterior** de la costra de óxidos de la placa expuesta 12 meses se realizaron once análisis.

El azufre en el exterior se encuentra elevado hasta 3.9%, se presenta en muchos ordenes de magnitud comparándolo con de 0.25% en peso del interior. Véase figura 12 a.

El sodio se presenta hasta en 2.5 % en peso, y en los 11 análisis está presente. Por ser tan reactivo no puede estar sólo, solo puede estar combinado en forma de hidróxido o en sulfato de sodio. Se le localiza en la superficie pudiendo localizarse en forma mínima en el interior como se observa en los análisis del interior de los óxidos.

Parte del cloro proviene de la misma planta de clorados, se presenta en el exterior hasta en 2.0 % en peso. Pero difunde al interior encontrándose hasta en 7.5 % en peso, como se ve en la tabla 29.

El fósforo se presenta en los once análisis, hasta una magnitud de 6.6 % en peso, un poco más alto que Pajaritos 1 exterior.

En Pajaritos 4 en el interior de la costra de óxidos de la placa expuesta 12 meses se realizaron 15 análisis en la parte interior las costras de óxidos, que se desprendieron de la placa de 10 por 15 cm. de acero.

El sodio no se presenta en el interior de los óxidos. De 15 análisis sólo se presenta en 3, pero en bajo porcentaje con un máximo de 0.19% en peso. En tres casos coincide con la presencia de azufre.

El azufre en el interior se localiza en un bajo porcentaje en un máximo de 0.25%. Su presencia coincide con el sodio, con el fósforo con carbono.

El carbono es concentrado en el interior en porcentajes muy grandes, arriba del 45 % en peso en siete análisis. Pero además coincide con la presencia de fósforo el cual no se presenta en el interior, sólo se puede atribuir a la presencia de MIC.

El fósforo no se presenta en el interior en 8 análisis, pero se presenta alto en siete análisis asociado al carbono. Ver figura 12b

El sulfato de sodio se aloja en la superficie, lo que se deduce con el análisis infrarrojo (ver capítulo) y con el análisis hecho con el microscopio electrónico y EDS en Pajaritos 4, que sólo se localiza el Sodio y el azufre en el exterior.

El panel 2 del complejo Morelos, tiene influencia del polvo que se levanta por el movimiento de vehículos, el polvo influye en la captación de cloruros. Ver tabla 30.

#### V. 4 CONCLUSIONES

De acuerdo a los microanálisis hechos en la superficie y el interior de las costras de óxidos con la microsonda, el azufre se queda combinado preferentemente en la superficie de los productos de corrosión en forma de sulfatos. Lo que puede originar que el ataque sea menos catastrófico, como es de esperarse según las reacciones iniciales de corrosión en la superficie del metal. Como se combina ya no emigra fácilmente al interior de los óxidos. Una de las formas que puede ser combinado es en la de sulfato de sodio, identificado con IR en este estudio. Ver figuras 12 a y 12b espectro de microsonda, y figura 13 espectro de infrarrojo

En el interior de los óxidos se puede presentar el azufre asociado a la presencia de fósforo, carbono y sodio pero su presencia sólo se explica si se le asocia a Corrosión Inducida Microbiológicamente MIC.

El fósforo se presenta preferentemente en la superficie, pudiendo localizarse en el interior de óxido asociado a MIC.

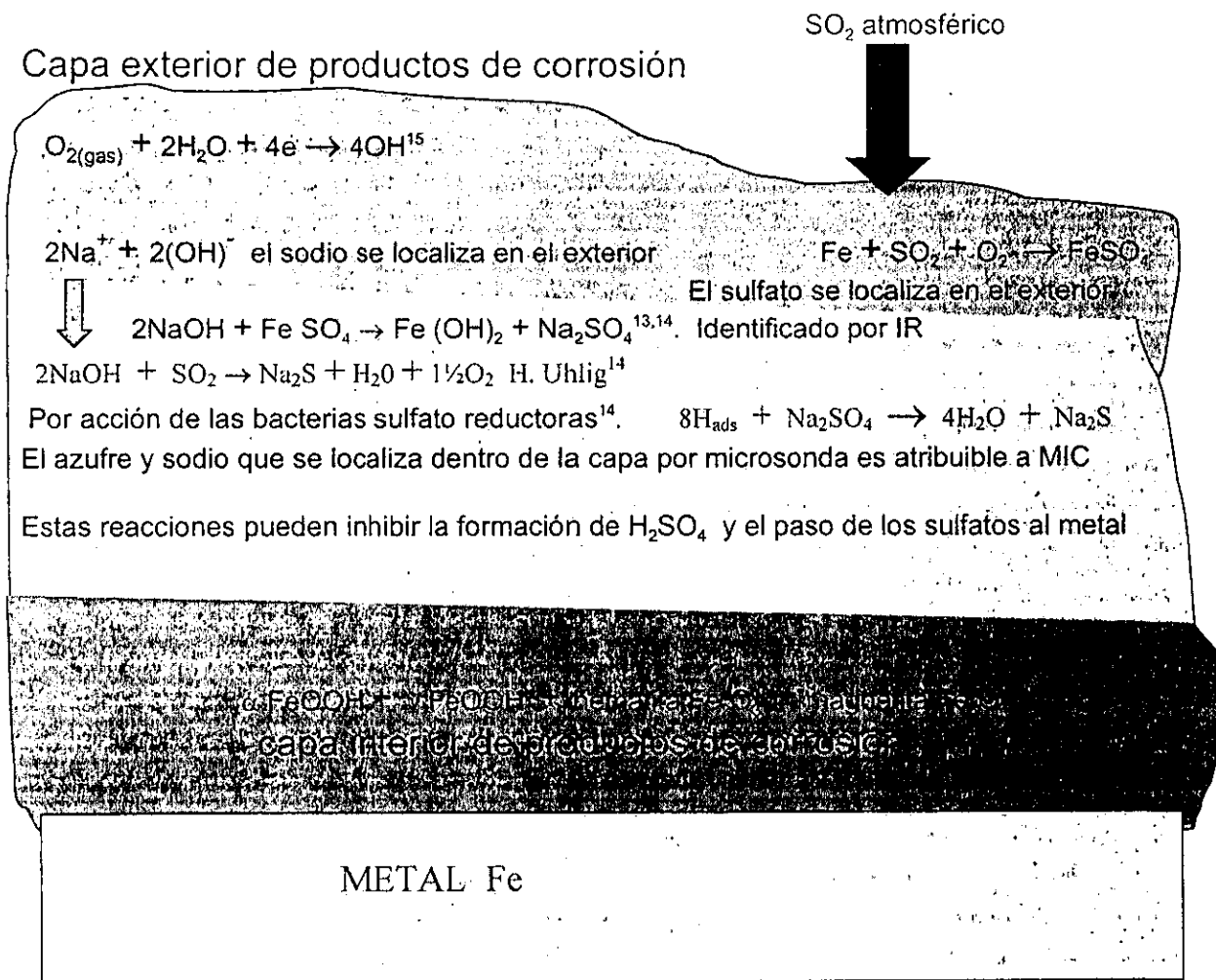
Se presentan en el interior de los óxidos grandes cantidades de carbono asociado al fósforo pudiendo atribuírsele a MIC. Ver tabla 28 y 30.

El sodio se localiza en la superficie exterior se presenta en el de los óxidos de Pajaritos 1 y 4 hasta en 2.5 % en peso. El sodio por ser tan reactivo no puede estar sólo, puede estar combinado en forma de hidróxido o en sulfato de sodio, puede localizarse en forme mínima

en el interior como se observa en los análisis del interior de los óxidos pero asociado a MIC. Ver figura 12 a.

El cloro proviene mayoritariamente de la planta de clorados, se presenta en el exterior hasta en 2.0 % en peso, pero difunde al interior encontrándose hasta en 7.5 % en peso, como se ve en la tabla 27. Véase figura 12 b.

# MODELO PROPUESTO PARA LA ZONA INDUSTRIAL - MARINA REACCIONES QUE SE PUEDEN EFECTUAR EN LA CAPA DE ÓXIDOS INHIBIENDO EL PASO DEL SO<sub>2</sub> AL METAL



## REFERENCIAS

1. A. Valencia, J. Arias, y G. Villa, "Efecto combinado de los iones cloruro y el SO<sub>2</sub> sobre la corrosión atmosférica del acero de bajo carbono" 5º Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección 1995.
2. T. PATEL: New Sci., 1993, 137, (1855), 19.
3. W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc. 31 1668 (1935).
4. J.R. Duncan and D.J. Spedding, "The effect of relative humidity on adsorption of sulphur dioxide on metal surfaces". ( Corrosion Science, Vol. 13, 1973), pp 993-1001
5. K. Barton, Protection Against Corrosion, Wiley. London (1972).
6. D.L. Piron, The Electrochemistry of Corrosion (Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, 1991), p. 174.
7. I. I. Rozenfeld, Atmospheric Corrosion of Metals NACE: 1972.
8. M.J. Justo and G.S. Ferreira, "The corrosion of mild steel in simulated SO<sub>2</sub> containing atmospheres". (Corrosion Science, vol. 29,1989), p 1353-1369.
9. P.L. Spedding, "Corrosion by Atmospheric Sulphur Dioxide" Australasian Corrosion Engineering, September 1971, p. 27-36.
10. T. Sydberger and N.G. Vannerberg, The influence of the relative humidity and corrosion products on the adsorption of sulfur dioxide on metal surfaces. (Corrosion Science, Vol. 12, 1972), p 775-784.
11. R. Ericson y T. Sydberger, Werkstoff und Korr 31, 455 (1980).
12. G.W. Ashley and G.T. Burnstein, Corrosion, 1991, 47, (12), 908 - 916.
13. A. A. Olowe and J. M. R. Génin, THE MECHANISM OF OXIIDATION OF FERROUS HYDROXIDE IN SULPHATED AQUEOUS MEDIA: IMPORTANCE OF THE RATIO OF REACTANTS (Corrosion Science, Vol. 32, 1991), p 965-984.
14. H. Uhlig, Corrosion and corrosion control edit. Jhon Wiley 1985 p 95
15. J. Scully, The Fundamentals of Corrosion Third edition Edit. Pergamon Press 1990 p 207

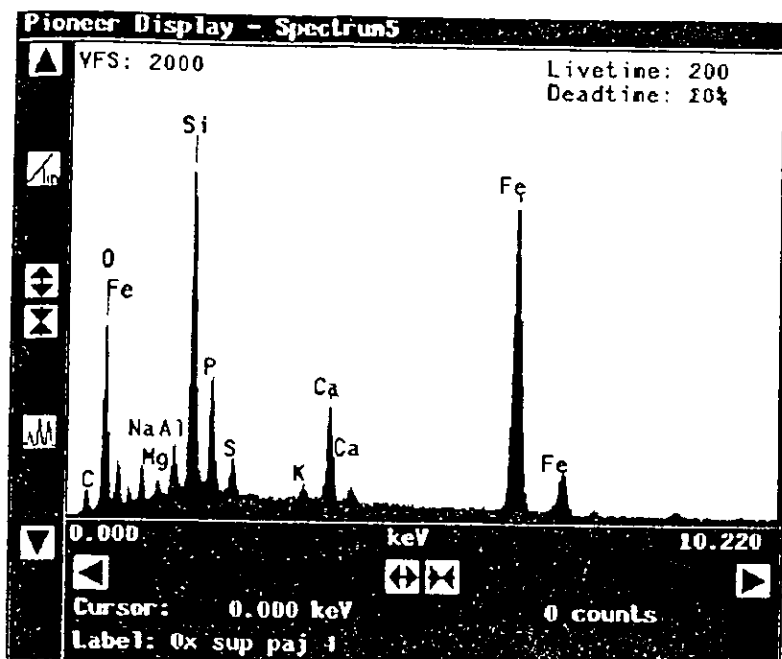


Figura 12 a en Pajaritos 4 se tiene en el exterior C, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, y Ca estos elementos no emigran fácilmente al interior del metal. Véase tabla 29, análisis 5.

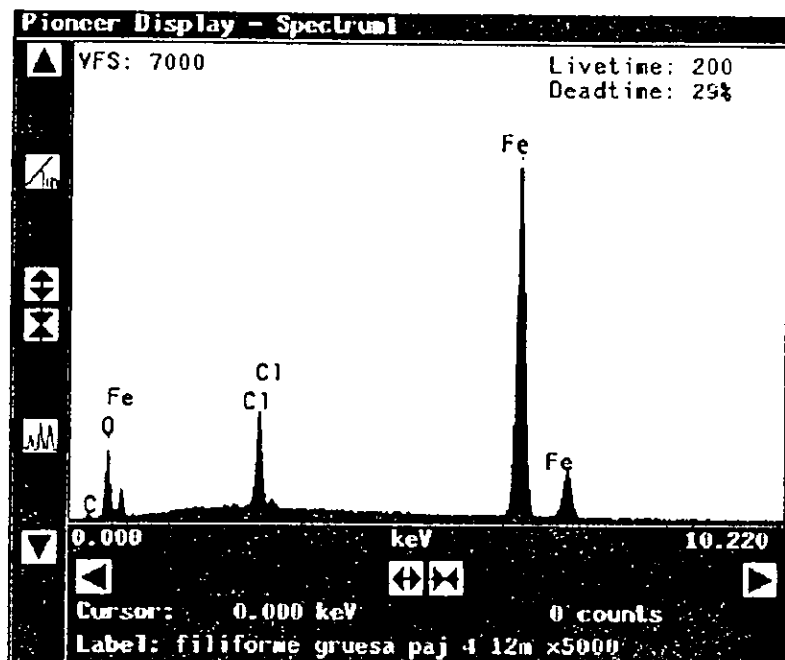


Figura 12 b en Pajaritos 4 se tiene en el interior el ion cloruro que busca al metal, el oxígeno se encuentra en el exterior y en el interior. El azufre no emigra al interior de la capa de productos de corrosión. Véase tabla 30, análisis 1.

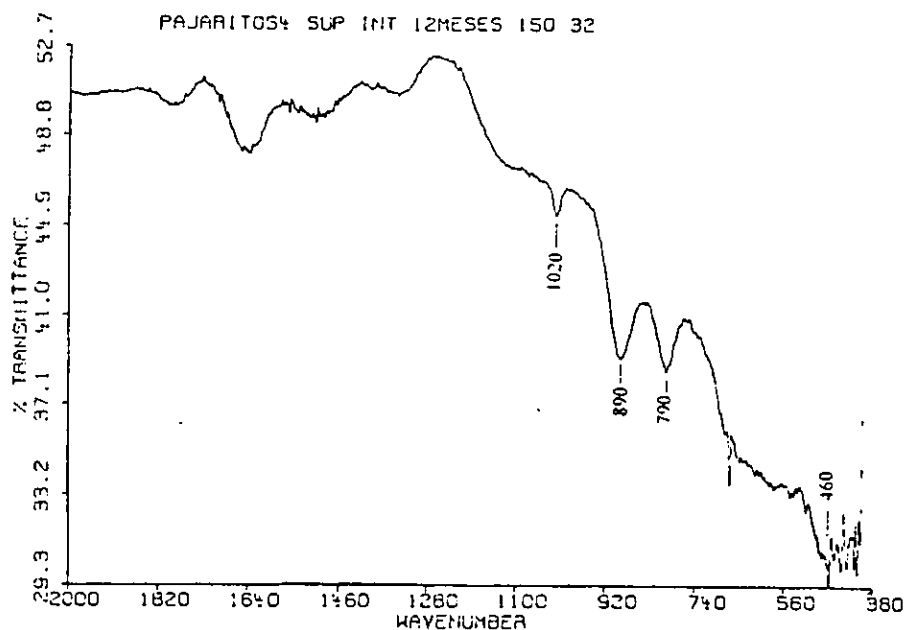
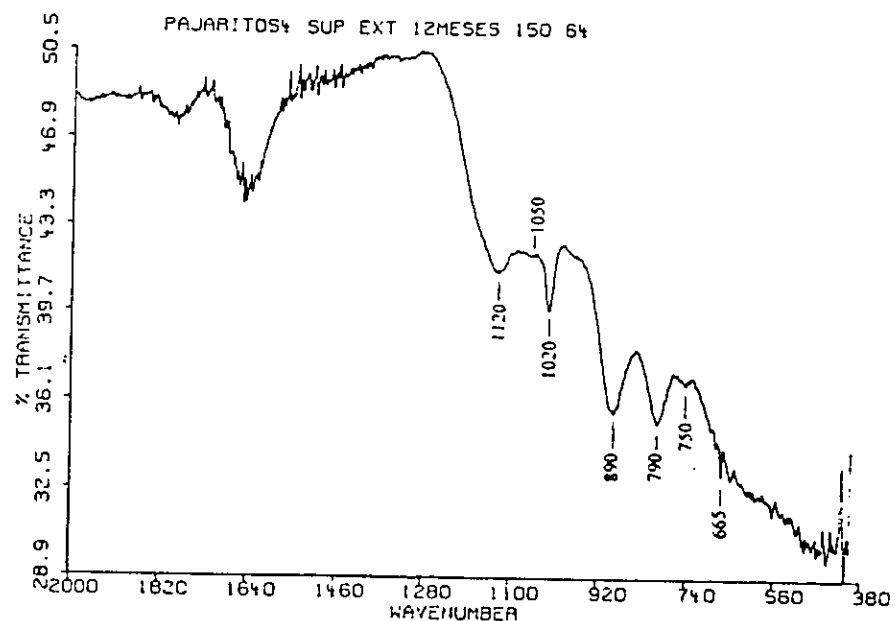


**Figura 13** en Pajaritos 4 en el espectro de IR se presenta en el exterior claramente la banda de 1120 que se le atribuye al sulfato de sodio, no se presenta en el interior de los productos de corrosión de lo que se induce que el azufre y sodio se quedan en el exterior.

## CAPITULO VI ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE LA CIUDAD DE CAMPECHE POR MEDIO DE FTIR

### VI 1 INTRODUCCIÓN.

El objetivo de este estudio fue determinar por Espectroscopia Infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR) y Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) los productos de corrosión formados en las placas de acero de bajo carbono, expuesto a la atmósfera marino tropical, a diferentes tiempos del proceso, con la finalidad de determinar si el proceso real de corrosión atmosférica se apega a los modelos propuestos basados en laboratorio por algunos autores<sup>1</sup>

- 29 -

Una gran cantidad de aceros han sido expuestos a la atmósfera, para entender los mecanismos de corrosión y para dar soluciones al problema de corrosión atmosférica. La corrosión atmosférica es de naturaleza electroquímica y sus mecanismos aunque han sido ampliamente estudiados no están totalmente esclarecidos.

En una atmósfera limpia y seca la superficie del acero se cubre con una película de 20 a 50 Å que ayuda a prevenir de más oxidación. Esta película puede consistir, de una capa interior  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  FeO magnetita) y otra capa policristalina de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). En atmósferas conteniendo pequeñas cantidades de vapor de agua puede formarse  $\gamma\text{-FeOOH}$  (lepidocrocita). La composición de la capa de los óxidos, depende de las condiciones de la capa electrolítica y de los diferentes tipos de atmósfera. Así la habilidad del ambiente para oxidar la magnetita y la forma química de oxidar los productos de corrosión, afectarán la velocidad de corrosión.

Es conocido que la reducción del oxígeno es una reacción catódica en corrosión. Algunos autores<sup>1,2</sup> han reportado, que la reducción de oxihidróxidos FeOOH a magnetita es la reacción catódica, que balancea la reacción electroquímica de oxidación del hierro. El  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  producido se cree puede ser reoxidado a FeOOH durante el ciclo del secado.

Evans<sup>1</sup> propuso la disolución anódica del metal y reducción de parte de la capa de óxidos (oxihidróxidos) a magnetita, lo que ocurre durante el tiempo de mojado. La reoxidación de la magnetita a oxihidróxidos por el oxígeno sucede, en el secado. En el secado el oxígeno penetra más fácilmente a la capa de óxidos.

Stockbridge<sup>3</sup> y Cohen<sup>4</sup> estudiaron el comportamiento catódico y la eficiencia de reducción de los óxidos de hierro y oxihidróxidos por métodos electroquímicos.

Keiser<sup>5,7</sup> usó las espectroscopias Raman e infrarrojo para investigar la reducibilidad de oxihidróxidos amorfos, lepidocrocita  $\gamma\text{-FeOOH}$  y  $\delta\text{-FeOOH}$  fueron reducidos a magnetita, pero la goetita  $\alpha\text{-FeOOH}$  fue resistente a la reducción<sup>5,6</sup>. Stratmann<sup>8</sup> encuentra que la magnetita no puede oxidarse a  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

Raman y Dunwual<sup>9-11</sup> aplican IR y Raman para investigar las transiciones de fase en los productos de corrosión en la atmósfera y laboratorio.

Varios autores<sup>12-14</sup> reportan que la lepidocrocita bien cristalizada muestra bandas de absorción para el enlace OH en el rango de 3100 a 3150, y a 1150, 1020 y 750  $\text{cm}^{-1}$

oxihidróxidos con poca cristalización muestran marcada reducción en la intensidad de absorción<sup>15-17</sup>.

Para Marshall<sup>13</sup> y Hartert<sup>15</sup> la goetita muestra picos de absorción en 890 y 790  $\text{cm}^{-1}$ .

Landa<sup>16</sup> y Bentley<sup>17</sup> obtienen que los precipitados recientes de amorfos de óxidos hidratados de hierro muestran bandas de absorción a 580  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  muestra absorciones en 585, 550 y 485  $\text{cm}^{-1}$ .

Misawa et al.<sup>18</sup> asignan al  $\delta\text{-FeOOH}$  picos de absorción de 1125, 915, 800, 475 y 325  $\text{cm}^{-1}$ .

Okamoto<sup>19, 20</sup> asigna también los picos de 1124, 909 y 794  $\text{cm}^{-1}$  a  $\delta\text{-FeOOH}$ .

Misawa<sup>21</sup> asigna las bandas de 1020  $\text{cm}^{-1}$  a la lepidocrocita  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 890  $\text{cm}^{-1}$  a la goetita  $\alpha\text{-FeOOH}$ , 580  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y 470  $\text{cm}^{-1}$  para  $\delta\text{-FeOOH}$ .

Keiser<sup>5</sup> y Poling<sup>22</sup> dan dos bandas una fuerte a 580  $\text{cm}^{-1}$  y una débil a 425  $\text{cm}^{-1}$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . De acuerdo a Poling<sup>22</sup> el  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  tiene las bandas de 555, 475 y 325  $\text{cm}^{-1}$ , la wustita  $\text{FeO}$  tiene una banda ancha en 425  $\text{cm}^{-1}$ .

Muller<sup>23</sup> estudio la akaganeita  $\beta\text{-FeOOH}$  la cual tiene una banda fuerte en 840  $\text{cm}^{-1}$ .

Kauffman<sup>24</sup> encuentran que la banda fuerte de 575  $\text{cm}^{-1}$  pertenece a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Towe<sup>25</sup> dice que los ferrihidratos  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ <sup>29</sup> tienen una a banda a 800  $\text{cm}^{-1}$  y una inflexión cercana a 1000  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración de grupos superficiales<sup>26</sup>.

Misawa<sup>27</sup> estudio el caso de los green rusts I y II los cuales se desarrollan como etapas iniciales de la oxidación. El hidróxido de  $\text{Fe(II)}$  sintetizado en el laboratorio le dio una banda alargada y afilada alrededor de 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Para el green rust I tiene una absorción de 3500, 800 y 670  $\text{cm}^{-1}$  esta fase transforma para dar directamente la lepidocrocita  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

En la literatura<sup>28</sup> se usan códigos para indicar las intensidades y forma de las bandas<sup>28</sup>.

S = Strong, M = Medium, W = Weak, V = Very. B = Broad, Sh = Shoulder, Sp = Sharp.  
fuerte medio débil muy ancho hombro afilado

La intensidad de la banda se tomó como indicativo de la concentración las fases presentes, se midió en milímetros y ese número se puso en la tabla en términos de unidades arbitrarias (ua).

Raman<sup>29</sup> da la siguiente estructura cristalina y bandas de absorción en IR para algunos productos de corrosión. Tabla 31

| Constantes de red Å                               |                       |      |      |      | Bandas de Absorción $\text{cm}^{-1}$ . |
|---------------------------------------------------|-----------------------|------|------|------|----------------------------------------|
| Fase                                              | Estructura Cristalina | A    | B    | C    | $\text{cm}^{-1}$ intensidad relativa   |
| Lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ <sup>30</sup> | Ortorrombica          | 12.4 | 3.87 | 3.06 | 1152 (B, M), 1017 (S), 737 (VW),       |
| Goetita $\alpha\text{-FeOOH}$                     | Ortorrombica          | 4.64 | 10.0 | 3.03 | 1260 (VW), 881 (S), 793 (S),           |
| Akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$                   | Tetragonal            |      |      |      | 858 (B, S)<br>670 (B, S),              |

Continúa tabla 31

|                                                      |                          |              |  |       |                                   |
|------------------------------------------------------|--------------------------|--------------|--|-------|-----------------------------------|
| $\delta$ -FeOOH                                      | Hexagonal                | 2.94         |  | 4.49  | 1110 (B, S), 880(S),<br>786 (VW), |
| FeO                                                  | Cúbica                   |              |  |       | 492(VB, W), 310 (VB, VW)          |
| Hematita<br>$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Espinela cúbica          | 8.35         |  |       | 628 (S),<br>550 (VS), 475 (W)     |
| $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | Rombohedral<br>Hexagonal | 5.42<br>5.03 |  | 13.74 | 535 (S), 464 (M), 308 (W)         |
| Magnetita<br>Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>          | Espinela cúbica          | 8.39         |  |       | 566 (500 – 700) (B, W)<br>630     |

## VI. 2 COLOCACIÓN DE PANEL

El panel se colocó en las instalaciones del Servicio Meteorológico Nacional de Campeche, Camp. ubicado dentro de la ciudad y a 4 Km de la costa del Golfo de México con la vista hacia el mar, de acuerdo a las normas ISO<sup>31, 32</sup> ya mencionadas en capítulos anteriores.

## VI. 3 EXPERIMENTACIÓN.

Se colocaron 12 placas de acero al carbono, con dimensiones de 5 cm. de longitud, 4 cm. de ancho y 4 mm. de espesor. Se retiró una placa cada mes, para realizar los estudios mensuales con IR de la formación de los productos de corrosión producidos por la exposición de este acero a la atmósfera marino tropical de esta región. Se realizó el seguimiento de la corrosión mes a mes por doce meses; después en las placas de 10 15 centímetros hasta los dos años y tres años,

Cuando se tuvo en las probetas suficiente óxido se empezó a realizar análisis en distintas zonas: superior, medio e inferior notándose que los espectros variaban, con respecto al sitio de la probeta donde se tomaban.

En la tabla 25 se dan los datos de humedad, teniendo para el primer año más de 4500 horas de humedad arriba del 80%.

Los espectros fueron tomados en un espectrómetro FTIR Nicolet 510 con 4 cm<sup>-1</sup> de resolución utilizando la técnica de reflectancia difusa. Ver apéndice.

## VI 4 ANÁLISIS CON INFRARROJO (IR)

La intensidad de las bandas<sup>33</sup> en el IR varían con la cantidad del material presente e influye también el tamaño de grano por lo cual se requiere moler finamente para disminuir este efecto y pesar la mezcla para asegurar la eficiencia del espectro<sup>33</sup>.

Con IR se realizaron análisis mensuales a cada una de las placas que se retiraron mes a mes. Se rasparon los productos de corrosión y los óxidos raspados se molieron en mortero

de ágata, pesándose 10 mg de cada óxido raspado, se mezcló con 50 mg de KBr (bromuro de potasio) o una relación de 1 a 5, y nuevamente se molió la mezcla en otro mortero de ágata.

Después se procedió a colocar los polvos en el cono del instrumento Nicolet para obtener el espectro.

## VI.5 ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

La primera banda que aparece es la de 1020 que pertenece a la lepidocrocita.

A la goetita<sup>33</sup> se le ha asignado las bandas de 890 y 790, la primer banda que aparece es la de 890 y hasta que esta formada la lepidocrocita en una máxima concentración en 1020 y 750 empieza aparecer la goetita en sus dos bandas. Ver tabla 32.

Es importante señalar que existen factores no controlables que pueden influir en la formación o presencia de compuestos en los productos de corrosión como son: la humedad durante el mes, las horas de insolación, y los contaminantes cloruros y sulfatos. Los cuales pudieran originar variaciones en la intensidad de las bandas. Cuando se tuvo suficiente óxido en la probeta se raspo en diferentes niveles de ella en la zona superior, zona media, y zona inferior. Tomándose los espectros de esas zonas.

Se presenta en la siguiente tabla las intensidades de las bandas más características de la lepidocrocita y goetita. Tabla 32

| Tiempo de exposición | Banda<br>1150 cm <sup>-1</sup><br>ua | lepidocrocita                        |                                     | goetita                             |                                     |
|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                      |                                      | Banda<br>1020 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>750 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>890 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>790 cm <sup>-1</sup><br>ua |
| 1 mes general        |                                      | 10                                   |                                     |                                     |                                     |
| 2 meses gral.        |                                      | 20                                   |                                     |                                     |                                     |
| 3 meses gral.        |                                      | 22                                   |                                     |                                     |                                     |
| 4 meses medio        |                                      | 26                                   | 3                                   |                                     |                                     |
| 4 meses inferior     | 12                                   | 36                                   | 8                                   | 5                                   |                                     |
| 5 meses medio        | 7                                    | 27                                   | 6                                   | 5                                   |                                     |
| 5 meses inferior     | 16                                   | 76                                   | 30                                  | 4                                   |                                     |
| 6 meses medio        | 11                                   | 33                                   | 9                                   | 12                                  |                                     |
| 6 meses inferior     | 14                                   | 78                                   | 35                                  | 6                                   | 2                                   |
| 7 meses superior     | 8                                    | 41                                   | 10                                  | 11                                  | 9                                   |
| 7 meses inferior     | 14                                   | 47                                   | 14                                  | 10                                  | 3                                   |
| 9 meses superior     | 16                                   | 34                                   | 9                                   | 14                                  | 5                                   |
| 9 meses inferior     | 18                                   | 58                                   | 23                                  | 12                                  | 3                                   |
| 10 meses superior    | 18                                   | 40                                   | 13                                  | 14                                  | 5                                   |
| 10 meses inferior    | 22                                   | 56                                   | 22                                  | 12                                  | 5                                   |
| 11 meses superior    |                                      |                                      |                                     |                                     |                                     |
| 11 meses inferior    | 26                                   | 62                                   | 22                                  | 12                                  | 4                                   |
| 12 meses superior    | 15                                   | 37                                   | 10                                  | 15                                  | 7                                   |

|                         |    |    |    |    |    |
|-------------------------|----|----|----|----|----|
| 12 meses inferior       | 21 | 61 | 30 | 8  | 4  |
| 2 años ext.             | 15 | 33 | 9  | 21 | 9  |
| 3 años pegados          | 19 | 34 | 8  | 20 | 9  |
| 3 años disgregados      | 25 | 43 | 12 | 30 | 12 |
| 3 años raspado superior | 24 | 43 | 8  | 23 | 9  |
| 3 años inferior         | 30 | 43 | 10 | 19 | 7  |

La lepidocrocita se presenta al inicio sólo en la banda de 1020 durante los primeros tres meses véase figura 13.

La banda de 1020 creció a partir de un mes de 10 ua a 78 ua en seis meses en la zona inferior. La banda de 750 inicia con una longitud de 3 ua en 4 meses en la zona media y a seis meses tiene 35 ua en la zona inferior de la probeta. Véase figura 14.

La goetita se empieza a detectar a los 4 meses a través de la banda de 890.

La banda de  $1150\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a la lepidocrocita aparece en el quinto mes y continua creciendo teniendo un máximo en tres años, última evaluación. Si aumenta la goetita esta banda de 1150 también disminuye, como se observa en las mediciones de la tabla 32.

Los productos disgregados son aquellos que se desprendieron por manejo de la placa, los productos pegados son los que se tuvieron que desprender por medios mecánicos.

## VI. 6 CONCLUSIONES.

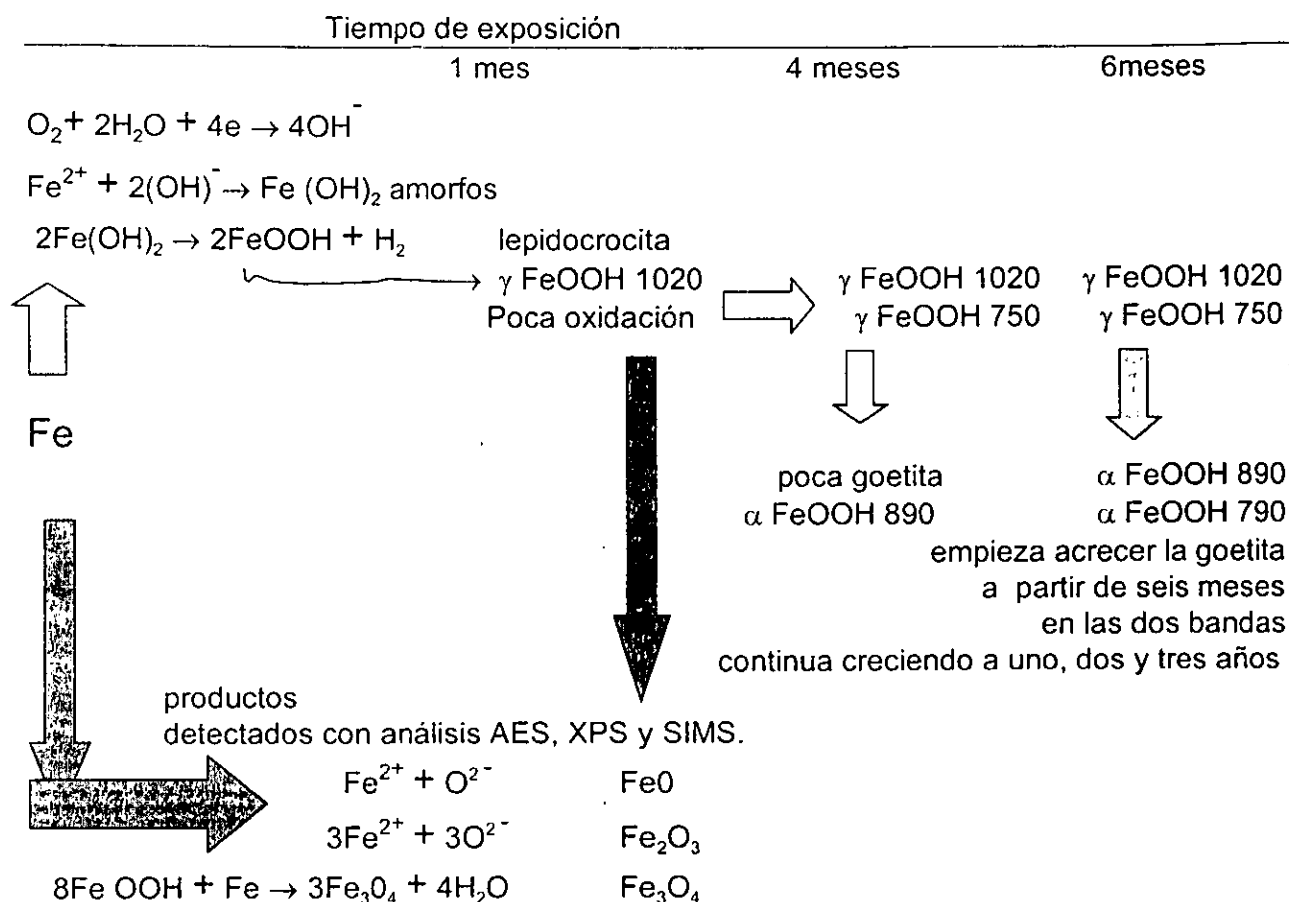
Anteriormente no se habían reportado datos de la evolución en el tiempo de los oxihidróxidos de Fe. En este trabajo se presenta el incremento de la lepidocrocita con el tiempo de exposición. A seis meses en la parte inferior de la probeta, la lepidocrocita alcanza su intensidad máxima como se observa en la tabla 32. A partir de este momento la goetita aumenta marcadamente a expensas de la lepidocrocita por lo que la intensidad de la lepidocrocita disminuye después de haber alcanzado un máximo.

En general la lepidocrocita se encuentra en mayor concentración en la parte inferior de la probeta. Por lo que es importante el lugar donde se tome la muestra, la placa fue colocada a 45 grados de inclinación y presenta distinto espectro en la parte superior y en la parte inferior. Los espectros de 7 y 9 meses en las zonas superior e inferior tienen distinta composición, existe más goetita en la zona superior y se tiene mayor presencia de lepidocrocita en la parte inferior de la probeta. Véase figura 16.

A 4 meses se presenta la goetita sólo en la banda de  $890\text{ cm}^{-1}$ , con banda débil lo que indica que esta en poca cantidad.

La goetita a tres años de exposición presenta una intensidad mayor que a uno y dos años. Los óxidos presentan también distinto espectro en el exterior que en interior, se tiene a la goetita en mayor proporción en los productos exteriores que en los que están adheridos a la placa. Véase figura 17.

## MODELO PROPUESTO MECANISMOS DE FORMACIÓN DE COMPUESTOS EN UNA ZONA DE BAJA AGRESIVIDAD



### VI. 7 Referencias

1. U. R. Evans and C.A.J. Taylor, Corrosion Science, 12,227 (1972).
2. H. Okada, Y. Osoi and H. Naito, Corrosion, 26,429 (1970).
3. C. D. Stockbridge, P. B. Sewell and M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 108,928 (1961).
4. M. Cohen and K. Hashimoto, J. Electrochem. Soc., 121,42 (1974).
5. J. T. Keiser, C. W. Brown and R. H. Heidersbach, The Electrochemical Reduction of Rust Films on Weathering Steel Surfaces, J. Electrochem. Soc., Vol. 129, No. 12, pp. 2686-2689, 1982.
6. J. T. Keiser, C. W. Brown and R. H. Heidersbach, Characterization of the passive film formed on Weathering steel, Corr. Science, Vol. 23, No. 3, pp. 251-259, 1983.
7. J. T. Keiser, C. W. Brown and R. H. Heidersbach, The Oxidation of  $Fe_3O_4$  on Iron and Steel Surfaces, Corrosion, Vol. 38, No. 7, pp. 357-360, 1982.

8. M. Stratmann, K. Bohnenkamp and H.J. Engel, An electrochemical Study of Phase Transitions in Rust-Layers, *Corrosion Science*, Vol. 23, No. 9, pp. 969-985, 1983.
9. A. Raman, A. Razvan, B. Kuban, K. A. Clement and W. E. Graves, Characteristic of the Rust from Weathering Steel in Louisiana Bridge Spans, *Corrosion*, Vol. 42, No. 8, pp. 447-455, 1986
10. A. Raman, S. Nasrazadani and L. Sharma, Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels in Various Laboratory Tests, *Metallography*, 22: 79-96 (1989).
11. J. Dunwald and A. Otto, An Investigation of Phase Transitions in Rust layers using Raman Spectroscopy, *Corr. Science*, Vol. 29, pp. 1167-1178, 1989.
12. B. White and R. Roy, *Am. Mineral.* 49. 1670 (1964).
13. R. Marshal and D. Rutherford, *J. Coll. Interf. Sci.* 37. 390, 1971.
14. U. Schwertmann and R. Taylor, *Clay Min.* 14 .285, 1979.
15. E. Hartert and O. Glemser, *Z. Elekchem.* Vol. 60, p 746, 1956.
16. R. Landa and G. Gast, *Clays Clay Min.* 21. 121, 1973.
17. F. Bentley, D. Smithson and L. Rozek. *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700 – 300 cm<sup>-1</sup>*. Interscience. New York. 1968.
18. T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira. *Corrosion Science* 14. 279, 1974.
19. S. Okamoto *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 51, p 54, 1968.
20. S. Okamoto *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 51, p 594, 1968.
21. T. Misawa, T. Kyuno, W. Suetaka and S. Shimodaira. *Corrosion Science* Vol. 11, p 279, 1971.
22. W. Poling, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 116, p 958, 1969.
23. A. Muller, *Arzneimittel – Forsch.* Vol. 8, p 921, 1967.
24. K. Kauffman and F. Hazel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 37, p 1139, 1975.
25. K. Towe and F. Bradley, *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 24, p 384, 1967.
26. J. Russel, *Clay Min.*, Vol. 14, p 109, 1979.
27. T. Misawa, W. Suetaka and S. Shimodaira, *Bull. Chem. Soc. Japan* Vol. 42 p 3339 1969.
28. H. Szymanski *Infrared Band Handbook*. Edit. Plenum Press, 1964
29. A. Raman, B. Kuban and A. Razvan, The Application of Infrared Spectroscopy to the Study of Atmospheric Rust Systems - I. Standard Spectra and Illustrative Applications to Identify Rust Phases in Natural Atmospheric Corrosion Products, *Corr. Science*, Vol. 32, No. 12, pp. 1295-1306, 1991.
30. R. Wyckoff, *Crystal Structures* second edition Edit. Robert Krieger Publishing Company Malabar Florida 1972 p 290 – 293
31. ISO 9223: 1992 (E) Corrosion of Metals and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Classification. International Organization for Standardization. Case Postale 56. CH-1211 Geneve 20. Switzerland.
32. ISO 9225: 1992 (E) Corrosion of metals and Alloys - Corrosivity of Atmospheres - Measurement of Pollution. International Organization for Standardization. Case Postale 56. CH - Geneve 20 Switzerland.
33. V. Farmer, *The INFRARED SPECTRA OF MINERALS*, Edit Mineralogical Society p 18-21, 147, 172, 189-197, 194-195, 1974.

ESPECTROS DE INFRARROJOS DEL SERVICIO METEREOLÓGICO NACIONAL CAMPECHE

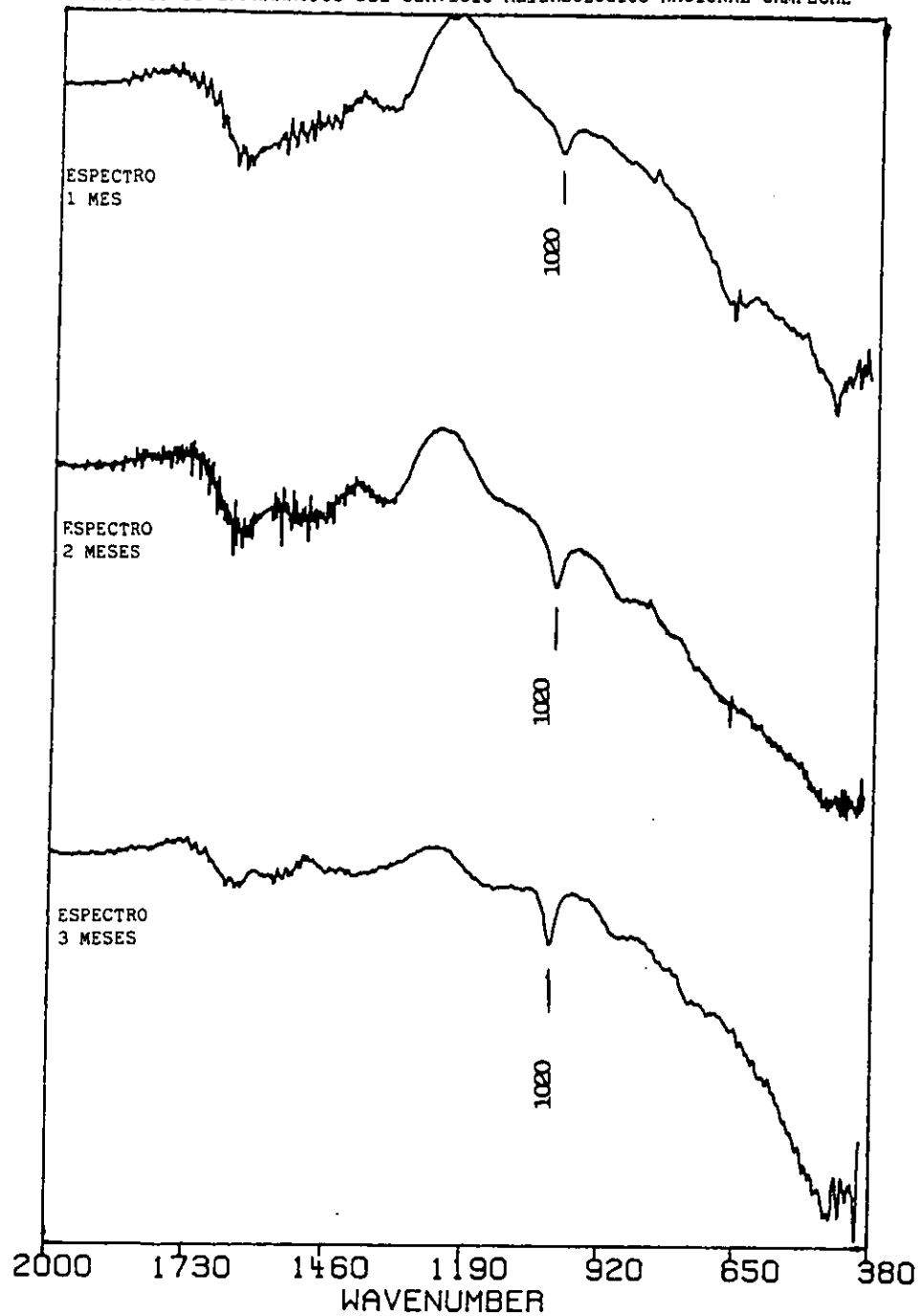


Figura 14 en el espectro de IR se observa la evolución en el tiempo de exposición de la banda en  $1020 \text{ cm}^{-1}$ .

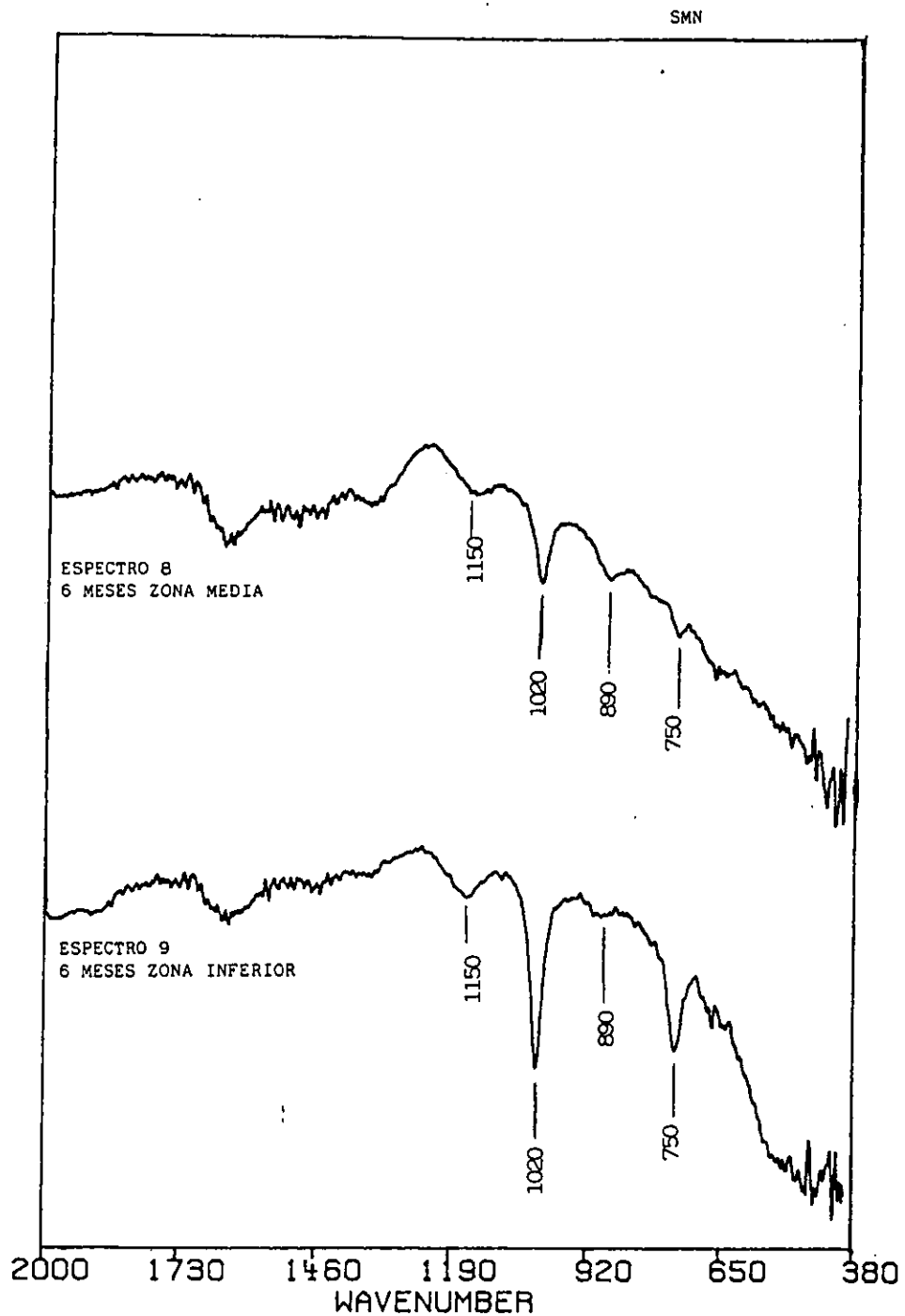


**Figura 15** espectros de infrarrojo para 6 meses en la zona media e inferior de la probeta.  
Véase tabla 32.

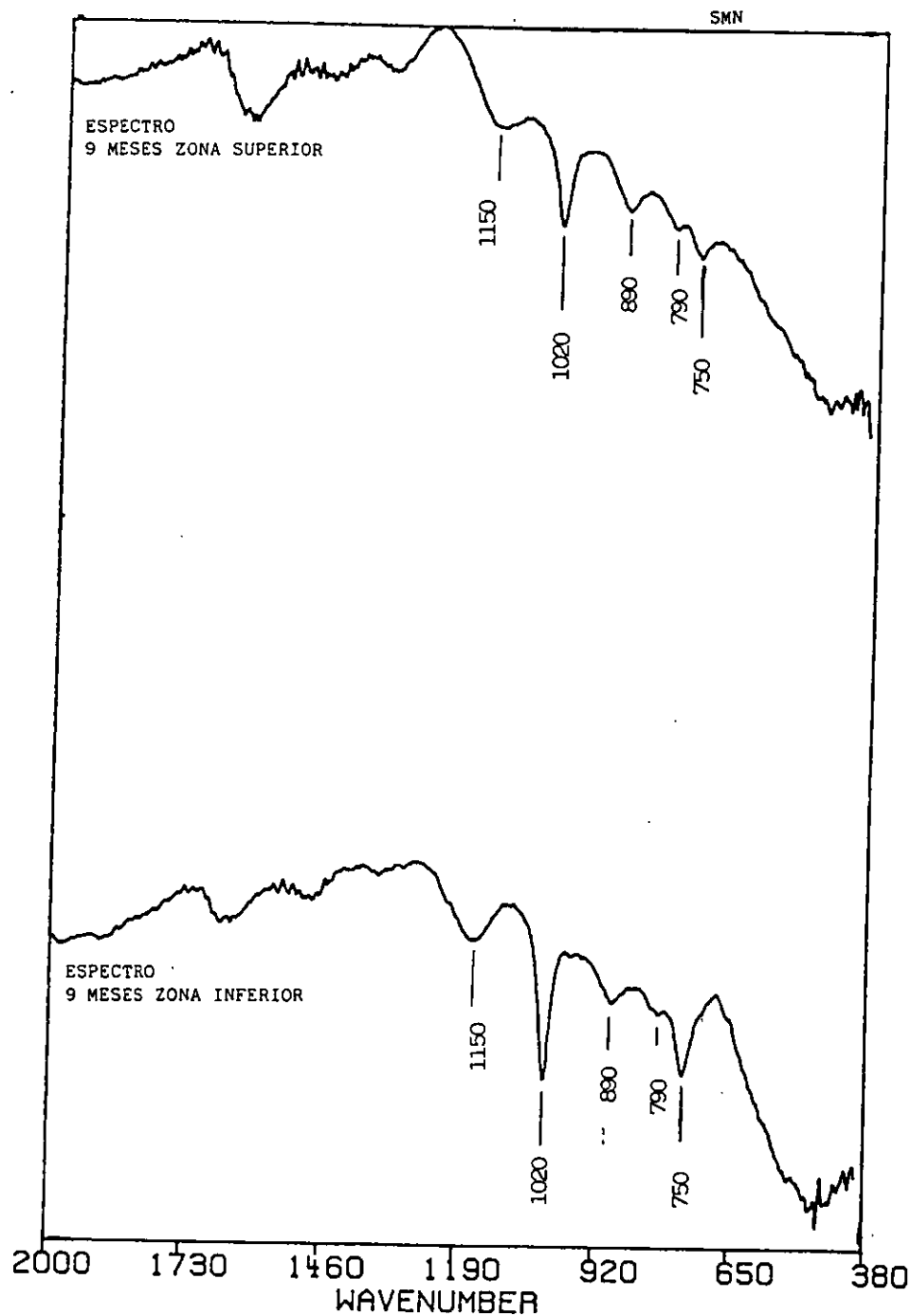


Figura 16 el lugar donde se tome la muestra es importante presenta distinto espectro en la parte superior que en la parte inferior.

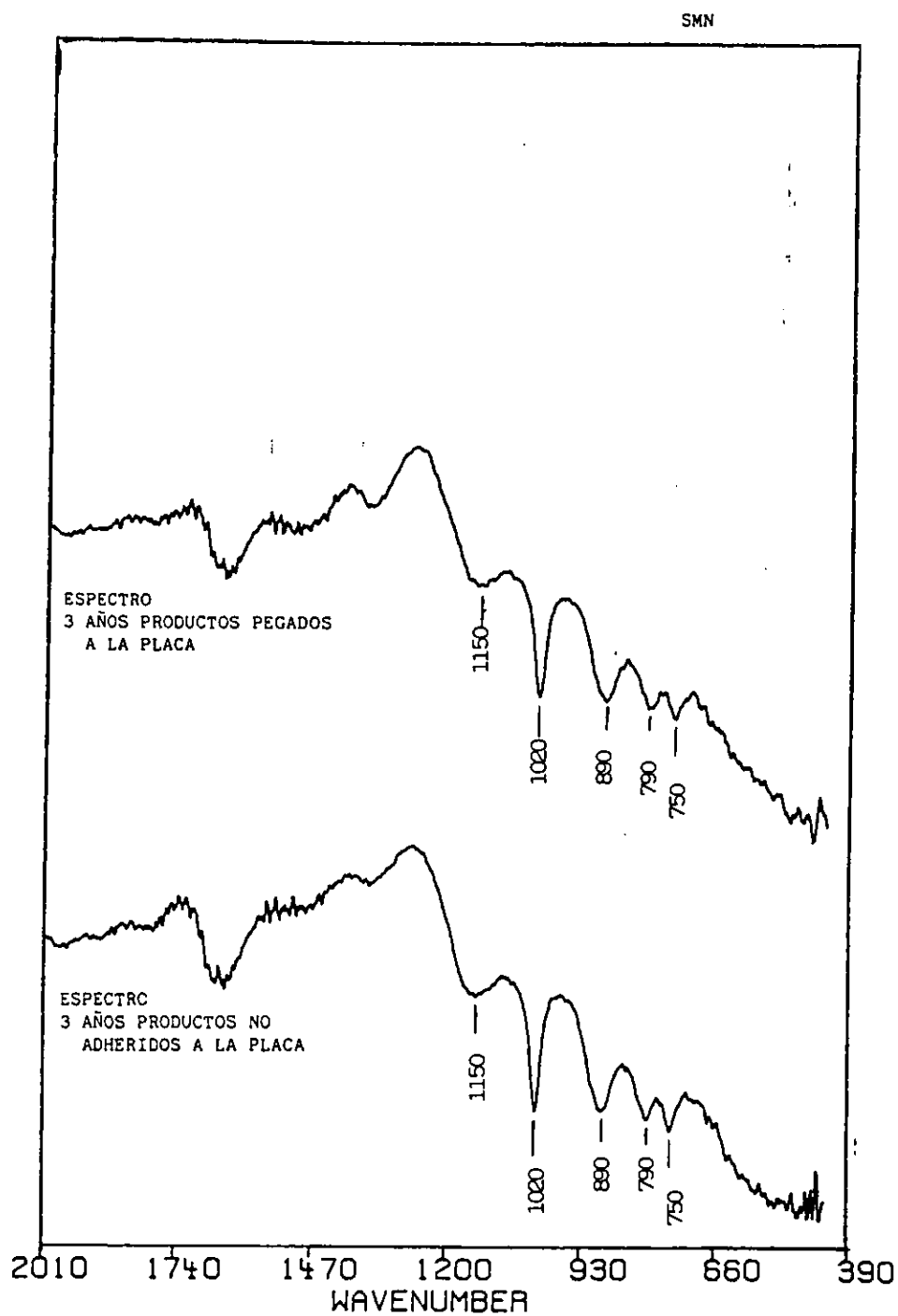


Figura 17 la goetita a tres años de exposición se presenta más crecida en sus dos bandas. Véase tabla 32.

## **CAPITULO VII ANÁLISIS DE IR EN EL PANEL A 10 M DEL MAR UBICADO EN EL CENTRO REGIONAL DE INVESTIGACIONES PESQUERAS (CRIP) EN CAMPECHE.**

### **VII. 1 INTRODUCCIÓN.**

En virtud que se había colocado un panel en el servicio Meteorológico de Campeche, ubicado a 4 Km. de la costa y en el cual los datos mensuales de cloruros eran muy bajos se decidió colocar otro panel cerca de la costa, para poder comparar los datos de cloruros y sulfuros. Este panel fue colocado a 10 metros del mar en septiembre de 1993, en el cual se colocaron placas como lo recomendaban las normas y además se colocaron 24 placas de 4 x 5 cm. con 4 mm. de espesor de las cuales se retiraron dos cada mes para estudios de infrarrojo y de microscopia.

### **VII. 2 EXPERIMENTACIÓN**

Se realizo el mismo procedimiento experimental ya descrito en el capítulo anterior para obtener los datos de infrarrojo, utilizando la técnica de reflectancia difusa.

Cabe aclarar, que los estudios de infrarrojo se hicieron desfasados. Se guardaron las muestras cada mes que se recogían en un desecador y hasta que se tuvieron las muestras completas por un año se realizaron los espectros. Aun así ofrecen una valiosa información, la banda de  $1020\text{ cm}^{-1}$  de la lepidocrocita se conserva y no se forma otra fase en la muestra de un mes a casi un año de estar guardada.

En este sitio existe gran corrosión, a un mes la placa estaba totalmente cubierta de óxidos. Por lo que no fue posible, seguir la evolución mensual de los productos de corrosión por microscopia electrónica. Solo se hicieron estudios de microscopia a uno y doce meses.

### **VII.3 RESULTADOS.**

Los espectros de infrarrojo fueron tomados de la capa exterior de los productos de corrosión. Los espectros correspondientes a este estudio se encuentran ilustrados en la figura 18 a 20. En la tabla 33 se reportan las intensidades de las bandas características, las cuales se obtuvieron de la forma descrita en el capítulo anterior.

Tabla 33

| Tiempo de exposición | Lepidocrocita                  |                                |                               | goetita                       |                               |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                      | Banda 1120 cm <sup>-1</sup> ua | Banda 1020 cm <sup>-1</sup> ua | Banda 750 cm <sup>-1</sup> ua | Banda 890 cm <sup>-1</sup> ua | banda 790 cm <sup>-1</sup> ua |
| 1 mes                | 7                              | 12                             |                               |                               |                               |
| 2 meses              | 7                              | 14                             | 2                             | 9                             | 4                             |
| 4 meses              | 7                              | 20                             | 4                             | 9                             | 4                             |
| 5 meses              | 8                              | 31                             | 3                             | 14                            | 7.5                           |
| 6 meses              | 9                              | 31.5                           | 6                             | 10                            | 5                             |
| 7 meses              | 11.5                           | 19.5                           | 4                             | 8                             | 4.5                           |
| 8 meses              | 9                              | 13                             | 3                             | 9                             | 5                             |
| 10 meses             | 7                              | 19                             | 3                             | 12                            | 5                             |
| 11 meses             |                                | 15                             |                               | 19                            | 5.5                           |
| 12 meses             | 7                              | 24                             | 2                             | 10                            | 5                             |

En el primer mes.

La observación visual muestra toda la placa cubierta de óxidos. El espectro muestra únicamente la banda de 1020 cm<sup>-1</sup> de la lepidocrocita. No se muestra ninguna otra banda definida, por lo que se presume que existe poca fase de la lepidocrocita y los demás productos de corrosión son amorfos. Véase espectros en la figura 18.

A dos meses.

Se observa un incremento en la intensidad de la banda de 1020 de la lepidocrocita, Además se aprecia claramente las bandas de 890 y 790 de la goetita la cual se presenta bien definida desde dos meses.

A 6 meses se llega un máximo de crecimiento de la lepidocrocita

A doce meses.

Se presentan las bandas de la goetita en 890 y 790 cm<sup>-1</sup> casi similares a las presentadas en 2 meses, lo que pude atribuirse a una formación estable de esta fase a partir de 2 meses Véase figura 20.

Se realizaron también 2 análisis con Mossbauer encontrando que la akaganeita se encuentra presente en la probeta de Campeche situadas a 4 Kilómetros de distancia y en la probeta analizada que se situó a 10 metros de la costa. Ver capítulo X.

#### VII. 4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La banda de 1020 cm<sup>-1</sup> de la lepidocrocita se presenta a un mes con pico corto, lo que significa que a pesar de estar cubierta la placa de productos de corrosión, sólo una parte del total de estos productos es lepidocrocita en la banda mencionada y los demás productos pueden ser amorfos

La lepidocrocita llega a un máximo a los seis meses, después disminuye por la transformación a goetita o quizá a otra fase más como puede ser magnetita o hematita las cuales se han encontrado por diferentes técnicas de apoyo como es difracción de rayos X y Espectroscopia Auger.

Se puede observar en la tabla 26 los análisis que se realizaron con la microsonda del microscopio electrónico, a los óxidos que se formaron un mes de exposición que el cloro está presente en porcentajes hasta del 5%. Por lo que la formación de la akaganeita es creíble por la presencia del cloro en los óxidos del hierro.

Se presenta la goetita en sus bandas de 890 y 790  $\text{cm}^{-1}$  a partir del segundo mes.

La banda de 1120  $\text{cm}^{-1}$  que se le atribuye al sulfato de sodio es marcada a los 6, 7 y 8 meses (a nueve meses no se realizó el espectro), en diez meses y once meses deja de aparecer. En 12 meses se presenta pero muy tenue, por ser un sitio de alta humedad posiblemente este producto se haya lavado.

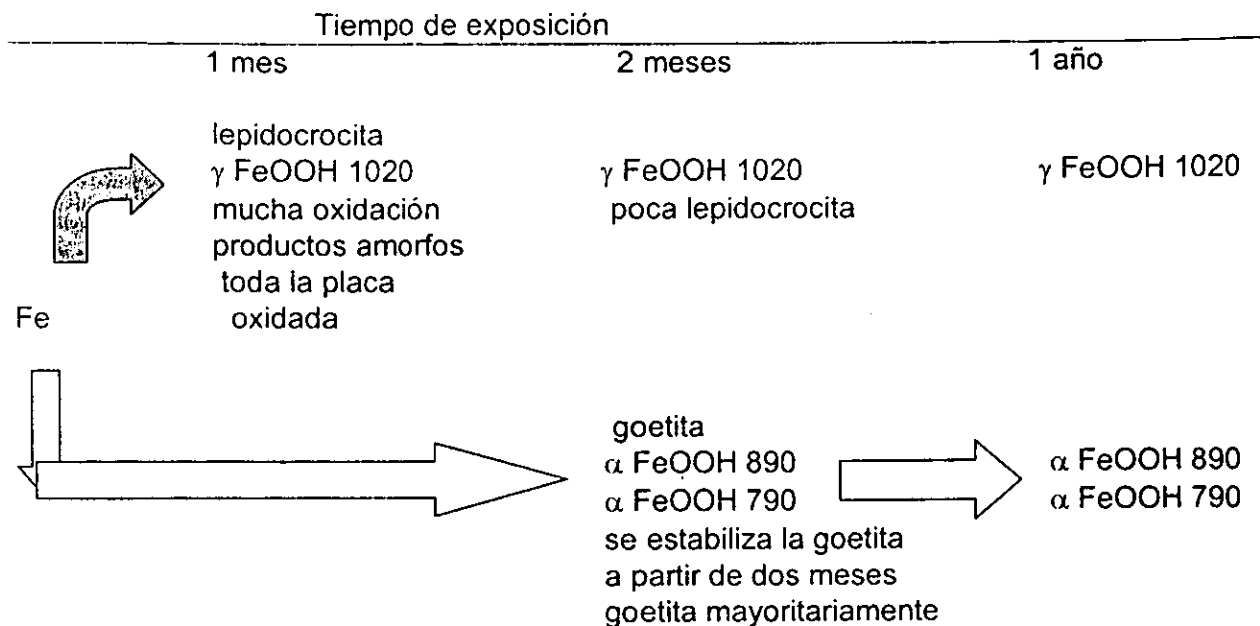
## VII. 5 CONCLUSIONES

En las probetas expuestas en un sitio próximo al mar, la goetita se presenta en menos tiempo de exposición, con respecto a otro más alejado de la costa.

La goetita se presenta definida en el segundo mes de exposición, en sus dos bandas de 890 y 790  $\text{cm}^{-1}$ . Véase figura 18.

la banda de 750  $\text{cm}^{-1}$  de la lepidocrocita no se forma adecuadamente en este medio marino, por existir mayor presencia de goetita.

**MODELO PROPUESTO DE LA FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN UNA ZONA DE AGRESIVIDAD ALTA FRENTE A LA COSTA DE CAMPECHE, CAMP.**



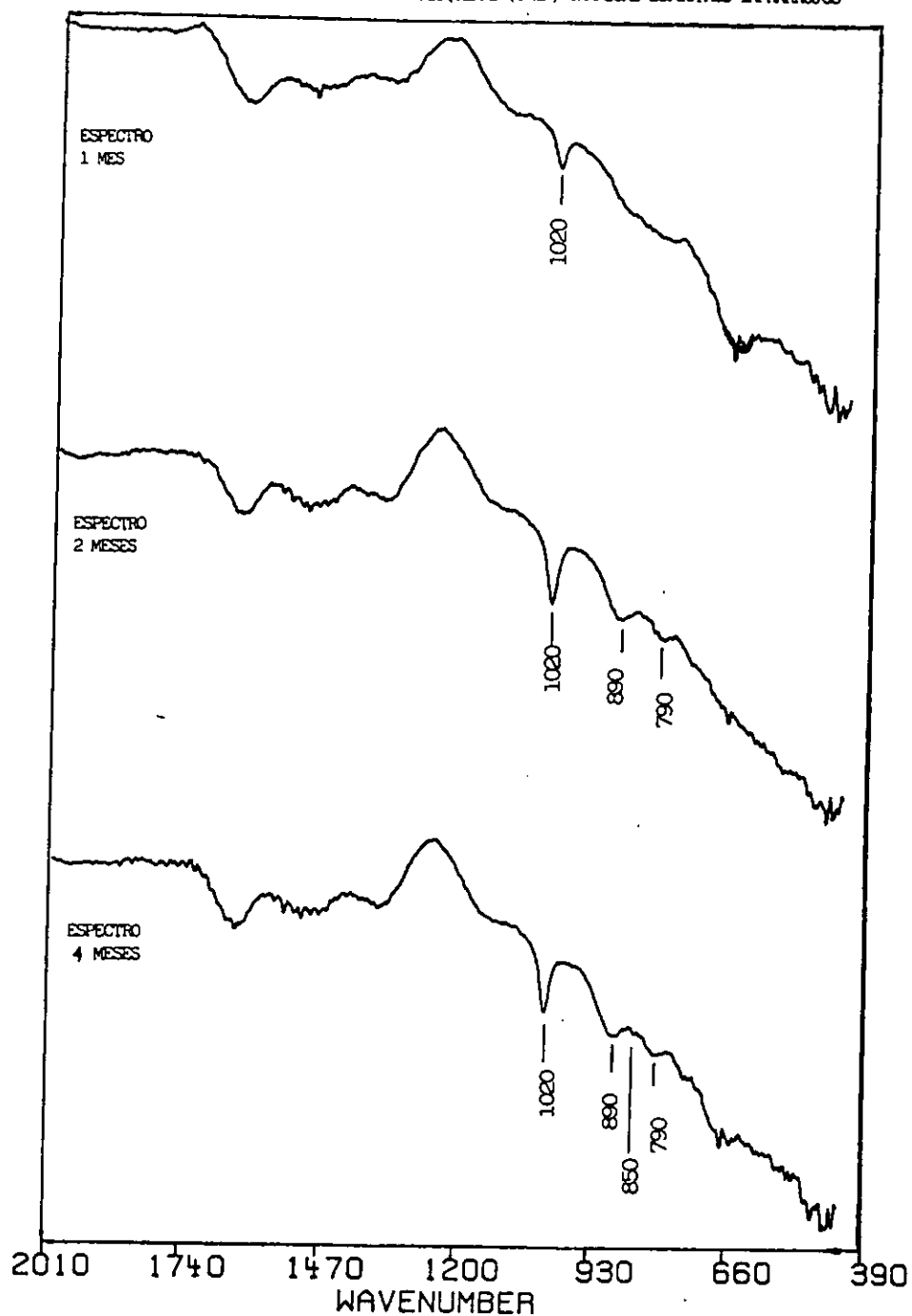


**Figura 18** el espectro de 1 mes muestra una banda corta en  $1020 \text{ cm}^{-1}$  de la lepidocrocita, la placa estaba cubierta de óxidos, pero existe poca fase de la lepidocrocita. En el espectro de 2 meses la banda 1020 ha crecido. Están formadas las bandas de la goetita en  $890$  y  $790 \text{ cm}^{-1}$ .

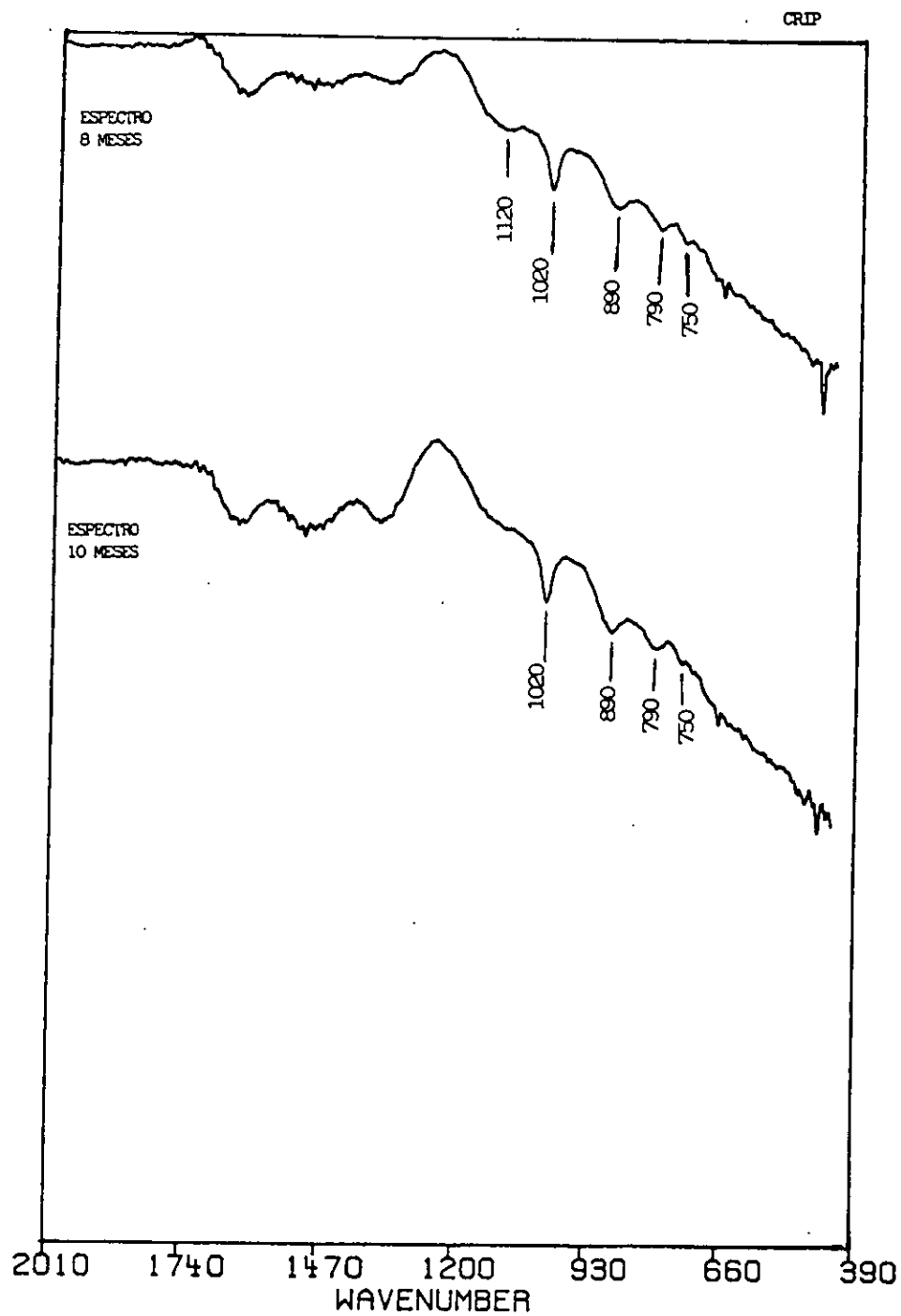


**Figura 19** en el espectro de 8 meses la banda de  $1120\text{ cm}^{-1}$  es más tenue que a siete meses.  
En el espectro de 10 meses se atenúa la banda de 1120.

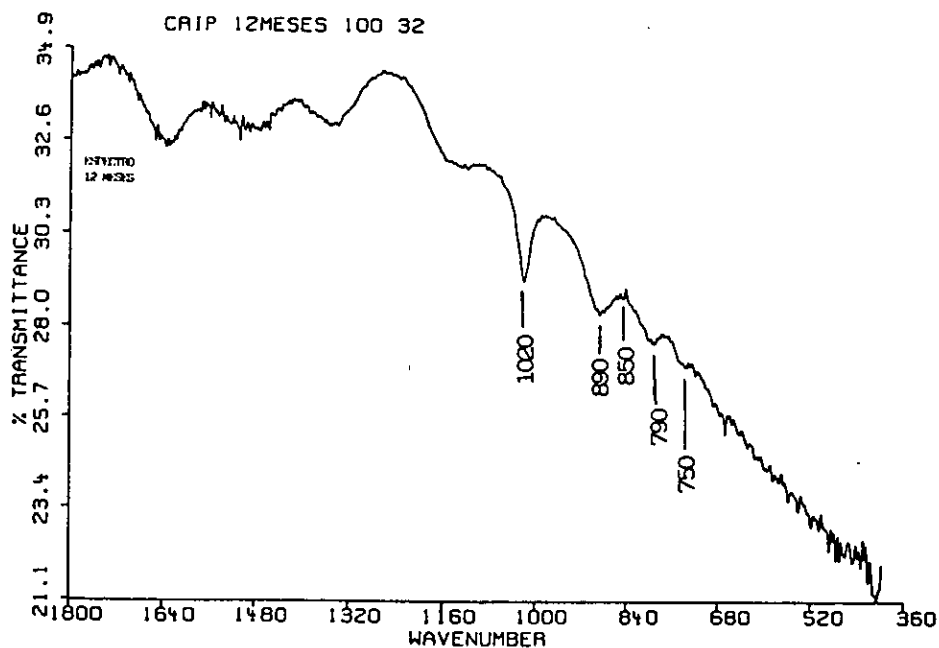


**Figura 20** en el espectro de 12 meses se presenta la banda de 1020. Se presentan las bandas de la goetita definidas en 890 y 790  $\text{cm}^{-1}$ . Se presenta débil la banda de 850  $\text{cm}^{-1}$  de la akaganeita..

## CAPITULO VIII ANÁLISIS DE ESPECTROS INFRARROJO DE LA ZONA INDUSTRIAL DE COATZACOALCOS.

### VIII. 1 INTRODUCCIÓN.

El estudio de la agresividad atmosférica en esta zona geográfica, permitió clasificar esta atmósfera como marino-industrial, considerada de acuerdo a estos estudios, como una de las zonas con más alta agresividad corrosiva con respecto a otras regiones del país. Influyen en ella los contaminantes: sulfatos de la industria y los cloruros de los aerosoles marinos.

En esta zona industrial de Coatzacoalcos a un mes, la lepidocrocita se observa en la banda de 1020. La Goetita se encuentra definida en sus dos bandas desde el primer mes.

Se presenta en la mayoría de los espectros la banda de  $1120\text{ cm}^{-1}$  que se le atribuye al sulfato de sodio. En trabajos anteriores se encontró, que el sulfato favorece la formación de  $\alpha$ goetita cuando un hidróxido ferroso es oxidado<sup>1-6</sup>.

### VIII. 2 EXPERIMENTACIÓN CON INFRARROJO (IR)

Se realizaron análisis con IR para todos los sitios a uno, dos y doce meses. En Pajaritos en dos sitios de exposición se formó a 1 año una costra de óxidos de aproximadamente un milímetro de espesor que se pudo desprender casi completa, lo que permitió realizar análisis del exterior e interior de la costra.

### VIII. 3 RESULTADOS

Se realizaron análisis de infrarrojo a cada placa que se retiró, realizando 37 espectros. Los resultados de las fases, que se tienen presentes en cada complejo se reportan en las tablas (34 a, b y c).

Tabla 34a. Resultados de análisis por IR de los productos formados sobre las probetas expuestas en el Complejo Morelos Se presentan los resultados por sitio en el complejo en secuencia de tiempo a uno, dos y doce meses.

|                 | NaSO <sub>4</sub>                    | Lepidocrocita                        |                                     | goetita                             |                                     |
|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                 | Banda<br>1120 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>1020 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>750 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>890 cm <sup>-1</sup><br>ua | banda<br>790 cm <sup>-1</sup><br>ua |
| Morelos 1 1mes  | 15                                   | 20                                   | 2                                   | 14                                  | 8                                   |
| Morelos 1 2m    | 14                                   | 22                                   | 4                                   | 14                                  | 6                                   |
| Morelos1 1 año  | 14                                   | 15                                   | 2                                   | 20                                  | 11                                  |
| Morelos 2 1m    | 11                                   | 20.5                                 | 2                                   | 15                                  | 14                                  |
| Morelos 2 2m    | 11                                   | 15                                   | 3                                   | 13                                  | 8                                   |
| Morelos2 1 año  | 10                                   | 16                                   | 2                                   | 14                                  | 11                                  |
| Morelos 3 1m    | 14                                   | 10.5                                 | 1.5                                 | 16.5                                | 12.5                                |
| Morelos 3 2m    | 12                                   | 4                                    | 1                                   | 10                                  | 7                                   |
| Morelos 3 1 año | 3                                    | 4.5                                  | -                                   | 12                                  | 7.5                                 |
| Morelos 4 1m    | 15                                   | 17                                   | 3                                   | 14                                  | 8                                   |
| Morelos 4 2m    | 12                                   | 25                                   | 5                                   | 12                                  | 5                                   |
| Morelos 4 1 año | 9                                    | 19                                   | 5                                   | 15                                  | 8                                   |

La goetita se presenta desde el primer mes. Véase figura 21.

Tabla 34b. Resultados de análisis Infrarrojo de Pajaritos, la banda de la lepidocrocita de 750 desaparece en la zona 1 conforme pasa el tiempo, y no aparece en las demás zonas. La agresividad en este complejo es la más alta.

|                                     | NaSO <sub>4</sub>                    | Lepidocrocita                        |                                     | Goetita                             |                                     |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                                     | Banda<br>1120 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>1020 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>750 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>890 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>790 cm <sup>-1</sup><br>ua |
| Pajaritos 1 1mes                    | 17                                   | 22                                   | 3                                   | 22                                  | 9                                   |
| Pajaritos1 2meses                   | 9                                    | 10                                   | 2                                   | 19                                  | 14                                  |
| Pajaritos1 1 año                    | 15                                   | 14                                   | 2                                   | 37                                  | 26.5                                |
| Pajaritos2 1m                       | 12                                   | 15                                   | -                                   | 7                                   | 8                                   |
| Pajaritos2 2m                       | 10                                   | 6                                    | 2                                   | 4                                   | 7                                   |
| Pajaritos2 1 año                    | 7                                    | 18                                   | -                                   | 22                                  | 15                                  |
| Pajaritos3 1m                       | 10                                   | 6                                    |                                     | 5                                   | 4                                   |
| Pajaritos3 2m                       | -                                    | 2                                    | -                                   | 7                                   | 5                                   |
| Pajaritos 3 ext. 1año               | -                                    | 3.5                                  | -                                   | 21                                  | 13                                  |
| Pajaritos 3 int. 1 <sup>a</sup> año | -                                    | 10                                   | -                                   | 4                                   | 12                                  |
| Pajaritos4 1m                       | 22                                   | 7.5                                  |                                     | 15                                  | 9                                   |
| Pajaritos4 2m                       | 11                                   | 4                                    | -                                   | 12                                  | 9                                   |
| Pajaritos 4 ext. 1año               | 16                                   | 13                                   | 3                                   | 27                                  | 17                                  |
| Pajaritos 4 int. 1 año              | -                                    | 9                                    | -                                   | 24                                  | 17.5                                |

La banda de 1120 aumenta aun año de igual forma la goetita aumenta a un año.

Pajaritos 3 es situado cerca de una torre de enfriamiento y es posible que el rocío que emana lave algunos elementos o compuestos. Véase figuras 22 y 23.

Tabla 34c. Resultados de análisis Infrarrojo de Cangrejera; la zona 1 es la menos agresiva y se estabiliza la banda de 750 de la lepidocrocita. Las bandas presentan menos ruido.

|                    | NaSO <sub>4</sub>                    | Lepidocrocita                        |                                     | goetita                             |                                     |
|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
|                    | Banda<br>1120 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>1020 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>750 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>890 cm <sup>-1</sup><br>ua | Banda<br>790 cm <sup>-1</sup><br>ua |
| Cangrejera 1 1mes  | 13                                   | 24.5                                 | 2                                   | 22                                  | 10                                  |
| Cangrejera 1 2 m   | 14                                   | 25                                   | 5                                   | 11                                  | 7                                   |
| Cangrejera 1 1 año | 14                                   | 12                                   | 4                                   | 20.5                                | 12                                  |
| Cangrejera 2 1m    | 11                                   | 13                                   | 2                                   | 14                                  | 9                                   |
| Cangrejera 2 2m    | 11                                   | 11                                   | 2                                   | 13                                  | 7                                   |
| Cangrejera 2 1 año | 11                                   | 18.5                                 | 4                                   | 21                                  | 13                                  |
| Cangrejera 3 1m    | 18                                   | 31                                   | 6                                   | 14                                  | 6                                   |
| Cangrejera 3 2m    | 8                                    | 8                                    | 1.5                                 | 14                                  | 9                                   |
| Cangrejera 3 1 año | 10.5                                 | 24                                   | 5                                   | 19                                  | 10                                  |
| Cangrejera 4 1m    | 18                                   | 9                                    | -                                   | 20                                  | 13                                  |
| Cangrejera 4 2m    | 10.5                                 | 6                                    | 1.5                                 | 13.5                                | 9.5                                 |
| Cangrejera 4 1 año | 13                                   | 8.5                                  | -                                   | 17.5                                | 8.5                                 |

Véase figura 24.

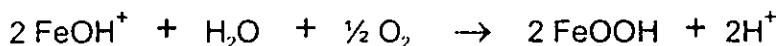
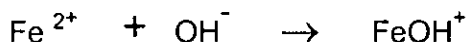
#### VIII. 4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LOS COMPLEJOS CON IR

A un mes la lepidocrocita se presenta más definida en la banda de 1020cm<sup>-1</sup>.

Se presenta en la mayoría de los espectros de las placas expuestas a 1,2 12 meses la banda de 1120 cm<sup>-1</sup> que se le atribuye al sulfato de sodio<sup>1,2</sup>. Vease figura 21,22 y 23.

La Goetita se encuentra definida en sus dos bandas de 790 y 890 cm<sup>-1</sup>, desde el primer mes. Varios autores han encontrado en ensayos de laboratorio que el sulfato de sodio, favorece la formación de goetita<sup>3,5,6</sup>.

En soluciones neutras o ligeramente ácidas la corrosión de acero inicia con las formaciones de lepidocrocita y FeOOH de acuerdo a<sup>4</sup>.



Con altos contenidos de depositación de sulfatos se incrementa la transformación de  $\gamma$  FeOOH lepidocrocita a  $\alpha$  FeOOH goetita, como fue observado por Gullman and et<sup>5</sup>.

La temperatura también puede influir en la formación de los productos de corrosión. Johansson<sup>6</sup> en su experimento de laboratorio en cámara de interperie, a temperatura menor de 20 °C no encuentra  $\gamma$  FeOOH lepidocrocita pero sí la encuentra a temperaturas de 30 y 40 °C. Aquí en el Golfo se tienen estas temperaturas, la temperatura mínima es mayor a 20 °C llegando a tener más de 40 °C en época calurosa.

En este estudio los espectros muestran: que a un mes existe una fuerte evidencia de  $\alpha$  goetita en las bandas de 890 y 790  $\text{cm}^{-1}$ . Se forma la  $\gamma$  lepidocrocita, pero aparece sólo en la banda de 1020 en poca intensidad, la lepidocrocita se encuentra en baja concentración.

De los tres complejos, la corrosión más alta se presenta en Pajaritos. Se sabe que la corrosión se eleva en presencia de un electrolito, porque incrementa la conductividad de la película, lo que eleva el flujo de electrones a las capas exteriores ricas en oxígeno.

En donde existe una corrosión menor se presenta la banda de 750, como sucede a un año en el complejo Morelos en el sitio 4 y Cangrejera 1, 2 y 3. Se menciona que los sulfatos propician la transformación de la goetita, entonces es posible que al existir menos sulfatos se estabilice en mayor proporción la lepidocrocita y al haber mayor concentración de lepidocrocita se observen las dos bandas. Ver Tabla 27a y 27c.

En la Tabla 28c se observa que la banda de 750 de la lepidocrocita, en Cangrejera 4, no se forma en uno, ni en dos, ni tampoco en 12 meses. En virtud de que los sulfatos propician la formación de la goetita disminuyendo la cantidad de lepidocrocita formada.

De acuerdo a lo observado en los análisis el sulfato de sodio se aloja en la superficie lo que se confirma en Pajaritos 4 que sólo se localiza en el exterior de acuerdo a los espectros interior y exterior de las placas expuestas un año.

## VIII. 5 CONCLUSIÓN

En este medio industrial – marino, agresivo se tiene fuerte presencia de sulfatos y cloruros. La principal fase que se forma desde a un mes de exposición principalmente es la goetita por la presencia de sulfatos y cloruros que influyen en su formación, se le encontró mayor concentración de goetita en sus bandas de 890 y 790  $\text{cm}^{-1}$ .

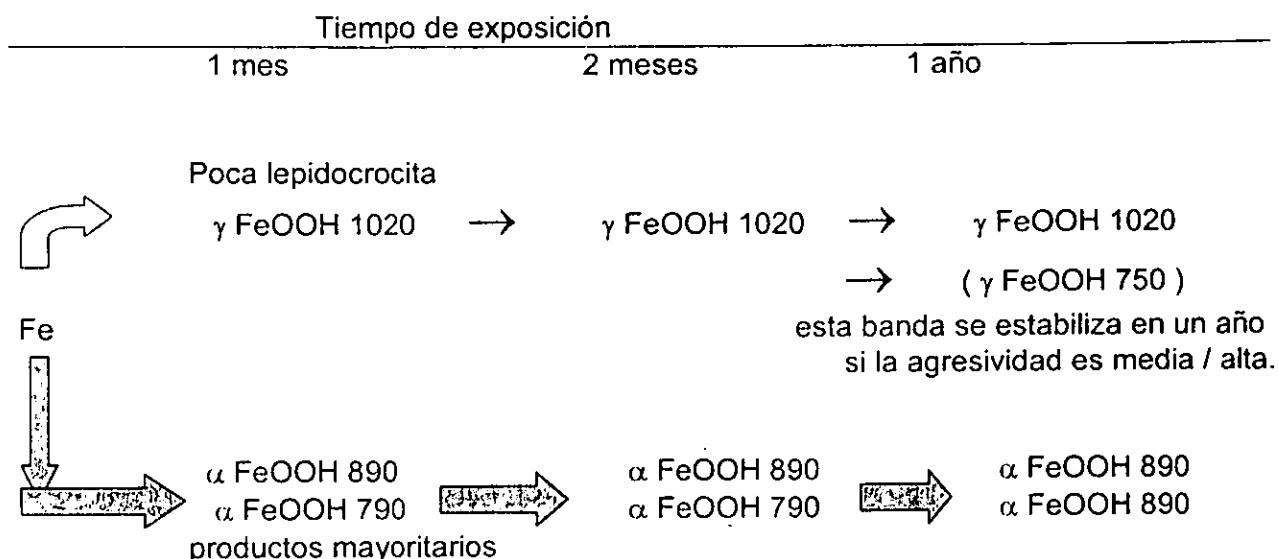
En la zona industrial donde la corrosividad no es muy alta se presenta la banda de 750 de la lepidocrocita a un año. Corroborando que la lepidocrocita se estabiliza cuando no hay altos sulfatos que propician la transformación más rápida a goetita.

En estos complejos existe la presencia de sulfato de sodio como producto de la influencia de los aerosoles marinos y la contaminación atmosférica de sulfatos por influencia industrial. El sodio se localiza principalmente en las capas superiores, véase figuras 12 a. Se cree que uno de los compuestos que forma es el sulfato de sodio porque en la mayoría de los espectros se presenta la banda de 1120  $\text{cm}^{-1}$  que se le atribuye al sulfato de sodio<sup>1-3</sup>.

En el interior de los productos de corrosión de Pajaritos 4 no se presenta la banda de 1120 que se le atribuye al sulfato de sodio. Comprobando que los sulfatos se quedan preferentemente en la superficie al reaccionar con los compuestos de sodio. Véase figura 12b.

De acuerdo a los análisis del exterior y del interior de algunos productos de corrosión existe más goetita en la capa exterior de los productos de corrosión, esto es importante porque muestra diferencias en los compuestos de la capa de los productos de corrosión. Los cuales tendrán distintas propiedades y respuestas electroquímicas. Debiendo considerar esta localización cuando se refiera al análisis de productos de corrosión, porque los espectros pueden variar. Véase figura 23.

## MODELO PROPUESTO DE LA FORMACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN UNA ZONA INDUSTRIAL - MARINA DE ALTA AGRESIVIDAD EN COATZACOALCOS VER



## VIII. 6 REFERENCIAS

1. J. T. Keiser, C. W. Brown and R.H. Heidersbach, The Electrochemical Reduction of Rust Films on Weathering Steel Surfaces, J. Electrochem. Soc., Vol. 129, No. 12, pp. 2686-2689, 1982.
2. J. T. Keiser, C. W. Brown and R.H. Heidersbach, The Oxidation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on Iron and Steel Surfaces, Corrosion, Vol. 38, No. 7, pp. 357-360, 1982.
3. J. Dotournay, I. De Miranda, L. Derie, and M. Ghodsi. Corrosion Science, Vol. 15, 295 – 306 (1975)
4. T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimoraida, The mechanism off atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel, Corrosion Science Vol. 14, 1974 pp279 – 289.

5. A. Singh, T. Ericson, L. Haggstrom, J. Gullman, Mossbauer and X-ray diffraction phase analysis of rusts from atmospheric test sites with different environments in Sweden. Corrosion Science Vol. 25, 1985, pp 931 - 945
6. E. Johansson and J. Gullman, "Corrosion Study of Carbon Steel and Zinc – Comparison Between Field Exposure and Accelerated Tests", Atmospheric Corrosion, ASTM STP 1239 Philadelphia, 1995

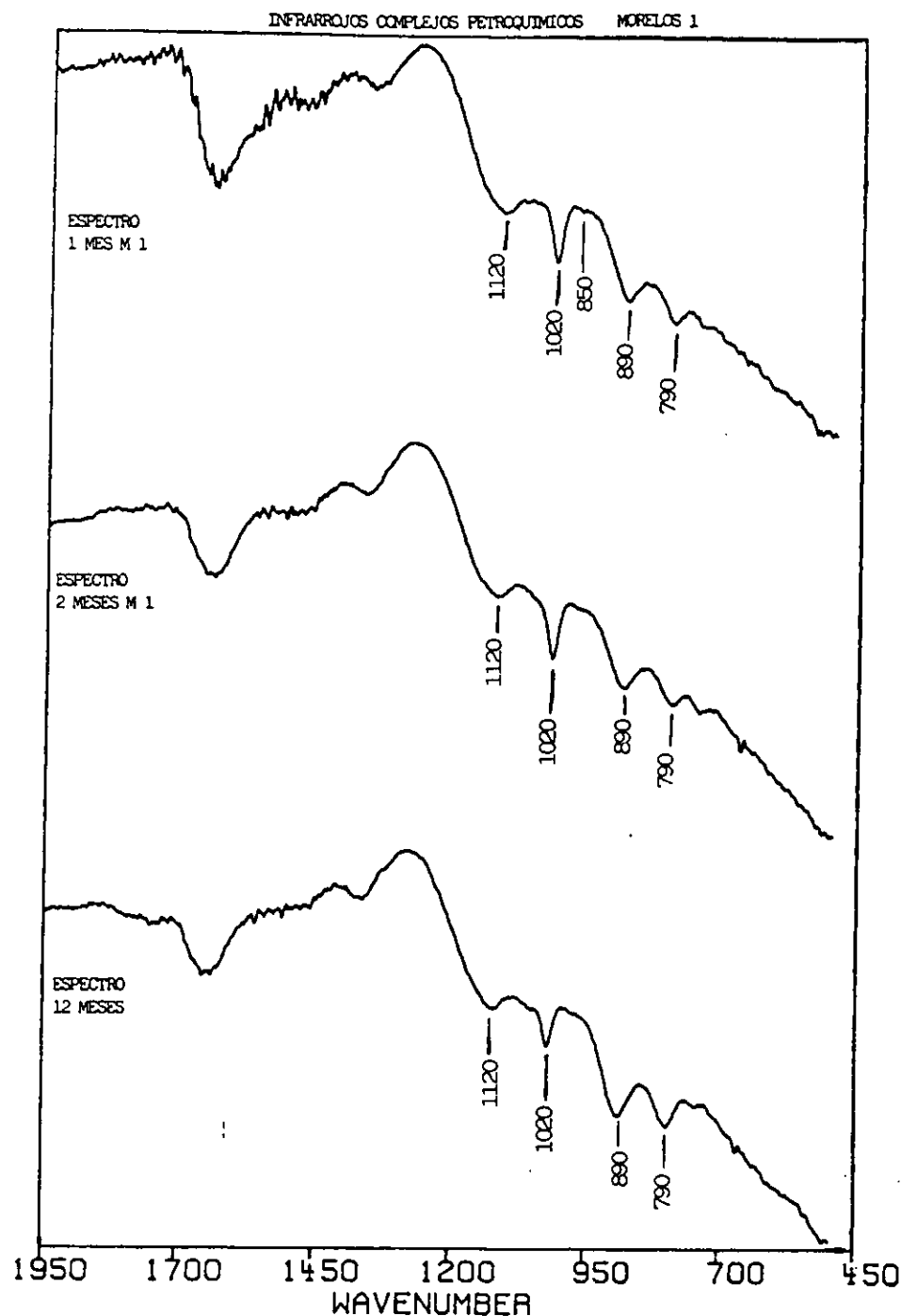


**Figura 21**

En el espectro de 12 meses se tiene las bandas de 890 y 790 más largas que a uno y dos meses. La banda de 1020 es más corta que a uno y dos meses, y no se formó la banda de  $750\text{ cm}^{-1}$ . Nótese que la banda de 1120 del sulfato de sodio está presente desde 1 mes.

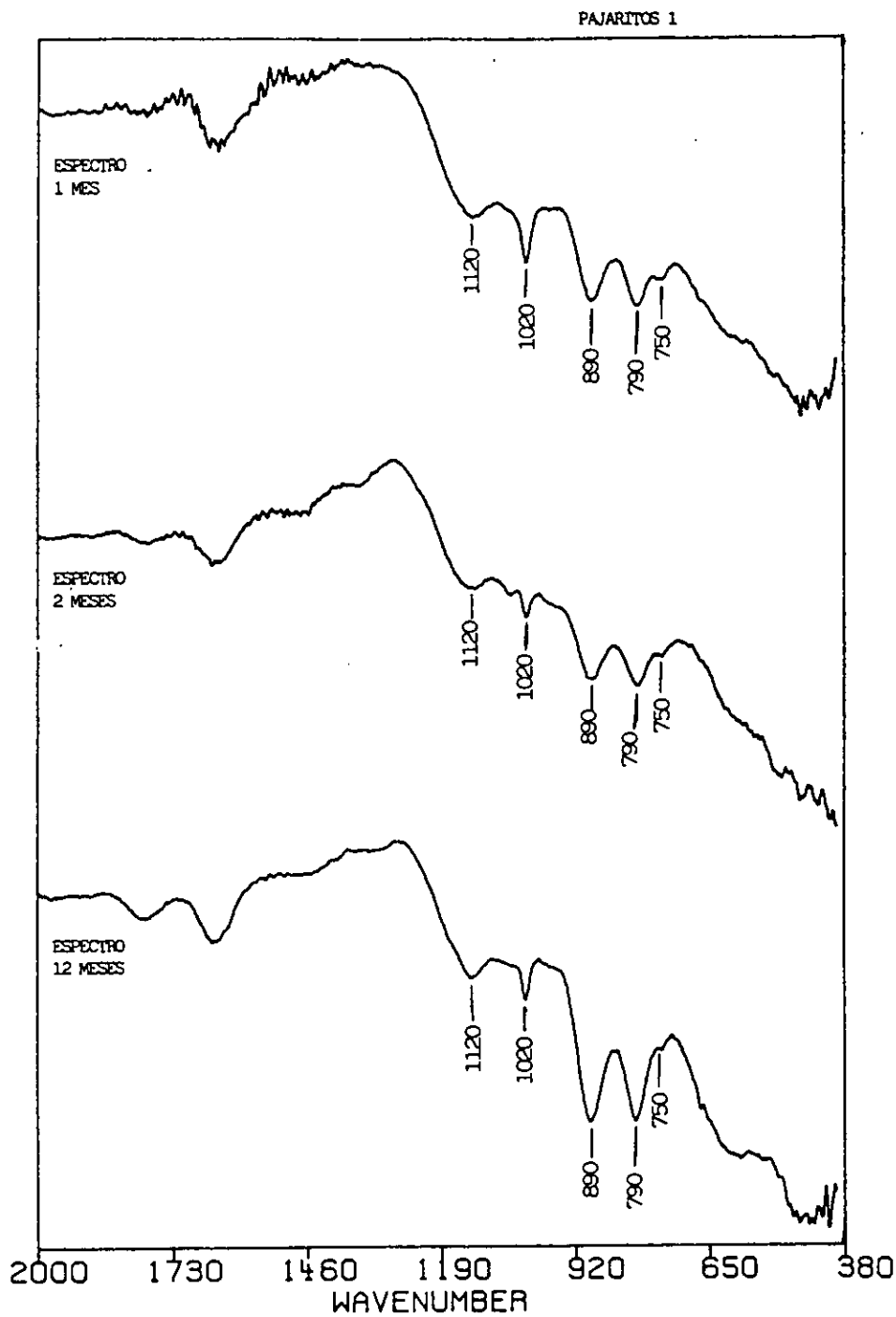


**Figura 22**

En el espectro de 1 año se tiene los picos de las bandas de 890 y 790 más largos que a uno y dos meses. La banda de 1020  $\text{cm}^{-1}$  es más corta que a un mes de la lepidocrocita. La banda de 1120 del sulfato de sodio es más larga que a uno y dos meses.

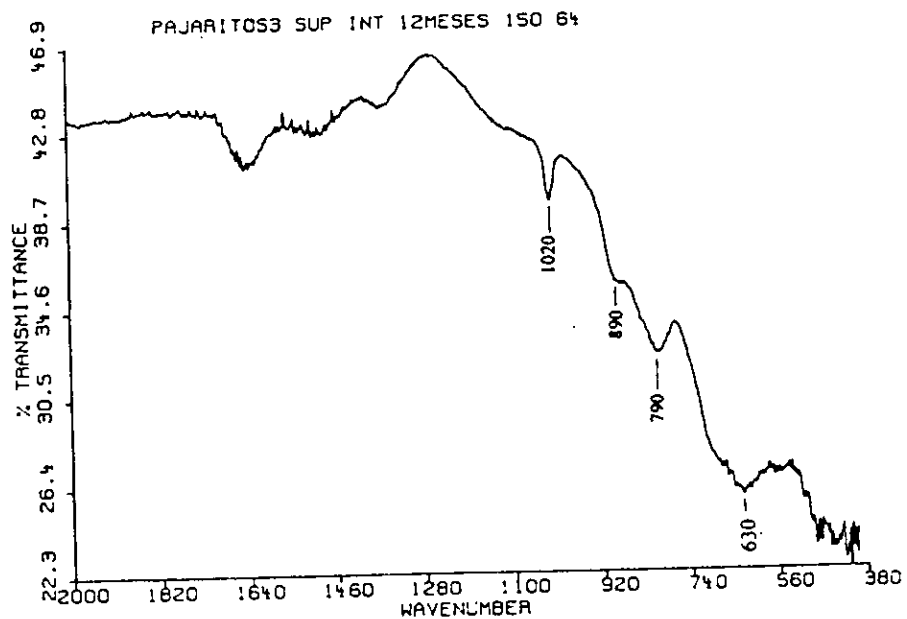
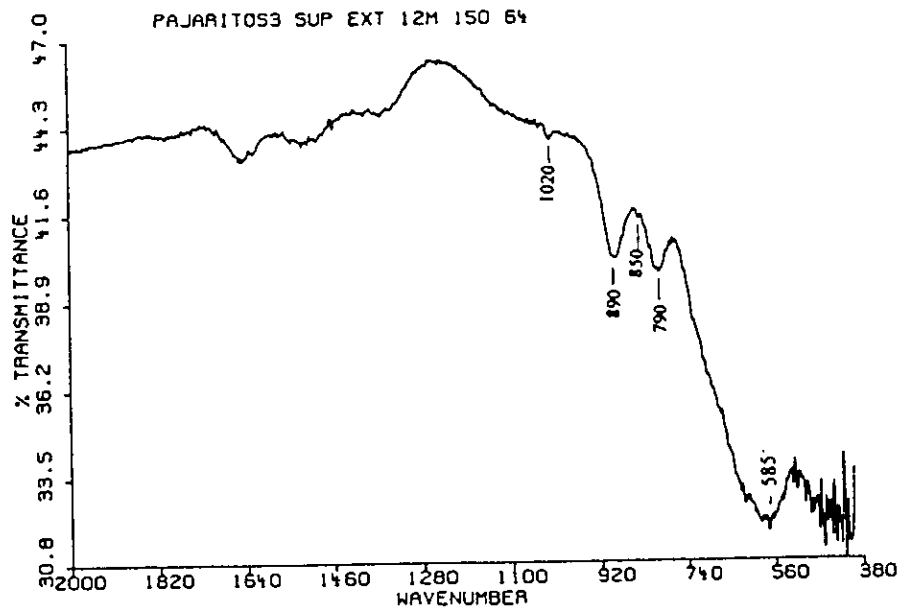


**Figura 23** en Pajaritos 3 se tiene mayor proporción de goetita en el exterior que en el interior de los productos de corrosión. Véase tabla 34 b.

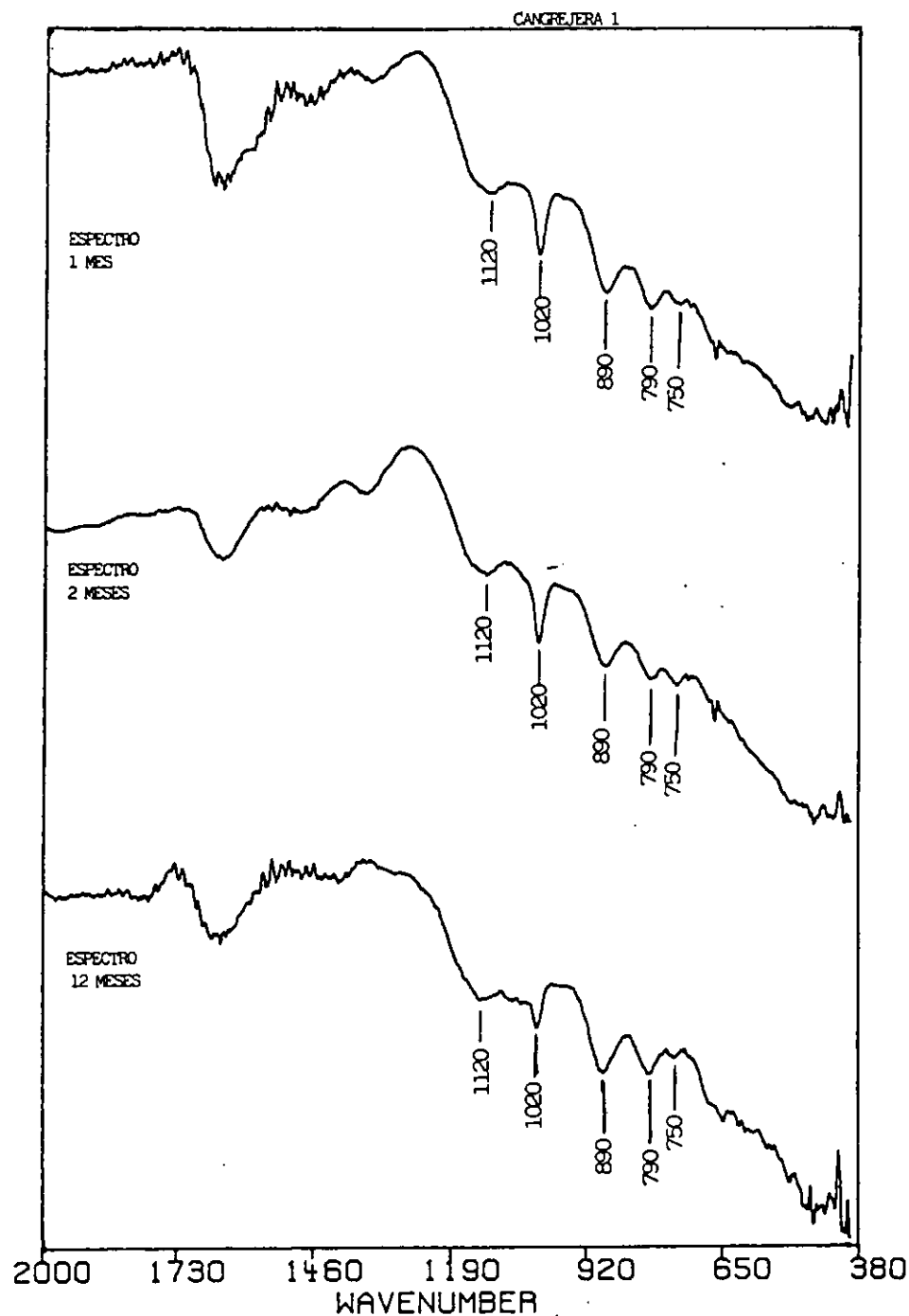


**Figura 24** a un año la goetita se presenta más intensa en sus dos bandas de 890 y 790, se presenta la banda de 1020 más corta que a un uno y dos meses. A mayor presencia de goetita menor cantidad de lepidocrocita. Está presente la banda de 1120 del sulfato de sodio desde un mes de exposición.

## CAPITULO IX CORROSIÓN MICROBIOLOGICA

### IX. 1 INTRODUCCIÓN.

La corrosión atmosférica de los metales es de naturaleza electroquímica. La composición de las capas de óxidos, depende de las condiciones dadas en la superficie del electrolito, debido a la acción de los parámetros atmosféricos, tales como: temperatura, humedad relativa, contaminantes como el NaCl y SO<sub>2</sub>, velocidad de deposición, etc.

Existen estudios sobre la formación de los primeros compuestos de los óxidos en el acero, algunos autores<sup>1</sup> han encontrado que se forman amorfos de oxihidróxidos, de los cuales una parte se transforma a productos cristalinos tales como lepidocrocita, akaganeita, goetita, magnetita y hematita. Véase figura 25.

En los análisis de infrarrojos se encontró<sup>2</sup> que uno de los primeros productos que se forman en este sitio de la ciudad de Campeche, es la lepidocrocita. La cual se forma a expensas de los amorfos, y posteriormente una parte de la lepidocrocita se transforma a goetita.

A la vez que se realizaban análisis con infrarrojo y rayos X, se seguía con el (SEM-EDS) microscopio electrónico de barrido con microsonda, mes a mes la morfología de las fases que se iban presentando en este estudio. Parte de las cuales podían asociarse a las fases de la lepidocrocita y goetita. Pero existían evidencias de formas de corrosión, que no se podían asociar a ninguna fase tales como: canales y filamentos gruesos, que presentaban contenidos de carbono muy altos del orden del 65%.

En el seguimiento morfológico mensual de la corrosión por un año en el microscopio electrónico de barrido se encontraron morfologías que se le atribuyen a la lepidocrocita, a la goetita y a la corrosión filiforme que se asocia a la humedad, pero existen otras que no encajaban a las fases descritas y que sólo se pueden atribuir a microorganismos.

En un principio se negó a que fueran hechas por microorganismos, pero las evidencias llevaron a una observación rigurosa de las fotografías y a un análisis más detallado de carbono y fósforo obtenido con el análisis de la microsonda convenció a creer en la presencia de microorganismos

En los análisis químicos hechos con la microsonda se detectó una gran presencia de carbono, este carbono no estaba homogéneamente distribuido en la muestra, como efecto de la atmósfera, se localizaba en lugares específicos producto de la presencia de microorganismos o de su actividad en la corrosión atmosférica. La morfología presentada desde los primeros meses sólo podía explicarse por influencia de la humedad o de microorganismos, los cuales creaban zonas anódicas y catódicas.

La presencia de microorganismos en la corrosión ha sido investigada, que se presenta en diferentes ambientes<sup>3, 6, 8</sup>. Principalmente la acción de la bacteria sulfato reductora (SRB) en agua de mar y en aguas de torres de enfriamiento<sup>4, 8</sup>. Los microorganismos pueden vivir en diferentes ambientes tales como: aguas, suelos y aire donde las bacterias, hongos y algas pueden desarrollarse. Los microorganismos pueden formar colonias en diferentes substratos orgánicos o inorgánicos<sup>4, 6</sup>. El crecimiento de bacterias se debe a iones minerales, nitrógeno,

fósforo, sulfuros, hierro manganeso, calcio, material orgánico y CO, la presencia de estos elementos crea las condiciones de vida favorables<sup>9, 10</sup>.

Muchos tipos de bacterias aeróbicas pueden vivir en suelos, agua y aire, y existir en distintas temperaturas, diferentes humedades y pH. Entre ellas están las bacterias oxidantes del hierro y el manganeso, bacterias oxidantes del sulfuro, bacterias productoras del metano y ácidos orgánicos. Las bacterias sulfo-oxidantes son: bacterias aeróbicas que producen el ácido sulfúrico el cual es altamente corrosivo para los metales, se mencionan cuatro bacterias del genero: Thiobacillus, Thiodendron, Beggiatoa y Sulfolobus.

- ♦ El Thiobacillus ferrooxidans, es interesante porque oxida a los iones ferrosos y a los compuestos de azufre.
- ♦ El Thiobacillus ferrooxidans y el Thiobacillus thiooxidans, son capaces de crecer bajo medios muy ácidos pH de (1 ó menos).
- ♦ Las ferrobacterias obtiene su energía de la transformación de los iones ferrosos, a las sales férricas. Esto ocurre en zonas anódicas, acelerando la formación de óxidos.
- ♦ La bacteria ferrooxidante como: la Gallionella Shaerottii, Leptothrix, Clonothrix y Crenothrix oxidan al hierro en forma de iones ferrosos  $Fe^{2+}$  (a una forma soluble de hierro) a ion férrico  $Fe^{3+}$  el cual es muy insoluble<sup>9</sup>.
- ♦ La Gallionella forma tallos, es una bacteria aeróbica, que acumula óxidos del metal. Este metal oxidado es insoluble en agua.
- ♦ Algunas bacterias, que oxidan al hierro y al manganeso se conoce que concentran a los iones cloruros. Lo cual incrementa la corrosión, particularmente en grietas en los aceros austeníticos inoxidables. Las picaduras son generalmente muy pequeñas en la superficie pero forma largas cavidades debajo de la superficie<sup>4, 5, 9, 12, 14 y 15</sup>.
- ♦ Las bacterias del Fe y Mn pueden ser aeróbicas y oxidar los iones ferrosos a iones férricos, pueden concentrar los iones cloruros y producir los cloruros férricos. Lo cual es extremadamente agresivo picando los aceros inoxidables y también pueden corroer al acero al carbono.
- ♦ Sphaerotilus, Leptothrix, Clonothrix y Crenothrix son bacterias aeróbicas filamentosas que deterioran el acero inoxidable y al acero al carbono, oxidando al soluble  $Fe^{2+}$  a  $Fe(OH)_3$  insoluble y también puede concentrar al óxido de Mn<sup>9, 11 y 12</sup>.
- ♦ Las pseudomonas son aeróbicas, formadoras de babas, que ofrecen las formas de películas combinadas con los depósitos en la superficie del metal. Las pseudomonas absorben  $O_2$  y otras especies<sup>5, 9 y 12</sup>, reduciendo al hierro. La reacción de reducción  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$  parece ser que se induce de la exposición del metal activo a la superficie de corrosión. Las picaduras crecen como iones ferrosos coleccionados en la base de la picadura y concentrando los iones cloruros.

La mayor parte de los microorganismos que metabolizan el hierro tienen la facultad de extraer el hierro ferroso del medio acuoso y transformarlo en un depósito de hidróxido férrico hidratado.

En años anteriores los daños originados por los microorganismos se tomaron poco en cuenta, es en los años recientes que se les presta mas atención con la ayuda del microscopio electrónico.

Por transporte se han diseminado a todas partes, reproduciéndose donde encuentren las condiciones para ello. Hoy en día existen los estudios suficientes que permiten la aceptación de su actividad en tierra y en agua. Se sabe que en presencia de agua atacan el hierro, ya sea en agua dulce ó en agua salada. Se conoce que los microorganismos se distribuyen en la naturaleza en tierra, agua y aire, más sin embargo poco se ha estudiado con respecto a la influencia de microorganismos en la corrosión del hierro expuesto a la atmósfera marino tropical.

## IX. 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Condiciones de exposición.

Las placas fueron expuestas por doce meses de abril de 1993 a marzo de 1994 a 4 kilómetros de la costa de la ciudad de Campeche en el Golfo de México. Acorde a las normas ISO 9223. y G-50 ASTM. Las dimensiones de las placas y su preparación ya se mencionó en el capítulo de experimentación.

Se retiró una placa cada mes, para estudios mensuales en el microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL 4000.

A las placas observadas en el SEM, no se les dio ningún tratamiento previo se observaron y se analizaron directamente con la microsonda (EDS). Se pretendía valorar la influencia de los contaminantes y como se incorporaban a los óxidos

Cuando se inició la exposición de las placas se colocaron dispositivos mensuales para medir la cantidad de cloruros y sulfuros, que son los contaminantes atmosféricos más agresivos para los metales. Además de registrarse los datos de humedad mayor al 80%, temperatura, velocidad y dirección del viento.

### Datos atmosféricos.

Promedio de NaCl = 17 mg / m<sup>2</sup> x día  
Promedio SO<sub>2</sub> = 2.4 mg / m<sup>2</sup> x día  
Humedad > 80% = 4575 Horas totales en el año 12.5 Hr / día  
Temperatura = 20 - 40 °C, mínima y máxima en el año.  
Dirección de vientos = SE viento dominante térrcos  
Velocidad de viento = 4 a 6 m / s dominante.

## IX. 3 RESULTADOS

Se analizó químicamente con EDS, una probeta (matriz) sin oxidar de 4 x 5 cm. la cual fue pulida con lija de # 400, luego lavada con agua y jabón, enjuagada al chorro de agua de la llave y secada con toalla de papel y aire a 20 C. Ver análisis de referencia en tabla 2.

Tabla 35. Tiempo de exposición.

|                                          | Abril<br>93 | mayo  | junio | julio | Agosto | Sept. | Oct.  | nov.  | Dic.  | Enero | feb.  | Marzo<br>94 |
|------------------------------------------|-------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|
| Na Cl mg/m <sup>2</sup><br>día           | 18.6        | 8.7   | 12.3  | 25.3  | 39.7   | 9.4   | 12.3  | 14.4  | 15.3  | 8.5   | 13.6  | 25.9        |
| SO <sub>2</sub> mg/m <sup>2</sup><br>día | 0.89        | 0.00  | 1.6   | 7.6   | 0.63   | 1.28  | 0.20  | 0.82  | 0.26  | 13.97 | 1.54  | 0.20        |
| Tiempo de<br>mojado hr.                  | 143.5       | 368.3 | 316.3 | 378.4 | 378.5  | 461.6 | 359.3 | 432.6 | 413.8 | 644.6 | 351.1 | 323.9       |

Muestra las relaciones de depositación, de cloruros y sulfuros con los contenidos de humedad en cada mes, en el Servicio Meteorológico Nacional

Utilizando el microscopio electrónico de barrido y con EDS se realizaron, mes a mes los análisis de las placas expuestas. Las variaciones cuantitativas para cada elemento no son grandes, como puede observarse en la Tabla 2. Lo que da confiabilidad a los análisis.

Análisis promedio del acero sin exponerse obtenido con la microsonda. Fe = 95.07; O = 0.01; C = 4.71; % en peso. 4.71 de carbono (nota: este carbono no corresponde al introducido en la fabricación del acero el cual es de 2% máximo, se menciona en el capítulo I el análisis exacto para el acero usado), este carbono es por la influencia de los sellos hidráulicos y recubrimientos propios de la microsonda. Podemos considerar que hasta 5% de carbono es producto del ambiente de la microsonda, cualquier otra cantidad superior es debido a otras fuentes. (Por conversación privada con el técnico de JEOL).

Tabla 36. Análisis de la formación tipo ducto, en la cual hay relaciones entre el carbono, azufre y fósforo, en placas de 11 meses de exposición SMN. Véase figura 26.

| Ducto                                | C  | Fe | O     | S    | Cl   | Na   | K    | Ca   | Si   | Al   | P    | Mn   | Mg   |
|--------------------------------------|----|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Oxidación superior. 1                | 15 | 68 | 15.82 | 0.12 | 0.12 | 0.17 | 0.00 | 0.00 | 0.06 | 0.04 | 0.0  | 1.01 | 0.08 |
| Partícula blanca 2                   | 32 | 45 | 16.66 | 0.13 | 0.06 | 0.31 | 0.03 | 0.06 | 2.44 | 2.27 | 0.08 | 0.68 | 0.09 |
| Negra transversal 3                  | 74 | 17 | 7.89  | 0.15 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.10 | 0.18 | 0.10 | 0.06 | 0.32 | 0.03 |
| Transversal negra derecha en ducto 4 | 48 | 41 | 9.72  | 0.31 | 0.00 | 0.15 | 0.04 | 0.31 | 0.13 | 0.07 | 0.12 | 0.41 | 0.02 |
| Línea negra 5 central                | 59 | 31 | 8.69  | 0.10 | 0.04 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.18 | 0.07 | 0.00 | 0.59 | 0.07 |
| Línea negra inferior 6               | 57 | 34 | 8.86  | 0.08 | 0.03 | 0.07 | 0.00 | 0.07 | 0.08 | 0.02 | 0.03 | 0.49 | 0.00 |
| Línea negra 7 interior central       | 56 | 37 | 6.15  | 0.14 | 0.08 | 0.08 | 0.00 | 0.08 | 0.09 | 0.02 | 0.04 | 0.38 | 0.00 |
| Transversal 8 blanca en punta        | 63 | 26 | 9.37  | 0.20 | 0.04 | 0.14 | 0.02 | 0.29 | 0.18 | 0.1  | 0.11 | 0.34 | 0.02 |
| Interior punto negro 9               | 61 | 29 | 8.51  | 0.12 | 0.03 | 0.08 | 0.03 | 0.07 | 0.10 | 0.02 | 0.00 | 0.48 | 0.00 |
| Línea negra superior 10              | 73 | 21 | 4.61  | 0.11 | 0.04 | 0.05 | 0.00 | 0.06 | 0.06 | 0.03 | 0.00 | 0.04 | 0.02 |
| Punto negro en ducto 11              | 68 | 28 | 3.48  | 0.08 | 0.03 | 0.03 | 0.00 | 0.07 | 0.08 | 0.02 | 0.00 | 0.45 | 0.00 |
| Ox. inferior exterior 12             | 31 | 51 | 17.01 | 0.00 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 0.97 | 0.00 |

Tabla 37. Análisis de las formaciones tipo vena se encuentran relaciones de carbono, azufre sodio y fósforo en placas 11 y 12 meses de exposición en el SMN. Véase figura 27 a y b.

| Venas 11m                                 | C     | Fe    | O     | S    | Na   | K    | Ca    | Si   | Al   | P    | Mn   | Mg   |
|-------------------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 2a. vena 1<br>abierta y cerrada           | 26.33 | 51.79 | 20.35 | 0.07 | 0.79 | 0.00 | 0.18  | 0.11 | 0.00 | 0.00 | 0.38 | 0.00 |
| Vena abierta ext.<br>Derecho cerrado 2    | 27.35 | 52.25 | 15.67 | 1.27 | 1.86 | 0.13 | 0.30  | 0.54 | 0.09 | 0.10 | 0.45 | 0.00 |
| Inicio de vena 3<br>abierta p.x10,000     | 41.95 | 38.83 | 17.58 | 0.48 | 0.54 | 0.00 | 0.17  | 0.17 | 0.09 | 0.00 | 0.14 | 0.04 |
| Vena abierta<br>inicio sup 4              | 40.96 | 40.11 | 17.22 | 0.72 | 0.34 | 0.00 | 0.22  | 0.17 | 0.00 | 0.03 | 0.22 | 0.00 |
| Orilla sup vena 5                         | 32.78 | 48.38 | 17.06 | 0.53 | 0.46 | 0.03 | 0.00  | 0.17 | 0.05 | 0.04 | 0.49 | 0.00 |
| Orilla de vena<br>abierta 6               | 13.69 | 64.19 | 20.77 | 0.13 | 0.60 | 0.00 | 0.00  | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.45 | 0.07 |
| Vena sup 7                                | 6.95  | 68.95 | 22.76 | 0.00 | 0.63 | 0.00 | 0.00  | 0.20 | 0.07 | 0.04 | 0.39 | 0.00 |
| Vena sup 8                                | 6.99  | 71.52 | 20.37 | 0.00 | 0.32 | 0.00 | 0.00  | 0.23 | 0.10 | 0.00 | 0.46 | 0.00 |
| Arborescencia<br>grande junto a<br>vena 9 | 16.01 | 57.45 | 22.29 | 0.18 | 1.25 | 0.09 | 0.45  | 1.02 | 0.05 | 0.07 | 0.60 | 0.09 |
| Cruce de vena<br>sup. 10                  | 15.22 | 70.57 | 12.32 | 0.09 | 0.59 | 0.12 | 0.00  | 0.36 | 0.22 | 0.05 | 0.40 | 0.06 |
| Vena sup de<br>unión 11                   | 7.01  | 72.65 | 18.81 | 0.11 | 0.55 | 0.00 | 0.10  | 0.23 | 0.05 | 0.00 | 0.48 | 0.00 |
| Vena larga 12                             | 8.18  | 68.47 | 21.00 | 0.25 | 1.12 | 0.07 | 0.10  | 0.36 | 0.11 | 0.00 | 0.30 | 0.06 |
| Inicio de vena 13<br>pegada en placa      | 7.82  | 73.31 | 16.59 | 0.12 | 0.83 | 0.00 | 0.12  | 0.34 | 0.13 | 0.00 | 0.73 | 0.00 |
| Abriendo vena 12<br>meses 14              | 66.69 | 13.31 | 14.77 | 0.36 | 0.45 | 0.39 | ----- | 0.06 | 0.03 | 0.05 | 0.05 | ---- |

Tabla 38. Análisis de una picadura con formación tipo flor de 11 meses de exposición SMN

| FLOR                               | C  | Fe | O     | S    | Cl   | Na   | K    | Ca   | Si   | Al   | P    | Mn   | Mg   |
|------------------------------------|----|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Pétalo ext<br>sup<br>c/filamento 1 | 16 | 69 | 13.28 | 0.19 | 0.06 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.15 | 0.05 | 0.00 | 0.36 | 0.00 |
| Pétalo<br>exterior<br>inferior 2   | 31 | 54 | 14.47 | 0.16 | 0.05 | 0.10 | 0.00 | 0.14 | 0.18 | 0.10 | 0.11 | 0.23 | 0.00 |
| 2o pétalo<br>superior<br>x20,000 3 | 45 | 40 | 13.79 | 0.29 | 0.07 | 0.07 | 0.00 | 0.36 | 0.04 | 0.02 | 0.35 | 0.13 | 0.07 |
| Pétalo central<br>4                | 62 | 27 | 9.20  | 0.24 | 0.03 | 0.17 | 0.00 | 0.05 | 0.12 | 0.07 | 0.52 | 0.15 | 0.04 |
| punto negro 5<br>interior          | 57 | 33 | 8.97  | 0.20 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.27 | 0.03 | 0.00 | 0.25 | 0.11 | 0.00 |
| interior centro<br>6               | 45 | 45 | 7.67  | 0.32 | 0.09 | 0.13 | 0.11 | 0.36 | 0.05 | 0.05 | 0.41 | 0.30 | 0.03 |
| 2o. análisis 7<br>interior         | 54 | 35 | 8.88  | 0.32 | 0.07 | 0.07 | 0.04 | 0.41 | 0.00 | 0.02 | 0.77 | 0.19 | 0.02 |
| 3er.análisis 8<br>x20,000          | 56 | 31 | 10.77 | 0.39 | 0.05 | 0.03 | 0.07 | 0.52 | 0.02 | 0.00 | 0.96 | 0.11 | 0.03 |
| vena junto a<br>flor 9             | 19 | 63 | 16.08 | 0.27 | 0.08 | 0.09 | 0.00 | 0.14 | 0.30 | 0.10 | 0.00 | 0.52 | 0.04 |

Existe una relación clara entre el alto contenido de carbono azufre y fósforo. Figura 28.

## IX. 4 DISCUSIÓN

Se encontró bajo la observación microscópica y el análisis químico hecho con EDS que determinadas formas de corrosión se le podían atribuir a las fases de la magnetita, lepidocrocita y goetita y su formación puede atribuirse al medio ambiente. Pero había formas de corrosión que presentaban alto contenido de carbono y formas parecidas a las producidas por bacterias que actúan en la oxidación o reducción del hierro.

Las morfologías se asocian a los análisis de la microsonda (ver tabla 30,31 y 32) con alto carbono y presencia de fósforo, existe una gran evidencia de ser producto de los rastros de la actividad de microorganismos.

En la figura 25 de 2 meses de exposición a la atmósfera se observa:

- ♦ En la posición 1 parte de la capa superficial del acero fracturada, que aproximadamente es de 10 micras de espesor, la cual se cree actúa como cátodo. Abajo de ella se denota una gran variedad de morfologías.
- ♦ En la posición 2 se ve una forma de chimenea.
- ♦ La posición 3 presenta una forma arriñonada.
- ♦ En la posición 4 se tienen paredes globulares, en forma circular con más oxidación.
- ♦ La posición 5 presenta paredes compactas circulares con filamentos dentro de las paredes que se cree por el bajo contenido de óxidos y alto hierro actúa como cátodo.

Las morfologías de la figura 26, se le atribuyen a microorganismos:

- ♦ En la foto 26(a) en la parte superior izquierda e inferior derecha, se nota el tipo de vainas circulares tipo sombrilla. En la parte central, se tiene una forma similar a una vena y en unas partes a la de un ducto.
- ♦ En la foto 26(b) se notan unas partículas, sobre el ducto en la posición 3 y 5, así como, una salida inferior derecha en el ducto, de la posición 4.
- ♦ La foto 26(c) revela la estructura de una segunda cubierta y en los extremos interiores (superior e inferior posición 6 y 8) unas líneas negras, con un alto contenido de carbono 73.4 y 56.1 % en peso respectivamente. Ver tabla 30
- ♦ En la foto 26(d) se ve que la partícula blanca transversal, está unida con unos filamentos exopoliméricos a otras partículas globulares. En la parte inferior de la partícula, el contenido de carbono que se tiene es de 63% en peso. Así mismo se observa los puntos negros de las posiciones 7, 9, 10 y 11; con un contenido de carbono de 59; 57; 68 y 61% respectivamente. Ver Tabla 35.

En la posición 1 y 12, se tiene un contenido de carbono de 15 y 31%. Además nótese que, en la estructura compacta de la parte superior, se observa la diferencia con otra estructura arborescente que se logra ver en la foto. Esta estructura compacta, se observa en varias morfologías como en las que tienen forma de chimeneas y en algunas cubiertas. Tabla 35.

Parte de la morfología de los productos corrosión, no corresponde a ninguna forma del lepidocrocita o goetita. En la figura 27 se tiene una gran evidencia de la actividad de microorganismos, la cual tiene gran parecido a la reportada en la literatura, para bacterias aerobias. Se encuentra manifestación de bacterias encapsuladas, de las cuales dice la literatura<sup>14</sup>. Son organismos filamentosos con un ciclo vital único, que participa en la formación de células enjambradas flageladas, dentro de un largo tubo o cubierta.

En ciertas condiciones (generalmente desfavorables), las células enjambradoras se salen y se dispersan en nuevos ambientes, dejando la cubierta vacía. Como se observa en la foto (27a), en el tubo áspero que baja. En los puntos 7 y 8 parece ser que estos microorganismos abandonan la cubierta o vena formada.

En condiciones favorables el crecimiento vegetativo ocurre dentro de una cubierta, originando la formación de largas cubiertas de células encapsuladas. Las cubiertas se cubren con un precipitado de hidróxido férrico. Véase en la figura 27b como se incrustan y forman un surco subterráneo punto 14 en el cual se tiene alto carbono.

A tres géneros se les puede atribuir este tipo de formación de acuerdo a la literatura<sup>14,15</sup>: *Sphaerotilus*, *Leptothrix* y *Crenothrix*; frecuentes en agua dulce.

Las células individuales del *Sphaerotilus*, se liberan de las cubiertas cuando el suministro de nutrientes es bajo. Las células libres son móviles y activas; los flagelos se sintetizan antes de que las células dejen las cubiertas, y así ayudan a su liberación. Las células enjambradoras migran, se fijan y entonces empiezan a crecer; cada enjambradora es la precursora de un nuevo filamento como se observa en la figura (27b). Los análisis de esta fotografía, permiten ver el alto contenido de carbono, donde se observa, que puede haber rastros de actividad microbiana; véase los puntos 7, 8, 11, 13 y 14 de la Tabla 36. Se anexan otras figuras 27(c, d y e) que se atribuyen sean hechas por MIC.

En la figura 28a es una vista general después de 11 meses de exposición se muestra la morfología de los productos de corrosión, un tipo sombrilla donde sale una vena que conecta a una picadura tipo flor. En la figura 28b cerca de la formación en flor se observan dos venas, una que llega y otra que sale para formar una roseta tipo riñón. La figura 28c muestra la formación de un producto de corrosión tipo flor, manifestándose en los análisis cantidades de carbón tan altas de 63% en los puntos 6,7 y 8 como se puede ver en la Tabla 37.

Véase los espectros de EDS en las figuras 28d y 28e en esta última se incrementa la cantidad de carbono y se tiene una presencia significativa de fósforo y azufre. La figura 28f es una forma similar de un tipo flor con un mes más de exposición pero presenta más oxidación que la foto 28c que estuvo 11 meses expuesta.

## IX. 5 CONCLUSIONES

De acuerdo a las morfologías y análisis químicos efectuados con la microsonda, se pueden ubicar zonas oxidadas y zonas no oxidadas ó menos oxidadas. Algunas de estas morfologías de corrosión se les puede atribuir de acuerdo a la literatura a la magnetita, a la lepidocrocita y goetita. Pero existen otros rastros de morfologías que sólo se les puede atribuir a la actividad de microorganismos.

Existe una relación congruente en cuanto a la presencia de carbono, azufre y fósforo, en los sitios que denotan actividad de microorganismos con morfologías específicas, estos rastros de morfologías se les atribuye a un determinado género de las bacterias aeróbicas.

De acuerdo a la literatura a tres géneros se les pueden atribuir estas morfologías encontradas en este estudio con el microscopio electrónico de barrido al *Sphaerotilus*, al *Leptothrix* y al *Crenothrix*; frecuentes en agua dulce.

## IX. 6 REFERENCIAS

- 1.- J. Dunnwald, A. Otto, "An Investigation of Phase Transitions in Rust Layers using Raman Spectroscopy, Corrosion Science, 29, 9 (1983): p. 969-985.
- 2.- J. Carpio, A. Parra, L. Martínez, "Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopic Studies of Marine Atmospheric Corrosion Products of Steel", paper 242 (Houston, TX: NACE International, 1995).
- 3.- J. Miller, " Microbial Aspects of Metallurgy " (London, Medical and Technical Publishing Co. Ltd. 1971), p. 10.
- 4.- G. Licina, Source book for Microbiologically Influenced Corrosion in Nuclear Power Plants EPRI NP-5580 (Palo Alto, CA: Electric Power Research Institute, Palo Alto CA, 1988), P 4.
- 5.- A. Tiller, "A Review of European Research Effort on Microbial Corrosion Between 1950 and 1984". Biologically Induced Corrosion, p. 8-29 (1985).
- 6.- A. Tiller, "Biocorrosion in Civil Engineering", Proceedings of Microbiology in Civil Engineering, FEMS Symposium No. 59 (London, E. and F. N. Spon, 1990), p. 27.
- 7.- R. King, J. Miller, Nature 233 (1971): p. 491.
- 8.- G. Kobrin, Material Performance, 15,17 (1976): p. 38.
- 9.- G. Kobrin "A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion" (Houston, TX: NACE International, 1993), p. 6.
- 10.- G. Kobrin, " Reflections on Microbiologically Induced Corrosion of Stainless Steel" in Biologically Induced Corrosion (Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, 1985), p. 33.
- 11.- J. Chantereau, Corrosión Bacteriana (México, Editorial Limusa, 1985), p. 123.
- 12.- R. Tatnall, Material Performance, 20,9, (1981): p. 32.
- 13.- D. White, D. Nivens, P. Nichols, A. Mikell, B. Kergert, J. Henson, G. Geesey, C. Clarke, Role of Aerobic Bacteria and Their Extracellular Polymers in the Facilitation of Corrosion: Use of Fourier Transforming Infrared Spectroscopy and "Signature" Phospholipid Fatty Acid Analysis. Proceedings of the International Conference on Biologically Induced Corrosion (Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, 1985), p. 233.
- 14.- D. Brock, T. Madigan, Microbiología (Madrid, Spain, Editorial Prentice Hall Hispanoamericana, 1993) p. 754.
- 15.- A. Gaudy, E. Gaudy, Microbiology for Environmental Scientists and Engineers, New York: McGraw-Hill., 1980), p. 59.
- 16.- ISO 9225, Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres-Measurement of pollution ISO 9225 (Geneve, Switzerland: International Organization for Standardization, 1992), p. 1.



**Figura 25** muestra imágenes de diferentes morfologías del acero expuesto dos meses en la atmósfera tropical marina del SMN. La placa del punto 1 es rica en hierro que puede estar actuando como cátodo porque esta menos oxidada. El punto 2 tiene una forma de volcán y el punto 3 forma de riñón. El punto 4 es una zona circular alta en oxígeno. El punto 5 es otra zona circular con filamentos en las paredes ricas en hierro que parece que actúa como cátodo.

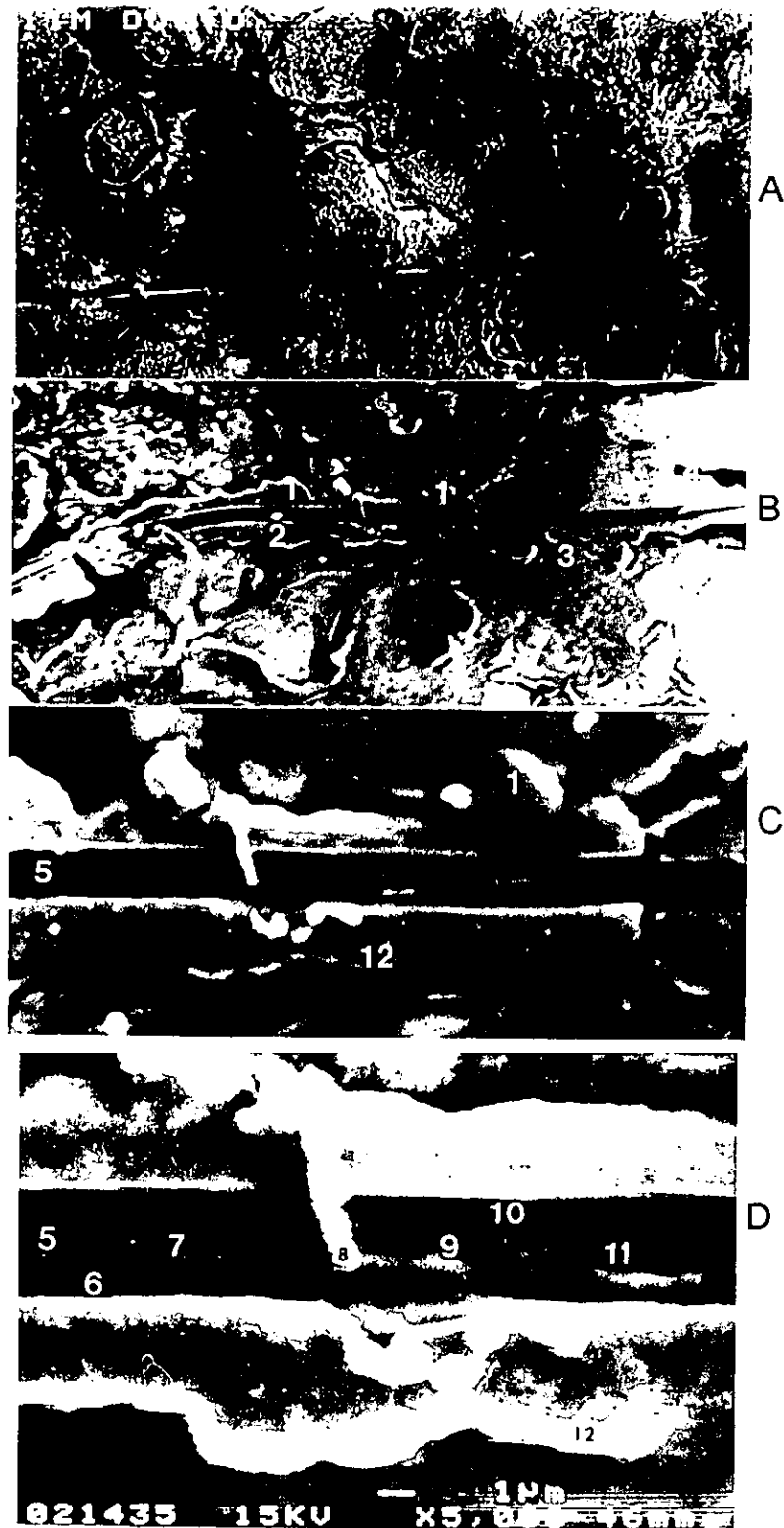


**Figura 26** imágenes de productos de corrosión después de 11 meses de exposición **26(a)** vista general a bajos aumentos 120x. **26(b)** y **26(c)** detalles del ducto donde los puntos 2, 3 y 4 tienen alto contenido de carbono. **26(d)** es una ampliación 5000x el análisis se hizo en la punta del tubo que se marca como punto 8, es alto en carbono y se atribuye a una formación de MIC está unido por medio de filamentos exopoliméricos a otras formas globulares. El análisis químico de los puntos véase en la tabla 36.

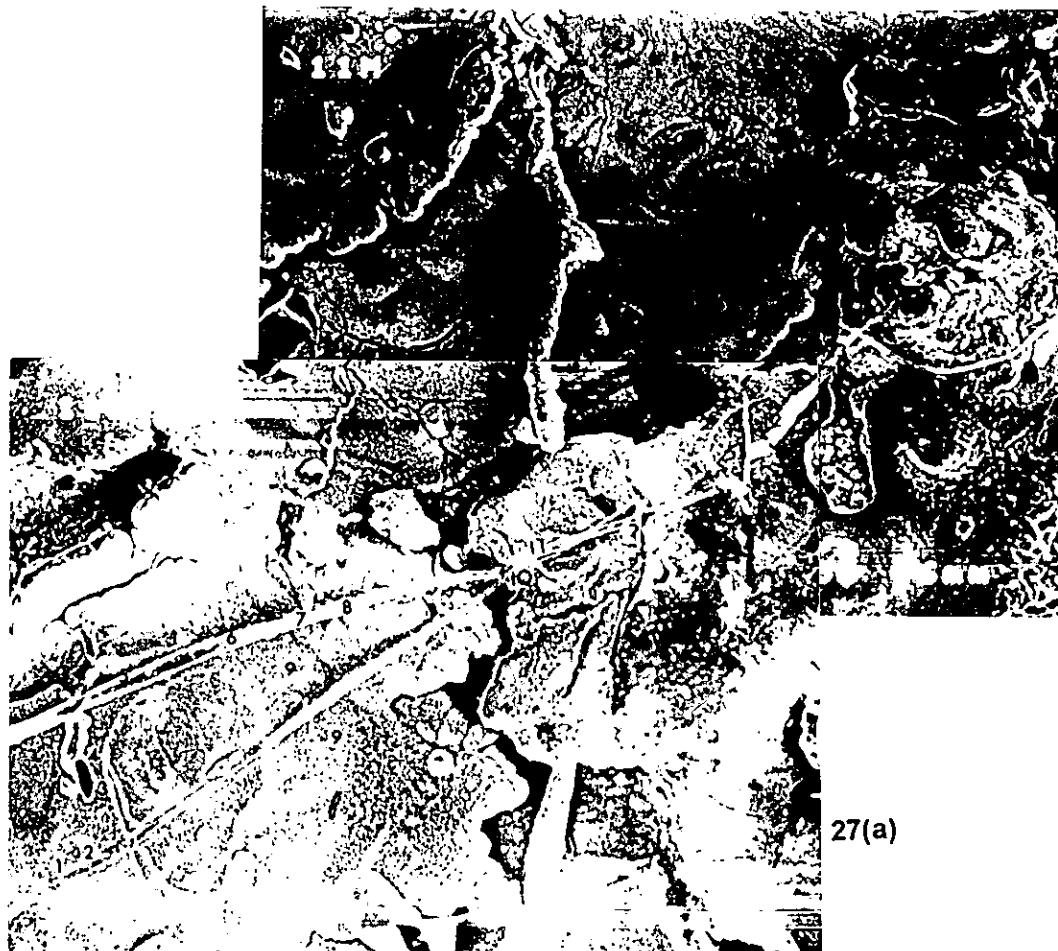


**Figura 27** micrografía de la superficie de acero después de 11 meses de exposición los análisis químicos de los puntos se reportan en la tabla 37. En 27(a) se observa una forma tubular y formaciones tipo vena su formación se le atribuye a microorganismos, en estas venas en los puntos 7, 8, 9, 10, 11 y 13 se tiene alto carbono. En 27(b) el punto 14 es de alto carbono se nota un inicio de caverna subterránea hecha por microorganismos.



Figura 27c se observan venas de una probeta expuesta 6 meses en el SMN estas formaciones tipo venas son frecuentes venas son frecuentes, se tienen grietas, zonas compactas, oxidaciones globulares y en la parte inferior se tienen algunas picaduras. A 180 aumentos.



Figura 27d ampliación de la foto 27c a 500 aumentos se logra observar como estas venas en el extremo izquierdo son huecas a continuación una vena se introduce dentro de la roseta de óxido en formación, en algunas partes se han degradado estas venas y quedan como hilos.



Figura 27e probeta expuesta 5 meses en el SMN, se observan grietas, óxidos globulares, formaciones tipo cráter y debajo de ellos un tubo disgregado. En el tubo se tiene una grieta y una ruptura en las cuales el análisis EDS registro alto carbono en la grieta y en la parte interior de la ruptura expuesta



Figura 28, en 28(a) se observa una forma circular con una vena que sale y llega a una forma de flor y de la flor sale otra vena. 28(b) detalles de la vena que sale para formar una forma tipo riñón o roseta. 28(c) se muestra una picadura en forma de flor de un acero expuesto 11 mese a la atmósfera. El análisis químico se reporta en la tabla 38 Las regiones 1 y 2 altas en hierro se presume que son áreas catódicas, los puntos 6,7 y 8 son altos en carbono.

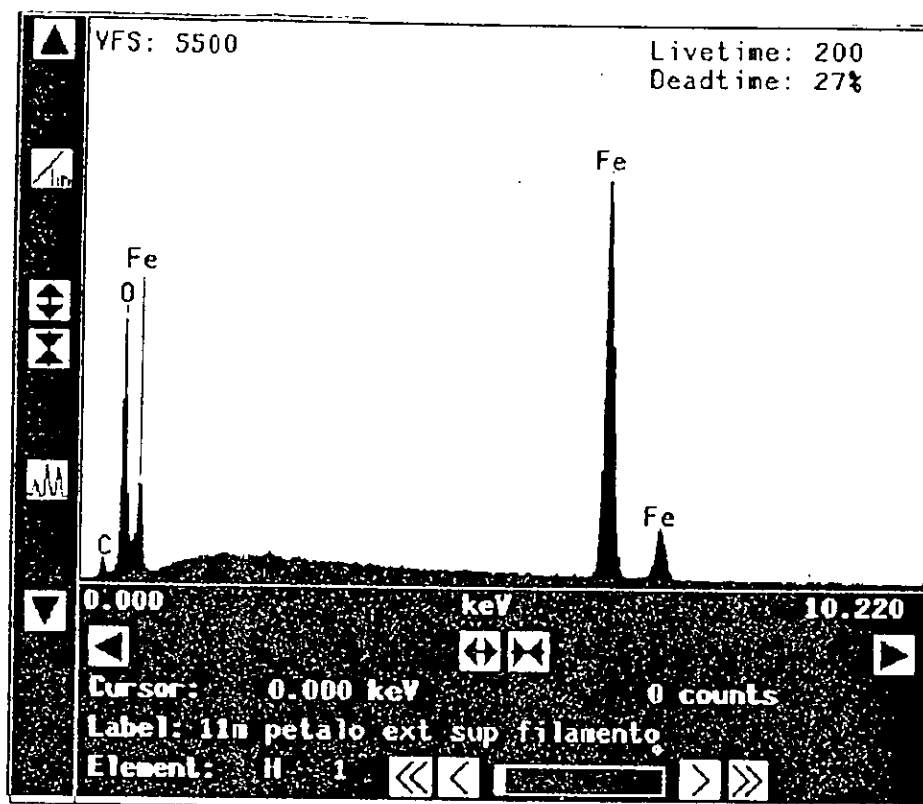


Figura 28d espectro lineal del análisis en el punto 1 muestra sólo hierro y oxígeno, y poca cantidad de carbono. Probeta expuesta 11 meses.

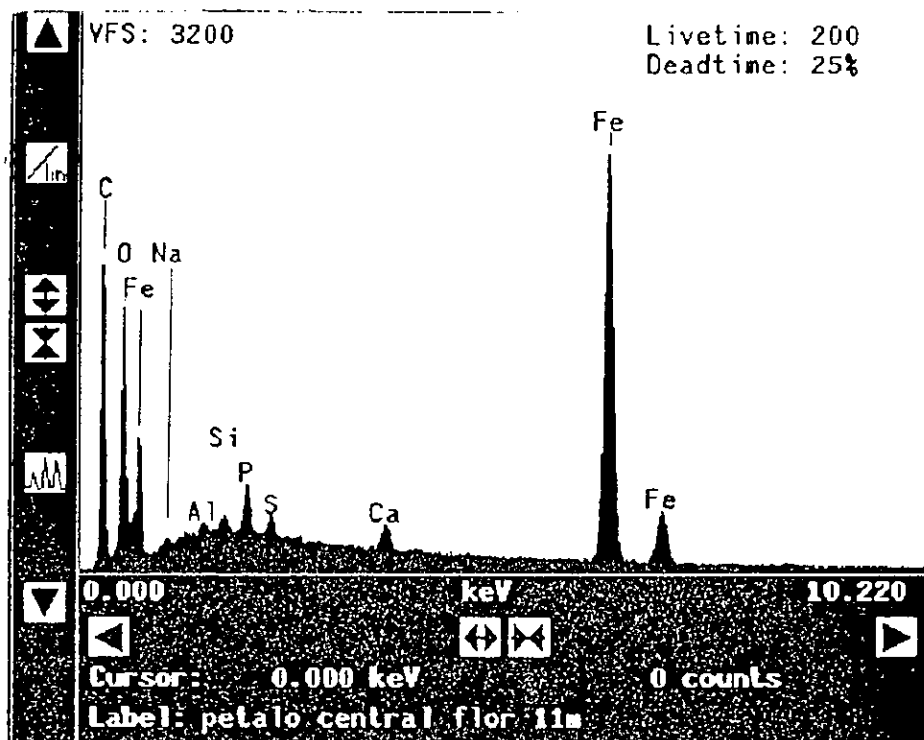
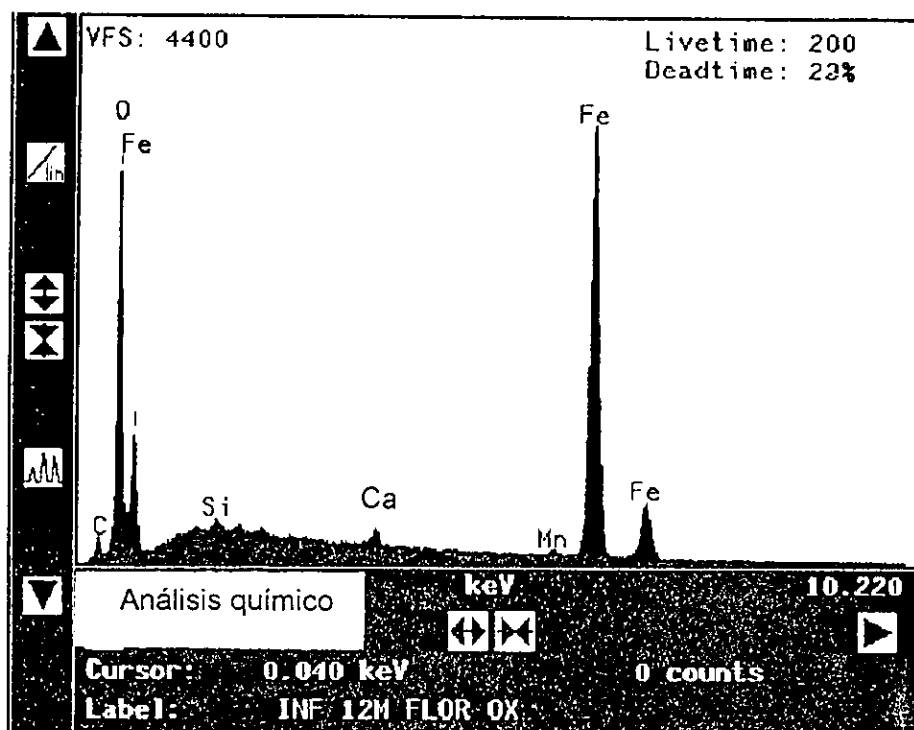


Figura 28e muestra el espectro en forma lineal del punto 8 observándose fósforo, azufre, calcio y alto carbono la presencia de fósforo y carbono en esta forma de corrosión se atribuye a MIC.



Figura 28f muestra una posible secuencia de oxidación de forma de picadura tipo flor, nótese la diferencia en oxidación con respecto a la figura 28c. Probeta expuesta 12 meses.



## CAPITULO X IDENTIFICACIÓN Y MORFOLOGÍA DE LA $\beta$ -AKAGANEITA, FORMADA EN PLACAS DE ACERO EXPUESTAS A LA ATMÓSFERA DEL GOLFO DE MÉXICO

### X. 1 INTRODUCCIÓN

Se expusieron placas de acero de bajo carbono a 300 m del mar en la ciudad de Veracruz, con las siguientes dimensiones, 10 cm. de ancho por 15 cm. de largo y 4 mm. de espesor. Se retiraron 4 placas al año, para distintos estudios entre ellos la de pérdida de peso y estudios de superficie.

En este trabajo, se desprendió de la placa de acero de bajo carbono, una costra de óxido de 10 x 15 cm. con un grosor aproximado de 1 mm. La parte de arriba de la costra de óxido, tenía mayoritariamente un color café marrón y en la parte de abajo de la costra que estaba pegada a la placa tenía partes cafés y algunas islas de color naranja de 1.5 x 2 cm. de área aproximadamente.

A partir de los análisis de infrarrojo se detectó en la cara superior de la costra expuesta al aire, básicamente  $\alpha$ -goetita y  $\gamma$ -lepidocrocita. En el interior del óxido pegado al metal en las islas naranjas, se identificó la fase de la  $\beta$ -akaganeita.

Se realizaron análisis con rayos X. En la cara superior de la costra identificándose fases de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma$ -lepidocrocita y  $\alpha$ -goetita. En la cara interior pegada al metal en las islas naranjas, se detectó la fase de la  $\beta$ -akaganeita, coincidiendo con IR.

Con estos resultados se usó el SEM asistido con EDS detectándose altos cloruros, hasta 19% de cloro en algunos puntos de las islas naranjas de óxido y observando que las morfologías tienen un parecido a los cactus, las cuales se las atribuimos a la  $\beta$ -akaganeita.

Se han hecho varios trabajos, buscando definir con exactitud, las fases formadas de los productos de corrosión del acero en la atmósfera. Teniendo algunas formas, un alto grado de incertidumbre en su identificación. Esto se debe a la dificultad que se tiene para observar las colonias de óxidos, porque se presentan mezcladas<sup>1-6</sup>.

Los análisis con infrarrojo se realizaron con polvos, identificando fases de lepidocrocita, akaganeita y goetita, pero no sus formas. Con el análisis de rayos X sucede lo mismo se identifican varias fases, pero no se tiene un microscopio adaptado para observar lo que se está analizando, como es nuestro caso. Afortunadamente en este estudio, se tuvo una costra de óxido grande y fuerte con zonas en la parte de abajo de color muy bien definidas, que permitió los análisis estas zonas.

En el análisis con Infrarrojo se raspó estas zonas naranjas y el espectro mostró la banda de 840 de la akaganeita.

Para el estudio con rayos X, se cortó con cuidado una parte naranja y se analizó mostrando el espectro los picos que corresponden a la akaganeita.

Para el microscopio electrónico se realizó también un corte, de una parte naranja. Sobre esa parte se trabajo, tomando fotografías y análisis con EDS que mostraron altos cloruros.

Se asociaron los datos: de Infrarrojo y de rayos X, a las morfologías tomadas con el SEM asistido con EDS los análisis se muestran en la Tabla 39 y 40.

## X.2 EXPERIMENTACIÓN

El sitio donde se colocó el panel con las placas de acero de bajo carbono, está a una distancia aproximada de 300 metros de la costa en la ciudad y puerto de Veracruz, México. Esta ciudad es afectada por fuertes vientos, que vienen del mar hacia tierra a los cuales se les conoce como Nortes, nombre que adquieren debido a la dirección principal de donde proceden. En promedio 8 meses de octubre a mayo se tienen estos vientos, que arrastran a la brisa del mar; introduciendo fuertes cantidades de cloruros hacia tierra. Siendo los meses de invierno donde más se acentúan, llegando a tener velocidades hasta de 140 Km./hora.

El estudio que se reporta, es de una placa de 10 cm. de ancho x 15 cm. de longitud y 4 mm. de espesor de acero de bajo carbono. La cual estuvo expuesta un año a la atmósfera, con una inclinación de 45° como lo marca las normas ASTM G-50. En este panel se colocaron dispositivos para medir los cloruros y sulfuros, de acuerdo a la norma ISO 9225<sup>7</sup>.

Normalmente los estudios que se habían hecho en este proyecto, se relacionaban al inicio de la corrosión y a las capas superficiales por los pocos productos de corrosión que se tenían. Es hasta ahora que se tuvo esta capa gruesa de óxidos de un milímetro de espesor aproximadamente y que se desprendió casi completa de la placa de acero. Notando que había unas manchas naranjas en la parte de abajo de la costra de óxidos. Posteriormente se realizaron análisis con infrarrojo (IR), Difracción de Rayos X (DRX) y con Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) asistido con EDS. tanto en la superficie como en la parte interior de esta capa de óxidos.

Los estudios con Infrarrojos se hicieron para las placas expuestas a 1 año en Veracruz a 300 metros de la costa y, a un año y medio en Campeche a 10 metros de costa. Con el procedimiento ya descrito en capítulos anteriores.

El análisis con Difracción de Rayos X (DRX), se hizo en un equipo Siemens (D 5000), se utilizó un rayo monocromático de Cu ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ). El ángulo de inclinación del haz incidente fue de 5 grados con una velocidad de registro de 2.4 grados y con un paso de 0.01 grado y una rejilla de divergencia de 1mm. Las fases presentes, en los productos de corrosión fueron identificadas con el programa DIFFRACT. El campo difraccional fue de 5 - 80 (2 $\theta$ ), en este equipo se colocó una cascarilla de óxido de un cm<sup>2</sup>. aproximadamente y se procedió a tomar el espectro con haz rasante, a la parte superior de la costra. De la misma forma se procedió con la parte interior de la costra naranja, la cual se separó de las partes cafés, dejando exclusivamente la porción naranja de 1 cm<sup>2</sup> aproximadamente.

Los estudios de morfología se realizaron en un microscopio Jeol JSM 6400 asistido con EDS. De la costra se cortaron dos porciones de 1.5 cm<sup>2</sup>. aproximadamente para tomar las fotografías y análisis químico respectivo de la parte superior de color café y de la parte de abajo de la costra de color naranja.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

### X.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los análisis con Infrarrojo (IR) de la placa expuesta en el puerto de Veracruz se puede observar que el espectro de la parte exterior de la costra de óxidos, presentan las fases de lepidocrocita en 1020, la goetita en 890 y 790; y la akaganeita en la banda de 850 figura 29a. En la parte interior de la costra (pegada al metal) se nota en el espectro de la fig. 29b que la fase predominante es la akaganeita en la banda de 850. En la figura 29c de una placa expuesta año y medio a 10 metros de la costa en Campeche, el espectro del interior de la costra de óxidos (pegada al metal) también presenta una banda bien marcada en 850, confirmando que la akaganeita se encuentra en mayor proporción en el interior de la capa de óxidos.

Con Difracción de Rayos X (DRX) en la parte de arriba de la costra se identifica, lepidocrocita, goetita y akaganeita figura 30a. En la parte de abajo en la zona naranja se identifica magnetita y akaganeita mayoritariamente se presenta akaganeita figura 30b.

Con la microsonda se tomaron fotos de la parte exterior de la costra y se realizaron análisis de los elementos principales que se presentan en corrosión atmosférica.

Tabla 39. Análisis del exterior de la capa de óxidos.

| Elementos                 | C    | Fe    | O    | S    | Cl   | Na   | K    | Ca   | Si    | Al   | P    | Mn   | Mg   |
|---------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| Superficial general       | 0.00 | 89.43 | 5.66 | 0.45 | 0.82 | 0.19 | 0.05 | 0.00 | 1.08  | 0.35 | 0.00 | 1.84 | 0.14 |
| Grano negro               | 2.07 | 73.28 | 5.42 | 1.75 | 3.75 | 2.42 | 0.38 | 5.04 | 1.99  | 0.73 | 0.10 | 2.31 | 0.77 |
| Zona compacta             | 0.00 | 91.65 | 5.11 | 0.47 | 0.43 | 0.10 | 0.11 | 0.03 | 0.28  | 0.12 | 0.00 | 1.57 | 0.13 |
| Compacta junto a gránulos | 0.00 | 90.31 | 4.72 | 0.30 | 2.05 | 0.19 | 0.05 | 0.08 | 0.14  | 0.00 | 0.00 | 1.87 | 0.30 |
| Compacta x5000            | 0.00 | 88.32 | 6.25 | 0.42 | 2.14 | 0.24 | 0.05 | 0.00 | 0.42  | 0.06 | 0.00 | 1.88 | 0.21 |
| Granulosa                 | 0.00 | 75.75 | 6.86 | 0.18 | 2.35 | 0.26 | 0.33 | 5.40 | 1.59  | 0.52 | 0.05 | 4.45 | 2.27 |
| Cráter                    | 0.00 | 87.42 | 5.03 | 0.80 | 3.01 | 0.14 | 0.05 | 0.29 | 1.09  | 0.31 | 0.00 | 1.63 | 0.23 |
| Cráter puntual            | 0.00 | 91.76 | 3.02 | 0.56 | 2.33 | 0.09 | 0.00 | 0.12 | 0.24  | 0.02 | 0.00 | 1.68 | 0.18 |
| Grano en compacta         | 0.00 | 57.03 | 8.52 | 0.24 | 1.21 | 0.07 | 1.16 | 0.00 | 25.74 | 3.14 | 0.00 | 2.80 | 0.10 |
| Debajo de grano           | 0.00 | 82.95 | 5.61 | 0.33 | 2.76 | 0.43 | 0.13 | 0.33 | 3.59  | 1.54 | 0.00 | 2.20 | 0.13 |
| Composición en grieta     | 0.00 | 86.67 | 5.66 | 0.36 | 2.51 | 0.20 | 0.04 | 0.15 | 1.24  | 0.47 | 0.00 | 2.34 | 0.35 |
| Filamento cruzado         | 0.00 | 93.40 | 4.18 | 0.09 | 0.31 | 0.33 | 0.05 | 0.00 | 0.16  | 0.02 | 0.00 | 1.46 | 0.00 |
| Filamento 2ª              | 0.00 | 93.04 | 4.41 | 0.03 | 0.34 | 0.39 | 0.08 | 0.00 | 0.17  | 0.00 | 0.02 | 1.52 | 0.00 |

Panel ubicado en el Instituto de Ingeniería U.V. Veracruz Ver. Se tiene mayor contenido de azufre (1.75) y menor contenido de cloro en el exterior (3.7).

En la superficie es donde se presenta mayor cantidad de azufre, sodio, potasio, calcio, silicio, aluminio, fósforo y magnesio. En el punto negro reportado en la tabla 33 se presenta

la mayor cantidad de azufre y puede deberse algún microorganismo ya que está presente también el fósforo. El cloro está presente pero en menor cantidad que en el interior de la costra

Tabla 40. Análisis del interior de la capa de productos de corrosión, pegada a la placa

| Elementos                    | C    | Fe    | O     | S    | Cl    | Na   | K    | Ca   | Si   | Al   | P    | Mn   | Mg   |
|------------------------------|------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Interior gral.               | 0.00 | 85.73 | 3.31  | 0.00 | 9.47  | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 1.44 | 0.00 |
| Roseta int X5500.            | 0.00 | 84.60 | 2.88  | 0.00 | 10.71 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.12 | 0.00 | 0.00 | 1.66 | 0.00 |
| Estrella x6500               | 0.00 | 80.12 | 4.72  | 0.00 | 12.61 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.22 | 0.05 | 0.00 | 2.27 | 0.00 |
| Ox pasto                     | 0.00 | 49.04 | 15.64 | 0.00 | 19.66 | 0.00 | 0.00 | 0.11 | 12.9 | 0.00 | 0.14 | 2.24 | 0.26 |
| fil. No ordenados ox elevada | 0.00 | 94.09 | 2.79  | 0.04 | 0.79  | 0.29 | 0.00 | 0.18 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 1.69 | 0.00 |
| Erizos gral.                 | 0.00 | 82.42 | 5.02  | 0.00 | 10.90 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.19 | 0.04 | 0.00 | 1.43 | 0.00 |
| Erizos p.                    | 0.00 | 69.57 | 11.62 | 0.00 | 16.67 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.28 | 0.00 | 0.00 | 1.82 | 0.00 |
| Int cactus                   | 0.00 | 84.75 | 3.33  | 0.00 | 10.17 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.14 | 0.02 | 0.00 | 1.59 | 0.00 |
| Arborescente                 | 0.00 | 88.93 | 2.48  | 0.00 | 6.71  | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.04 | 0.00 | 0.00 | 1.77 | 0.02 |
| Granosa erizos incipientes   | 0.00 | 95.43 | 0.97  | 0.00 | 2.07  | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.04 | 0.03 | 0.00 | 1.44 | 0.02 |

aquí el cloro esta en mayor proporción (19.6) y el azufre en menor proporción (0.4) que en el exterior. Instituto de Ingeniería U.V. Veracruz Ver.

Abajo de la costra en la zona naranja se analizó con EDS, el contenido se da en la Tabla 40. Obsérvese que la cantidad de cloro es muy alta, el silicio puede ser incorporado en los productos de corrosión interiores, pero su porcentaje es bajo, con respecto a la proporción con que se presenta en la superficie.

El azufre, sodio, potasio, calcio, aluminio, fósforo y magnesio puede decirse, de acuerdo al análisis, que no se presentan en el interior del óxido.

El manganeso es casi igual su porcentaje en la superficie que en el interior de la costra de óxido. Nótese que el carbono en el interior de la costra en la mayoría de los análisis es cero, excepto en uno donde se asocia a una concentración de azufre y fósforo. En este análisis se confirma que el carbono no difunde al interior de los productos de corrosión. y además se tuvo mejor vacío en las condiciones de operación.

Con análisis Mossbauer se encontró la presencia de akaganeita en este tipo de atmósferas e inclusive se realizó análisis cuantitativo<sup>8</sup>. Tabla 41.

| Acero expuesto 12 meses a 4 kilómetros de la costa en Campeche SMN |                       |                      |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Fase                                                               | % de espectro a 300 K | % de espectro a 77 K |
| $\beta$ FeOOH akaganeita                                           | 68                    | 25                   |
| $\gamma$ FeOOH lepidocrocita                                       |                       | 43                   |
| $\alpha$ FeOOH goetita                                             | 26                    | 27                   |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetita                           | 6                     | 5                    |
| Acero expuesto 7 meses a 10 metros de la costa en Campeche CRIP    |                       |                      |
| $\beta$ FeOOH akaganeita                                           | 67                    | 44                   |
| $\gamma$ FeOOH lepidocrocita                                       |                       | 23                   |
| $\alpha$ FeOOH goetita                                             | 26                    | 26                   |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetita                           | 7                     | 7                    |

La diferencia de  $\beta$  y  $\gamma$  sólo se logra tomando el espectro a baja temperatura, nótese que existe más cantidad de akaganeita cerca del mar y que es la fase predominante, ya se ha comentado que el lugar donde se tome la muestra es importante y que la akaganeita se encuentra en más proporción en el interior una vez formado el producto de corrosión. Véase figura 31 de Mossbauer.

#### X.4 CONCLUSIONES

El cloro difunde a través de la capa de óxidos buscando el metal, su presencia es fundamental para la formación de la akaganeita, que se presenta en mayor proporción, en el interior del óxido pegado al metal.

La akaganeita tiene una forma de tipo cactus, en el interior de los óxidos, en islas naranjas pegadas al metal como en las figuras 32 a, b y c..

En la superficie del óxido expuesta al aire se presentan las fases de magnetita, lepidocrocita y goetita y akaganeita.

Los cationes que se forman por hidrólisis o disolución, se quedan en la superficie, no hay cargas eléctricas que los atraigan. Por esa razón, el azufre y fósforo se localiza preferencialmente en la superficie del óxido.

El azufre y fósforo que se encontró se puede asociar a microorganismos, porque también el carbono se encuentra presente.

El contenido de cloro parece ser que influye en el tamaño de la morfología de la akaganeita.

#### X.5 REFERENCIAS

1. Corvo, F., Betancourt, N., Díaz, C., y Lariot, C. " DISTRIBUCIÓN REGIONAL DE LA SALINIDAD DE LA ATMÓSFERA EN CUBA Y SU INFLUENCIA SOBRE LA CORROSIÓN DEL ACERO" Memorias del 1er, Taller Internacional de Corrosión Mérida, Yuc. Marzo de 1992.

2. Raman, A., Razvan A., Kuban, B., Clement, A. K., and Graves, E. W. "Characteristics of the Rust From Weathering Steels in Louisiana Bridge Spans" Corrosion Nace 1986 p 447-455.
3. Rasvan, A. and Raman, A. "Morphology of Rust Phases Formed on Naturally Weathered Weathering Steels in bridge Spans" Pract. Met. 23 (1986) p 223- 236.
4. Raman, A., Nasrazadani, S., Sharma, L., and Razvan, A. " Morphology of Rust Phases formed on Weathering Steels during Outdoor atmospheric Exposure in Sheltered Locations under the bridges". Pract. Met. 24 (1987) p.535-548.
5. Raman, A., Nasrazadani, S., Sharma, L., and Razvan, A "Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels During Outdoor Atmospheric Exposure in Open, Bold Locations" Pract. Met. 24 (1987) p 577-589.
6. Raman, A., Nasrazadani, S. and Sharma, L. "Morphology of Rust Phases Formed on Weathering Steels in Various Laboratory Corrosion Tests". Metallography 22 (1989) p. 79-96.
7. INTERNATIONAL ESTANDARD. ISO 9223. First edition 1992-02-15. Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres-Classification.
8. Análisis hecho por el Dr Desmond Cook, en la universidad de Old Dominion.enero de 1995

## CAPÍTULO XI INFLUENCIA DE LOS CLORUROS EN LA CORROSIVIDAD DEL GOLFO DE MÉXICO

### XI. 1 INTRODUCCIÓN

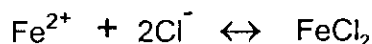
Con respecto a la actividad de los cloruros en la corrosión se han hecho varias investigaciones Ambler y Bain 1955<sup>1</sup>, Sanyal 1959 y 1969<sup>2,3</sup>, Rajagopalan 1971<sup>4</sup> y Basu y Khan<sup>5</sup> 1972, para relacionar la corrosión del acero con la salinidad de la atmósfera, los resultados mostraron que la corrosión se incrementa casi en proporción a la salinidad. De tal forma que se llegó a la conclusión que la salinidad debajo de 30 mg de NaCl /m<sup>2</sup> día influye poco en la velocidad de corrosión. Pero a partir de 100 – 200mg NaCl /m<sup>2</sup> día el efecto es muy grande. La corrosión puede multiplicarse hasta por 100 en casos extremos. Golurbek y Kadyrov 1969<sup>6</sup> estimaron que la cantidad del metal corroído de una atmósfera rural a marina puede aumentar 1,3 a 8 veces. Corvo<sup>7</sup> encuentra para Cuba que una variación de un 1 mg/m<sup>2</sup> día en el valor medio anual de la salinidad provoca aproximadamente 15 g /m<sup>2</sup> año en la velocidad de corrosión anual del acero de bajo carbono. Comenta también que puede ocurrir un proceso de adsorción competitiva entre los cloruros y los sulfatos<sup>8</sup>. Además encuentra que una vez que se han formado los productos de corrosión después de dos meses de exposición en zona costera los iones cloruros tienen una gran influencia en la velocidad de corrosión<sup>9</sup>.

Se menciona en el capítulo III que Ashley y Burnstein<sup>10</sup> consideran que el cloruro es incorporado en la corrosión con la siguiente reacción.

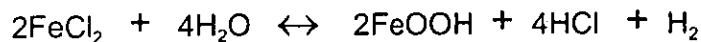


Esto incrementa la velocidad de corrosión, por un factor de 100 aproximadamente. Su presencia puede llevar a la formación de picaduras en la superficie rompiendo la película protectora.

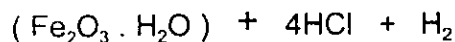
Los iones cloruros son móviles en solución y pueden difundir al interior de los óxidos hasta la superficie del hierro corroyéndola. En las tablas 26, 28, 29, 30 38 y 39 se reporta el contenido de cloro que existe en el exterior e interior de la capa de óxido se observa que la el cloro esta en mayor concentración en el interior como resultado de la movilidad que tiene hacia los cationes de hierro.



Se menciona en capítulo III que el cloruro férrico es menos estable que el hidróxido, y se descompone para formar el hidróxido que es más estable.



ó



El cloro es reemplazado para continuar atacando. La formación del ácido clorhídrico fue reportada por Patel<sup>11</sup>.

Tabla 42 porcentaje de los principales iones que contienen las aguas marinas<sup>12</sup>.

| Cationes  | %    | Aniones      | %    |
|-----------|------|--------------|------|
| Sodio     | 30.4 | Cloruro      | 55.2 |
| Magnesio  | 3.7  | Sulfato      | 7.7  |
| Calcio    | 1.16 | Bromuro      | 0.19 |
| Potasio   | 1.1  | Acido bórico | 0.07 |
| Estroncio | 0.04 | Carbonatos   | 0.35 |

En esta tabla no esta incluido el manganeso que también está presente en las aguas marinas, el manganeso es extraído de las aguas del mar. El manganeso está presente en mayor proporción que el magnesio en los productos de corrosión analizados con la microsonda en este estudio. Véase tablas 30 y 40.

A pesar de que cuba tiene influencia marina en los análisis de productos de corrosión en clima tropical<sup>13</sup>, en la estación marina de Cojimar de Cuba no encontraron akaganeita, pero en las estaciones de Maracaibo, Adicora y el Tablazo de Venezuela encuentran a la akaganeita<sup>13</sup>.

En este estudio de Veracruz y Campeche de las estaciones afectadas por la atmósfera marina se observa que la toma de muestras o el lugar de análisis es fundamental para hallar la akaganeita ya que preferentemente se localiza en el interior de la capa de productos de corrosión y en lugares aislados. En los productos de corrosión de Veracruz, Ver. se presentaron en le interior de los productos de corrosión islas de 1 centímetro cuadrado aproximadamente que permitió hacer el análisis con la seguridad que se estaba analizando una región similar con cada técnica. La identificación fue hecha empleando difracción de rayos X, espectroscopia IR y espectroscopia Mossbauer.

## XI. 2 CONCLUSIONES

Por medio de IR se localiza  $\gamma$  FeOOH la lepidocrocita y  $\alpha$  FeOOH goetita y en el interior de los óxidos la  $\beta$  akaganeita. Ver figura 29b y 29c.

Con difracción de rayos X se encuentra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetita, goetita, lepidocrocita y poca akaganeita en el exterior de los productos de corrosión, y en el interior se localiza preferentemente la  $\beta$ -akaganeita y magnetita. Ver figura 30

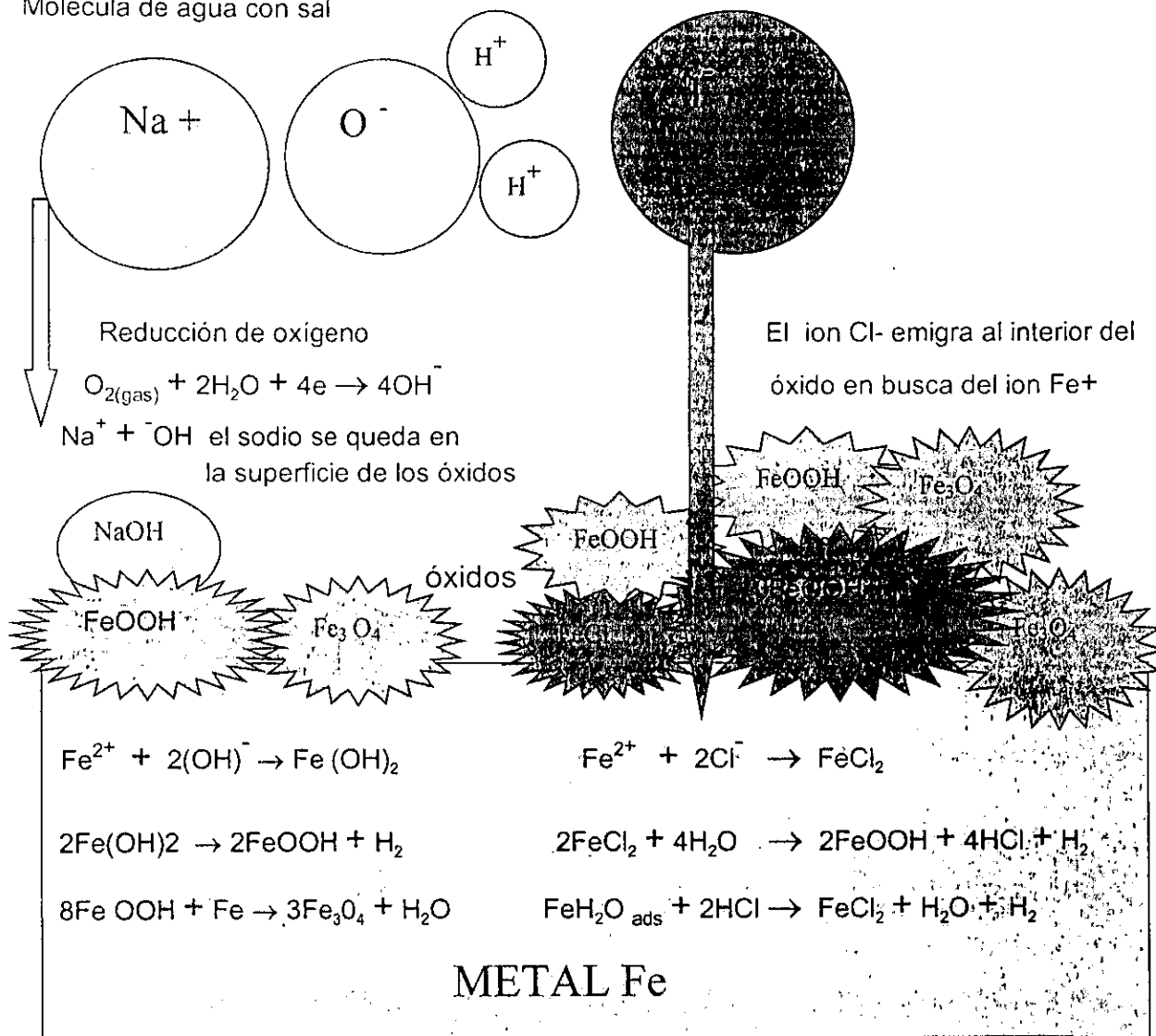
Por espectroscopia Mossbauer se identifica  $\gamma$ -FeOOH la lepidocrocita y  $\alpha$ -FeOOH goetita y en el interior de los óxidos la  $\beta$  akaganeita. Ver figura 31.

De acuerdo a los análisis realizados en los productos de corrosión del complejo Pajaritos y de La ciudad de Veracruz Ver tablas (29, 30, 39 y 40) se concluye que los iones cloruros son móviles y difunden al interior de los productos de corrosión buscando los cationes del metal. La ubicación preferente de los aniones cloruros en el interior de los óxidos se debe a que buscan los cationes del metal por atracción electrostática.

## MODELO PROPUESTO DE DIFUSIÓN DEL CLORURO EN LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN DE HIERRO

La sal del aerosol marino al contacto con los productos de corrosión ó el metal puede descomponerse, formando las siguientes posibles reacciones.

Molécula de agua con sal



### XI 3 REFERENCIAS

1. Ambler, H y Bain, A. J. Appl. Chem., 1955, 5, 435
2. Sanyal, B y col. J. Sci. Industr. Res., 18ª., Marzo 1959 p.127

3. Sanyal, B y col. "Third International Congress on Metallic Corrosion" Moscu, 1969 Vol. 4, p. 406
4. Rajagopalan y col. Br. Corros, J. Julio 1971 Vol 6 p. 175.
5. Basu, K. y Khan, D. NML Technical Journal 1972 vol. 14 p. 34.
6. Golurbek, A. y Kadyrov, H. "Third International Congress on Metallic Corrosion" Moscu, 1969 Vol. 4, p. 522.
7. Corvo, F., Betancourt, N., Díaz, C., y Lariot, C. " DISTRIBUCIÓN REGIONAL DE LA SALINIDAD DE LA ATMÓSFERA EN CUBA Y SU INFLUENCIA SOBRE LA CORROSIÓN DEL ACERO" Memorias del 1er, Taller Internacional de Corrosión Mérida, Yuc. Marzo de 1992.
8. Corvo, F., León, Y. Rev. Iberoamericana de Corrosión y Protección , Vol. XIX, 5 1988.
9. Corvo, F., Mendoza, A., Autié, M. y Betancourt N. "ACCIÓN DE LOS CONTAMINANTES SOBRE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DEL ACERO" 5º Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección, Islas Canarias, España. Octubre 1995
10. G. W. Ashley and G. T. Burnstein, Corrosion, 1991, 47, (12), 908 - 916.
11. T. PATEL: New Sci. , 1993, 137, (1855), 19.
12. J. A. González, Teoría y practica de la lucha CONTRA LA CORROSIÓN. EDIT Consejo Superior de Investigaciones Científicas Madrid 1984 p. 99
13. Rincón, A., Haces C., Furet, R., Rincón, O., y Corvo, F. EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN DEL ACERO EN CLIMA TROPICAL. Primer congreso de corrosión NACE – Región Latinoamericana y Primer congreso Venezolano de Corrosión, noviembre de 1994.

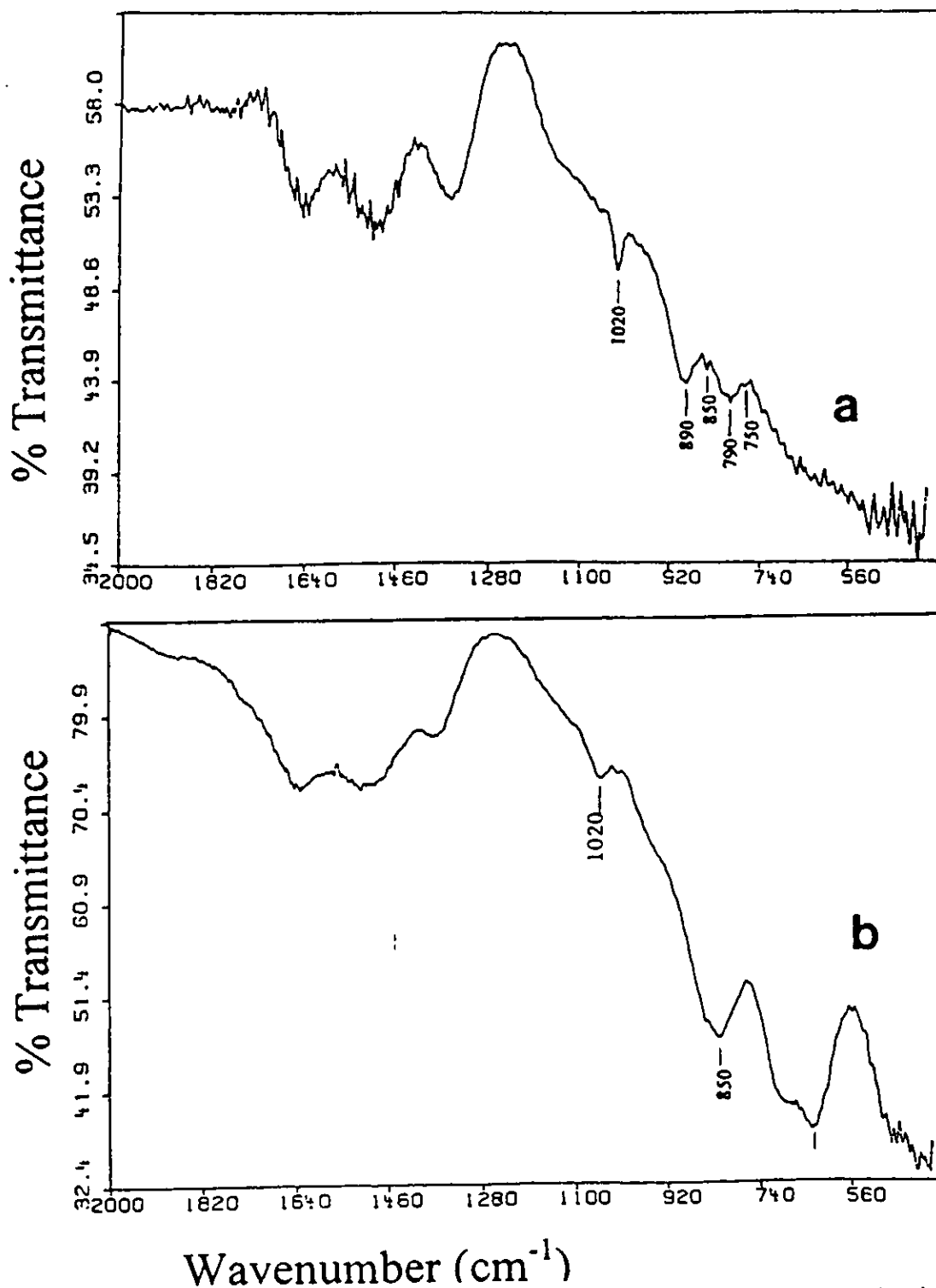


**Figura 29(a)** el espectro de la parte de arriba de la costra de óxidos de la placa expuesta en Veracruz (IIUV) por 1 año, se presentan las fases de lepidocrocita en 1020, la goetita en 890 y 790; y la akaganeita en la banda de 850.

**En la fig. 29(b)** en el interior de la costra, se nota en el espectro que la fase predominante es la akaganeita en la banda de 850 y la magnetita alrededor de 630.

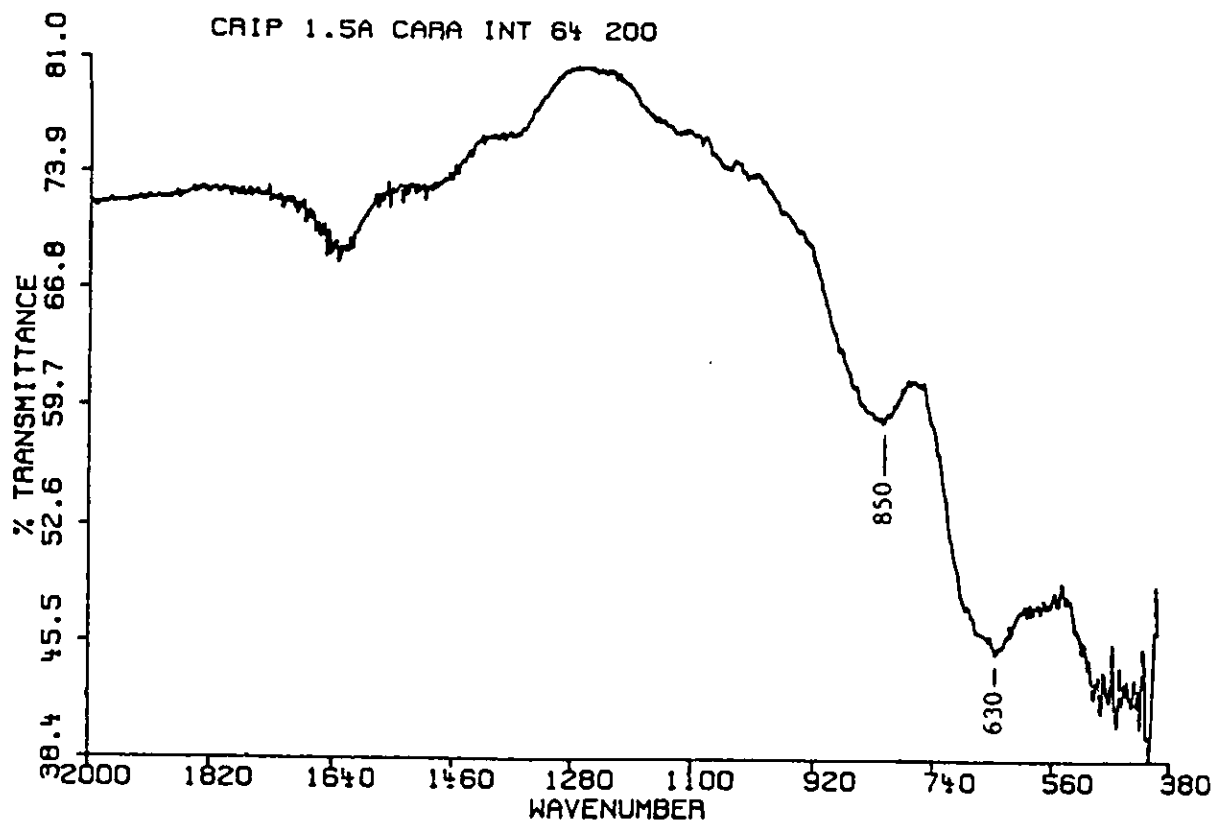


**Figura 29(c)** en el espectro del interior de la costra de óxidos de la placa expuesta en Campeche en el (CRIP) por año y medio, en la banda de 850 se presenta muy marcado el pico que pertenece a la fase de la akaganeita, se presenta otra banda alrededor de 630 de la magnetita.

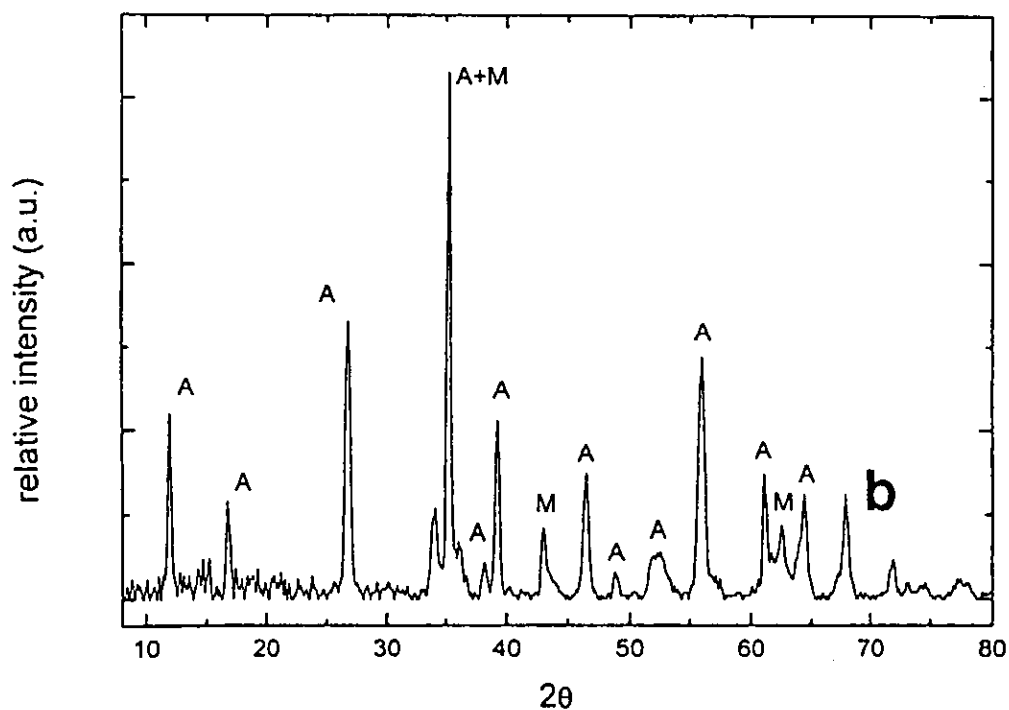
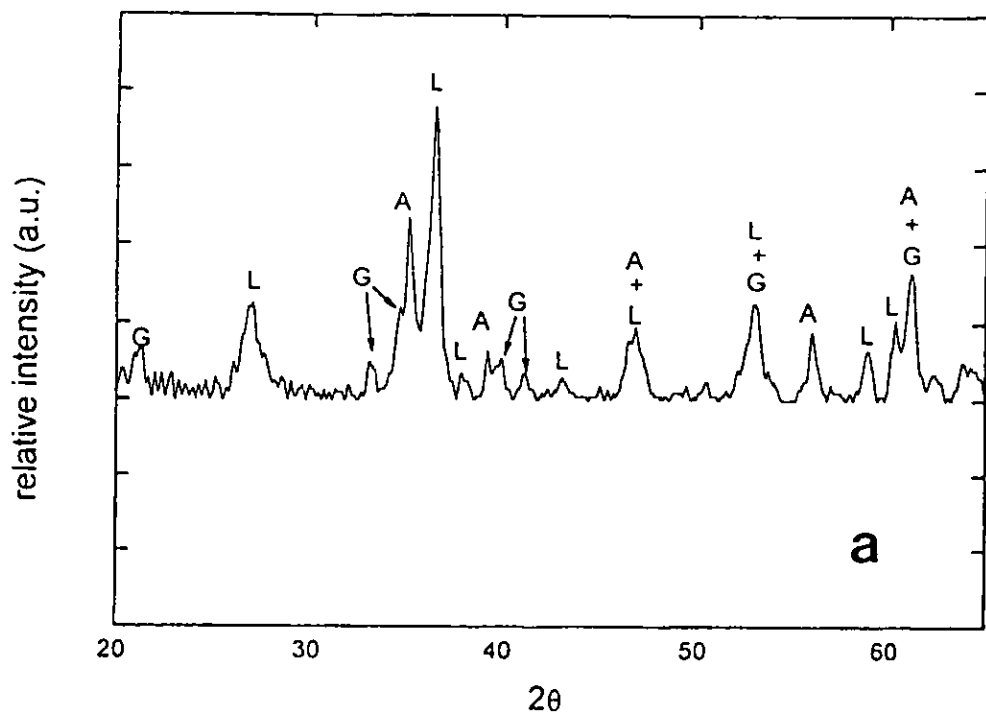


Figura 30(a) con rayos X en la parte de arriba de la costra se identifica, lepidocrocita y goetita  
En la figura 30(b) en el interior de la zona naranja mayoritariamente se presenta akaganeita.

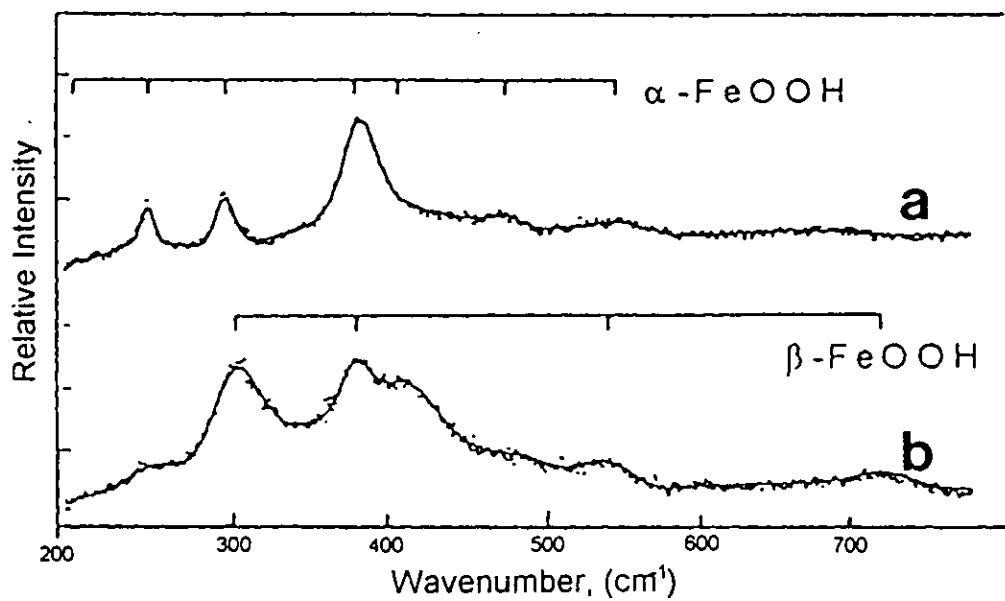


**Figura 31** con análisis Mossbauer se comprobó la presencia de akaganeita en este tipo de atmósferas. a) bandas de la goetita, b) bandas de la akaganeita



A



B



C

**Figura 32** la akaganeita tiene una forma de tipo cactus figuras a, b y c en el interior de los óxidos, en islas naranjas pegadas al metal de un tamaño de 15 a 20 micras. Probeta expuesta un año en Veracruz a 300 m del mar

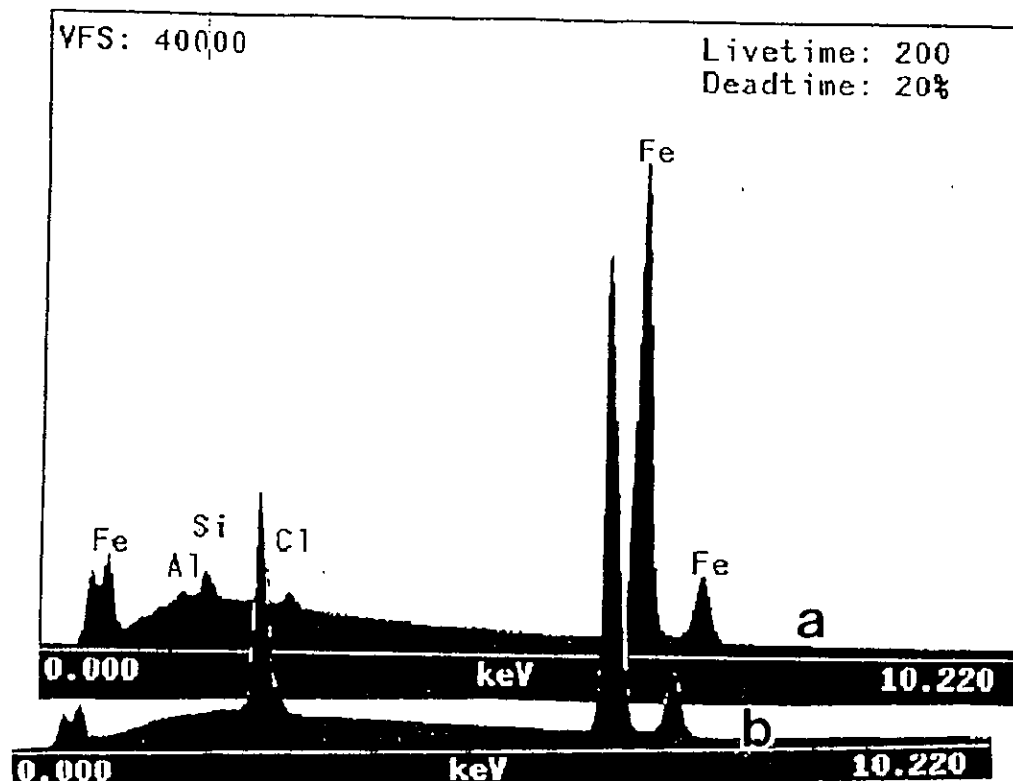


**Figura 33** espectro de la microsonda de EDS a) es para la cara exterior y b) es para la cara interior. Véase que se incrementa el contenido de cloro en el interior del óxido.

## CAPITULO XII CONCLUSIONES GENERALES

El estudio de la agresividad atmosférica en el Golfo de México, permitió clasificar las zonas de ensayo. Los resultados han permitido clasificar, la agresividad atmosférica de los lugares más representativos del Golfo de México, teniendo la clasificación para las siguientes ciudades:

| Ciudad              | Clasificación de la agresividad atmosférica |             |
|---------------------|---------------------------------------------|-------------|
|                     | Categoría                                   | Agresividad |
| Campeche SMN        | 3                                           | Media       |
| Campeche CRIP       | 4                                           | Alta        |
| Campeche PCGM       | 3                                           | Media       |
| Cd. del Carmen      | 3                                           | Media       |
| Coatzacoalcos Cetis | 5                                           | Muy Alta    |
| Veracruz IIUV       | 5                                           | Muy Alta    |
| Veracruz ITV        | 5                                           | Muy Alta    |
| Jalapa Universidad  | 3                                           | Media       |

En cuanto al estudio de la zona industrial permitió conocer la altísima agresividad que se desarrolla y en que proporción llegan los cloruros y sulfatos, Los cloruros se fijan más en lugares que se tiene más humedad y polvos.

Zona industrial

|            | CATEGORIA          | CORROSIVIDAD | CATEGORIA       | CORROSIVIDAD | VELOCIDAD DE           | VELOCIDAD DE |
|------------|--------------------|--------------|-----------------|--------------|------------------------|--------------|
| UBICACIÓN  | ESPERADA por       | ESPERADA     | OBTENIDA por    | OBTENIDA     | CORROSION              | CORROSION    |
|            | Tablas de S, P y T |              | Pérdida de peso |              | gr/m <sup>2</sup> .año | µm/año       |
| MORELOS    |                    |              |                 |              |                        |              |
| M 1        | C 5                | Muy alta     | C 4             | Alta         | 437                    | 55.6         |
| M 2        | C 5                | Muy alta     | C 3             | Media        | 300.66                 | 38.25        |
| M 3        | C 5                | Muy alta     | C 4             | Alta         | 472.67                 | 60.14        |
| M 4        | C 5                | Muy alta     | C 3             | Media        | 243.6                  | 30.99        |
| PAJARITOS  |                    |              |                 |              |                        |              |
| P 1        | C 5                | Muy alta     | >C 5            | Muy alta     | 1874.67                | 258.5        |
| P 2        | C 5                | Muy alta     | C 5             | Muy alta     | 1053                   | 133.97       |
| P 3        | C 5                | Muy alta     | >C 5            | Muy alta     | 3844.34                | 489.1        |
| P 4        | >C 5               | Muy alta     | >C 5            | Muy alta     | 2616.34                | 332.87       |
| CANGREJERA |                    |              |                 |              |                        |              |
| C 1        | C 5                | Muy alta     | C 3             | Media        | 396                    | 50.38        |
| C 2        | C 3 o 4            | Media / alta | C 4             | Alta         | 412                    | 52.42        |
| C 3        | C 3 o 4            | Media / alta | C 5             | Muy alta     | 939.67                 | 119.55       |
| C 4        | C 5                | Muy alta     | C 4             | Alta         | 559.34                 | 71.66        |

En la zona industrial se obtienen algunos valores más altos de lo previsto en las tablas de acuerdo a valores de contaminación y humedad, esto se puede deber a que en algunos sitios se tiene más humedad que la que se registro en el Servicio Meteorológico de Coatzacoalcos, a la porosidad y a la adherencia de los productos de corrosión.

Se clasificó: a Coatzacoalcos y Veracruz, como a unos de los lugares más corrosivos del Golfo de México. Con una alta concentración de cloruros que introducen los vientos por arrastre de la brisa marina de mar a tierra en la época de los Nortes. En la zona industrial de Coatzacoalcos se incrementa a la corrosión de los cloruros las diversas especies de azufre emanados por las industrias.

La influencia marina es un factor que no se puede evitar, pero es posible disminuir su efecto, tomando medidas de protección más adecuadas para los metales.

El estudio de la corrosión con el Microscopio Electrónico de Barrido SEM asistido con EDS, en el acero ha permitido conocer químicamente la influencia de los cloruros y sulfatos del medio ambiente en los productos de corrosión en diferentes lugares del Golfo. El estudio más detallado se realizó en la ciudad de Campeche, donde mes a mes se llevo a cabo el seguimiento de la corrosión. En la estación del Servicio Meteorológico Nacional de Campeche, se tuvo baja corrosión, lo que permitió hacer el seguimiento del proceso de corrosión con el microscopio ya que la superficie de la placa a un año no se cubrió totalmente de óxidos.

La influencia del  $\text{SO}_2$  se detectó en los procesos de corrosión por microsonda. Se encontró que donde se inicia la nucleación y crecimiento de los óxidos se encuentra presente el azufre; en una cantidad que va desde 0.17 el cual ya influye en la corrosión del acero, hasta 0.40% en peso donde se nota un mayor efecto en la formación de óxidos. La cantidad de azufre es congruente con la formación de óxidos. Puesto que los óxidos de hierro captan al  $\text{SO}_2$ , donde haya óxidos habrá más azufre, y donde exista más azufre, se tendrá más corrosión que es el fenómeno que se observó.

A consecuencia de la disolución del hierro, se forman filamentos porosos que permiten el paso de contaminantes y humedad que afectarán al interior del metal. Formándose diferentes estados de oxidación.

En productos de corrosión en el acero formados por la exposición a la humedad y contaminantes una de las formas como se presentan las morfologías es primero filamentos arborescentes finos y pequeños los cuales son porosos, a expensas de estos filamentos se forman filamentos más grandes los cuales tienden a engruesar y se inician núcleos esféricos, que tienden a crecer, y a hacerse esféricos para disminuir su energía superficial. Este aumento de espesor de los óxidos disminuye la porosidad influyendo en la disminución de la velocidad de corrosión

Los bajos cloruros en esta zona marina tropical del Centro de la ciudad de Campeche, son consecuencia de los vientos térrcos (de tierra a mar).

Con los análisis Infrarrojos se ha podido seguir el nacimiento y crecimiento de fases, y que bandas de las fases se forman primero de acuerdo a la agresividad de la zona, la presencia de goetita disminuye la intensidad de la banda de la akaganeita por lo cual esta técnica no se recomienda para análisis cuantitativo.

Con espectroscopia Mossbauer se detectó la presencia de la akaganeita en el interior de los productos de corrosión para las placas de acero expuestas en estos ambientes y se cuantificaron la cantidad de las fases presentes. Los análisis hechos con difracción de rayos X también mostraron que existía akaganeita en la estación de Veracruz y que preferentemente se localizaba en el interior de los productos de corrosión en unas partes naranjas de aproximadamente 1 centímetro cuadrado. La akaganeita también fue detectada por IR en la banda de  $850\text{ cm}^{-1}$ .

Con el Microscopio Electrónico de Barrido se detectó en el interior de los óxidos en las islas naranjas pegadas al metal las cuales presentan altos cloruros que estas morfologías tenían una forma de tipo cactus. En este estudio se le atribuyen a la akaganeita.

En muestras expuestas cerca de las costas de Veracruz y Campeche el cloruro difunde a través de la capa de óxidos buscando el metal, su presencia es fundamental para la formación de la akaganeita que se presenta en mayor proporción en el interior del óxido pegado al metal. Además esta difusión también fue hallada en los productos de corrosión del complejo Pajaritos, el cloro se encuentra en mayor proporción en el interior que en el exterior de la capa de corrosión.

Con los análisis hechos con la microsonda, en la superficie y el interior de las costas de productos de corrosión se detectó que el carbono, fósforo, sodio y azufre se quedan preferentemente en la superficie, lo que puede redundar a que el ataque no sea catastrófico por parte de los sulfatos como es de esperarse de acuerdo a las reacciones iniciales de corrosión en la superficie. Como se queda combinado ya no emigra fácilmente al interior de los óxidos, evitándose su ciclo de regeneración de sulfato de hierro a ácido sulfúrico con la humedad. Una de las formas que puede ser combinado es en la de sulfato de sodio la banda de  $1120\text{ cm}^{-1}$  de IR se le atribuye a esta formación. Esto es de suma importancia para explicar en que grado puede proteger la capa de óxidos y por qué disminuye la velocidad de corrosión conforme transcurre el tiempo.

De los estudios de la morfología con el microscopio electrónico se encontró formas de corrosión que se atribuyen a la magnetita, la goetita y la lepidocrocita de acuerdo a la literatura, pero también se encontraron morfologías que sólo las pueden producir microorganismos. En el Golfo de México se dan las condiciones ideales de temperatura y humedad para que puedan desarrollarse. A tres géneros se les pueden atribuir estas formaciones descritas: Al *Sphaerotilus*, al *Leptothrix* y al *Crenothrix*; frecuentes en agua dulce.

Por otra parte también se encontró formas que se le atribuyen a la lepidocrocita, goetita y especialmente se localizó unas formas asociadas al alto contenido de cloro que se le asocia a la akaganeita que no estaba reportada.

## APENDICE

### A) TÉCNICAS ANALÍTICAS

Varias técnicas analíticas son usadas en el estudio de productos de corrosión, para determinar la composición química de las capas externas. Estas técnicas usan: haces de electrones, rayos x, o iones para excitar las superficies. Las técnicas son: Espectroscopia de electrones Auger (AES), Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), Espectroscopia de masa de iones secundarios (SIMS), Espectrometría infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), microscopio electrónico de barrido asistido por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) (microsonda).

#### A1) ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La interpretación del espectro infrarrojo esta basado en la vibración molecular, la frecuencia obtenida esta relacionada a la vibración de las moléculas<sup>1</sup>.

El número de vibraciones moleculares depende del compuesto químico del número de átomos y de la composición molecular, la vibración permitida depende de la simetría molecular.

Usos generales de la espectroscopia IR.

- ♦ La determinación de fases en sólidos.
- ♦ La determinación de la estructura del metal oxidado.

#### A 1. 1) TÉCNICA DE REFLECTANCIA DIFUSA.

Es la técnica que se uso en este estudio la cual se detalla brevemente.

En el experimento de absorción la luz de una fuente apropiada pasa a través de una muestra y se analiza en un detector la luz absorbida por la muestra la cual es la que constituye el espectro de IR. Gráficamente se representa por medio de bandas en este estudio el intervalo de la región IR fue de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Cuando la radiación infrarroja es dirigida a una superficie de una muestra sólida, dos tipos de energía reflejada pueden ocurrir. Uno es reflexión especular y el otro es reflexión difusa. La componente especular es la radiación que se refleja directamente de la superficie de la muestra, es la energía que no es absorbida por la muestra. La reflectancia difusa es la radiación que penetra en la muestra y después emerge de ella. El accesorio de reflectancia difusa esta diseñado de modo que la energía difusa reflejada esté optimizada y la componente especular minimizada.

Las muestras son generalmente molidas y mezcladas con KBr que actúa como matriz no absorbente, al diluir la muestra en esta matriz la reflectancia difusa de la muestra se incrementa. La mezcla para materiales orgánicos es de 1 a 9. en KBr (10 % en peso), y para materiales inorgánicos es de 1 a 20 en KBr (5% en peso).

Factores que afectan el espectro:

- ♦ Índice de refracción de la muestra o de la matriz.
- ♦ Tamaño de grano.
- ♦ Homogeneidad de muestra.
- ♦ Concentración

Índice de refracción de la muestra o de la matriz.

En las muestras orgánicas cambia la forma de la banda y la intensidad del pico, existe una relación entre la intensidad del pico y la concentración de la muestra. En muestras inorgánicas este efecto puede disminuirse diluyendo la muestra en la matriz no absorbente.

Tamaño de partícula

El tamaño influye considerablemente en las medidas de reflectancia difusa, la amplitud de la banda decrece y las intensidades relativas son drásticamente alteradas. Para adquirir una alta calidad del espectro es necesario uniformar el grano a un tamaño menor de 50 micras y diluir en una matriz fina no absorbente. Un tamaño fino minimiza la reflexión especular y se tiene más precisión cuantitativa.

Muestra homogénea

Para evitar variaciones en las intensidades de los picos es necesario homogeneizar la muestra con la matriz<sup>2</sup>.

Concentración

Una ventaja importante de la técnica es la amplitud del rango de concentración de la muestra. Con una alta concentración especialmente cuando el material tiene un alto índice de refracción, se espera gran incremento de la contribución especular a los datos del espectro lo cual puede imposibilitar la interpretación. Siempre y cuando la muestra pueda medirse satisfactoriamente una alta concentración es permisible para un tamaño de grano uniforme.

Las muestras pueden ser analizadas directamente o mezcladas en matrices no absorbentes tales como KBr. El uso de la reflectancia difusa elimina la necesidad de fabricar pastillas en alta presión.

Los rangos de señales de FT-IR en combinación con accesorios que captan la reflectancia difusa han hecho de IR una poderosa herramienta analítica que ofrece las siguientes ventajas:

- ♦ Mínima preparación de la muestra.
- ♦ Muy alta sensibilidad (a pocas partes por millón)
- ♦ Capacidad para analizar materiales no reflejantes, incluyendo opacos o materiales débiles de absorbancia.
- ♦ Capacidad para analizar superficies irregulares o recubrimientos como pinturas.
- ♦ Adaptable a muchos materiales

## A 2) DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X en polvos es usada para caracterizar muestras en formas de polvos o agregados de material fino. Cubre varias investigaciones incluyendo los análisis cualitativo y cuantitativo, la identificación de fases, los parámetros de red, la determinación de cristalinidad, la microidentificación, la caracterización de películas delgadas, la determinación de diagramas de fases y productos de corrosión<sup>3</sup>. El patrón de difracción puede ser registrado en películas fotográficas o por métodos digitales.

Los rayos X son ondas electromagnéticas, cuya longitud de onda  $\lambda$  es aproximadamente entre  $10^{-9}$  m hasta alrededor de  $6 \times 10^{-12}$  m. La gama de radiaciones que ordinariamente se utiliza en difracción es por lo general del orden de 0.5 Å a 2.5 Å, donde la más utilizada es la del espectro de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ )<sup>4,5</sup>. La radiación X se origina, cuando un haz de electrones chocan contra un blanco metálico (generalmente Cu). Los electrones incidentes, deben tener la suficiente energía para ionizar y desplazar parte de los electrones que se encuentran en los orbitales internos 1s. Los electrones de los orbitales externos 2p o 3p inmediatamente caen al nivel 1s para ocupar el sitio vacío y la energía liberada por su transición (al pasar a un orbital con menor energía) aparece como radiación X. El método de difracción de rayos X depende del hecho de que la longitud de onda del rayo X, es del orden de angstroms (Å) que corresponde al orden de magnitud de las dimensiones atómicas de las sustancias.

Las aplicaciones de los rayos X se fundamenta preferentemente en su capacidad de penetración en los materiales, lo que permiten determinar la estructura y composición química de los mismos. Otro de los usos interesantes de la difracción de rayos X es que permite diferenciar los materiales amorfos de los cristalinos, identificar las transformaciones de las fases y analizar las reacciones químicas que ocurren en diferentes fenómenos como el de la corrosión.

Con la utilización de los rayos X en esta investigación se han identificado los siguientes productos de corrosión magnetita, lepidocrocita, goetita y akaganeita.

## A 3) MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO, ASISTIDO CON EDS. (MICROSONDA)

La técnica se basa en hacer incidir un haz de electrones en una muestra y en medir la energía de los electrones reflejados. Presenta imágenes de 10 a 100000 aumentos, resolución de 3 a 100 nm dependiendo de la muestra. Se pueden examinar fracturas, orientación cristalográfica de granos de 2 a 10 ( $\mu\text{m}$ ), características de granos individuales, fases de precipitados y dendritas, gradientes de composición química en distancias de 1  $\mu\text{m}$ <sup>6,7</sup>.

La técnica de los análisis químicos de este microscopio está basada en las medidas de las características de los rayos X emitidos por la muestra, cuando es bombardeada con rayos de electrones acelerados. El rayo de electrones es enfocado a distintos diámetros de acuerdo a

la muestra. En nuestro caso se usaron desde 50 a 10,000 aumentos, de acuerdo a las posibilidades de enfocar y analizar la muestra.

El haz de electrones es enfocado en un diámetro menor de una micra, así se puede elegir un microvolumen de la superficie de la muestra. Los electrones incidentes son desacelerados y dispersados, ellos pierden energía y sufren cambios direccionales al colisionar con los átomos de la muestra, esto limita la profundidad de penetración sobre una micra. La profundidad y resolución dependen del aceleramiento impartido a los electrones, para mantener el volumen reactivo a uno o pocos micrones.

En los modernos microscopios de análisis con rayos X (microsonda), se tiene dos posibles elecciones de espectros: EDS, espectrómetro de energía dispersiva y WDS, espectrómetro de longitud de onda dispersiva. Estos dos tipos de espectrómetros son altamente complementarios. Lo ideal es que el microscopio electrónico de barrido este equipado con los dos sistemas EDS y WDS<sup>8</sup>.

El EDS convierte un fotón de rayos X en un pulso eléctrico con características específicas de altura y ancho. Este sistema permite el rápido análisis cualitativo de constituyentes menores y de elementos ligeros mayores que el boro. Los límites de detección no han sido universalmente definidos pero se da una sensibilidad de 1000 ppm (0.1% en peso)

El análisis con WDS se recomienda que se use después del EDS, para identificar constituyentes mayores  $Z = 11$ . Esta técnica esta basada en la medición de la longitud de onda aplicando la ley de Bragg<sup>7,8</sup>.

#### A 4) ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER.

El efecto Mossbauer es un método para observar la fluorescencia nuclear de rayos gama de los núcleos de una red sólida. Es excelente para los análisis de los productos de corrosión del acero de naturaleza amorfa, se pueden definir fases que con otros métodos son difíciles de definir. Además permite cuantificar las fases.

Usos generales.

- ♦ Análisis de fases.
- ♦ Los estudios de arreglos atómicos.
- ♦ Los análisis de estructura magnética.
- ♦ Los estudios de difusión.
- ♦ Los análisis de superficie y corrosión

Las muestras son sólidos (metales, ferritas, materiales geológicos).

Los tamaños para transmisión pueden ser polvos o laminillas de una área de 1 cm<sup>2</sup>.

#### A 5) REFERENCIAS

1. V. Farmer, The INFRARED SPECTRA OF MINERALS, Edit Mineralogical Society p 18-21, 147, 172, 189-197, 194-195, 1974.
2. Especificaciones de Nicolet.

3. Genescá, J., Gamboa, M. E., y Cota - Araiza, L.; "AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF Au - Pd SYSTEM IN 1M. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>" Surface and Coatings Technology, 34 (1988) 141 - 148.
4. Douglas, A. S., Análisis Instrumental, 2ª Edición Editorial Interamericana, (1987) p 51 - 53
5. Bermúdez, J., Métodos de Difracción de rayos X; principios y aplicaciones, 2ª edición, V. Ediciones Pirámide S.A., (Madrid, España, 1981), p 83-99..-
6. Verhoven, J. D., "Scanning Electron Microscopy" Metals Handbook Vol. 10, second edition 1988, p. 490 – 515.
7. Exner H. E., "Scanning Electron Microscopy" ASM HANDBOOK volume 9 six print 1995.
8. Kurf F. J., "Electron Probe X- Ray Microanalysis" Metals Handbook Vol. 10, second edition 1988, p. 516 – 535.

## **B CLIMATOLOGÍA EN EL GOLFO DE MÉXICO**

### **B 1) INTRODUCCIÓN.**

En el Golfo de México de acuerdo a la literatura existen varios climas en diferentes lugares con distintas afectaciones por los Nortes. Koppen<sup>1</sup> realizó en el ámbito internacional la clasificación de los climas. La clasificación climatológica de Koppen, fue definida en forma general para las zonas climáticas del mundo.

García<sup>2,3</sup> en el ámbito nacional hizo modificaciones a la clasificación que había hecho Koppen para el Golfo de México. El análisis climatológico que realizó García permitió diferenciar las zonas que no cumplían con la clasificación que Koppen había asignado, en función a las formaciones vegetales que constituyen zonas latitudinales y es aquí en estas formaciones vegetales que no coinciden o no existen en el Golfo de México. En esta clasificación general de García se tienen marcadas diferencias climáticas en distancias relativamente cortas y está demostrado que estas diferencias climáticas influyen en la vegetación, en la agricultura y consecuentemente pueden influir en la corrosión

### **B 2) CONSIDERACIONES CLIMATOLÓGICAS DEL GOLFO.**

Las asignaciones de Koppen<sup>1</sup>, no siempre coinciden con las condiciones geográficas del Golfo de México. En el país tradicionalmente se ha tomado la clasificación de Koppen pero se tiene muchas variantes que cambian la climatología. Koppen no tomó en consideración las variantes climáticas que se originan en las zonas de transición de climas con lluvias en determinadas épocas del año, a climas con lluvias en invierno, como se presentan en parte del Golfo. Los cambios del clima no sólo son: debidos a la latitud y variaciones de la altitud, sino también a las direcciones y velocidades de los vientos. Koppen designo con símbolos los principales climas del mundo. Se enuncian a continuación, porque son necesarios para entender la clasificación climatológica del Golfo de México.

#### **B 2. 1). Grupos de climas**

- A** --Clima tropical lluvioso
- B** --Clima seco
- C** --Clima templado lluvioso
- B** --Clima boreal
- E** --Clima frío o polar

#### **B 2. 2) Tipos principales de clima**

- Af** --Clima de selva
- Aw** --Clima de sabana
- Bs** --Clima de estepa
- BW** --Clima de desierto

Cw --Clima sinico  
 Cs --Clima mediterráneo  
 Cf --Clima templado Cfa --clima virginiano húmedo  
 Cfb --Clima de las hayas  
 Dw --Clima transbaicálico o continental boreal  
 Df --Clima ruso canadiense, de los abedules, de los pinos u oceánico boreal  
 ET --Clima de tundra  
 EF --Clima de hielos perpetuos.

Grupo de climas **A** "Tropicales lluviosos", con temperatura media del mes más frío mayor de 18 °C. (Es el clima que predomina en el Golfo pero con muchos cambios en invierno). En estos climas la temperatura es siempre elevada y la oscilación anual apenas llega a los 10 °C. La lluvia es muy abundante, a tal grado que el mes más seco pasa de los 60 mm.

El clima Aw, clima de sabana en la clasificación de Koppen<sup>1</sup>, abarca áreas muy extensas del país y sólo da una idea general del clima. No todo lo que marca como Aw cumple con esa clasificación<sup>1</sup>. Los climas Aw se extienden a lo largo de las dos vertientes del Golfo y del Pacífico. En el Pacífico desde el paralelo 24° norte hacia el sur y abarcan desde el nivel del mar hasta una altitud de 800 ó 1000m. En el lado del Golfo, desde el paralelo 23° norte hacia el sur, a lo largo de la llanura costera y de la base de los declives correspondientes de la Sierra Madre Oriental y de las montañas del norte de Chiapas, en la península de Yucatán, y en algunas zonas interiores como en la Cuenca del Balsas y la depresión Central de Chiapas<sup>2</sup>, en donde se extiende hasta una altitud de 1300m.

Resumiendo, los climas A, B, C ó E, dependen de la altitud, la latitud y de la exposición a los vientos húmedos. En los lugares que se encuentran directamente expuestos a la influencia de los vientos húmedos, el cambio es de climas calientes húmedos (A), a climas C templados lluviosos. En las zonas menos expuestas a los vientos, el cambio es de clima seco B a clima C. Dentro de esta clasificación general, se pueden notar marcadas diferencias climáticas en distancias relativamente cortas. Está demostrado que influyen en la vegetación<sup>4</sup>, en la agricultura y consecuentemente, pueden influir en la corrosión atmosférica.

Comparando el mapa de clasificación de Koppen<sup>1</sup> (figura 34), y el mapa de la península de Yucatán modificado por García<sup>3</sup>, donde ella incluye las modificaciones de **Aw** (Clima de sabana) con los siguientes índices (Ver figura 35). **Aw<sub>0</sub>** el menos húmedo, **Aw<sub>1</sub>** el intermedio, **Aw<sub>2</sub>** el más húmedo, se pueden observar las diferencias. Por ejemplo, Koppen marca Aw a la parte norte de la península, en cambio García<sup>2,3</sup> marca con BS (clima seco), sólo a una franja del lado norte de la península. Hacia el sur de la península el clima es más húmedo, la parte media de la península es la más húmeda.

García también modifica la clasificación del clima **Am** (caliente húmedo con lluvias en verano) que Koppen no considera. **Am** es característico de los lugares húmedos situados al sur del trópico de Cáncer se localiza en la llanura tabasqueña, en la base y en el declive este de la Sierra Madre Oriental, y en el declive del Pacífico de la porción sureste de la sierra Madre de Chiapas. Para este clima la temporada de más precipitación lluviosa es en el

verano y otoño, ya que es la época en que los ciclones tropicales entran al país y hacen aumentar la cantidad de precipitaciones en las zonas con este tipo de climas.

La vertiente del Golfo de México es más húmeda y lluviosa que la del Océano Pacífico. En el Pacífico existe una temporada seca más marcada que en el Golfo, a pesar de tener un clima parecido. La diferencia es en la cantidad de lluvia, en el Golfo es de 8.5% del total anual mientras que en el Pacífico es de 3.1% del total anual.

Frente a las costas del Golfo de México se forma la zona de confluencia de las grandes masas de vientos polares provenientes de Norteamérica, los cuales chocan con las masas de vientos tropicales. En este choque los vientos se reorientan hacia el (oeste), llevando por arrastre humedad y aerosoles marinos. A estos vientos se les llama Nortes<sup>3</sup>.

Normalmente los "Nortes" azotan con mayor intensidad el norte y centro del Golfo de México, con velocidades de rachas violentas mayores a 120 km./hr. arrastrando arenas finas que forman dunas.

La República Mexicana es un país con montañas, estas montañas forman barreras para los vientos, lo que influye en la climatología con características especiales<sup>3</sup>.

Entre las montañas más importantes se puede mencionar:

- ♦ La Sierra Madre Oriental y las montañas del Norte de Chiapas, las cuales impiden la penetración de la humedad del Golfo de México al centro del país.
- ♦ La Sierra Madre Occidental y el conjunto de sierras que divide a la Altiplanicie Mexicana en dos: la norte y la sur, se extiende de noroeste a sureste entre el paralelo 24° N y el 20° N. Todas estas montañas impiden que los Nortes, (vientos que afectan al Golfo de México) penetren más al interior de la república.

### B 3) PROPIEDADES Y MOVIMIENTO DEL AIRE.

En el aire atmosférico se presentan varios fenómenos llamados meteorológicos: la temperatura del aire, la presión del aire, la circulación del aire, la humedad del aire y las precipitaciones atmosféricas. La temperatura del aire no es uniforme, varía por factores astronómicos (las estaciones) y geográficos (altitudes, latitudes). La tierra por su forma esférica, sufre afectaciones por los rayos solares con distintas intensidades en diferentes latitudes. La naturaleza del suelo influye considerablemente en la irradiación y absorción: las arenas, las rocas y las regiones desérticas, se calientan más que los terrenos cultivados y arbolados. El mar influye en la humedad cerca de las playas y en la temperatura del aire.

Las partículas atmosféricas tienen gran movilidad, difícilmente conservan su estado de equilibrio, basta la más pequeña causa interna o externa para que se perturbe el equilibrio y se dé origen a los vientos. El sol, el suelo y la atmósfera de la tierra, forman un sistema dinámico muy grande. El calentamiento diferencial del aire origina gradientes de presión horizontales, los que a su vez conducen a un movimiento horizontal en la atmósfera. La diferencia de temperaturas entre las atmósferas en los polos y en el ecuador, y entre la atmósfera sobre los continentes y sobre los océanos, es causa de los movimientos en gran escala del aire. Los vientos locales, como las brisas del lago son causadas por diferencias locales de temperatura.

El movimiento del aire cerca de la superficie, está retrasado por los efectos de fricción proporcionales a la rugosidad superficial. Por lo tanto la naturaleza del suelo, la localización y densidad de los árboles, la situación y tamaño de los lagos, ríos, colinas, montañas y edificios produce diferentes gradientes de velocidad del viento en la dirección vertical. La capa de aire (llamada la capa límite planetaria) que esta influida por la fricción, se extiende desde algunos cientos de metros hasta varios kilómetros, por encima de la superficie del suelo. Normalmente la fricción es despreciable por arriba de 600 m de la superficie terrestre de donde se mida<sup>5</sup>.

El calentamiento del aire es diferente en la superficie terrestre como se mencionó, esto da lugar a distintas presiones. Altas presiones, en las zonas frías como los polos. Bajas presiones, en las zonas calientes como el ecuador y los trópicos. En las zonas calientes de baja presión se formará un vacío con respecto a las zonas frías de alta presión, originando los vientos.

Las corrientes aéreas, al encontrar las faldas de los relieves ascienden sobre ellas, los vientos se enfrían por elevación y pierden energía, condensándose su vapor de agua y precipitándose en forma de lluvia o niebla. Por lo que al otro lado de las cumbres los vientos llegan secos. En una misma región dividida por una cordillera, puede llover demasiado en la vertiente expuesta a los vientos húmedos y al otro lado de las montañas la región será seca. Por ejemplo en Perote, Ver.

El contenido de humedad de los vientos Alisios<sup>5</sup> depende de la superficie por la que atraviesen. Si ésta es en el mar recogen humedad y son vientos húmedos, y si es en un continente son vientos secos<sup>6</sup>. Los vientos de mar a tierra llevan por arrastre humedad y aerosoles marinos. Ver tabla 10.

#### B 4) HUMEDAD Y TEMPERATURA.

La humedad que penetra a la tierra por el arrastre de los Nortes, regula la temperatura y hace que las oscilaciones térmicas en época de frío no descendan mucho<sup>3</sup>. Debido a la influencia marítima, las variaciones de temperatura promedio para el Golfo de México van de 5 a 7 °C.

La parte norte de la altiplanicie tiene una oscilación de 11.2 °C y la Sierra Madre Occidental al norte del trópico de 17.2 °C. Los climas con escasa oscilación térmica, se encuentran al sur de las sierras mencionadas y del trópico<sup>3</sup>.

Los lugares situados al sur del trópico de Cáncer, tienen lluvias de verano y se agregan a éstas las lluvias de invierno con un porcentaje menor del 10.2% de la precipitación anual, exceptuando los lugares que se encuentran sobre las laderas de la sierra madre oriental y de las montañas del norte de Chiapas que se localizan hacia el Golfo de México. En donde los Nortes que se presentan mayoritariamente durante el invierno y se cargan de humedad en el Golfo de México, hacen que aumente la precipitación en estas zonas en un 14.7%. Las partes que se pueden considerar más o menos planas como la llanura costera del Golfo y la península de Yucatán, tienen generalmente menos porcentaje de lluvias en el invierno inferior al 10%.

Comparando los lugares del vertiente (pendientes de la montaña) del Golfo de México, , existe más humedad en las costas del Golfo que en las del Océano Pacífico<sup>2</sup>. Hay una concentración de lluvia en los cinco meses más lluviosos. La lluvia caída en la vertiente del Golfo, excede al 95% de la anual caída en la vertiente del Pacífico. Las vertientes del Pacífico y las interiores del país, están privadas de los nortes que hacen aumentar las lluvias considerablemente. Las montañas del centro y sureste de México, son barreras que impiden la penetración de los vientos.

#### B 4. 1) Agua Atmosférica - Evaporación.

Entre los componentes de la atmósfera figura el vapor de agua, el cual no es un verdadero elemento de la composición química del aire, sino un cuerpo que se halla mezclado entre sus auténticos componentes químicos. El vapor de agua es transparente como el aire y por tanto invisible, pero cuando se condensa se hace aparente y precipita en forma de agua, copos de nieve o granos de hielo. El vapor de agua se encuentra en cantidades que pueden variar considerablemente. Además se encuentran otros compuestos como: ácido carbónico, ozono, gas amoníaco, óxido de azufre, ácido sulfhídrico, y carburos de hidrógeno. Con la altura esta composición química varía progresivamente, disminuyendo los gases pesados y predominando los ligeros: hidrógeno en lugar de oxígeno. Por esa razón existe más oxígeno y más presión a nivel del mar.

La evaporación aumenta con el aumento de calor, con la mayor sequedad del aire, con la menor presión atmosférica, con la velocidad y dirección del viento, y con las propiedades del suelo. Es mínima la evaporación en los suelos arenosos de color claro, es mayor en las tierras arcillosas sueltas y oscuras. La evaporación tiene una gran influencia en las zonas climáticas, si las precipitaciones son mayores a la evaporación se considera como un lugar húmedo, cuando la evaporación es mayor que la precipitación se considera un lugar seco. La evaporación es más intensa cuanto el viento es más fuerte. Esto es muy importante; en las zonas costeras al estar en contacto los vientos con las aguas del mar introducirá humedad, pero en lugares secos disminuirá la humedad de los metales.

La vegetación juega un papel importante en el aporte del vapor a la atmósfera, junto con suelos capaces de retener el agua para las funciones fisiológicas de las plantas. Los vegetales proporcionan vapor de agua tendiendo a mantener el aire húmedo. Un cambio de disminución de la cobertura vegetal, implica un cambio en el aporte de agua en estado gaseoso a la atmósfera.

Cuando el aire tiene humedad en mayor proporción a la que puede disolver, se dice que esta saturado. Se dice que el aire está más húmedo, cuando mayor cantidad de vapor de agua contiene a ciertas condiciones dadas de temperatura y presión. Un volumen de aire saturado perderá tal cualidad, y hasta parece seco cuando su temperatura se eleva. Con el incremento de temperatura en la atmósfera el aire aumenta su poder de absorción de humedad.

B 4. 2) Influencia del día, de la noche y de la estación anual en la humedad del aire.

Se presentan oscilaciones en un día normal sin lluvias la humedad aumenta en la noche, alcanzando su máximo valor de 6 a 8 de la mañana en épocas calurosas (primavera), disminuyendo rápidamente después de las 8 de la mañana, teniendo su mínimo entre un 40% de las 12 del día a las 2 de la tarde. En invierno, la humedad del 80% puede presentarse desde las 12 de la noche a las 10 de la mañana. Estas observaciones fueron hechas de los datos meteorológicos de Campeche. En las regiones marítimas, las oscilaciones son débiles por la humedad de los mares. Cuando se presentan lluvias se tiene el 100% de humedad. Véase figura 36.

B 4. 3). Influencia de la latitud en la humedad.

En las bajas latitudes se localizan las regiones más húmedas del globo, como son las zonas de las calmas ecuatoriales; a latitudes mayores, en la zona de los alisios y de las calmas tropicales hay poca humedad, así como en las regiones polares.

B 4. 4) Influencia de la altitud en la humedad.

Las regiones situadas a baja altura, tienen mayor humedad absoluta, que las que están a mayores altitudes. Ascendiendo por las laderas de las montañas la temperatura se abate sucesivamente, la presión del aire disminuye, los vientos sufren variaciones notables y cambian sus propiedades térmicas e hidrométricas. Así como también la humedad atmosférica y las lluvias disminuyen. En las zonas bajas por lo general llueve más que en las elevadas, porque el aire es más caliente en las regiones bajas. Lo que le permite al aire tener mayor capacidad de absorción de humedad.

B 4. 5) La condensación y las nubes.

El aire no puede contener más de cierta cantidad máxima de vapor de agua, el límite es su saturación que está en función de su temperatura y presión.

Si el aire saturado de vapor sufre un enfriamiento o un descenso brusco en su presión, disminuye su capacidad de retención del vapor y el exceso de vapor se condensa en agua líquida o sólida, como nubes, niebla, rocío ó escarcha<sup>6</sup>.

B 4. 6) Influencia de la oceanidad.

Las regiones vecinas a los mares tienen temperaturas más o menos uniformes, la humedad y las lluvias son más abundantes por la influencia oceánica.

Generalizando; el norte del país es más seco y el sur más húmedo<sup>7</sup>.

## B 5) ESTUDIO GEOGRÁFICO DEL ESTADO DE VERACRUZ

El estado de Veracruz tiene una superficie de **71,699 kilómetros cuadrados** (7,169,900 hectáreas), su extensión es equivalente a la de Bélgica y Holanda juntas<sup>8</sup>. Es uno de los estados más afectados por los Nortes, con más amplio litoral tiene una longitud costera de 700 Kilómetros y una anchura promedio de 92 Kilómetros en el Golfo de México, con diferentes climas y precipitaciones lluviosas. (Ver Tabla 1 y 2). En la mayor parte del estado el clima es cálido o semicálido-húmedo, en las faldas de las montañas es templado-húmedo

con temperaturas moderadas y lluvias abundantes. Predominan los climas muy lluviosos y moderadamente lluviosos, sólo los estados de Tabasco y Chiapas registran mayor cantidad de lluvias que Veracruz. El clima frío se tiene en las cimas de las montañas arriba de 3200 metros de altitud, por ejemplo: en el Pico de Orizaba, Cofre de Perote y el Cerro del Chichimeco. Se presentan en Orizaba, Jalapa, en las faldas de las montañas y en las montañas, neblinas y lluvias ligeras, llamadas localmente "chipi- chipi"<sup>8</sup>.

Tabla 43. El estado de Veracruz, tiene climas fríos, templados y calurosos.

| <b>Tipos Climáticos</b> | <b>Promedios anuales de temperatura</b> | <b>Lugares representativos</b>                                            |
|-------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Frios                   | Menores de 8 °C                         | Cumbres del Pico de Orizaba y el Pico de Orizaba                          |
| Semifrio                | De 8° a 12 °C                           | Faldas del Pico de Orizaba, del cofre de Perote y el Cerro del Chichimeco |
| Templados               | De 12° a 18 °C                          | Acajete, Jalapa, Huayacocotla                                             |
| Semicálidos             | De 18 a 22 °C                           | Córdoba, Huatusco, Orizaba, Río Blanco                                    |
| Cálidos o calurosos     | Superiores a 22 °C                      | Pánuco, Tuxpan, Veracruz Alvarado, Cosamaloapan, Coatzacoalcos            |

Tabla 44. Cantidad de lluvia de varios lugares del estado de Veracruz.

| <b>Tipos Climáticos</b> | <b>Promedios anuales de lluvia en (mm)</b> | <b>Lugares representativos</b>                                                |
|-------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| No lluviosos<br>O secos | Menos de 200                               | No los hay en el estado de Veracruz                                           |
| Poco lluviosos          | De 200 a 500                               | Valle del Perote                                                              |
| Moderadamente lluviosos | De 500 a 1500                              | Pánuco, Tuxpan, Huayacocotla                                                  |
| Muy lluviosas           | Más de 1500                                | Jalapa, Veracruz, San Andrés Tuxtla Catemaco, Coatzacoalcos, Córdoba, Orizaba |

1 mm. de lluvia, equivale a un litro de agua por cada metro cuadrado de superficie.

Los Nortes se presentan de octubre a mayo. Estas masas de aire polar frío ocasionan bajas temperaturas en lugares como Orizaba, Jalapa, Perote, etc. En Jalapa la temperatura baja hasta un 1 °C. Los huracanes con vientos fuertes, húmedos y con lluvias abundantes se presentan de junio a octubre.

A los vientos de los nortes les es difícil vencer las alturas de las montañas. Al perder energía disminuye su temperatura y su capacidad de dilución de la humedad que arrastran. Por ello, llueve más en las faldas de las montañas. (Ver, tabla 1). En promedio el estado recibe más de 1000 milímetros anuales. (Ver tabla 2).

Tabla 45. Muestra las velocidades de los vientos, los Nortes pueden ser destructores.  
ESCALA DE LOS VIENTOS

| No | Nombre del viento | Velocidad m/seg.<br>Km./hr.            | Efectos sensibles del viento                                      |
|----|-------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 0  | Calma             | 0 a 0.5 m/seg.<br>0 a 1.8 km./hr.      | El humo de la chimenea se dirige hacia arriba casi verticalmente. |
| 1  | Flojo             | 0.5 a 4 m/seg.<br>1.8 a 14.4 km./hr.   | Viento que se percibe; mueve una banderola.                       |
| 2  | Bonancible        | 4 a 7 m/seg.<br>14.4 a 25.2 km./hr.    | Extiende una banderola; mueve las hojas de los árboles            |
| 3  | Fuerte            | 7 a 11 m/seg.<br>25.2 a 39.6 km./hr.   | Mueve las ramas de los árboles.                                   |
| 4  | Muy fuerte        | 11 a 17 m/seg.<br>39.6 a 61.2 km./hr.  | Mueve las ramas gruesas y troncos delgados.                       |
| 5  | Temporal          | 17 a 28 m/seg.<br>61.2 a 100.8 km./hr. | Mueve todo el árbol.                                              |
| 6  | Huracán           | Más de 28 m/seg.<br>Más de 100 km./hr. | Efectos destructores                                              |

La corrosión en Veracruz es alta como se ha descrito, la mayor parte del estado es húmedo y caluroso. Además en el Golfo de México presenta un amplio litoral que es afectado por los cloruros y humedad que arrastran los Nortes.

Frente a las costas del estado de Veracruz se presenta otro fenómeno. El arrastre de arenas que es ocasionado por los Nortes que forma verdaderas tormentas de arena. Ocasionando un proceso abrasivo a los materiales, especialmente a las pinturas y metales, incrementando la corrosión.

## B 6) GEOGRAFÍA DEL ESTADO DE CAMPECHE

Tiene una superficie<sup>9,10</sup> de 56,114 Km<sup>2</sup> pertenece a la provincia fisiográfica llamada Llanura costera del Golfo, junto con los estados de Yucatán y Quintana Roo constituye la subprovincia la Península de Yucatán cuyas características principales son: tener una superficie sensiblemente plana, el principal plegamiento lo constituye la "Sierrita de Ticul" que establece la división entre la planicie de Yucatán al norte y la de Campeche<sup>11</sup>. La superficie del estado de Campeche presenta una forma relativamente plana, pero se presentan colinas y lomas de manera aislada, llegando a tener una altitud<sup>12</sup> de 250 metros.

Los suelos en Campeche tienen generalmente como subsuelo, una capa petrificada de material calcáreo<sup>13</sup>, la cual provoca la falta de drenaje rápido. Dando lugar a la formación de suelos inundables. Anegamientos que se dan cuando existe un superávit de agua en el suelo, provocado por las precipitaciones fuertes en las épocas de lluvias, lo cual puede influir en la humedad y temperatura. Las franjas climáticas presentan temperaturas medias, superiores a los 18 °C. y una precipitación media anual de 1200 mm.

#### B 6. 1) La evaporación en Campeche.

La evaporación más alta que se da en Campeche se ubica en el extremo norte del estado, considerado como un clima árido. Hacia el sur inmediatamente después de esta zona, la evaporación disminuye pero todavía es mayor que la precipitación por lo que se considera clima seco. En la siguiente zona contigua a la anterior la evaporación sigue siendo mayor que la precipitación, no obstante es mucho menor que en las dos zonas anteriores por lo que se considera clima semiseco. Por último en el Suroeste del estado se encuentra la zona que tiene la evaporación más baja de todo el estado y la precipitación anual es la mayor de todas las zonas por lo que se considera como con clima semihúmedo.

El estado debido a su posición geográfica, queda frecuentemente protegido de los vientos por la península, estos entran con poca velocidad y en consecuencia no afectan con mucha intensidad. A la zona de Campeche confluyen vientos del cuadrante (este-sureste), masas de aire provenientes del Mar Caribe, que representan los vientos dominantes en esta área geográfica, que además no se presentan con gran intensidad (velocidades altas). Este fenómeno de vientos hace que no se presenten altos cloruros en Campeche, porque la mayoría de vientos se presenta, de tierra a mar. La humedad decrece del sureste al noroeste. La alta humedad que se presenta en la zona sureste contribuye a fijar las partículas de sal provenientes del mar caribe, evitando que lleguen a la costa noroeste del estado de Campeche. Además que la depositación de cloruros decrece, conforme crece la distancia a tierra dentro. La depositación de cloruros, es afectada por tres factores: la humedad, la velocidad y dirección de vientos.

#### B 7) PROPIEDADES DE LAS AGUAS DEL MAR.

Es importante conocer las composiciones de las aguas del mar, ya que los cloruros salen de ellas por arrastre de las evaporaciones. Los nortes especialmente hacen este arrastre. Los cloruros del medio ambiente pueden estar presentes en la composición de los óxidos, de las estructuras metálicas que estén en la costa.

Composición química promedio de las sales en el agua del mar.

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Cloruro de sodio (Sal Común) | 77.8 % |
| Cloruro de magnesio          | 10.9 % |
| Sulfato de magnesio          | 4.7 %  |
| Sulfato de calcio.           | 3.6 %  |
| Sulfato de potasio           | 2.5 %  |
| Carbonato de calcio          | 0.3 %  |
| Bromuro de magnesio.         | 0.2 %  |

La mayor proporción es del cloruro de sodio, seguido del cloruro de magnesio. Por eso la determinación de los cloruros, se hace en relación al cloruro de sodio.

B 7 1) Salinidad.- En 1000 gramos de agua marina normal hay 35.0 gr de sal. Este grado de salinidad, no es igual para todos los mares ni en las diferentes zonas de ellos. La mayor salinidad corresponde a los mares sujetos a intensa evaporación y que reciben una cantidad de agua procedente de las lluvias, inferior a la evaporada.

#### SALINIDAD MEDIA DE LOS OCEANOS.

|           |                                          |
|-----------|------------------------------------------|
| Atlántico | 35.4 al millar. (g de sal/1000g de agua) |
| Pacífico  | 34.9 al millar. (g de sal/1000g de agua) |
| Indico    | 34.8 al millar. (g de sal/1000g de agua) |

Las consideraciones y datos anteriores se refieren exclusivamente a la salinidad de las aguas superficiales, pues puede aumentar con la profundidad aún dentro de una misma zona.

#### B 8) REFERENCIAS

1. Koppen, V. CLIMATOLOGÍA, Editorial, Fondo de Cultura Económica, (1932).
2. García, E "Modificaciones al Sistema de Clasificación Climática de Koppen". Editorial Talleres de Offset Larios. 1988.
3. García, E "Apuntes de Climatología". Editorial Talleres de Offset Larios. 1986.
4. Brichambaut, G.P " estudio preliminar de las formas de clima en las zonas cálidas y sus relaciones con la vegetación", Bol. Soc., Número 23 México 1958 pp. 132-145.
5. CONTAMINACIÓN DEL AIRE Origen y control, Wark, K., y Warner, C. Editorial LIMUSA. 1992.
6. Valencia, F. Introducción a la Geografía Física. Editorial Herrero. Edición 1980.
7. Macario Arredondo, Silvia Flores, Carlos Gómez y Jaime Márquez. Cien preguntas y respuestas ACERCA DE LA NATURALEZA FÍSICA DE MÉXICO SEP / UNAM 1988.
8. "Geografía de Veracruz". Secretaria de Educación Publica (SEP), Gobierno del estado de Veracruz, Instituto Nacional para la educación de los Adultos (INEA). Editorial Talleres de Artes Graphos. 1997.
9. -Dollfus, O. El espacio Geográfico. Oikos Tau, 1976 p.9.
10. López, A. Análisis Agroclimático para Determinar Zonas de Cultivo de Arroz (oriza sativa) en el estado de Campeche. Tesis U.N.A.M. 1983.
11. S.A.R.H. Los Recursos Fisicos del Estado de Campeche 1985 p.7.

12. Orozco, E. Geografía de Campeche Distribución y usos de sus recursos Naturales, tesis U.N.A.M.1991.
13. Berzunza, H. Geografía del Estado de Campeche, 2ª. Edición 1978 p.8.
14. Genescá, J., Hernández S., Mariaca, L., Rodríguez, C., Uruchurtu, J. "RESULTADOS PRELIMINARES DEL MAPA IBEROAMERICANO DE CORROSIVIDAD ATMOSFÉRICA (PROYECTO MICAT) SECCIÓN MÉXICO." Memorias del 1er, Taller Internacional de Corrosión Mérida, Yuc. Marzo de 1992.
15. Haynie, F. H., Upham J. P., Corrosion in Natural Environments, (ASTM/STP 553; S. D. Dean de., Philadelphia 1974) : p. 33.
16. Corvo, F., Betancourt, N., Díaz, C., y Lariot, C. " DISTRIBUCIÓN REGIONAL DE LA SALINIDAD DE LA ATMÓSFERA EN CUBA Y SU INFLUENCIA SOBRE LA CORROSIÓN DEL ACERO" Memorias del 1er, Taller Internacional de Corrosión Mérida, Yuc. Marzo de 1992.

### C). GLOSARIO

**Los Nortes** son vientos que afectan a las costas del golfo de México, producidos por las masas de aire frio. Se desplazan desde Canadá y Estados Unidos hacia el sur y chocan con las masas de aire caliente del trópico, entrando con fuertes velocidades a tierra. Los Nortes crean condiciones especiales en los estados climáticos de cada zona, porque afectan con distinta velocidad y dirección a lo largo y ancho de las costas del Golfo de México, y no siempre a todo el Golfo.

**Clima** puede definirse: como el conjunto de fenómenos meteorológicos, que determinan el estado promedio de la atmósfera en un lugar cualquiera de la superficie terrestre. Es dinámico y cíclico, pero tiene un carácter más estable que el tiempo. Ó como propone Hann, "*clima* es el conjunto de fenómenos meteorológicos, que caracterizan el estado medio de la atmósfera en un punto dado de la superficie terrestre".

**El tiempo** es: el estado total de la atmósfera en un momento y lugar determinados.

**Dunas.-** Cuando los vientos (Nortes) cargados con arena encuentran obstáculos (casas, árboles, formaciones rocosas etc.) se detienen y dejan caer su carga, este depósito aumenta de volumen paulatinamente ofreciendo mayor superficie de resistencia, y acelerando su crecimiento. Cuando las dunas se forman en las playas se llaman **dunas litorales**, y cuando se forman tierra adentro se llaman **dunas continentales**.

**Humedad absoluta.-** Es la cantidad total de vapor de agua que hay en un volumen determinado de aire en un momento dado.

**Humedad Relativa.**- Es la relación que hay entre la humedad absoluta y la capacidad del volumen de aire. Por ejemplo: en un recipiente de 1000 g. hay 200 g. de vapor de agua (humedad absoluta). Pero como la capacidad es de 1, 000 g. y la humedad existente es de 200 g. la humedad relativa sería de  $200/1000$ , ó del 20%.

**Ciclón** se le llama así al centro de bajas presiones hacia donde convergen los vientos. En el hemisferio norte, el movimiento del aire es en el sentido contrario a las manecillas del reloj. En los mares cercanos a los trópicos, como el de las Antillas y Golfo de México se forman estos gigantescos torbellinos que traen lluvias abundantes y pueden causar catástrofes. En México los ciclones de las Antillas normalmente penetran al Golfo de México por la Península de Yucatán

**Vientos Alisios.** El vacío relativo que se produce en el ecuador por la fuerte insolación, es compensado con corrientes aéreas que llegan del norte y del sur, aproximadamente de la latitud de los trópicos. Corrientes que reciben el nombre de vientos Alisios. Hay dos zonas de vientos Alisios, una al norte y otra al sur del ecuador. La trayectoria de los vientos teóricamente debería ser normal al círculo máximo, pero debido a la rotación del planeta se desvía hacia la derecha en el norte y a la izquierda en el sur. En consecuencia los vientos alisios del norte son del noreste y los del sur son del sureste, llegando a tener acentuaciones de dirección y teniendo en algunos lugares vientos del este<sup>5</sup>.

**Las Llanuras Costeras del Golfo de México** (áreas casi planas de la superficie terrestre localizadas a orillas del mar la altitud no pasa de 500 metros), son más anchas y extensas que las del Océano Pacífico.

**La niebla.** Cuando entre la temperatura del suelo y las capas inferiores del aire se presenta una diferencia importante, el vapor acuoso se condensa en forma de pequeñas esferas líquidas en torno a un centro que es una partícula de polvo atmosférico. A esa condensación se le llama niebla<sup>6</sup>. El Golfo de México es afectado por la niebla.

**Rocío y escarcha.** Tanto el rocío como la escarcha no caen de la altura; se forman sobre los vegetales u objetos.

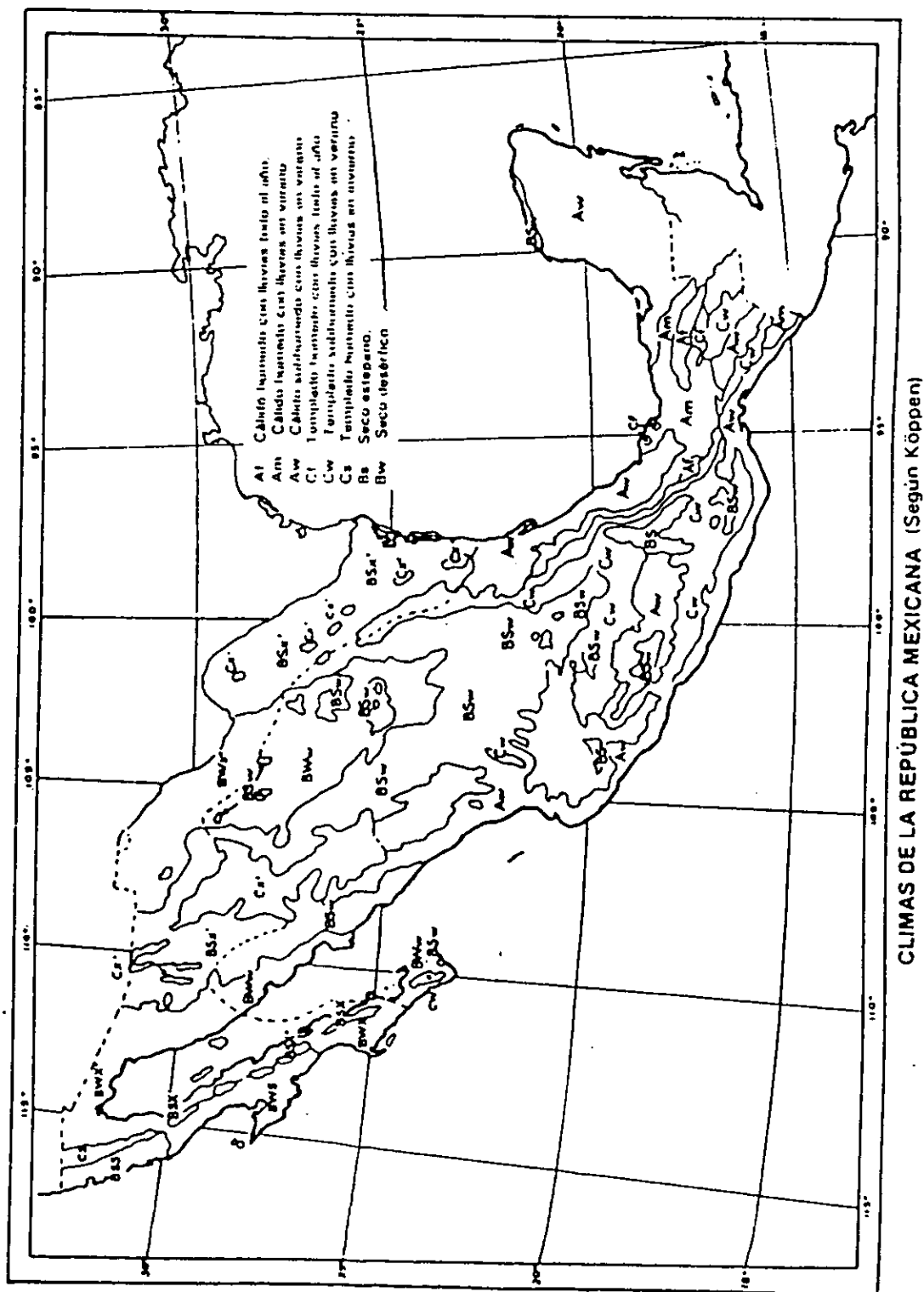


Figura 34 Köppen marcó a la península de Yucatán, a la mayor parte del litoral del Golfo de México y a la mayor parte del litoral del lado del Atlántico como clima Aw (cálido subhúmedo con lluvias en verano).

# CLIMAS DE LA REPUBLICA MEXICANA

SEGUN EL SISTEMA DE CLASIFICACION CLIMATICA  
DE KOPPEN MODIFICADO POR ENRIQUETA GARCIA

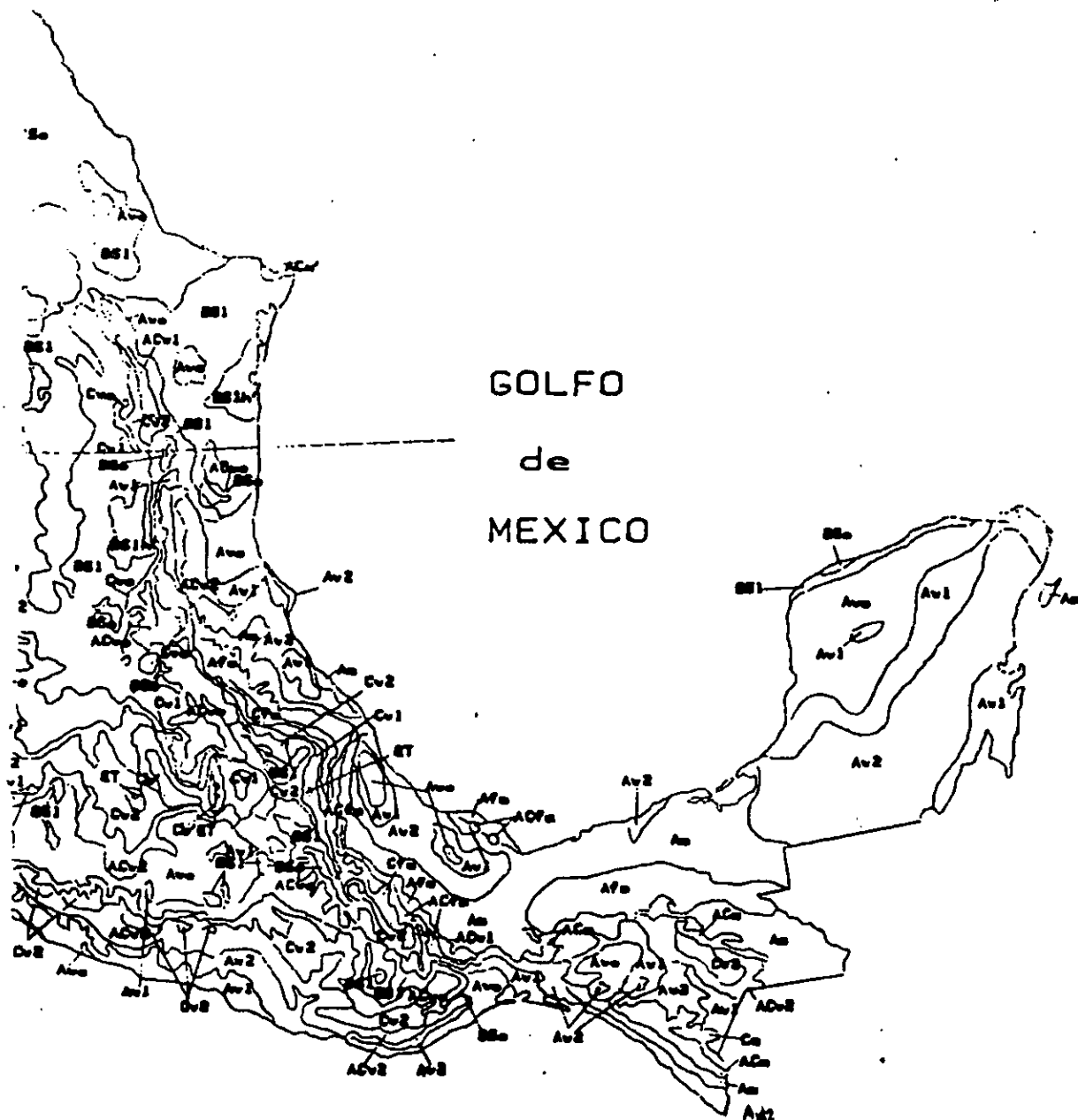


Figura 35 García introduce cambios en las asignaciones del clima para la península de Yucatán, parte del litoral del Golfo de México y parte del litoral del lado del Atlántico.

1/ENE/96

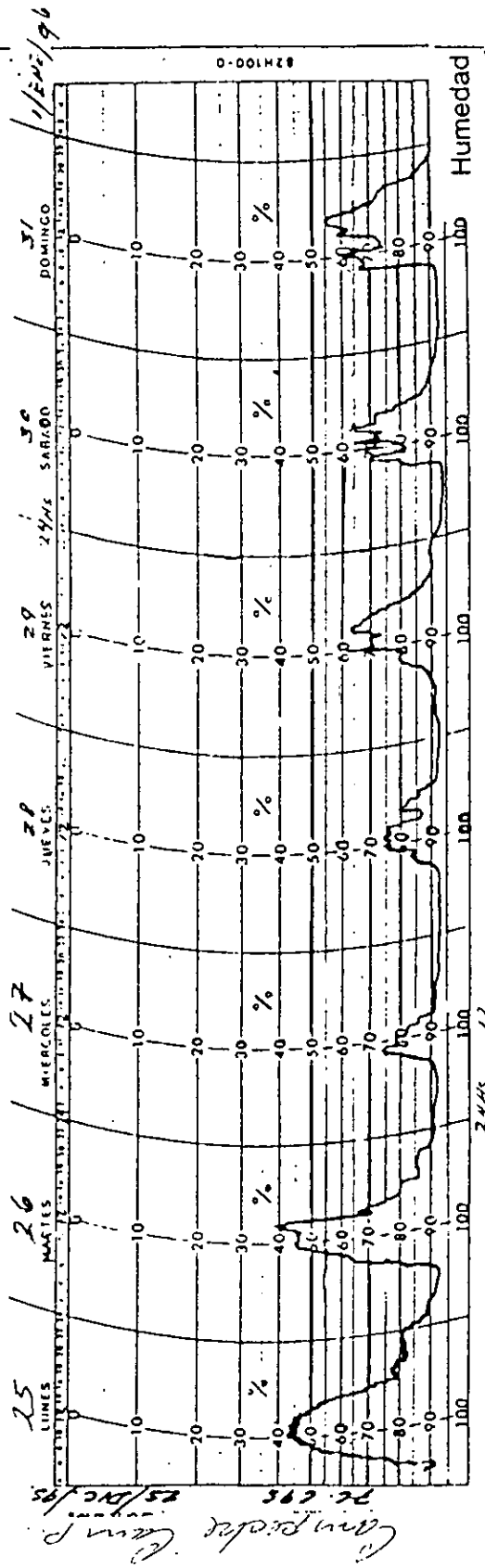
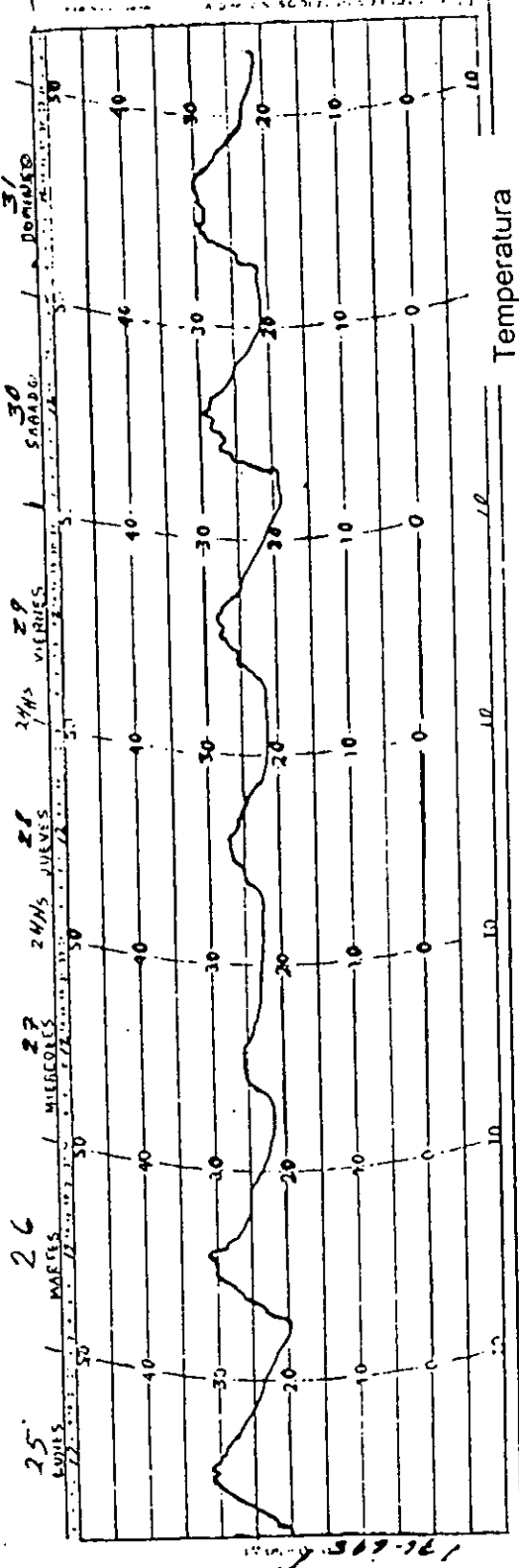


Figura 36 muestra en un día normal de invierno como varia la temperatura de 20 a 30 °C y la humedad, cuando baja la temperatura se incrementa la humedad y se tiene de 12 de la noche a 8 de la mañana aproximadamente humedad arriba del 80 %